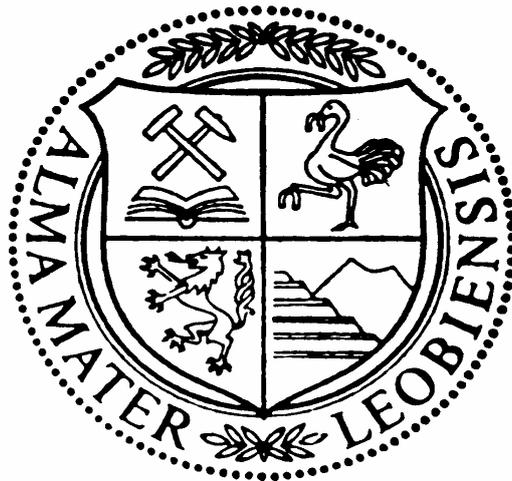


Diplomarbeit

Spültechnologie in der Aluminiumsekundärmetallurgie



Eingereicht am
Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes
der Montanuniversität Leoben
(Vorstand: O.Univ.-Prof. Dip.-Ing. Dr.mont. W.L. Kepplinger)

Durchgeführt am
Institut für Nichteisenmetallurgie
der Montanuniversität Leoben
(Betreuer: Univ.-Doz. Dip.-Ing. Dr.mont. H. Antrekowitsch)

Michael Ebner
Leoben, Februar 2004

Eidesstattliche Erklärung

„Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebene Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die benutzten Quellen, wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.“

Michael Ebner

Spültechnologie in der Aluminiumsekundärmetallurgie

Aufgabenstellung

Gemeinsam mit dem Christian Doppler Labor für Sekundärmetallurgie der Nichteisenmetalle und der RHI AG soll der Einsatz von Spülsteinen in einem Aluminium-Herdofen mit unterschiedlichen Spülprogrammen erprobt werden. Zu diesem Zweck wurden bei der Firma ALCASA Alumino Catalan in Granollers (Barcelona) zehn poröse Spülsteine in einem der beiden Öfen implementiert, wobei das zur Zeit verwendete Spülprogramm jedoch nicht die gewünschten Ergebnisse liefert. Daher soll eine optimale Ansteuerung der porösen Spülsteine durch eine verbesserte Spülung erreicht werden, um den Legierungsvorgang unter Ausbildung eines geeigneten Strömungsprofils zu erleichtern, den Anteil von Ansätzen der schweren Elemente am Boden zu verringern und den Zeitbedarf zum Erreichen der erwünschten Homogenität zu verkürzen.

Im Rahmen einer Versuchskampagne werden die Experimente vor Ort durchgeführt, um daraus ein optimales Spülprogramm auszuloten. Hier soll durch die erstmalige Anwendung der neuen Spülabläufe folgendes untersucht werden:

- Einbringung und Verteilung von Legierungselementen
- Homogenität des Schmelzbades
- Raffinationszeit
- Stickstoffverbrauch

Diese Untersuchungen werden mit dem AL KIN[®] System der RHI Non Ferrous Metals Engineering GmbH, bestehend aus der Gasstation, den Spülsteinen mit Zuleitungen und dem Hard- und Softwarepaket für die Steuerung und Datenerfassung durchgeführt. Durch mehrere Experimente mit unterschiedlichen Spülprogrammen während des Legierungsprozesses sollen Daten gesammelt und ausgewertet werden. CFD-Berechnungen mit der Software FLUENT unterstützen die Optimierung der Verfahrensabläufe

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle zunächst bei meiner Familie bedanken, welche mir das Studium an der Motanuniversität ermöglichte und mich in all dieser Zeit mit voller Kraft unterstützt hat.

Bei der Erstellung dieser Diplomarbeit konnte ich mir stets der kompetenten Hilfe meiner Betreuer seitens der RHI AG, Herrn Dipl.-Ing. Klaus Gamweger, Dipl.-Ing. Reinhard Schwaiger und seitens des CD-Labors für Sekundärmetallurgie der Nichteisenmetalle, Herrn Univ.Doz. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch gewiss sein, wofür ich mich herzlich bedanken möchte.

Für die ausgezeichnete Betreuung des praktischen Teils dieser Diplomarbeit, welcher bei der Firma ALCASA Alumino Catalan in Granollers (Barcelona) durchgeführt wurden, möchte ich meinen Dank aussprechen.

Für all die Unterstützung im Laufe meines Studiums möchte ich dem Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes, bzw. der Belegschaft rund um Herrn O. Univ. Prof. Dr. mont. Werner L. Kepplinger herzlich danken.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	KURZFASSUNG	1
2.	EINLEITUNG	2
3.	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
3.1	Allgemeines zu Aluminium	4
3.1.1	Herkunft und Einteilung der Vorstoffe	4
3.1.2	Eigenschaften	5
3.2	Technische Gase	7
3.2.1	Eigenschaften technischer Gase	8
3.2.1.1	Sauerstoff, Argon und Stickstoff	8
3.2.1.2	Chlor	10
3.3	Thermochemie und Reaktionskinetik	12
3.3.1	Richardson-Ellingham-Diagramm	12
3.3.2	Reaktionskinetik	14
3.3.2.1	Homogene und heterogene Reaktionen	14
3.4	Verhalten von Gasen in Aluminiumschmelzen	15
3.4.1	Wasserstoff und Wasserdampf	15
3.4.2	Schlussfolgerungen	22
3.5	Verunreinigungen in Aluminiumschmelzen	24
3.6	Spülgasbehandlung von Aluminiumschmelzen	27
3.6.1	Spülgase	28
3.6.2	Gaseinleitungssysteme	28
3.6.3	Vorgänge bei der Entgasung	32
3.6.4	Behandlung mit reaktiven Gasen	35
3.6.5	Entfernung fester Verunreinigungen	37
3.7	Schmelzebehandlung	42
3.8	Untersuchungsmethoden	43
3.8.1	Probenahme	43
3.8.2	Analyseverfahren für die chemische Zusammensetzung	43
3.8.3	Bestimmung des gelösten H ₂ -Gehaltes	44
3.8.3.1	Indikationsverfahren	44
3.8.3.2	Direktbestimmungsverfahren	46
3.8.3.3	Analytische Verfahren	47
3.9	Umweltschutzmaßnahmen in der Sekundäraluminiumindustrie	48

4.	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	49
4.1	Ausgangssituation	49
4.2	Verfahrensablauf in der Aluminium-Sekundärhütte	49
4.2.1	Verfahrensfließbild	50
4.3	Spüler	52
4.3.1	Spülerschema	52
4.3.2	Spülerdaten	53
4.4	Probenahme	56
4.5	Ablaufschema des Einschmelzvorganges	57
4.6	Programmvarianten	59
4.7	CFD-Berechnungen	61
4.8	Zeitliche Ablauf der unterschiedlichen Programme	63
4.9	Versuchsergebnisse	63
4.9.1	Standardsteuerung der Spüler	63
4.9.1.1	Versuch 1	63
4.9.1.2	Versuch 2	67
4.9.2	Hi-Low Steuerung der Spüler	70
4.9.3	Kreuzweise Steuerung der Spüler	73
4.9.3.1	Legierung AlSi9Cu3	73
4.9.3.2	Legierung Al12Si2Cu	76
4.9.4	Vergleich der drei Spülvarianten	79
4.10	Bildliche Dokumentation zur Versuchsreihe	81
5.	Diskussion der Ergebnisse	83
6.	Zusammenfassung	85
7.	Literaturverzeichnis	87
8.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	V
9.	TABELLENVERZEICHNIS	VII

1. KURZFASSUNG

Im Rahmen dieser Diplomarbeit soll die Effektivität der Spülgastechnologie in der Aluminiumsekundärmetallurgie geprüft werden. Die Untersuchungen bezogen sich in erster Linie nur auf die effiziente Einbringung und Verteilung von Legierungselementen (Fe, Cu, Mn, Si, Mg). Dabei traten diverse Probleme mit der Homogenität in der Schmelze auf, was vor allem zu langen Spülzeiten führte.

Aus diesem Grund erfolgten CFD-Berechnungen über eine optimale Spülerposition und einen optimalen Wirkungsraum in Abhängigkeit vom Gasdurchfluss, welche zu drei unterschiedlichen Spülprogrammvarianten führten, die dann vor Ort experimentell untersucht wurden.

Laut Berechnungen ergab die eine Variante kaum Verbesserungen, sondern eher eine Verschlechterung gegenüber dem derzeitig verwendeten Programm.

Die besten Ergebnisse lieferte eindeutig die dritte Programmvariante, was auch durch die CFD-Berechnungen bestätigt wurde. Hierbei wurde eine außerordentlich gute Homogenität des Schmelzbades erreicht und gleichzeitig die Spül- bzw. Prozesszeit um ca. 30 % verkürzt. Daraus ergibt sich auch eine starke Verringerung des Stickstoffverbrauches.

Aufgrund dieser Untersuchungen wurde bei der Sekundärhütte in Barcelona das Produktionsprogramm auf die neu entwickelte Programmvariante umgestellt.

2. EINLEITUNG

Während die Geschichte der Metalle Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Eisen und Blei eine Zeitspanne von 5000 bis 8000 Jahre umfasst, wurde jene von Aluminium im Jahre 2003 gerade erst 178 Jahre alt. In dieser vergleichsweise kurzen Zeit konnte es aufgrund seiner außerordentlichen physikalischen, chemischen und technischen Eigenschaften nach Eisen und Stahl den ersten Platz als wichtigstes NE-Metall einnehmen. Die erstmalige Herstellung von Aluminium gelang dem Dänen Christian Oersted 1825, der Aluminiumchlorid mit Kaliumamalgam zu Aluminium in noch stark verunreinigter Form umsetzte. Die erste fabrikmäßige Herstellung von Aluminium erfolgte in Frankreich 1855 durch Sainte-Claire Deville in kleinen Mengen nach dem Wöhlerschen Verfahren. Der Durchbruch zur industriellen Metallgewinnung gelang erst 1888/89 nachdem die Erfindung der Dynamomaschine 1866 durch Siemens elektrische Energie mit hohen Stromstärken verfügbar machte. 1886 meldeten Heroult in Frankreich und unabhängig von ihm Hall in den USA Patente zur Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse von Aluminiumoxid in Kryolithschmelzen zwischen Kohleelektroden an.

Die Geschichte des Sekundäraluminiums beginnt Anfang der 20er Jahre. Die Produktion von Sekundäraluminium beginnt gegen Ende des ersten Weltkrieges als die Wiederverwertung des im und nach dem Krieg angefallenen Flugzeugschrottes anstand. Die industrielle Produktion begann Anfang der 30er Jahre, da erstmals die für eine industrielle Wiedergewinnung notwendige Menge an Schrott zur Verfügung stand. Das klassische Verfahren zur Produktion von Aluminium-Gusslegierungen ist seit jeher der Salzbadtrommelofenprozess, bestens geeignet für das Einschmelzen nicht zu kleinteiliger, verunreinigter Schrotte. Die ständig steigenden Entsorgungskosten haben die Entwicklung von Technologien zur salzfreien bzw. salzarmen Verarbeitung von wenig verunreinigten Knetlegierungsschrotten in Mehrkammeröfen oder in den USA schon länger verwendeten „open-well“- oder „side-well“-Öfen ebenso initiiert wie die salzarme Verarbeitung von Krätzen im Kipptrommelofen. In den Umschmelzwerken werden heute Mehrkammeröfen unterschiedlicher Bauart mit Nutzvolumina bis ca. 90 t, ausgestattet mit modernen Sauerstoff- und Schwelgasbrennern und Abwärmenutzung zur Herstellung von Walz- und Pressbarren aus Knetlegierungsschrotten eingesetzt.

Grundsätzlich enthalten Aluminiumschmelzen Verunreinigungen, die in gelöster oder fester Form vorliegen können. Dies gilt in besonderem Maße für Schmelzen, die aus mehr oder weniger verunreinigten Schrotten entstehen und unter oder mit Zusatz von Salz erschmolzen werden. Für die Herstellung von Gusslegierungen ist das heute übliche Standardverfahren zur Schmelzreinigung eine Spülgasbehandlung mit inerten oder reaktiven Gasen bzw.

Gasgemischen, welches seit ca. 25 Jahren bekannt ist. Alle anderen Verfahren, wie z.B. die Vakuumgasung, haben sich nie durchgesetzt.

Der wirtschaftliche Anreiz, Sekundäraluminium einzusetzen, liegt in den im Vergleich zum Primärmetall günstigeren Kosten. So lassen sich mit der Energiemenge, die gerade für 1 Tonne primär erzeugten Aluminiums ausreicht, etwa 20 Tonnen über den sekundären Weg gewinnen.

3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

3.1 Allgemeines zu Aluminium

3.1.1 Herkunft und Einteilung der Vorstoffe

Vorstoffe des Recyclings sind ausschließlich Schrotte und andere Materialien, die Aluminium in metallischer Form enthalten, wie z.B. Krätzen. Materialien, in denen Aluminium in nichtmetallischer Form enthalten ist, können nicht wieder zu Aluminiummetall verarbeitet werden. Die Aluminiumschrotte fallen hauptsächlich in den Bereichen Verarbeitung und Nutzung an und werden zu statistischen Zwecken in Vorstoffklassen eingeteilt, nämlich in Neu- und Altschrotte, Späne, Krätzen und Vorschmolz (Abbildung 3.1). Für die betriebliche Praxis erfolgt allerdings eine Einteilung nach chemischer Zusammensetzung, d.h. in kupferfreie, kupferarme, kupferhaltige und sonstige Vorstoffe, wobei letzteren insbesondere zinkhaltige Materialien eingeordnet werden. Die Feineinteilung innerhalb dieser Vorstoffklassen richtet sich dann nach den betrieblichen Gegebenheiten, d.h. insbesondere den zur Verarbeitung anstehenden Mengen und dem Produktionsprogramm (Tabelle 3.1).

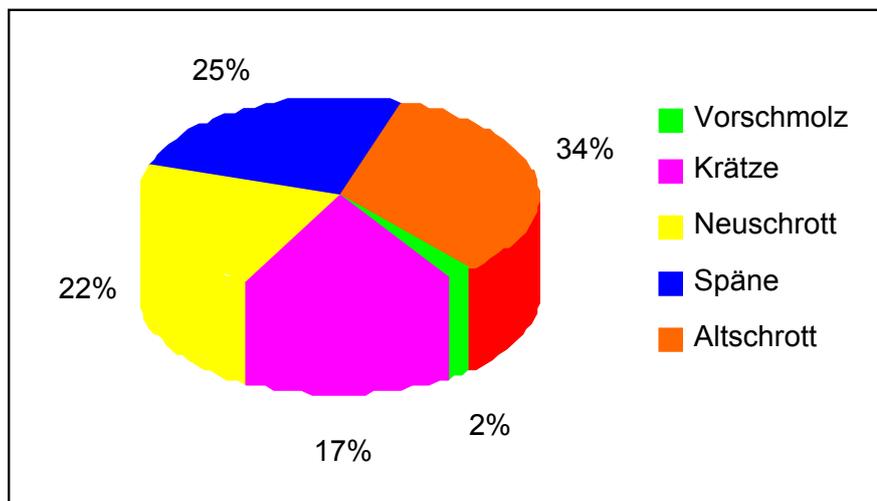


Abbildung 3.1 Vorstoffe der Sekundäraluminiumindustrie

Tabelle 3.1 Einordnung aluminiumhaltiger Vorstoffe für betriebliche Zwecke

Vorstoffsorte	Vorstoffklasse			
	kupferfreie Vorstoffe	kupferarme Vorstoffe	kupferhaltige Vorstoffe	sonstige Vorstoffe
Blechschrött	Blechschrött lose, pakettiert; Blechshredderschrött, unaufbereitet, aufbereitet			
Gussschrött	Gussschrött lose, mit und ohne Eisenanhaftungen; Gussshredderschrött, lose, ohne Eisenanhaftungen			
Späne	lose, unaufbereitet, aufbereitet			
Krätzen	lose, unaufbereitet, aufbereitet; Gröben, Brocken, Fladen			
Vorschmolz	eigen, fremd			
Sonstige	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Folien pakettiert blank, bunt ▪ Offsetmaterial neu, gebraucht ▪ Felgen ▪ Kabel und Drähte lose, pakettiert, granuliert 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Strangpressprofile lose, pakettiert ▪ Blechabschnitte lose, pakettiert ▪ Stanzreste lose, pakettiert ▪ Menüschalen pakettiert 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Stückschrött lose, geschnitten ▪ Schlackengröben 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Konstruktions-schrött lose, geschnitten ▪ Schlackengröben

3.1.2 Eigenschaften

Aluminium ist ein weiß glänzendes, kubisch flächenzentriertes kristallisierendes, metallisches, in der Regel dreiwertiges Element aus der 3. Gruppe des periodischen System der Elemente und gehört wie Beryllium, Magnesium und Titan zu den Leichtmetallen.

Es steht in der elektrochemischen Spannungsreihe. Seine Oxidationsneigung sowohl im festen als auch im flüssigen Zustand wird bei den Gebrauchsmetallen nur noch von Magnesium übertroffen. Trotzdem ist Aluminium gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit unempfindlich.

Die physikalischen Eigenschaften von Reinstaluminium im festen Zustand bei 20 °C sind in Tabelle 3.2, wichtige Eigenschaften von Reinaluminiumschmelzen in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.2 Physikalische Eigenschaften von Aluminium im festen Zustand

Eigenschaft	Wert	Dimension
Ordnungszahl	13	
relative Atommasse	26,98154	
Atomvolumen	$9,996 \cdot 10^{-6}$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Gittertyp	kfz	
Gitterkonstante	0,40496	nm
Dichte	2698,9	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Volumenänderung beim Übergang fest - flüssig	6,5	%
spezifische Wärmekapazität (0 - 100°C)	917	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Schmelztemperatur	660,25	°C
Siedetemperatur	2520	°C
Wärmeleitfähigkeit	238	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
linearer Ausdehnungskoeffizient (0 - 100°C)	$23,5 \cdot 10^{-6}$	K^{-1}
Elastizitätsmodul	70,6	GPa
spezifischer elektrischer Widerstand bei 20°C	$2,67 \cdot 10^{-8}$	W·m

Tabelle 3.3 Eigenschaften von Reinaluminiumschmelzen

Temperatur T in °C	Dichte in $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$	Oberflächen- spannung in $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	Dynamische Viskosität in $\text{mPa} \cdot \text{s}$	spezifische Wärmekapa- zität in $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Wärmeleit- fähigkeit in $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Dampfdruck in hPa
660	2,385	914	1,30	1177	94,03	$5,0 \cdot 10^{-9}$
700	2,38499	900	1,147	1177	95,37	$3,0 \cdot 10^{-8}$
800	2,38496	865	0,948	1177	98,71	$1,1 \cdot 10^{-6}$
900	2,38493	830	0,810	1177	102,05	$2,1 \cdot 10^{-5}$
1000	2,38490	792	0,709	1177	105,35	$2,2 \cdot 10^{-4}$

3.2 Technische Gase

In der Sekundäraluminiumindustrie werden technische Gase zum Betrieb von Öl- und Erdgasbrennern in Form von

- Sauerstoff

sowie als Spülgase zur Schmelzreinigung

- Argon oder
- Stickstoff und
- Chlor

benötigt.

Der spezifische Verbrauch kann je nach Anwendung unterschiedlich sein:

- Sauerstoff bei 150 – 175 Nm³/t Sekundäraluminium
- Argon bei 0,1 – 0,7 Nm³/t Sekundäraluminium
- Stickstoff bei 0,5 – 1,2 Nm³/t Sekundäraluminium
- Chlor bei 0,8 – 1,2 kg/t Sekundäraluminium

3.2.1 Eigenschaften technischer Gase

Die wichtigsten Eigenschaften einiger Luftgase sind in der Tabelle 3.4 dargestellt.

Tabelle 3.4 Eigenschaften technischer Gase

	Argon	Stickstoff	Chlor	Sauerstoff
chemisches Symbol	Ar	N	Cl	O
Ordnungszahl	18	8	17	7
relative Atommasse in g/mol	39,95	15,99	35,45	14
Schmelztemperatur T_{sm} in °C	-189	-219	-101	-210
Siedetemperatur T_{sd} in °C	-186	-183	-34	-196
sepz. Verdampfungswärme h_v in kJ/kg	163	213	290	201
spez. Wärmekapazität in kJ/(kg K)				
c_p	0,523	0,917	0,745	1,083
c_v	0,317	0,656	0,552	0,741
kritische Temperatur T_{kr} in °C	-122	-118	144	-93
kritischer Druck p_{kr} in MPa	4,9	5,1	7,7	6,5
Viskosität bei RT				
dynamisch η in μ Pas	21,2	19,2	12,3	16,5
kinematisch ν in mm^2/s	11,9	13,4	3,83	13,2
Gaskonstante R in J/(kg K)	208	260		297
Normdichte σ in kg/m^3	1,784	1,429	3,214	1,251
relative Dichte (Luft=1)	1,38	1,11	2,49	0,97

3.2.1.1 Sauerstoff, Argon und Stickstoff

Die Herstellung der Luftgase (Sauerstoff, Argon und Stickstoff) erfolgt überwiegend durch Luftzerlegung, d. h. Luftverflüssigung und anschließender Trennung durch Rektifikation. Auch Adsorptionsverfahren sind für die Herstellung von Sauerstoff und Stickstoff möglich, führen jedoch zu weniger reinen Produkten.

Aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften (Tabelle 3.4), insbesondere der fast gleichen Siedepunkte, sind die Transport- und Versorgungseinrichtungen gleich oder zumindest ähnlich.

Die Reinheit des Gases ist vor allem bei der Verwendung als Spülgas relevant. Wichtig ist neben dem Restsauerstoffgehalt insbesondere der Gehalt an Wasserdampf (Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5 Reinheit durch Luftzerlegung hergestellter Gase/AIR PRODUCTS

	Reinheit	H ₂ O	O ₂	N ₂
Sauerstoff in Vol.-ppm	99,500	< 2		< 50
Argon in Vol.-ppm	99,999	< 2	< 3	< 10
Stickstoff in Vol.-ppm	99,999	< 2	< 5	

Die Versorgung von Schmelzhütten- und Umschmelzwerken mit Argon, Stickstoff und Sauerstoff (Abbildung 3.2) erfolgt praktisch ausschließlich über Kaltvergaseranlagen. Der Transport der in Luftzerlegungsanlagen gewonnenen, verflüssigten, tiefkalten Gase erfolgt in speziellen Tankwagen zu den vor Ort installierten Anlagen. Eine Kaltvergaseranlage besteht aus einem doppelwandigen, vakuumisolierten Tank mit Druckaufbauverdampfer, Flüssigkeitsstandanzeiger, Tankdruckanzeiger sowie Armaturen, Sicherheits- und Regeleinrichtungen, die für den vollautomatischen Betrieb erforderlich sind, sowie der nachgeschalteten Verdampfungsanlage (Abbildung 3.3).

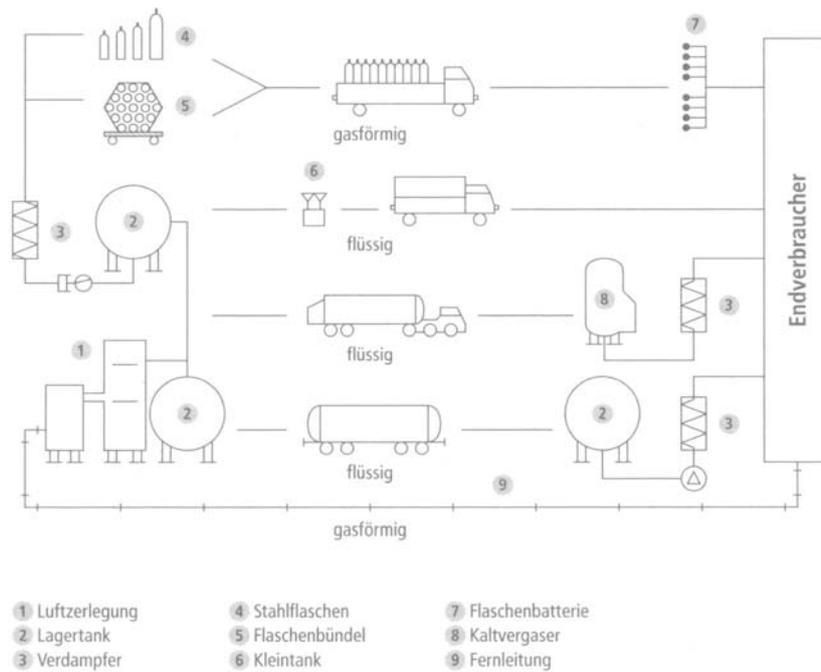


Abbildung 3.2 Möglichkeiten der Versorgung mit Argon, Stickstoff und Sauerstoff

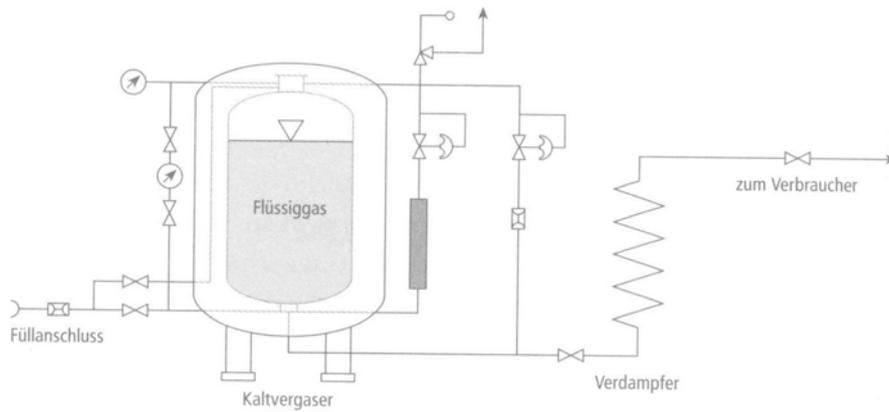


Abbildung 3.3 Kaltvergaseranlage für Flüssiggas (schematisch)

Die Kosten für technische Gase sind naturgemäß abhängig von der Bezugsmenge und dem Transportmodus.

Die Vorteile der Versorgung mit verflüssigten tiefkalten Gasen sind

- kleines Transport- und Speichervolumen für große Gasmengen
- sichere, kontinuierliche Gasversorgung
- automatisierte Regelung
- verlustfreie Versorgung durch sehr gute Isolierung der Tankanlagen.

3.2.1.2 Chlor

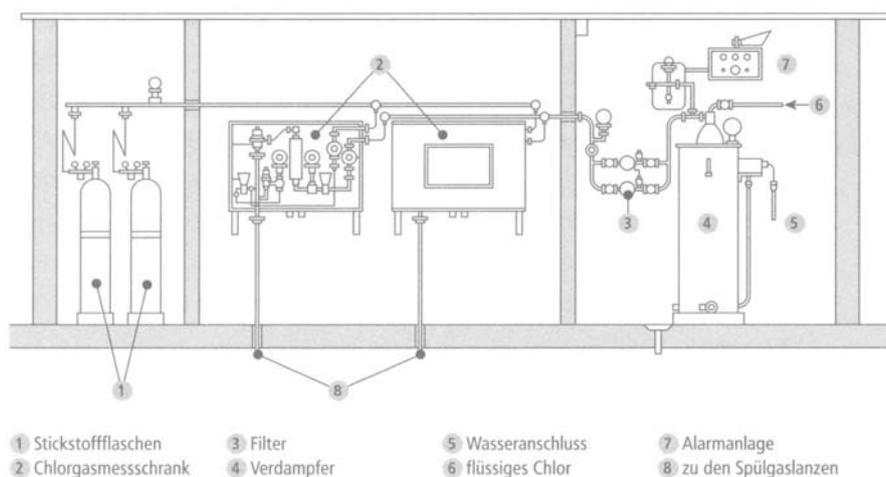
Chlor ist ein sehr reaktives, toxisches, stechend riechendes, gelbgrün gefärbtes Gas, das schwerer als Luft ist und sich leicht verflüssigen lässt. Die Herstellung von Chlor erfolgt durch Chloralkalielektrolyse, d. h. elektrolytische Zersetzung von Natriumchlorid, wobei das warme, feuchte und verunreinigte Rohchlor für die weitere Verwendung gekühlt, getrocknet, gereinigt, komprimiert und ggf. verflüssigt werden muss [15].

In Bezug auf die Reinheit bei der Verwendung als Spülgas ist neben dem Sauerstoff- vor allem der Wassergehalt von Bedeutung. Dieser kann bedingt durch den Herstellungsprozess je nach Gassorte sehr unterschiedlich sein (Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6 Reinheit technischer Chlorgassorten (Angaben in Vol.-%)

Reinheit	H ₂ O	O ₂	N ₂	CO ₂	Sonstige
99,0	0,01	< 5	< 5	< 1	Br, J, CKW, FeCl ₃
99,5	0,05	< 5	< 5	< 1	Rückstand < 0,02 Masse- ppm

Heutzutage sind Gemische aus Argon oder Stickstoff mit bis zu 15 Vol.-% Cl₂ üblich. Diese Spülgase werden in einer speziellen Gasmischstation (Abbildung 3.4) meistens aus gasförmigen Einzelkomponenten zusammen gemischt [16].

**Abbildung 3.4** Mischstation für Stickstoff-Chlor-Spülgase

Die Versorgung mit Chlor erfolgt bei Mengen, wie sie normalerweise in den Betrieben der Sekundäraluminiumindustrie benötigt werden, in

- Flaschen bis 100 kg Inhalt bzw.
- Fässern mit 500 oder 1.000 kg Inhalt

unter Druck.

Die Lagerung von Chlor erfolgt im flüssigen Zustand bei großen Mengen drucklos bei - 34 °C oder bei kleinen bis mittleren Mengen unter Druck in den gleichen Behältern, in denen es transportiert wurde. Die Druckbehälter sind für einen Betriebsdruck von 14 bar ausgelegt, der Prüfdruck beträgt 23 bar. Für Druckchlor dienen in der Regel liegende zylindrische Behälter in überdachten Auffanggruben oder in geschlossenen Räumen mit einer nach außen öffnenden Tür, die ausschließlich für die Chlorklagerung vorgesehen sind. In geschlossenen Gebäuden verlegte Rohrleitungen sollen von außen absperrbar sein. Den Behältern kann sowohl gasförmiges als auch flüssiges Chlor entnommen werden (Abbildung 3.5).

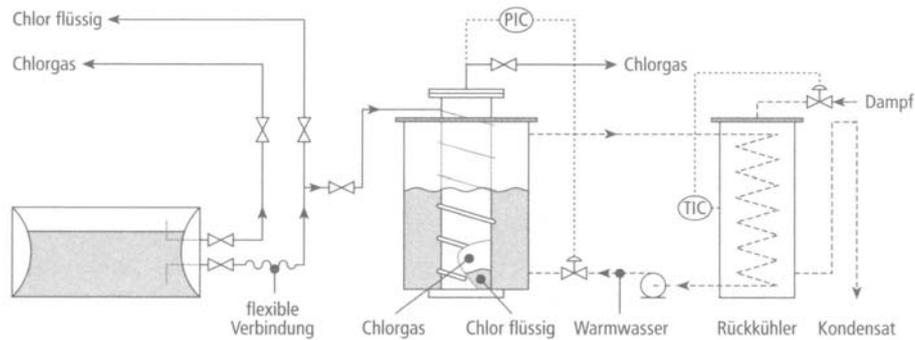


Abbildung 3.5 Chlorversorgungsanlage

Die Entnahme von gasförmigem Chlor aus Transportflaschen erfolgt aus aufrecht stehenden Flaschen. Beim Entnehmen größerer Mengen besteht die Gefahr des Vereisens und Einfrierens von Ventilen und Rohrleitungen. Die maximale Entnahmemenge liegt daher bei Verwendung von Flaschen bei nur 5 kg/h, bei Fässern bei 50 kg/h bei Raumtemperatur. Bei Entnahme von flüssigem Chlor, d. h. wenn größere Mengen benötigt werden, sind die Flaschen mit dem Ventil nach unten aufzustellen und das flüssige Chlor ist in einem nachgeschalteten Verdampfer in Dampf überzuführen. Im einfachsten Fall besteht der Verdampfer aus einem spiralförmig aufgewickelten Rohr aus Stahl, Edelstahl, Nickel oder Kupfer, das sich in einem 60 °C heißen Wasserbad befindet. Für größere Mengen können auch Röhrenwärmetauscher eingesetzt werden.

3.3 Thermochemie und Reaktionskinetik

3.3.1 Richardson-Ellingham-Diagramm

Im Richardson-Ellingham-Diagramm (Abbildung 3.6) sind die freien Enthalpiewerte der Oxidationsreaktionen ausgewählter Metalle in Abhängigkeit von der Temperatur normiert auf 1 mol O₂ aufgetragen.

Es ist erkennbar, dass Beryllium, Kalzium, Magnesium, Lithium und Strontium leichter oxidieren und (bei 1000 K) noch stabilere Oxide bilden als Aluminium. Qualitativ lässt sich ableiten, dass eine Raffination durch selektive Oxidation von Verunreinigungen, wie sie z. B. bei den edleren Metallen Kupfer, Eisen und Blei durchgeführt wird, aus thermodynamischen Gründen bei Aluminiumschmelzen nicht möglich ist.

Derartige ΔG^0 -T-Diagramme lassen sich auch für andere Reaktionen aufstellen, z. B. für die Chlorierung von Aluminiumschmelzen, woraus allerdings ebenfalls nur qualitativ geschlossen werden kann, ob entsprechende Raffinationsmöglichkeiten bestehen. Da diese Diagramme nur für

reine kondensierte Phasen gelten, sind für genauere thermodynamische Berechnungen in Mischphasen Kenntnisse über die Chemie der ablaufenden Vorgänge unabdingbar. Ferner müssen die thermodynamischen Aktivitäten der Reaktionspartner in den auftretenden Phasen bekannt, berechenbar oder zumindest abschätzbar sein. Derartige Berechnungen können heute verhältnismäßig leicht durchgeführt werden, da für eine Vielzahl von Substanzen die hierfür erforderlichen thermodynamischen Daten tabelliert sind oder auch entsprechende thermodynamische Rechenprogramme vorliegen.

Der Wert derartiger Berechnungen liegt auf der Hand, da mit ihrer Hilfe abgeschätzt werden kann, in welche Richtung bei gegebener Temperatur Reaktionen ablaufen und zu welchen Gehalten an Reaktionspartnern sie im Gleichgewichtszustand im Gesamtsystem führen. Ihre richtige Berechnung und Interpretation erfordert jedoch weitgehende Kenntnisse der chemischen Thermodynamik [3].

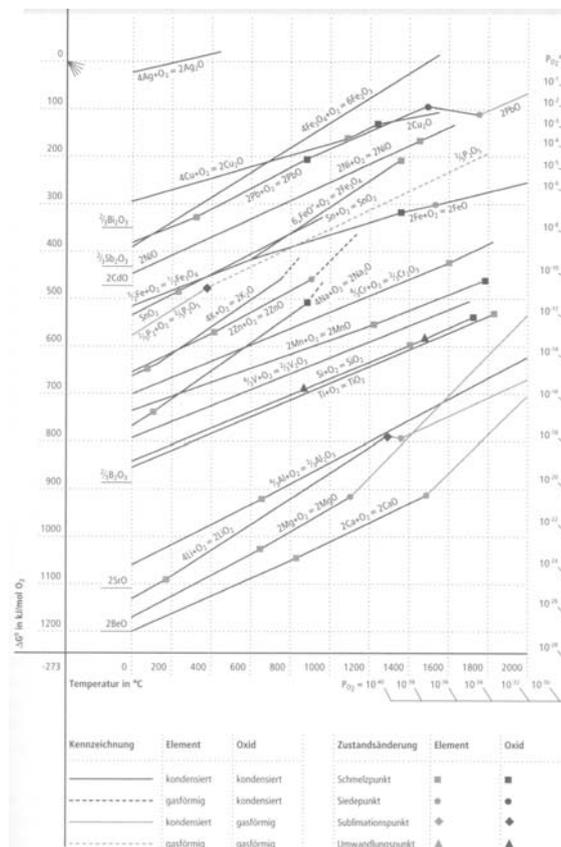


Abbildung 3.6 ΔG^0 -T-Diagramm für Metall-Sauerstoff-Reaktionen

3.3.2 Reaktionskinetik

Selbst wenn aus thermochemischen Berechnungen hervorgeht, dass bestimmte Reaktionen ablaufen, zu entsprechenden Endgehalten führen und damit eventuell auch technisch genutzt werden könnten, müssen im betreffenden Fall auch Fragen der Reaktionskinetik beachtet werden, die Aussagen über die zu erwartenden Reaktionsgeschwindigkeiten, mögliche Reaktionshemmungen u. ä. erlauben. Für die komplexen heterogenen Reaktionen in der Pyrometallurgie, bei der meist verschiedene Reaktionen konsekutiv, d. h. nacheinander ablaufen, stellt sich hier besonders die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Gesamtreaktion, da nur durch Einflussnahme auf die Geschwindigkeit dieser Teilreaktion ggf. die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion beeinflusst werden kann. Experimentelle Untersuchungen in Verbindung mit der Auswertung von Messwerten aus der Praxis hinsichtlich Reaktionsordnung und scheinbarer Aktivierungsenergie können hier wichtige Erkenntnisse liefern [2].

3.3.2.1 Homogene und heterogene Reaktionen

Prinzipiell wird in der Reaktionskinetik unterschieden zwischen

- homogenen Reaktionen und
- heterogenen Reaktionen.

Homogene Reaktionen laufen in einer druck-, temperatur- und dichtemäßig räumlich gleichförmigen Substanz, d. h. einer Phase ab, die sich nicht im chemischen Gleichgewicht befindet. Die kinetische Theorie der Homogenreaktionen stellt die Frage nach der Stoßhäufigkeit zwischen den verschiedenen reagierenden Teilchen und nach dem Wirkungsgrad, d. h. dem Erfolg der einzelnen Stöße für die Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Homogenreaktionen kann oft stark beeinflusst werden, z. B. durch Katalysatoren. In der Metallurgie spielen sie, abgesehen von Gasreaktionen, eine nur untergeordnete Rolle.

Heterogene Reaktionen laufen zwischen verschiedenen Phasen, z. B. Gasatmosphäre, Metall- und Schlackeschmelzen, FF-Materialien, d. h. an Phasengrenzen ab. Die meisten metallurgischen Reaktionen sind Heterogenreaktionen. In der Pyrometallurgie können je nach Art der an der Umsetzung beteiligten bzw. entstehenden Phasen die Heterogenreaktionen in verschiedene Reaktionstypen unterteilt werden (Tabelle 3.7):

Tabelle 3.7 Möglichkeiten heterogener Reaktionen

Beteiligte Phasen	Beispiel
fest ↔ flüssig	Schmelzen, Erstarren
fest ↔ gasförmig	Sublimieren, Kondensieren
fest + flüssig ↔ flüssig	Korrosion von FF-Materialien
fest + gasförmig ↔ gasförmig	Verbrennung fester Brennstoffe
fest + gasförmig ↔ fest + gasförmig	Trocknung, Pyrolyse
flüssig ↔ gasförmig	Verdampfung, Destillation
flüssig ↔ flüssig + gasförmig	Entgasung
flüssig + flüssig ↔ flüssig + flüssig	Metallschmelze/Schlackereaktionen
flüssig + gasförmig ↔ flüssig + gasförmig	Spülgasbehandlung
gasförmig + flüssig ↔ gasförmig	Verbrennung flüssiger Brennstoffe
gasförmig + gasförmig ↔ gasförmig	Verbrennung gasförmiger Brennstoffe

3.4 Verhalten von Gasen in Aluminiumschmelzen

3.4.1 Wasserstoff und Wasserdampf

Wasserstoff ist das einzige Gas, das sich merklich in Aluminium löst, und zwar im festen Aluminium bei 660 °C 0,050 cm³/100 g und bei derselben Temperatur im flüssigen Metall schon 0,43 cm³/100 g [4].

Die Wasserstofflöslichkeit in Aluminium nimmt im festen und flüssigen Zustand mit der Temperatur zu (Tabelle 3.8, Abbildung 3.7) und ist vom Wasserstoffpartialdruck abhängig [4 ,5].

Dabei ist die Löslichkeit von Wasserstoff in Aluminium in exakter Form als Massenanteil, z.B. als Massen-% oder Massen-ppm anzugeben. In der Praxis hat sich jedoch die Angabe in cm³/100 g Al eingebürgert: 1 Masse-ppm = 1,1123 cm³ H₂/100 g Al; 1 cm³ H₂/100 g Al = 0,899 Masse-ppm H

Tabelle 3.8 Sättigungslöslichkeit von Wasserstoff in Reinaluminium bei Wasserstoffpartialdruck von 1000 hPa

Temperatur in °C	Sättigungslöslichkeit in cm ³ /100 g
350	0,0012
400	0,0028
500	0,011
660 (fest)	0,05
660 (flüssig)	0,43
700	0,63
800	1,23
900	2,18

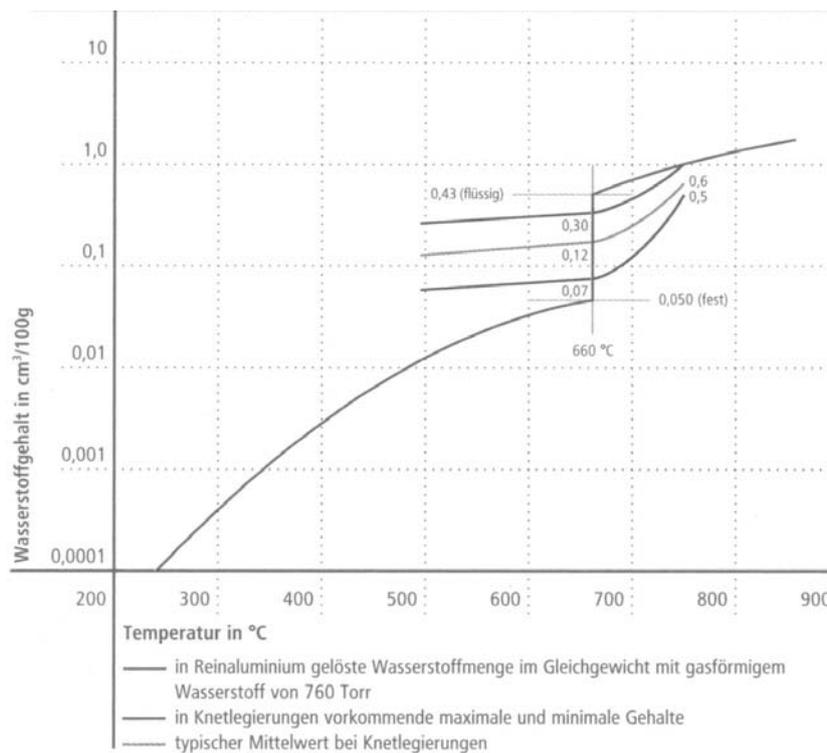


Abbildung 3.7 Wasserstoffgehalt in Reinaluminium und magnesiumfreien Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur [4,5]

Der gelöste Zustand in flüssigem Aluminium wird durch Unterstreichung gekennzeichnet: z.B. H für gelösten Wasserstoff.

Die Lösung von Wasserstoff in Metallen erfolgt atomar nach:

$$H_2^g = 2 \underline{H}_{Al}$$

mit:

$$K = \frac{a_H^2}{p_{H_2}} = \frac{\gamma_H^2 \cdot c_H^2}{p_{H_2}} = \frac{f_H^2 \cdot w_H^2}{p_{H_2}}$$

K ... Gleichgewichtskonstante

a_H ... Wasserstoffaktivität

p_{H_2} ... Wasserstoffpartialdruck

γ_H ... Aktivitätskoeffizient bezogen auf den Molenbruch

f_H ... Aktivitätskoeffizient bezogen auf die Konzentration in Massenanteilen

c_H ... Wasserstoffkonzentration in mol/kg

w_H ... Wasserstoffkonzentration Masse-% oder -ppm

In verdünnten Lösungen, z.B. in Reinaluminiumschmelzen, im Geltungsbereich des Henry'schen Gesetzes, ist $f_H = 1$. Daraus folgt das **Sievert'sche Quadratwurzelgesetz**:

$$c_H = k \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad \text{bzw.} \quad w_H = k^* \cdot \sqrt{p_{H_2}}$$

k, k^* ... Sievert'sche Löslichkeitskonstante

c_H ... Wasserstoffkonzentration in mol/kg

w_H ... Wasserstoffkonzentration Masse-% oder -ppm

Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit ergibt sich für die Wasserstofflöslichkeit allgemein:

$$\lg c_H = \frac{1}{2} \cdot \lg p_{H_2} + \frac{A}{T} + B \quad \text{für } f_H = 1$$

bzw.

$$\lg c_H = \frac{1}{2} \cdot \lg p_{H_2} + \frac{A}{T} + B - \lg f_H \quad \text{für } f_H \neq 1$$

wobei A und B von der Temperatur weitgehend unabhängige Konstanten darstellen. Die Wasserstofflöslichkeit in Aluminium wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben [5]:

Aluminium fest

$$\lg w_H^f = \frac{1}{2} \cdot \lg p_{H_2} + \frac{3042}{T} + 0,459$$

bzw.

Aluminium flüssig

$$\lg w_{\underline{H}}^f = \frac{1}{2} \cdot \lg p_{H_2} + \frac{3086}{T} + 1,467 \quad 660-1050 \text{ °C}$$

$w_{\underline{H}}^f, w_{\underline{H}}^f$... Wasserstoffkonzentration in cm³/100 g

p_{H_2} ... Wasserstoffpartialdruck in hPa

T ... Temperatur in K

Legierungszusätze – abgesehen von Magnesium – beeinflussen die Wasserstofflöslichkeit nur in geringem Umfang. Metalle mit höherem Lösungsvermögen als Aluminium, wie z.B. Magnesium, erhöhen, die mit geringerem Lösungsvermögen, z.B. Silizium, vermindern die Wasserstofflöslichkeit von Aluminiumlegierungen [4].

Thermodynamisch lässt sich dieses Verhalten durch Wechselwirkungsparameter e_H^i erfassen, die den Einfluss des Zusatzelementes i auf den Aktivitätskoeffizienten von Wasserstoff in Aluminiumschmelzen wiedergeben. Legierungselemente, die zu einer Verminderung der Wasserstoffaktivität, d. h. des Aktivitätskoeffizienten führen, erhöhen die Wasserstofflöslichkeit und umgekehrt.

Auf die Wasserstofflöslichkeit wirken von den für Aluminiumschmelzen relevanten Metallen:

- erhöhend: Magnesium, Titan
- senkend: Kupfer, Mangan, Nickel, Silizium, Zink, Zinn.

Chrom und Eisen beeinflussen die Löslichkeit kaum. Natrium, Strontium und Kalzium wirken als Spurenelemente löslichkeitserhöhend [20].

Für die Herstellung von Gusslegierungen mit Siliziumgehalten bis zu 13,5 Masse-% ist der Einfluss von Silizium auf die Wasserstofflöslichkeit von besonderem Interesse. Dieser ist sowohl im festen als auch im flüssigen Zustand verhältnismäßig gering. Auffallend ist, dass Silizium in festem Zustand die Wasserstofflöslichkeit geringfügig erhöht, im flüssigen Zustand dagegen vermindert (Abbildung 3.8) [6].

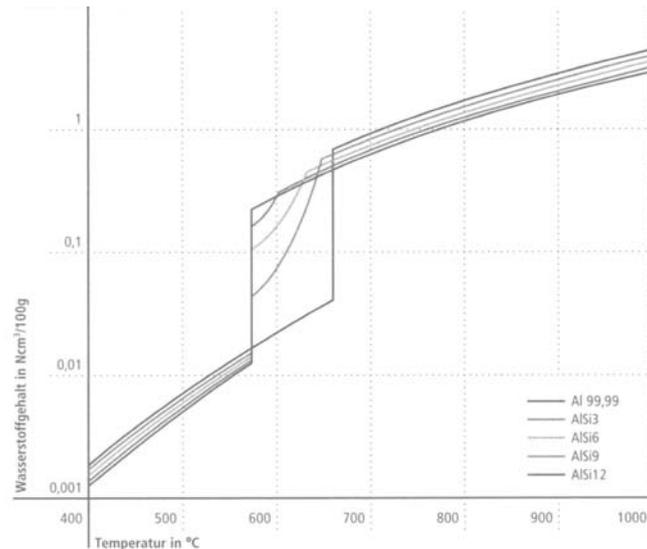


Abbildung 3.8 Wasserstofflöslichkeit von Aluminium-Silizium-Legierungen

Häufig wird die in Gussteilen auftretende Gasporosität als Maß für die Wasserstofflöslichkeit (besser Wasserstoffempfindlichkeit) herangezogen. Allerdings hängt die Neigung zur Porenbildung nicht nur vom Wasserstoffgehalt, sondern auch entscheidend von der Erstarrungsgeschwindigkeit, der Erstarrungsmorphologie und dem Gefügestand ab.

Untersuchungen zur Abhängigkeit von Porosität und Wasserstoffgehalt bestimmt durch die scheinbare Dichte bzw. mit dem CHAPEL-Verfahren haben ergeben, dass in Al-Si(Mg)-Legierungen und Al-Mg-Legierungen erwartungsgemäß die Porosität proportional mit dem Wasserstoffgehalt zunimmt. Im System aus Aluminium-Silizium und Aluminium-Magnesium tritt maximale Porosität bei Legierungsgehalten von 6 bis 10 Masse-% Si bzw. 3 bis 6 Masse-% Mg auf (Abbildung 3.9). Eine Veredelung von Al-Si-Legierungen mit Strontium verstärkt die Neigung zur Porenbildung, eine Kornfeinung von Al-Mg-Legierungen mit Zirkonium verringert diese. Bei Gussproben auf Al 99,9 und AlSi 12 ist unterhalb von $0,20 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ bzw. $0,30 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ Porosität unabhängig vom Wasserstoffgehalt [7].

Der Partialdruck von Wasserstoff in der Luft ist etwa 10^{-5} bar . Bei diesem Druck beträgt die Gleichgewichtslöslichkeit von Wasserstoff in flüssigem Aluminium bei 700 °C nur $0,005 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ Al. In der Praxis werden jede Werte in der Größenordnung bis $0,8 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ bei nicht entgasten Schmelzen gemessen.

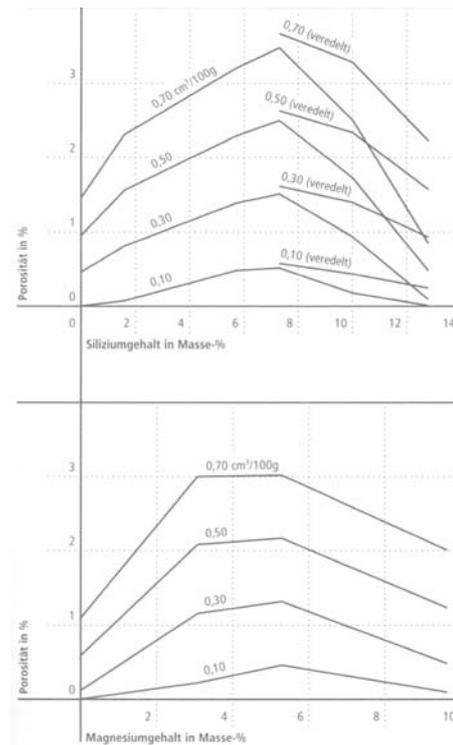


Abbildung 3.9 Zusammenhänge zwischen Wasserstoffgehalt, Legierungsgehalt und Porosität bei Aluminium-Silizium- und Aluminium-Magnesium-Legierungen

Wasserdampf ist die Hauptursache für erhöhte Wasserstoffgehalte in Aluminiumschmelzen, weil dieser von flüssigem Aluminium zersetzt wird. Der entstehende atomare Wasserstoff wird schnell in der Aluminiumschmelze gelöst, der gebildete Sauerstoff reagiert exotherm zu Aluminiumoxid, das auf der Aluminiumschmelze - abhängig von den vorhandenen Legierungselementen - eine mehr oder weniger dichte Oxidschicht bildet.

Die Löslichkeit von Wasserstoff in flüssigem Aluminium in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck ist gegeben durch:

$$w_{\underline{H}} = k_{H_2O} \cdot \sqrt{p_{H_2O}}$$

$w_{\underline{H}}$... Wasserstoffkonzentration in $\text{cm}^3/100 \text{ g}$

p_{H_2O} ... Wasserdampfdruck in hPa

k_{H_2O} ... Löslichkeitskonstante = 0,0462 bei 1000 K

oder in logarithmischer Form unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit:

$$\lg w_{\underline{H}} = \frac{1}{2} \cdot \lg p_{H_2O} - \frac{5800}{T} + 5,58$$

$p_{\text{H}_2\text{O}}$... Wasserdampfpartialdruck in hPa

w_{H} ... Wasserstoffkonzentration in $\text{cm}^3/100 \text{ g}$

T ... Temperatur in K

Aus dieser Gleichung folgt, dass schon bei geringen Wasserdampfpartialdrücken eine Lösung von Wasserstoff in Aluminium stattfindet, wobei die berechneten Löslichkeiten den praktischen Werten der Wasserstofflöslichkeit im Aluminium eher entsprechen (Abbildung 3.10).

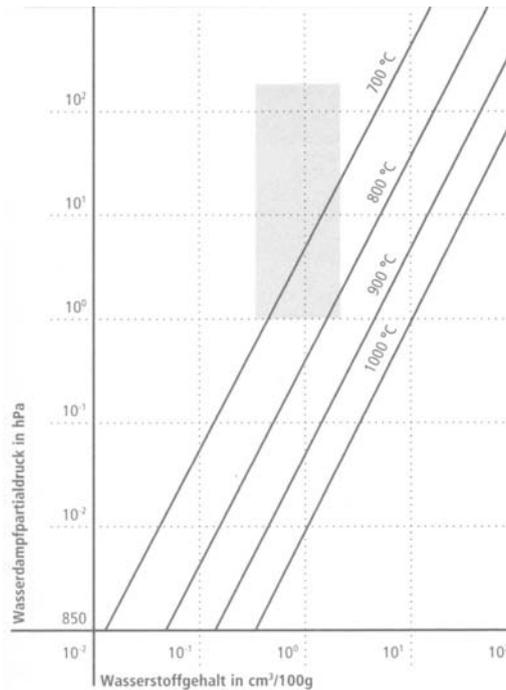


Abbildung 3.10 Druck- und Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffgehalte in flüssigem Aluminium bei Reaktion mit Wasserdampf

Aus der Praxis ist bekannt, dass bei feuchter Witterung und/oder hoher Außentemperatur durch den erhöhten Wasserdampfgehalt der Luft die Gasporosität zunimmt. Im Normalfall liegt die absolute Feuchtigkeit der Luft bei ca. $17 \text{ g H}_2\text{O}/\text{Nm}^3$ entsprechend einem Wasserdampfpartialdruck von ca. 1 bis 2 mbar. In Extremfällen kann die Luftfeuchtigkeit bis auf $40 \text{ g}/\text{Nm}^3$ entsprechend ca. 6 hPa zunehmen (35 °C , 100 % Luftfeuchtigkeit). Je nach Temperatur der Schmelze können daraus theoretisch Wasserstoffgehalte bis zu $10 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ resultieren. Der Wasserdampfgehalt der Heizgase brennstoffbeheizter Schmelzöfen liegt noch höher. Bei vollständiger Verbrennung von Heizöl EL werden 12,5 Vol.-%, bei Erdgasverbrennung sogar 19,5 Vol.-% erreicht, was Wasserdampfpartialdrücken von 125 bis 195 mbar entspricht. So ist der Wasserdampfgehalt der Heizgase eine der Hauptquellen für hohe Wasserstoffgehalte in flüssigem Aluminium, die bis auf 1 bis $2 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ansteigen können (Abbildung 3.10).

3.4.2 Schlussfolgerungen

Die Ausscheidung von Wasserstoff ist die Ursache der Blasen- und Porenbildung in Aluminium und Aluminiumlegierungen. Da die Löslichkeit des Wasserstoffes in Aluminium beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand sprunghaft abnimmt, scheidet sich der Wasserstoff unter hohem Druck in Form von Bläschen oder Poren aus und führt so zu Materialdefekten. Im Gusszustand kann bei hohen Erstarrungsgeschwindigkeiten, z.B. beim Strangguss von Knetlegierungen, Ausscheidung von Wasserstoff unterdrückt werden. Der zwangsgelöste Wasserstoff wird dann bei nachfolgenden Fertigungsgängen frei, z. B. bei Glühbehandlungen, und führt erst dann z. B. zu Glühblasen, Korngrenzenporosität u. ä. Während die Gasporosität von Gussteilen ein hinlänglich bekanntes Problem ist, das unter ungünstigen Umständen noch bei Gasgehalten $\leq 0,1 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ beobachtet werden kann [4], können bei der Herstellung von Walz- und Pressbarren Wasserstoffporen im Gusszustand nur bei Wasserstoffgehalten $\geq 0,2 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ auftreten. Um jedoch Korngrenzenporosität, verursacht durch Wasserstoff beim Homogenisierungsglügen von Walzbarren sicher vermeiden zu können, werden Wasserstoffgehalte $\leq 0,1 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ gefordert. Erhöhte Wasserstoffgehalte in technischen Aluminiumschmelzen sind überwiegend auf Reaktionen mit Wasserdampf zurückzuführen.

Wasserstoffquellen beim Schmelzen sind vor allem die Feuchtigkeit aus der

- Umgebungsluft,
- Ofenatmosphäre,
- feuchte, oxidierte Einsatzmaterialien,
- neue Zustellungen sowie ggf.
- feuchte Werkzeuge.

Die sich auf Aluminiumschmelzen in feuchter Atmosphäre ausbildende Oxidschicht gewährleistet einen gewissen Schutz vor einer weiteren Reaktion mit Wasserdampf – solange sie ungestört bleibt. Reißt die Oxidschicht durch turbulente Strömung, z. B. beim Überführen, Um- oder Abgießen auf, kann der Wasserdampf leicht mit der Schmelze reagieren. Die dabei aufgrund der exothermen Reaktion ggf. entstehenden örtlichen Überhitzungen begünstigen die Wasserstoffaufnahme. Auch die am Schrott anhaftende Oxidschicht ist eine Wasserstoffquelle. Die natürlich entstandene Oxidhaut besteht aus porösem Aluminiumoxid und enthält Feuchtigkeit. Beim Einsatz kleinstückigen Materials ist wegen des ungünstigen Volumen/Oberflächenverhältnisses die Gefahr einer Wasserstoffaufnahme besonders groß. Gleiches gilt für den Einsatz von feuchtem Schmelzsatz. Wasserstoff kann auch direkt durch höher wasserstoffhaltige Legierungsmetalle (Titan, Magnesium, Natrium, Strontium) in die Schmelzen eingetragen werden. In der Praxis weisen Schmelzen mit hohem Wasserstoffgehalt in der Regel oft auch höhere Oxidgehalte auf und umgekehrt (Abbildung 3.11) [10].

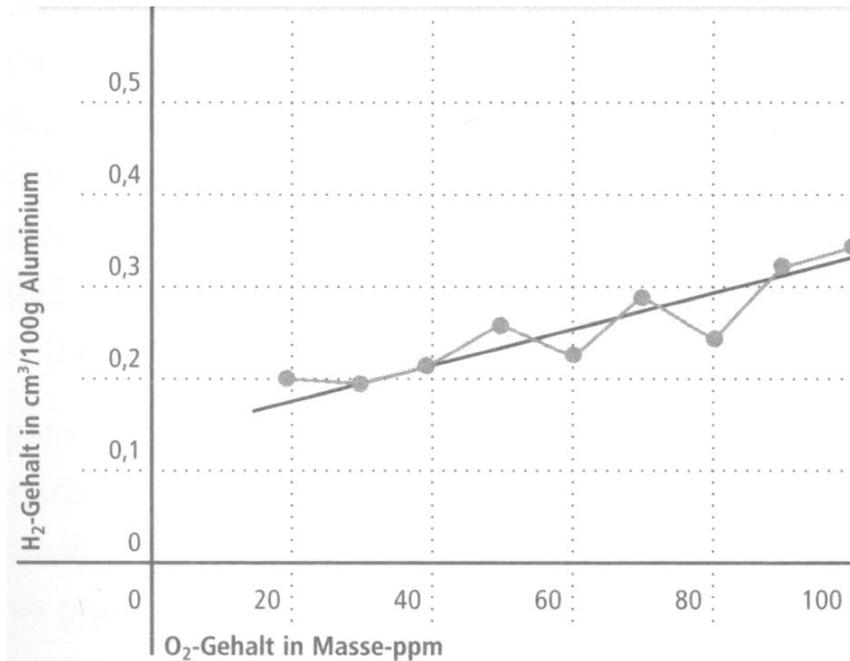


Abbildung 3.11 Zusammenhang zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt einer AlMgSi-haltigen Schmelze

Die Maßnahmen zur Verminderung von Wasserstoffaufnahme und Oxideinschlüssen sind daher ähnlich denen zur Minimierung der Abbrandverluste und zielen auf die Minimierung der Reaktionsmöglichkeiten der Aluminiumschmelze mit Wasserdampf bzw. Feuchtigkeit ab:

- Einsatz von trockenen, möglichst wenig oxidierten Schrotten,
- schnelles Einschmelzen bzw. Eintauchen feinteiliger Schrotte,
- Vermeidung unnötiger Warmhaltezeiten,
- Verwendung von trockenen, ggf. getrockneten Schmelzsalzen und trockenen Spülgasen,
- Vermeidung von Überhitzung der Schmelzen sowie
- Trocknung neuer Zustellungen von Öfen, Überführungsrinnen, Pfannen, Schmelzebehandlungs- und Vergießeinrichtungen.

In besonders kritischen Fällen kann sogar daran gedacht werden, Schmelzen nur bei entsprechenden Witterungsbedingungen zu vergießen.

3.5 Verunreinigungen in Aluminiumschmelzen

Grundsätzlich enthalten Aluminiumschmelzen Verunreinigungen, die in gelöster oder fester Form vorliegen können (Tabelle 3.9, Tabelle 3.10). Dies gilt in besonderem Maße für Schmelzen, die aus mehr oder weniger verunreinigten Schrotten entstehen und unter oder mit Zusatz von Salz erschmolzen werden [13, 14].

Bei den Verunreinigungen in gelöster Form handelt es sich vorwiegend um Wasserstoff sowie um Natrium, Lithium, Kalzium und ggf. Strontium, die ebenfalls gelöst vorliegen können.

Verunreinigungen in fester Form, können während des Schmelzens und Flüssighaltens in der Schmelze entstehen (endogene Einschlüsse) oder von außen in die Schmelze gelangen (exogene Einschlüsse).

Größere Bedeutung haben Oxide, vorwiegend Aluminiumoxid (Al_2O_3), das jedoch auch in Verbindung mit anderen Oxiden zusammen vorkommen kann. Neben Aluminiumoxid finden sich auch Magnesiumoxid (MgO) oder Mischoxide von Aluminiumoxid mit Magnesiumoxid (Spinell, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) sowie Oxide anderer Legierungselemente, z. B. Siliziumdioxid (SiO_2). Oxidisches Feuerfestmaterial kann durch Abrieb der Ofen- und Rinnenzustellung in die Schmelze gelangen, wobei es sich dann meist um Silikate oder andere komplexe Oxide handelt, die außerdem noch Natrium, Kalium und Kalzium enthalten können. Seltener sind Nitride, die sich ähnlich wie die Oxide durch Reaktion der Schmelze mit der Atmosphäre oder bei einer Spülgasbehandlung mit Stickstoff bilden können. Carbide spielen im Sekundäraluminium keine Rolle. Chloride können aus den beim Schmelzen verwendeten Salzsclacken stammen oder bei der Raffinationsbehandlung der Schmelzen mit Chlor oder chlorhaltigen Gasen entstehen und als Natrium-, Kalium- und ggf. auch Magnesiumchlorideinschlüsse auftreten. Außerdem liegen intermetallische Phasen vor, die sich entweder in hoch legierten Aluminiumschmelzen bilden können oder auch von außen durch Vorlegierungen (z. B. Al_3Ti , Al_3Zr) oder bei einer Kornfeinungsbehandlung in die Schmelze eingetragen werden können (z. B. TiB_2).

Tabelle 3.9 Gelöste Verunreinigungen in Aluminiumschmelzen

Element	Herkunft	Folgen/Einfluss auf	Entfernungsmöglichkeiten durch
Wasserstoff	Reaktion mit der Atmosphäre und Verbrennungsgasen; feuchte Einsatzmaterialien und FF-Zustellung; Legierungszusätze	Gasblasen, Gasporosität, Glühblasen; mechanische Eigenschaften	Abstehbehandlung Spülgasbehandlung (Vakuumbehandlung)
Lithium	Einsatzmaterialien (Al-Li-Legierungen)	Verkrätzungsneigung; "blue corrosion"	Behandlung mit reaktiven Gasen und Salzen
Natrium	Reaktion mit FF-Materialien	Verkrätzungsneigung; Kantenrisse; pick-up-Bildung; Gießereigenschaften	Behandlung mit reaktiven Gasen und Salzen
Kalzium	Einsatzmaterialien; Reaktion mit FF-Materialien	Verkrätzungsneigung; Gießereigenschaften	Behandlung mit reaktiven Gasen und Salzen
Blei	Einsatzmaterialien (anhaftend, Automatenlegierungen, Lagermetalle)	Analysetoleranz Gießereigenschaften	keine (Vakuumdestillation)
Eisen	Einsatzmaterial (Fremdbestandteil)	Analysetoleranz	keine; (Kristallisation)
Magnesium	Einsatzmaterial (Legierungselement)	Analysetoleranz	Behandlung mit reaktiven Gasen
Wismut	Einsatzmaterialien (Automatenlegierungen)	Analysetoleranz Gießereigenschaften	keine

Tabelle 3.10 Feste Verunreinigungen in Aluminiumschmelzen

Element	Herkunft	Folgen/Einfluss auf	Entfernungsmöglichkeiten durch
Oxide Al_2O_3 , MgO Spinelle $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ Silikate CaSiO_3 Aluminate CaAl_2O_4	Reaktion mit der Atmosphäre; Einsatzmaterialien; Erosion der FF-Zustellung	Werkzeugschäden bei der Verarbeitung; Werkzeugverschleiß bei der Bearbeitung;	Abstehbehandlung; Behandlung mit reaktiven Gasen; Filtration
Nitride AlN	Reaktion mit der Atmosphäre; Spülgasbehandlung mit N_2	Beiz-, Polier-, Glanzverhalten; "graue Zeilen"	
Silikate CaSiO_3 Aluminate CaAl_2O_4	FF-Zustellung		
Karbide SiC , TiC	Reaktion der Schmelze mit Kohlenstoff; Abrieb FF-Zustellung mit SiC ; Vorlegierungen		
Chloride NaCl , KCl	Schmelzprozess unter Salz; Spülgasbehandlung mit Cl_2		
intermetallische Verbindungen Al_3Zr Al_3Ti , AlTiZr u. a.	Vorlegierungen; Reaktion in der Schmelze bei ungünstiger Legierungszusammensetzung		

Die Größe fester Partikel schwankt zwischen wenigen Mikrometern und einigen Millimetern. Oft agglomerieren die Teilchen, so dass vor allem Oxide als so genannte Oxidflocken in der Schmelze vorliegen. Neben der Größe spielt ihre Konzentration, gekennzeichnet durch die Einschlusszahl, d. h. die Anzahl Partikel pro Flächeneinheit, vor allem aber ihre Form und Verteilung eine entscheidende Rolle [14].

Wegen der hohen Qualitätsanforderungen, die heute an Sekundäraluminium gestellt werden, ist die weitgehende Entfernung dieser Verunreinigungen - sowohl aus Knetlegierungen, aber auch aus Gusslegierungen – zwingend notwendig. Für die Herstellung von Gusslegierungen ist das heute übliche Standardverfahren zur Schmelzereinigung eine

- Spülgasbehandlung mit inerten oder reaktiven Gasen bzw. Gasgemischen.

Bei der Produktion von Knetlegierungen aus Schrotten schließt sich an die Raffination durch

- Spülgasbehandlung eine
- Schmelzefiltration

an. Durch die steigenden Qualitätsanforderungen, die auch an Gusslegierungen gestellt sind, sowie mit dem Auftreten neuer, komplexer Aluminiumwerkstoffe im Schrott, wurden Raffinationsverfahren verbessert und durch neue Verfahrensentwicklungen wie z. B. Vakuumbehandlung, Kristallisation u. a. ergänzt.

3.6 Spülgasbehandlung von Aluminiumschmelzen

Eine Entgasung von Aluminiumschmelzen, d. h. die Entfernung von Wasserstoff, kann prinzipiell durch

- Vakuumentgasung oder
- Spülgasbehandlung

Erfolgen. Stand der Technik ist die Spülgasbehandlung von Aluminiumschmelzen, die bei der Herstellung von Gusslegierungen üblicherweise im Warmhalte- und Vergießofen, bei der Herstellung von Knetlegierungen häufig auch zusätzlich in speziellen Entgasungseinrichtungen „in-line“ durchgeführt wird.

3.6.1 Spülgase

Inerte Gase wie Argon oder Stickstoff eignen sich zur Entfernung von Wasserstoff. Nur in geringem Umfang findet dabei auch eine Absenkung des Natriumgehaltes statt. Bei der Schmelzebehandlung mit reinen Inertgasen wird beim Spülen mit Stickstoff mehr Krätze gebildet als beim Spülen mit Argon, eine Tatsache, die vermutlich auf die bessere Benetzbarkeit aluminiumnitridhaltiger Krätze durch die Aluminiumschmelze zurückgeführt wird [22].

Reaktive Gase, insbesondere Chlor und chlorhaltige Inertgase, entfernen ebenfalls Wasserstoff, aber es können auch die Gehalte an Natrium, Lithium, Kalzium und Strontium vermindert werden. Diese Elemente reagieren mit Chlor unter Bildung von Chloriden, die dann an den Blasen anhaften und aufschwimmen (Flotation). Durch den gleichen Flotationsvorgang werden auch andere feste Einschlüsse aus den Schmelzen entfernt.

Die Qualität der Spülgase bestimmt neben der Wahl des Entgasungsverfahrens und den Entgasungsbedingungen die Effektivität der Spülgasbehandlung. Für die Qualität der verwendeten Industriegase ist weniger der Gehalt an Sauerstoff entscheidend, der in der Regel bei < 5 Vol.-ppm liegt, als vielmehr der Wasserdampfgehalt, wobei dieser in der Regel als Taupunkt (t_T) ausgedrückt wird. Das ist diejenige Temperatur, auf die ein Gas abgekühlt werden muss, damit es wasserdampfgesättigt ist und das Wasser zu kondensieren beginnt. Der Erfolg einer Spülgasbehandlung kann selbst bei der Verwendung von elementarem Chlor in Frage gestellt sein, wenn nur geringfügig erhöhte Wassergehalte im Spülgas oder aber kondensierte Feuchtigkeit in länger nicht verwendeten Spülgasleitungen und -einrichtungen vorhanden ist. So führt z. B. die Behandlung von 1 t Schmelze mit 1 Nm³ Spülgas, das einen Wasserdampfgehalt von 0,1 Vol.-% aufweist, zu einer Erhöhung des Wasserstoffgehaltes von etwa 0,1 cm³/100 g, vollständiger Umsatz vorausgesetzt.

3.6.2 Gaseinleitungssysteme

Prinzipiell sind unterschiedliche Systeme zur Spülgasbehandlung von Aluminiumschmelzen vorhanden (Abbildung 3.12), und zwar die Begasung über

- Rohrlanzen,
- Spülsteine und -köpfe,
- Düsen oder
- Rotoren.

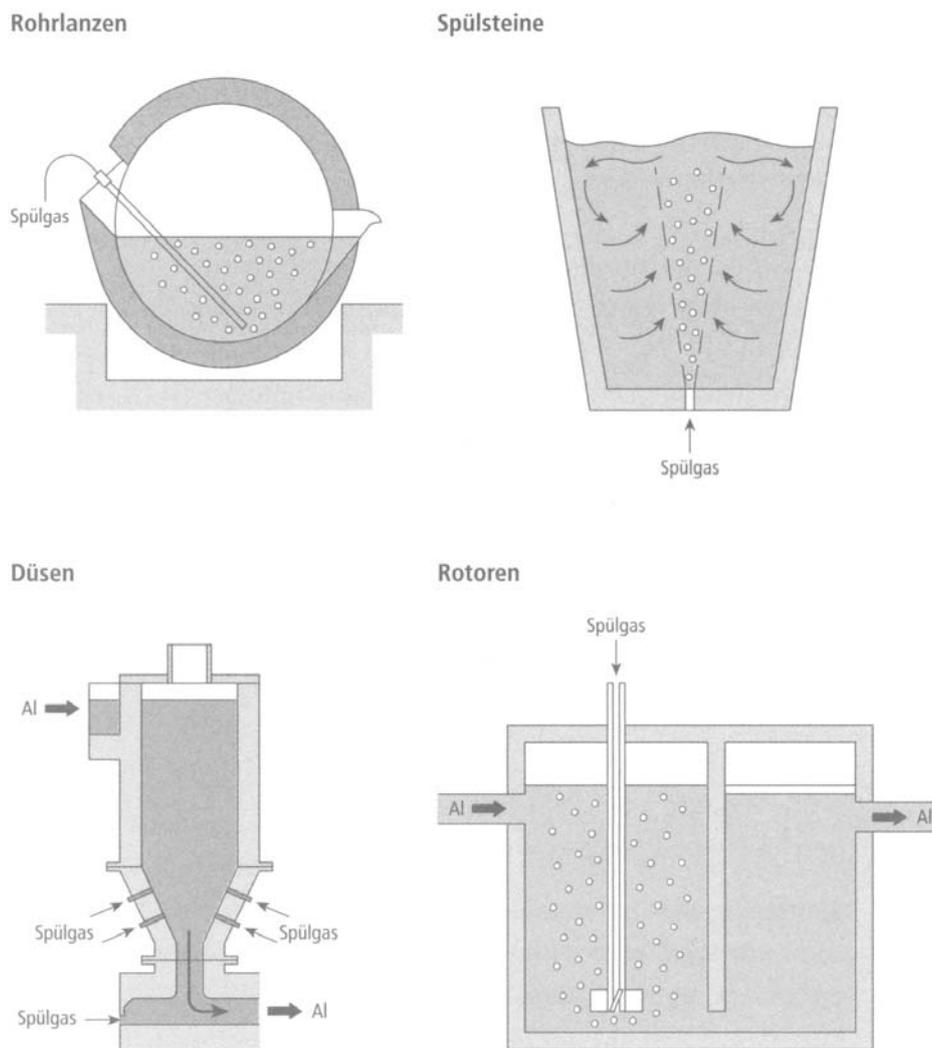


Abbildung 3.12 Möglichkeiten des Einbringens von Spülgasen in Aluminiumschmelzen

Eine Begasung ist auch über Spülsteine, das sind poröse Körper aus Keramik oder Grafit, möglich, die in den Ofenboden eingebaut werden, aber auch an den Enden von Lanzen angebracht werden können. Porenöffnungen im μm - bis mm -Bereich erzeugen bei geringen Gasströmen sehr kleine Blasen.

Mit abnehmendem Blasendurchmesser nimmt die spezifische Blasenoberfläche, d. h. die Stoffaustauschfläche stark zu (Abbildung 3.13). So hat z.B. 1 dm^3 Spülgas bei einem Blasendurchmesser von 10 mm eine Oberfläche von 6 m^2 , bei 1 mm Durchmesser eine Oberfläche von 60 m^2 .

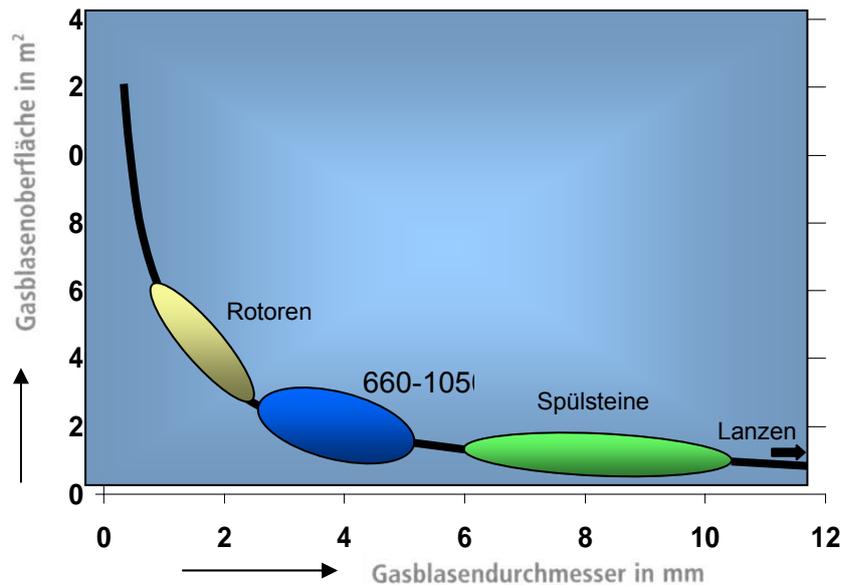


Abbildung 3.13 Freie Oberfläche von 1 dm³ Gas bei verschiedenen Gasblasendurchmessern

Die Größe der bei den unterschiedlichen Gaseinleitungssystemen entstehenden Blasen ist durch die dimensionslose Düsenreynoldszahl Re_D charakterisiert, die bei gegebenen Betriebsbedingungen von der Gasgeschwindigkeit und dem Düsendurchmesser, d. h. der Größe der Öffnung, aus der das Gas austritt, abhängt.

$$Re_D = \frac{v_G \cdot d_D \cdot \rho_G}{\mu_G}$$

Re_D ... Düsenreynoldszahl

v_G ... Gasgeschwindigkeit

ρ_G ... Gasdichte;

d_D ... Düsendurchmesser

μ_G ... kinematische Gasviskosität

Kleine Gasblasen können (Abbildung 3.14) bei kleinen Re_D -Werten (< 400), d. h. geringen Gasgeschwindigkeiten und kleinen Gasaustrittsöffnungen, entstehen. Sehr große Re_D -Werte, bei denen auch kleine Blasen entstehen, werden - unabhängig vom Düsenöffnungsdurchmesser - bei hohen Gasströmungsgeschwindigkeiten erreicht.

Spülgaslanzen in Form einfacher Rohrlanzen aus Grafit, Siliziumkarbid oder auch nur Stahl mit Öffnungsweiten von 5 bis 10 mm und geringer Druckbeaufschlagung, d. h. kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, liefern nur große Blasen und sind in ihrer Entgasungswirkung ineffektiv.

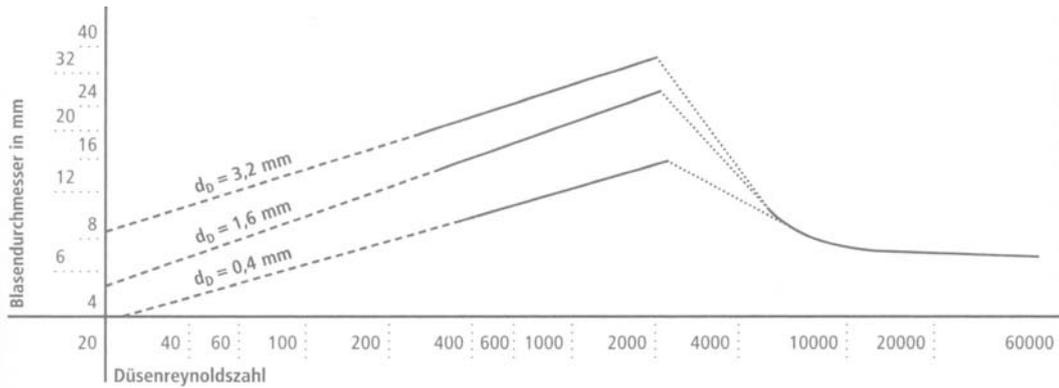


Abbildung 3.14 Abhängigkeit der Blasengröße von der Düsenreynoldszahl

Spülsteine oder -köpfe aus poröser Keramik oder porösem Grafit stellen praktisch Düsenbündel dar, bei denen die offene Porenweite dem Düsendurchmesser entspricht. Da sie mit nur geringem Druck beaufschlagt werden, ist in ihnen die Gasgeschwindigkeit gering und sie liefern Blasen, deren Durchmesser, abhängig von der Porengröße, bei 5 bis 10 mm liegen. Wird der Gasdurchsatz erhöht, arbeitet der gesamte Spülstein als Einzeldüse, d. h. die Blasen koagulieren an der Spülsteinoberfläche und es bilden sich sehr große Blasen [23].

Gasdüsen liefern ebenfalls kleine Blasen, da sie bei kleinen Düsenöffnungen mit höherem Druck, d. h. höheren Gasgeschwindigkeiten, arbeiten. In diesem Fall sind die Blasendurchmesser unabhängig von der Düsenöffnung und liegen bei 10 bis 5 mm. Besonders wirksam sind Düsen, in denen das Gas Schallgeschwindigkeit erreicht.

Rotoren, bei denen aus Spülsteinen, -köpfen oder -düsen austretende Blasen durch rotierende Einleitungssysteme oder separat angeordnete Rotoren durch Scherkräfte weiter zerteilt werden, führen zu einer weiteren Verminderung der Blasengröße und wirken besonders effektiv.

Neben der Blasengröße [23] ist die durch die Gaseinleitung hervorgerufene Konvektion für die Effektivität der Entgasung entscheidend. Unzureichende Konvektion in der Schmelze muss mit längeren Entgasungszeiten und höherem Spülgasverbrauch kompensiert werden. Im Hinblick auf optimale Konvektion im Schmelzbad ist die Begasung über Spülgaslanzen, die von oben in die Schmelze eingefahren werden, wenig effektiv. Für die Begasung größerer Herd- und Mehrkammeröfen über Spülsteine muss eine Anzahl von Spülsteinen im Ofenboden entsprechend angeordnet sein. Separate Entgasungseinheiten für den in-line-Einsatz sind zur Erzeugung feiner Blasen und hoher Turbulenz in der Schmelze ausgelegt.

3.6.3 Vorgänge bei der Entgasung

Prinzipiell ist bei einer Entgasung von Schmelzen zwischen Oberflächenentgasung und Blasenentgasung zu unterscheiden. Während die **Oberflächenentgasung**, d. h. die Entgasung über die Oberfläche einer ruhenden Schmelze, z. B. bei einer Abstehbehandlung, wenig wirkungsvoll ist und langsam verläuft, wird die Entgasungsgeschwindigkeit unter Beteiligung von Blasen stark erhöht. Blasen können dabei spontan in der Schmelze selbst entstehen, z. B. bei einer Vakuumbehandlung bei entsprechender Übersättigung durch (homogene oder) heterogene Keimbildung, oder von außen bei einer Spülgasbehandlung in die Schmelze eingebracht werden. Das Spülgas wirkt dabei auf folgende Weise [24]:

- Erhöhung der Konvektion und Turbulenz in der Schmelze, dadurch
- Verbesserung des Stoffaustauschs Schmelze/Blase;
- Vergrößerung der Stoffaustauschfläche Gas/Schmelze und
- Abtransport des Wasserstoffs nach Aufnahme.

Der physikalisch-chemische Vorgang der Wasserstoffentfernung beruht auf der Verschiebung des Löslichkeitsgleichgewichtes auf die Seite der Gasphase:

$$\underline{H}_{Al} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \cdot H_2^g$$

Treibende Kraft der Reaktion ist der Konzentrationsgradient des Wasserstoffs zwischen der Schmelze und der Gasphase, d. h. in der aus der Düse austretenden und aufsteigenden Spülgasblase (Abbildung 3.15).

Die Entfernung des Wasserstoffs verläuft in folgenden Teilschritten:

- I. Transport von in der Schmelze gelöstem Wasserstoff durch Konvektion in Blasennähe;
- II. Diffusion durch die Diffusionsgrenzschicht in die Blase;
- III. Reaktion an der Phasengrenze Schmelze-Gasblase zu molekularem Wasserstoff und Desorption in die Gasphase;
- IV. Aufsteigen der Gasblase zur Schmelzeoberfläche unter weiterer Aufnahme von Wasserstoff.

Während die Gasblase in der Schmelze aufsteigt, vergrößert sich ihr Volumen, weil so lange Wasserstoff aufgenommen wird, bis das Gleichgewicht mit dem Wasserstoff in der Schmelze erreicht ist und da der auf der Blase lastende metallostatistische Druck abnimmt.

Der Stofftransport in der Schmelze ist durch die Intensität der Schmelzebewegung bestimmt, bei richtiger Auslegung des verwendeten Einleitungssystems hinreichend schnell und erfolgt dann überwiegend durch Konvektion. In intensiv gerührten Aluminiumschmelzen liegen die Strömungsgeschwindigkeiten je nach verwendetem Einleitungssystem und Gasdurchsatz bei 10 bis 50 cm/s.

Der Stofftransport in der Gasphase ist durch die Aufstiegs geschwindigkeit der Gasblasen in der Schmelze, die im gleichen Geschwindigkeitsbereich liegen, bestimmt. Während zur Verbesserung der Konvektion möglichst hohe Geschwindigkeitswerte anzustreben sind, gibt es bei der Blasen aufstiegs geschwindigkeit Optimalwerte, die von der Schmelzbadtiefe und der Blasengröße abhängig sind, da der aufsteigenden Gasblase ausreichend Zeit zur Verfügung stehen muss, um sich während der Aufstiegszeit mit Wasserstoff zu sättigen bzw. auszureagieren, wenn reaktive Gase verwendet werden.

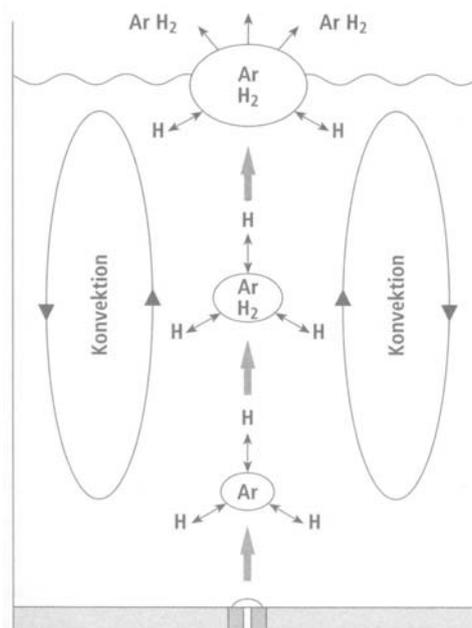


Abbildung 3.15 Wasserstoffaufnahme einer aufsteigenden Spülgasblase

Der Stofftransport Schmelze-Gasblase ist durch Diffusion von Wasserstoff durch die schmelzseitige Diffusionsgrenzschicht geschwindigkeitsbestimmt, da die Reaktionen an der Phasengrenze (Adsorption, Reaktion und Desorption) schnell ablaufen.

In vereinfachter Form gilt für die Kinetik der Entgasung von Schmelzen ein Zeitgesetz 1. Ordnung:

$$\ln \frac{c_t}{c_0} \cong -\beta \cdot \frac{A}{V} \cdot t$$

β ... Stoffübergangskoeffizient in cm/s

A ... Stoffaustauschfläche in cm²

V ... Volumen in cm³

c_0 ... Konzentration zur Zeit $t = 0$

c_t ... Konzentration zur Zeit t

Der Stoffübergangskoeffizient β bestimmt wesentlich den Übergang des Wasserstoffs aus der Schmelze in die Gasblase. Er besteht aus drei Teilkoeffizienten, die die Teilschritte des Wasserstoffübergangs aus der Schmelze in die Gasblase beschreiben:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_S} + \frac{1}{\beta_B} + \frac{1}{\beta_G}$$

β_S ... Stoffübergangskoeffizient für den Transport in der Schmelze

β_B ... Stoffübergangskoeffizient für den Übergang Schmelze-Blase inkl. Grenzschichtdiffusion

β_G ... Stoffübergangskoeffizient für den Transport in der Gasphase

Der Transport von Wasserstoff aus der Schmelze in die Gasblase bestimmt die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges, da β_S und β_G groß sind. Der Stoffübergangskoeffizient β_B hängt kaum von der Temperatur ab, aber mit kleiner werdendem Blasendurchmesser nimmt er stark zu.

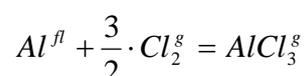
Damit führt die Erzeugung kleiner Blasen zu einer

- Vergrößerung der Stoffaustauschfläche und einer
- Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten.

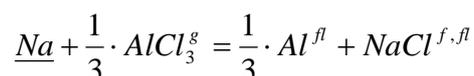
3.6.4 Behandlung mit reaktiven Gasen

Bei der Behandlung von Aluminiumschmelzen mit inerten Spülgasen findet nur in geringem Maße eine Entfernung von Lithium und Natrium durch Verdampfung und Oxidation statt. Eine effektive Entfernung von gleichzeitig vorhandenem Kalzium, Strontium und oft auch Magnesium ist nur durch Einsatz von reaktiven Gasen bzw. von Gasgemischen mit reaktiven Komponenten, z. B. von Chlor, möglich. Chlor wird seit langem in der Aluminiumindustrie, vor allem auch in Gießereien, als Spülgas eingesetzt.

Bei der Anwendung chlorhaltiger Spülgase reagiert Chlor zunächst zu Aluminiumchlorid ($AlCl_3$),

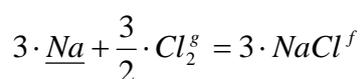


das sich dann mit den anderen Elementen umsetzt, z. B. nach

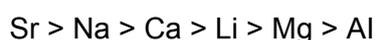


Bei geringerem Chlorangebot und hohen Temperaturen kann auch eine Bildung von Aluminiumsubchloriden ($AlCl$, $AlCl_2$) erfolgen. Aluminiumchlorid sublimiert bei ca. 180 °C, ist also bei Betriebsbedingungen gasförmig und wirkt so - in Verbindung mit Chlor und den ggf. vorhandenen inerten Komponenten - als Spülgas.

Es kann auch eine direkte Reaktion zwischen der gelösten Komponente und Chlor erfolgen:



Einen Anhaltspunkt für die Entfernbarekeit von metallischen Bestandteilen aus Aluminiumschmelzen durch Chlorierung geben die normierten freien Reaktionsenthalpien der Chloridbildung für die betreffenden Stoffe bei Betriebstemperatur. Danach können bei 700 °C bis 800 °C nur die Elemente durch Chlorierung entfernt werden, die einen kleineren, d. h. negativeren ΔG_R^0 -Wert aufweisen als $AlCl_3$. Für übliche, in Aluminiumschmelzen vorhandene Verunreinigungen, ergibt sich unter Berücksichtigung von abgeschätzten Aktivitäten bei Annahme von Gehalten von jeweils 10 Masse-ppm als Reihenfolge der Entfernung:



Elemente, deren freie Reaktionsenthalpie größer ist als die des Aluminiumchlorids (AlCl_3), können prinzipiell nicht entfernt werden. Das trifft für praktisch alle anderen in Aluminiumschmelzen vorkommende Legierungskomponenten, Nebenbestandteile und Verunreinigungen zu. Eine Abschätzung der bei einer Chlorierung erreichbaren Endgehalte für 1000 K (727 °C) ergibt, dass sich bereits bei einem Chlorpartialdruck von $5 \cdot 10^{-18}$ bar Aluminiumchlorid bildet, das im Gleichgewicht mit $< 0,1$ Masse-ppm Kalzium, Natrium und Lithium sowie < 10 Masse-ppm Magnesium steht (Abbildung 3.16).

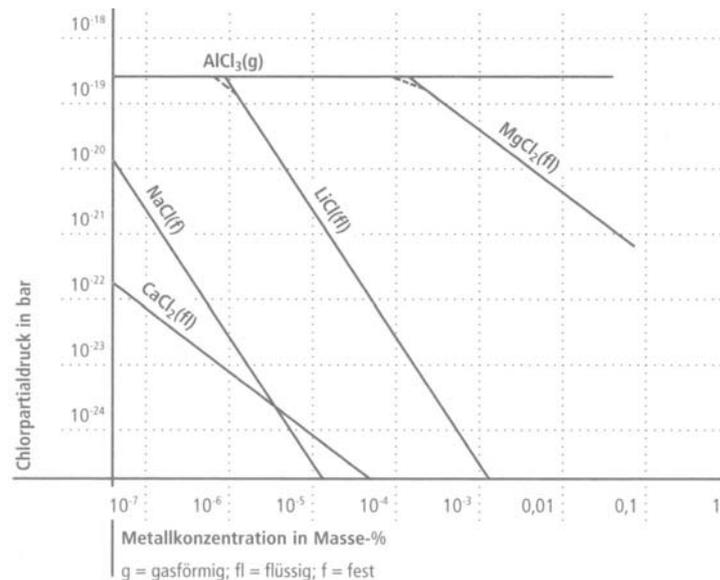


Abbildung 3.16 Verwendung von chlorhaltigem Spülgas bei 1000 K

Die für den zeitlichen Ablauf von Raffinationsreaktionen bei inerten Gasen gemachten Überlegungen hinsichtlich Blasengröße, Stoffaustauschfläche, Konvektion etc. treffen im Prinzip auch auf reaktive Gase bzw. Gasgemische mit reaktiven Komponenten zu. Durch die Anwesenheit von reaktiven Gaskomponenten wird der Stoffübergang Schmelze-Blase für Wasserstoff verbessert, da im Inneren der Blase immer vorhandene Oxidschichten abgelöst werden.

Für die Behandlung mit Chlor hat die erzeugte Blasengröße eine zusätzliche besondere Bedeutung. Eine in der Schmelze aufsteigende Chlorblase muss sich während ihres Aufstiegs vollkommen umsetzen können, da anderenfalls elementares Chlor aus der Schmelze austritt und zu Problemen führt. Die Chancen für eine vollständige Umsetzung sind umso größer, je kleiner die Blase und je geringer der Chlorgehalt im Spülgas ist. Bei der Verwendung von Spülsteinen und -köpfen, bei denen Gasblasendurchmesser von bis zu 10 mm erwartet werden können, hat sich gezeigt, dass bei Bad- bzw. Eintauchtiefen von ca. 1 m keine Emissionen aus freiem Chlor zu erwarten sind, wenn der Gehalt an Chlor im inerten Spülgas 15 Vol.-% nicht übersteigt.

Die Verwendung von reinem Chlor als reaktives Schutzgas wird wegen dessen Toxizität und korrosiver Wirkung kaum noch durchgeführt. Zur Anwendung kommen überwiegend Chlor-Argon-Gemische mit bis zu 15 Vol.-% Chlor.

Die Anwendung fluorhaltiger Spülgase hat aus thermodynamischen und physikalisch-chemischen Gründen Vorteile, da die gleichen Endgehalte wie bei Chlorbehandlung bereits bei geringeren Fluorpartialdrücken erreichbar sind (Abbildung 3.17) und das intermediär gebildete Aluminiumfluorid (AlF_3) sowie die sich bildenden Reaktionsprodukte in fester Form anfallen. Da zudem Fluoride eine höhere Aktivität bei der Auf- und Ablösung von Oxidschichten haben, entstehen ebenfalls Vorteile bei der Entfernung von festen Verunreinigungen bei einer Spülgasbehandlung. Das am häufigsten verwendete fluorhaltige Spülgas ist SF_6 , das aber nur in geringen Mengen $< 1\%$ beigegeben wird. Die Ursache für die Zugabe von so kleinen Mengen liegt in der Toxizität von SF_6 und es hat außerdem die 26.000-fache Treibhauswirkung von CO_2 .

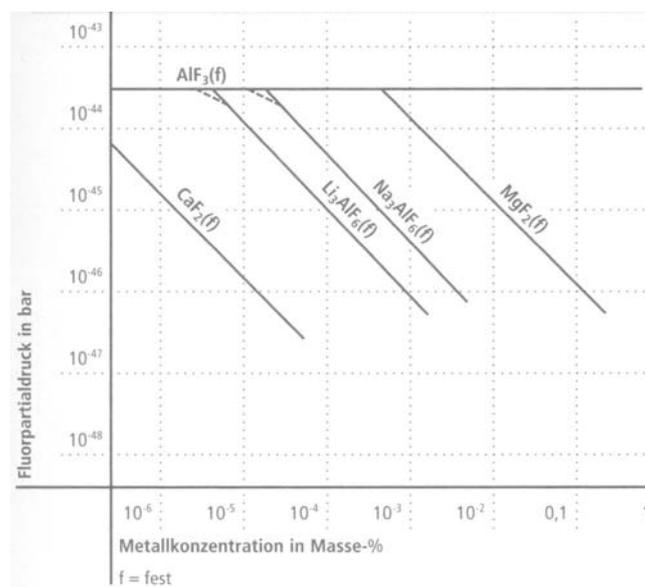


Abbildung 3.17 Verwendung von fluorhaltigem Spülgas bei 1000 K

3.6.5 Entfernung fester Verunreinigungen

Die Spülgasbehandlung von Aluminiumschmelzen führt neben der Verringerung des Gehaltes an Wasserstoff und Alkali- bzw. Erdalkalimetallen auch zu einer Reduzierung des Gehaltes an festen Verunreinigungen. Dabei lagern sich diese Verunreinigungen an die Gasblasen an und werden mit ihnen an die Schmelzoberfläche ausgetragen, der als Flotation bezeichnet wird. Die Flotationseigenschaften der nichtmetallischen Einschlüsse in Aluminiumschmelzen bei Inertgasspülung sind durch die Benetzungsverhältnisse zwischen

Einschluss, Schmelze und Spülgas, d. h. dem Kontaktwinkel φ bestimmt. Nichtmetallische Einschlüsse, die von Schmelzen gut benetzbar sind, können nicht aufschwimmen und in der Oxidschicht festgehalten werden, da sie wahrscheinlich immer wieder durch die Konvektionsströmung in die Schmelze eingerührt werden. Praktisch sollten sich alle nichtmetallischen Einschlüsse, die einen größeren Benetzungswinkel als 90° zeigen durch inerte Gasspülung relativ gut entfernen lassen. Überträgt man zulässigerweise Messungen von Benetzungswinkeln im Hochvakuum auf Argonatmosphäre, sollten sich durch reine Argonspülung oxidische Einschlüsse gut und Nitride, Carbide und Boride weniger gut entfernen lassen (Abbildung 3.18).

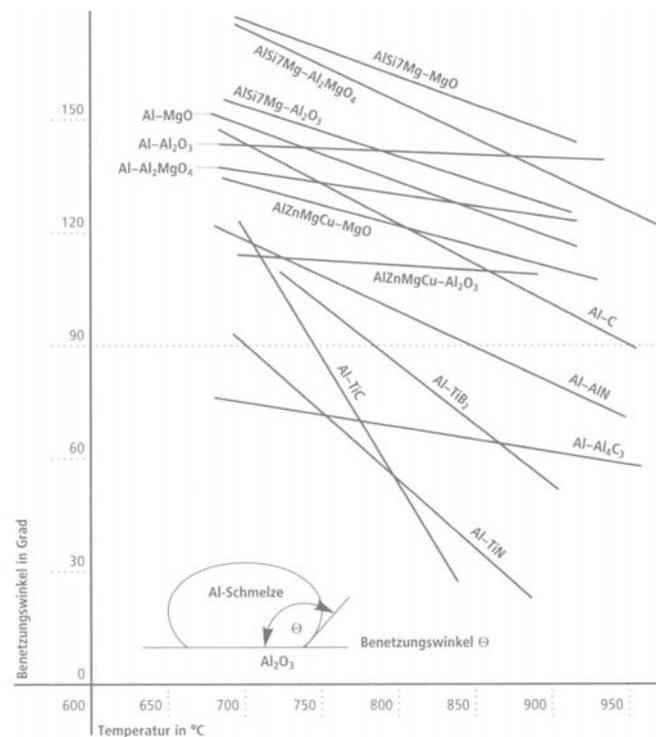


Abbildung 3.18 Benetzungswinkel zwischen unterschiedlichen Einschlüssen und Aluminiumschmelzen im Hochvakuum

Partikelagglomerate liegen häufig in gemischter Form vor, z. B. Aluminiumoxid vermennt mit Aluminiumkarbid und/oder Titanborid. Diese lassen sich aus Aluminiumschmelzen, da sie gut benetzbar sind, nur schlecht entfernen [22].

Durch geringe Chlorzusätze zu inerten Spülgasen (1 bis 5 Vol.-%) wird der Benetzungswinkel zwischen Aluminiumoxiden und Aluminiumschmelzen erhöht und damit die Flotation von Einschlüssen verbessert. Die für die Entgasung so bedeutende Blasengröße ist auch für die Entfernung von festen Verunreinigungen wichtig [24]. Die Einschlüsse entgehen dem Kontakt mit Gasblasen, wenn die Blasen wesentlich größer als die Einschlüsse sind. Sehr kleine Gasblasen, wie sie von Düsen oder Rotoren erzeugt

werden, haben eine höhere Sammelwirkung. Selbst Blasen von 1 bis 10 mm Durchmesser sind nicht klein genug, um Einschlüsse im Mikrometerbereich an sich zu binden. Dies bedeutet, dass die Flotation von Einschlüssen mit einem Durchmesser von 1 bis 10 μm schwierig wird, wenn die Blasen z. B. einen Durchmesser von 10 mm aufweisen. Auch kleinere Einschlüsse können entfernt werden, wenn sie agglomeriert vorliegen. Eine gewisse Agglomeration findet in einer Schmelze spontan aufgrund thermischer Konvektionsbewegung statt. Ein signifikantes Anwachsen der Einschlussagglomerate ist aber nur dann zu erzielen, wenn in der Schmelze turbulente Strömungsbedingungen herrschen. Eine Agglomeration von Einschlüssen mit einer Größe von kleiner 10 μm findet dann innerhalb von wenigen Sekunden statt [24].

Unter Benetzung versteht man die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf eine Festkörperoberfläche unter Vergrößerung der Grenzfläche Flüssigkeit–Gas. Die Benetzungseffekte werden durch den Benetzungswinkel (Rand- oder Kontaktwinkel) φ charakterisiert.

Man spricht von

- $\varphi > 90^\circ$ nicht benetzend und
- $\varphi < 90^\circ$ benetzend.

Völlige Benetzung ($\varphi = 0^\circ$) wird auch als Spreitung bezeichnet. Ursache der unterschiedlichen Benetzbarkeit von Feststoffoberflächen ist die Oberflächenspannung σ , die insbesondere Flüssigkeiten, aber auch Feststoffe aufweisen. In der Nähe und an der Oberfläche einer homogenen Phase (z. B. einer Schmelze) befindliche Teilchen unterliegen wesentlich anderen Kräften als die im Inneren dieser Phasen (Abbildung 3.19). An der Grenzfläche Flüssigkeit–Gas besteht eine in das Innere der Phase gerichtete Kraft, die versucht, Teilchen von der Oberfläche in das Innere zu bewegen. Eine flüssige Phase ist daher bestrebt ihre Oberfläche zu verkleinern, weshalb Tröpfchen bzw. Gasblasen in Schmelzen Kugelform annehmen [21].

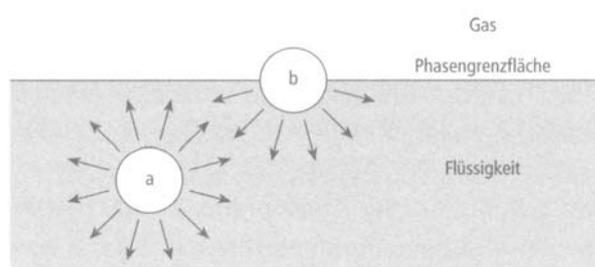


Abbildung 3.19 Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

Die Oberflächenspannung ist definiert als Kraft pro Längeneinheit und hat die Dimension Nm^{-1} . Anschaulicher ist die Definition als Oberflächenenergie in Jm^{-2} , d. h. diejenige Energie, die notwendig ist, um die Oberfläche der Phase um 1 m^2 zu vergrößern. Oberflächenspannung und Oberflächenenergie haben den gleichen Zahlenwert [11]. Die für reine Flüssigkeiten angegebenen Werte der Oberflächenspannung gelten nur für Oberflächen im Hochvakuum, Edelgasatmosphäre oder einer Art eigenem Dampf. Grenzflächen gegen andere flüssige oder feste Phasen besitzen andere Spannungswerte, da die Oberflächenmoleküle in diesem Fall auch von außen beeinflusst werden. Man spricht in diesem Fall von Grenzflächen Spannung γ bzw. Grenzflächenenergie.

Für den Kontaktwinkel φ an einem Flüssigkeitstropfen auf einer Feststoffoberfläche ergibt sich aus den im Gleichgewicht stehenden Grenzflächenspannungen der beteiligten Phasen (Abbildung 3.20):

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{f/g} \cdot \gamma_{fl/f}}{\gamma_{fl/g}}$$

φ ... Kontaktwinkel

$\gamma_{f/g}$... Grenzflächenspannung fest – gas

$\gamma_{fl/g}$... Grenzflächenspannung flüssig – gas

$\gamma_{fl/f}$... Grenzflächenspannung fest – flüssig

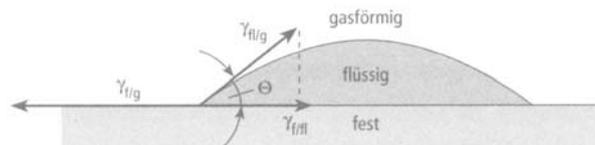


Abbildung 3.20 Grenzflächenspannungsverhältnisse am liegenden Tropfen

Die Voraussetzung für Benetzbarkeit ist gegeben, wenn $\gamma_{f/g} > \gamma_{fl/f}$, d. h. wenn die Grenzflächenspannung $\gamma_{fl/f}$ zwischen Festkörper und Flüssigkeit klein ist. Das kann immer dann erwartet werden, wenn das chemische Verhalten bzw. die Bindungsarten in beiden Phasen ähnlich oder gleich sind. Der Kontaktwinkel zwischen Schmelze und feuerfestem Material (FF-Material) stellt sich erst nach einiger Zeit ein. Er liegt z. B. bei reinem Aluminium auf reinem, dichtem Aluminium- und Magnesiumoxid bei 700 bis 750 °C bei 150° bis 155°. Beeinflussende Faktoren sind z.B. die Art der Atmosphäre, Kontaktreaktionen, Verunreinigungen und Legierungselemente der Schmelze und das Porengefüge des Feststoffs.

Die Tränkung von FF-Material, d. h. die Infiltration von Poren mit Schmelze, wird von der Oberflächenspannung und Viskosität der Aluminiumschmelze, dem Benetzungswinkel und

dem Porenradius des Materials bestimmt. Geringe Porosität und Porengröße, eingestellt durch einen gezielten Kornaufbau, hemmen die Infiltration. Dabei spielt die offene Porosität bzw. die Permeabilität des FF-Materials eine wichtige Rolle. Es zeigt sich, dass mit steigender Permeabilität der Verschleiß zunimmt. Hierbei ist auch die Verteilung der Porendurchmesser von wesentlicher Bedeutung. Zur Verminderung der Benetzung werden Bariumsulfat, Borate, Metallfluoride sowie Oxide der Seltenerdmetalle eingesetzt.

Für die Infiltrationstiefe der Schmelze in das Mauerwerk gilt:

$$l_{\max} = \frac{2\gamma_{f/fl} \cdot \cos \Theta}{r_p \cdot \rho_s \cdot g}$$

l_{\max} ... maximale Infiltrationstiefe in m

r_p ... mittlerer Porenradius in m

$\gamma_{f/fl}$... Grenzflächenspannung in N/m

ρ_s ... Dichte der Schmelze in kg/m^3

g ... Erdbeschleunigung = $9,81 \text{ m/s}^2$

Mit abnehmendem mittleren Porenradius nimmt die Infiltrationstiefe zu, wobei der Temperaturgradient im FF-Material die Eindringtiefe aufgrund der Erstarrung der Schmelze limitiert. Will man also über diese Parameter das Verschlackungsverhalten eines FF-Baustoffes beeinflussen, muss die offene Porosität möglichst niedrig und der Benetzungswinkel möglichst groß sein.

Wesentlich für das Fortschreiten des FF-Verschleißes ist der An- bzw. Abtransport der gelösten oder aufgenommenen Komponenten aus der Grenzschicht. Hierbei spielen sowohl Diffusions- als auch Konvektionsvorgänge in der Schmelze eine Rolle. Das Verhältnis zwischen Diffusions- und Strömungsgrenzschichtdicke bestimmt auch hier wesentlich die Korrosionsgeschwindigkeit. Je viskoser eine Schmelze ist, desto geringer ist der Einfluss von Strömungen auf die Dicke der Diffusionsgrenzschicht. Bei niedrig viskosen Schmelzen liegen aufgrund der geringeren Strömungsgrenzschichtdicken nur Diffusionsrandschichten geringer Dicke vor, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird. Bei höher viskosen Schmelzen kann man dagegen FF-Baustoffe benutzen, die chemisch nur eine begrenzte Korrosionsbeständigkeit besitzen, aber durch den gesamten Stofftransport in der flüssigen Phase nicht oder nur wenig angegriffen werden.

3.7 Schmelzebehandlung

Nachdem die Vorstoffe im Trommelofen aufgeschmolzen sind und die Schmelze auf Betriebstemperatur gebracht wurde, wird sie über ein Rinnensystem oder eine Transportpfanne in den Warmhalte- und Vergießofen überführt. Dies ist meistens ein kippbarer Herdofen, in dem neben der Legierungsarbeit auch die Raffination der Schmelze durch Gasspülung stattfindet und aus dem auch vergossen wird.

Noch in der Schmelzrinne zwischen Trommel- und Warmhalteofen wird der Schmelze eine Probe entnommen und diese analysiert. Nach dieser Analyse richtet sich die folgende Legierungsarbeit zur Einstellung der endgültigen Legierungszusammensetzung. Die entsprechenden Metalle werden in Form reiner Metalle (Tabelle 3.11), sauberer Schrotte oder Vorlegierungen zugesetzt. Verschneiden erfolgt durch Reinaluminiumschrott oder Hüttenaluminium. Die Reihenfolge der Zugabe der Legierungselemente richtet sich nach deren Schmelzpunkt, Dichte und Oxidationsempfindlichkeit.

Tabelle 3.11 Wichtige Eigenschaften von Legierungsmetallen

Element	Schmelzpunkt in °C	Dichte in g.cm ⁻³	Reinheit	Form
Silizium	1410	2,33	99,0	Brocken
Mangan	1244	7,43	99,9	Elektrolyt-Mangan
Kupfer	1083	8,96	99,9	Schrott, Leitmaterial
Magnesium	650	1,74	99,9	Schrott/Masseln
Zink	419	7,14	99,9	Masseln, Druckgussschrott

Nach dem Zusatz der Legierungselemente wird die Schmelze mittels eines Manipulators oder mit einer Gaslanze mit Stickstoff oder Argon zur Homogenisierung gerührt. Nach Entnahme einer weiteren Probe und deren Analyse erfolgt, wenn erforderlich, ein Nachlegieren.

Die Raffination der Schmelze mittels Spülgasbehandlung muss nach dem Legieren erfolgen, da durch die Legierungsmetalle sowohl Wasserstoff und auch Oxide in die Schmelze eingetragen werden können. Durch Spülen mit Argon, Stickstoff oder Argon/Stickstoff-Chlorgemischen werden Wasserstoff, suspendierte feste Einschlüsse (durch Aufschwimmen) und bei der Behandlung mit Chlor auch Natrium, Lithium, Kalium, Magnesium, Kalzium und Strontium, jedoch kein Zink, entfernt.

3.8 Untersuchungsmethoden

3.8.1 Probenahme

Proben aus Schmelzen werden meist mit Schöpflöffel entnommen. Das flüssige Metall wird in eine Kokille gegossen, in der es erstarrt. So erhält man eine feste Probe mit definierter Form. Am häufigsten werden Zylinderproben oder Tellerproben verwendet. Diese, auch Pilz- oder Scheibenproben genannt, haben einen zentralen Anguss und eine Tellerhöhe von bis zu 10 mm, bei einem Durchmesser von ca. 50 mm. Beide Proben haben ihre spezifischen Vor- und Nachteile:

- Der Bereich der tatsächlichen Zusammensetzung ist in der Tellerprobe wesentlich schmäler als in der Zylinderprobe, das heißt, die Tellerprobe kann meist nur einmal mechanisch für die Messung bearbeitet werden.
- Um den Bereich der tatsächlichen Zusammensetzung zu erreichen, muss die Zylinderprobe tiefer bearbeitet, also mehr Material entfernt werden.
- Zylinderproben weisen neben der axialen auch eine radiale Seigerung auf.

3.8.2 Analyseverfahren für die chemische Zusammensetzung

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung werden heute hauptsächlich die Verfahren auf der Grundlage der Spektralanalyse angewandt. Die wichtigsten Verfahren sind

- Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA),
- Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) sowie
- Optische Emissionsspektroskopie (OES)
 - mit Funkenanregung (Funken-OES),
 - mit Plasmaanregung (ICP-OES).

Grundsätzlich erfordern die Verfahren unterschiedliche Probenformen. Funken-OES und RFA sind Verfahren, bei denen die Analyse in der Regel aus den festen Werkstoff(RFA auch flüssig) erfolgt. Für AAS und ICP-OES müssen erst Lösungen durch geeignete Aufschlussmethoden hergestellt werden.

Optische Emissionsspektroskopie(OES) mit Funkenanregung

Heute wird in den Schmelzhütten und Umschmelzbetrieben als Standardanalyseverfahren hauptsächlich die optische Emissionsspektroskopie mit Funkenanregung eingesetzt. Dieses

Verfahren hat den Vorteil einfacher Handhabung und liefert schnelle Ergebnisse mit guter Messgenauigkeit für metallische Proben. Das Verfahren beruht auf dem Prinzip der Anregung durch elektrische Funkenentladung. Auf der Messseite einer festen Probe bewirkt ein elektrischer Funke die Erosion einer geringen Materialmenge, die thermisch zerstäubt, atomisiert und teilweise ionisiert wird. Es kommt zur Emission von optischer Strahlung. Die verschiedenen Elemente besitzen jeweils eine charakteristische Strahlung, wodurch eine qualitative und quantitative Elementanalyse möglich ist. Die Geräte arbeiten simultan oder sequentiell mit bis zu 80 Kanälen, die auf entsprechende Elemente kalibriert sind.

3.8.3 Bestimmung des gelösten H₂-Gehaltes

Zur Wasserstoffbestimmung stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die man unterteilen kann in

- Indikationsverfahren,
- Direktbestimmungsverfahren und
- analytische Verfahren.

Diese arbeiten nach unterschiedlichen physikalischen Grundprinzipien. Es gibt kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren, die Ergebnisse können quantitativ oder qualitativ sein. Neben der Zuverlässigkeit, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse spielen Analysendauer, Analysenkosten und praktische Eignung der Methode eine entscheidende Rolle. Welche in der Praxis eingesetzt wird, hängt von den Anforderungen des Betriebes ab.

3.8.3.1 Indikationsverfahren

Indikationsverfahren [13, 17] kommen häufig in Schmelzwerken und Gießereien zum Einsatz. Sie nutzen Effekte, die bei der Erstarrung oder Abkühlung auftreten und durch den in der Schmelze gelösten Wasserstoff verursacht werden. Sie leisten nur qualitative Aussagen über den Wasserstoffgehalt einer Probe.

Die Ausgießprobe dient der groben qualitativen Abschätzung des Wasserstoffgehaltes. Da das Verfahren sehr einfach ist, wird es auch heute noch häufig angewandt. Eine auf 100 bis 200 °C vorgewärmte Probe von etwa 100 g flüssigem Metall wird in eine flache Form gegossen. Während der Erstarrung bilden sich kleine Wasserstoffbläschen, die aufsteigen und an der Probenoberfläche kleine Erhebungen hinterlassen. An der Zahl der Erhebungen

und aus der Anzahl der Poren in der zerschnittenen Probe kann der Wasserstoffgehalt grob qualitativ abgeschätzt werden.

Beim Wichte-Quotienten-Verfahren wird ca. 1 kg flüssiges Metall in eine spezielle Form gegossen. Der untere Teil der Probe erstarrt so schnell, dass der Wasserstoff nahezu vollständig im Metall gelöst bleibt. Der obere Teil erstarrt dagegen so langsam, dass der Wasserstoff ausgeschieden wird und die entstehenden Blasen eine starke Porenbildung verursachen. Ober- und Unterteil der Probe werden voneinander getrennt, und über Gewicht und Volumen der Teilproben werden die Wichten und daraus die relative Gaszahl bestimmt.

Die Unterdruck-Dichteprobe ist eine Weiterentwicklung der Vakuumprobe nach Straube-Pfeiffer und wird heute in vielen Schmelzwerken und Gießereien eingesetzt. Man lässt eine Probe mit einem Gewicht von ca. 80 g in einem geschichteten Eisentiegel unter einem Vakuum von 80 mbar erstarren. Die Erstarrungszeit beträgt je nach Legierung bis zu 6 Minuten. Im Anschluss wird die Probe in Wasser abgekühlt und die Dichte ermittelt. Die Dichtebestimmung erfolgt nach dem archimedischen Prinzip durch Messung des Probengewichtes in Wasser und in Luft (Abbildung 3.21).

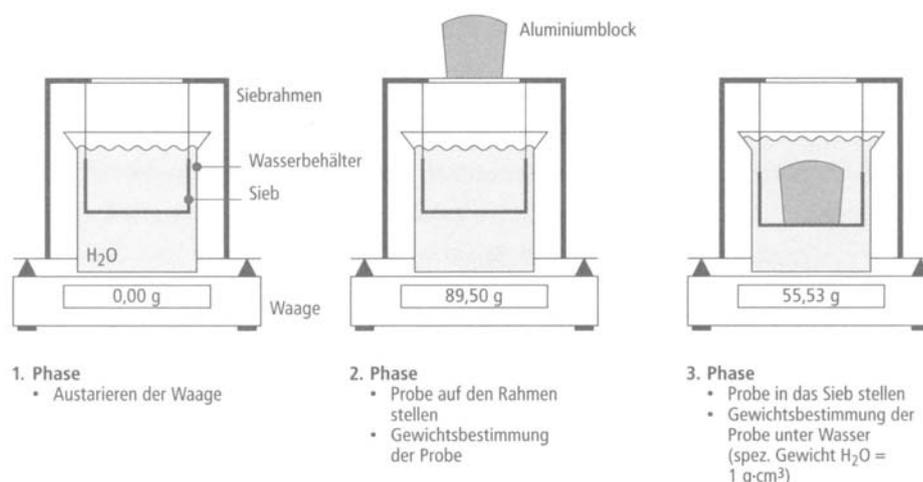


Abbildung 3.21 Dichtebestimmung nach dem archimedischen Prinzip

Der Alu-Schmelztester arbeitet nach dem Prinzip der ersten Gasblase. Etwa 75 g flüssiges Metall wird in einen elektrisch beheizten Tiegel gegeben und auf konstanter Temperatur gehalten, wobei der Tiegel sich in einer Vakuumkammer befindet. Über einen Vakuumregler wird der Druck in der Kammer mit einer Geschwindigkeit von 8 mbar/s linear gesenkt. Durch ein Schauglas wird die Schmelzoberfläche betrachtet. In dem Moment, in dem die erste Gasblase an der Oberfläche auftaucht, werden Druck und Temperatur registriert. Da die verschiedenen Legierungselemente die Wasserstofflöslichkeit beeinflussen, muss die

Legierungszusammensetzung über einen Korrekturfaktor berücksichtigt werden, der nach Berechnung einer legierungsspezifischen Kennzahl aus einem Diagramm ermittelt wird. Mit den Werten für Druck und Temperatur und dem Korrekturfaktor kann dann aus einem Nomogramm der Wasserstoffgehalt bestimmt werden.

Die Messergebnisse sind vom Keimzustand der Schmelzen, d. h. dem Gehalt an Einschlüssen, sowie von der subjektiven Beobachtung des Bedienungspersonals beeinflusst. Trotzdem liefert das Verfahren bei Wasserstoffgehalten $< 0,1 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ Aluminium relativ gut reproduzierbare Ergebnisse mit genügender Genauigkeit.

Der Alu-Schmelztester kann auch zur qualitativen Beurteilung der Konzentration nichtmetallischer Verunreinigungen herangezogen werden. Dazu wird die Vakuumkammer bis auf ein Endvakuum von ca. 5 mbar evaluiert. Den bei Unterdruck entstehenden Gasblasen haften Fremd- und Oxidteilchen an, die beim Aufsteigen der Blasen an die Schmelzoberfläche flotiert werden. Außerdem schwimmen die Einschlüsse aufgrund ihrer geringeren Dichte auf oder werden bei der Erstarrung vor der Kristallisationsfront hergeschoben. Die Einschlüsse werden auf der Probenoberfläche sichtbar. Eine qualitative Abschätzung des Verunreinigungsgehaltes kann visuell über Richtreihen oder gravimetrisch erfolgen [10].

3.8.3.2 Direktbestimmungsverfahren

Direktbestimmungsverfahren eignen sich besonders für die kontinuierliche Überwachung des Wasserstoffgehaltes in großen Schmelzemengen und werden daher, wenn überhaupt, in Hüttengießereien und großen Halbzeugwerken eingesetzt. Sie bestimmen den Wasserstoffgehalt direkt in der Schmelze, ohne dass eine Probenahme erforderlich ist.

Das TELEGAS-Verfahren arbeitet nach dem Prinzip der Stickstoffentgasung und bestimmt aus der Wärmeleitfähigkeit eines Trärgases den Wasserstoffgehalt. Für die Messung wird eine Keramiksonde aus Al_2O_3 (Abbildung 3.22) in die Schmelze eingetaucht. Durch eine Kapillare strömt als inertes Trärgas Stickstoff in die Schmelze. Es bilden sich kleine Gasblasen, die Wasserstoff aus der Schmelze aufnehmen und aufsteigen. Die Gasblasen sammeln sich im oberen Teil der Messsonde und werden in die Apparatur zurückgeleitet [19]. Das Trärgas wird solange mit einer Membranpumpe rezirkuliert, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors wird eine Änderung des Wasserstoffgehaltes im Messgas bestimmt und über den Wasserstoffpartialdruck für die Schmelze errechnet. Aufgrund der kurzen Haltbarkeit konnte sich dieses Verfahren seinerzeit nicht durchsetzen.

Das ALSCAN-Verfahren stellt eine Weiterentwicklung des TELEGAS-Verfahrens dar. Der wesentliche Unterschied liegt in der veränderten Messsonde (Abbildung 3.22). Der Stickstoff tritt nicht mehr aus der Sonde aus, sondern bildet in einer offenporigen Keramikplatte eine stationäre Blase aus [19]. Somit erfolgt der Übertritt des Wasserstoffs nicht mehr in der Schmelze, sondern an der Grenzfläche zwischen Schmelze und Oberfläche der Messsonde und ein Gasverlust wird vermieden [13].

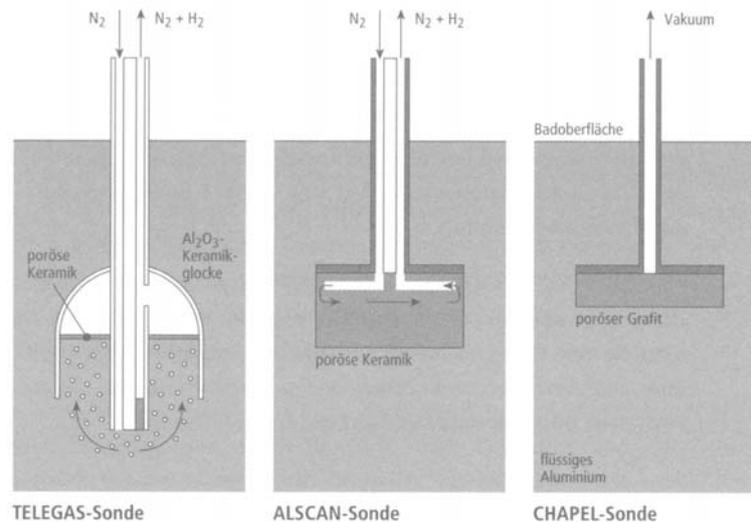


Abbildung 3.22 TELEGAS-, ALSCAN-, CHAPEL-Messsonde zur H_2 -Bestimmung in Aluminiumschmelzen

Das Messprinzip beim CHAPEL-Verfahren (CHAPEL = Continuous Hydrogen Analysis by Pressure Evaluation in Liquids) ist die direkte Partialdruckmessung von Wasserstoff in/über Aluminiumschmelzen. Als Messsonde dient ein poröser Grafitstempel, der über ein gasdichtes Keramikrohr mit einer Druckmesseinrichtung verbunden ist (Abbildung 3.22). Die Sonde wird nach Eintauchen in die Schmelze kurzzeitig evakuiert. Der Wasserstoff diffundiert aus der Schmelze in die Messsonde. Aus dem gemessenen Druck und der Temperatur wird der Wasserstoffgehalt ermittelt.

3.8.3.3 Analytische Verfahren

Bei den analytischen Verfahren, welche kaum noch verwendet werden, unterscheidet man prinzipiell Vakuumschmelz- und Vakuumdiffusionsextraktion sowie die Trägergasschmelz- und Trägergasdiffusionsextraktion. Im ersten Fall erfolgt die Wasserstoffextraktion im flüssigen bzw. festen Zustand im Vakuum, im zweiten Fall in einem Trägergasstrom. Die Erwärmung bzw. das Aufschmelzen der Probe erfolgt induktiv oder in einem Grafittegel mit direktem Stromdurchgang, die Wasserstoffanalyse im Trägergas durch Messung der Wärmeleitfähigkeit.

3.9 Umweltschutzmaßnahmen in der Sekundäraluminiumindustrie

Wenn auch auf den Einsatz chlor- und/oder fluorhaltiger Schmelzbehandlungsmittel bei der Aluminiumraffination nicht ganz verzichtet werden kann, so sollten zur Emissionsminderung alle Maßnahmen ergriffen werden, die den Umsetzungsgrad solcher Reagenzien innerhalb der Schmelze erhöhen und deren Verbrauch minimieren. Die Anwendung von Chlor in starker Verdünnung mit Stickstoff oder Argon führt z.B. dazu, dass es beim Aufstieg der Blasen in der Schmelze vollständig verbraucht wird und kaum noch leicht flüchtiges Aluminiumchlorid gebildet wird, das für das Auftreten von Chlorwasserstoff im Abgas verantwortlich ist. Entsprechende Versuche zeigen, dass bei 2 bis 3 % Chlor-Argon-Gemischen kein freies Chlor im Abgas mehr feststellbar ist und damit nur sehr geringe PCDD/F-Emissionskonzentrationen zu erwarten sind. Darüber hinaus kann bei Anwendung der Inertgas-Chlor-Gemische im Vergleich zur reinen Inertgastechnik die anfallende Krätzemenge verringert und deren Metallgehalt deutlich gesenkt werden. Die Schmelzbehandlung mit verschiedenen Rotorsystemen zum Einbringen und Feindispersieren von Gasen oder Salzen in Aluminiumschmelzen, die bei richtiger Betriebsweise mit nahezu 100%iger Chlorausnutzung arbeiten, sind inzwischen Stand der Technik.

4. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

4.1 Ausgangssituation

Die Versuchsreihen bei der Firma ALCASA Alumino Catalan in Granollers (Barcelona) wurden mit dem von der RHI Non Ferrous Metals Engineering GesmbH (Österreich) entwickelten und zum Patent angemeldeten AL KIN[®] (Aluminum Kinetics) System durchgeführt. Dieses besteht aus dem Spülsteinset (poröser Spüler, Insert und dem Wellblock), den Zuleitungen zwischen der Gasstation und den Spülsteinen, der Gasstation und der Steuerungs- und Kontrollhard- und Software. Die Versorgung der Spülsteine mit Spülgas wird durch eine Gasstation übernommen. Diese besitzt jeweils zehn Ausgänge für die Versorgung der Spülsteine mit Gas und für die Reststärkenanzeige der Spüler. Weiters besitzt die Gasstation zwei Gaseingänge, eine für Stickstoff und eine für Argon und eine Gasmischeinrichtung. Der Einsatz der Spüler erfolgt im Wesentlichen dazu, um eine Optimierung der Legierungselemente (Fe, Cu, Mn, Si, Mg) in der Aluminiumschmelze zu erreichen. Die Untersuchungen bezogen sich in erster Linie auf die Homogenisierung der Elementverteilung beim Legieren, sowie auf die Raffination der Schmelze hinsichtlich der Feststoffteilchen. Im Speziellen wurden die Elemente Si, Mg, und Cu betrachtet, weil hierbei starke Unterschiede in der Aluminiumschmelze auftreten können. Um eine Optimierung der strömungstechnischen Parameter zu ermöglichen wurden CFD-Berechnungen über eine optimale Spülerposition in Abhängigkeit vom Gasdurchfluss durchgeführt.

4.2 Verfahrensablauf in der Aluminium-Sekundärhütte

Die Aluminiumsekundärhütte deckt ihren Bedarf an Einsatzstoffen zum großen Teil durch den Schrotthandel und die im eigenen Werk anfallenden Reststoffe. Dies sind vor allem Späne, Folien, Dosen, Krätzestäube und Krätzerückstände, Salzsclacken und Filterstäube. Die bei der Aufarbeitung von Krätzen entstehenden Krätzerückstände und Krätzestäube werden aus den Aufbereitungsanlagen kommend in Bigbags entsprechender Größe angeliefert. Es sind zwei Verfahrensschienen zur Bereitstellung der Aluminiumschmelze in Betrieb:

- das Salzbadschmelzen im Drehtrommelofen und
- das salzarme Schmelzen im Kipptrommelofen.

Im Drehtrommelofen können praktisch alle Vorstoffe verarbeitet werden. Durch den chargenweisen Betrieb sind schnelle Legierungswechsel möglich. Das Verfahren ist relativ unempfindlich gegen übliche Verunreinigungen der Vorstoffe. Das Schmelzen im Kipptrommelofen ist vor allem für die Verarbeitung von oxidhaltigen Materialien wie Krätze, Gröben und oxidierten Spänen von Bedeutung. Der trockene, in krümeliger Form vorliegende Salzkuchen wird beim Metallabstich im Ofen zurückgehalten und dann durch Rotation in Kippstellung aus dem Ofen entfernt.

Nachdem die Vorstoffe in den Trommelöfen aufgeschmolzen sind und die Schmelze auf Betriebstemperatur gebracht wurde, wird sie über ein Rinnensystem in den Warmhalte- und Vergießofen übergeführt. Dies ist ein so genannter kippbarer Herdofen, in dem neben der Legierungsarbeit auch die Raffination der Schmelze durch Gasspülung sowie der Abguss erfolgt.

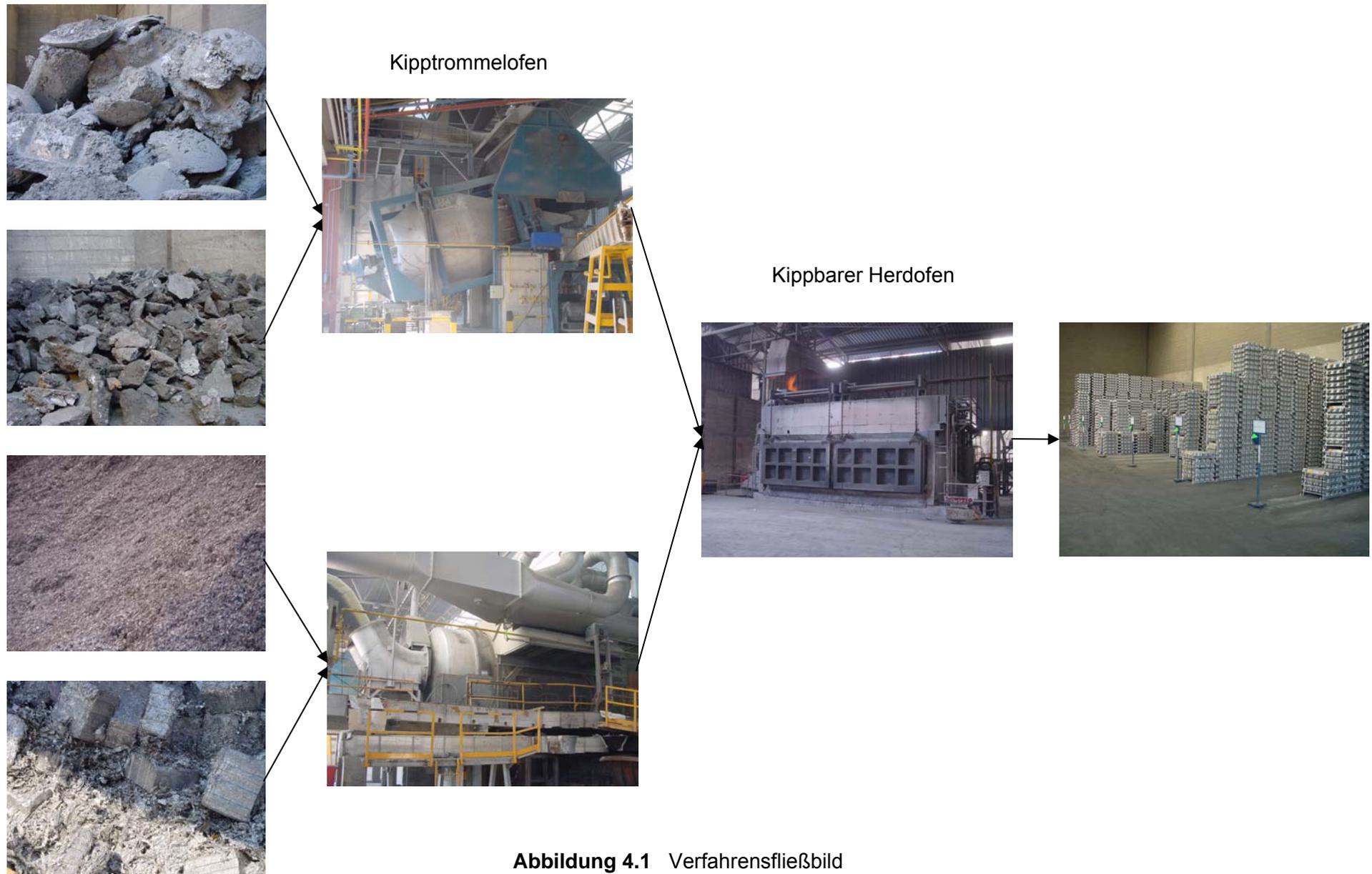
Noch in der Schmelzrinne zwischen Trommel- und Warmhalteofen wird der Schmelze eine Probe für die Analyse entnommen. Danach wird über Legieren die endgültige Zusammensetzung eingestellt, wobei sich die Reihenfolge der Zugabe der Legierungselemente nach deren Schmelzpunkt, Dichte und Oxidationsempfindlichkeit richtet.

Nach dem Zusatz der Legierungselemente wird die Schmelze durch das automatische Gasspülensystem aus zehn porösen Spülern mit Stickstoff homogenisiert. Die Analyse einer weiteren Probe entscheidet, ob nachlegiert werden muss. Die Raffination der Schmelze mittels Spülgasbehandlung erfolgt im Anschluss an das Legieren, wodurch suspendierte feste Einschlüsse entfernt werden.

In der Masselgießanlage erfolgt dann der Abguss in die gewünschte Lieferform. Die Stapelung der einzelnen Masseln zu Pakete zwischen 500 und 1000 kg Gesamtgewicht läuft vollkommen automatisch ab.

4.2.1 Verfahrensfließbild

Der Verfahrensablauf von den diversen Einsatzstoffen (Krätzen, Späne, Folien,...), über die zwei Schmelzaggregate (Kipptrommel- und Drehtrommelofen), den kippbaren Herdofen bis hin zum Endprodukt ist in Abbildung 4.1 dargestellt.



4.3 Spüler

4.3.1 Spülerschema

Die vorliegende Anordnung der Spüler (Abbildung 4.2) im Ofen wurde durch einen quer liegender Stahlträger im Ofenboden vorgegeben. Die Anzahl und die Einstellung der Parameter ergaben sich durch Berechnungen sowie aus Erfahrungswerten der Ausrüsterfirma bei anderen ähnlichen Öfen. Dieses System ist nun seit ca. 2 Jahren in Betrieb. Für die Einstellung unterschiedlicher Spülprogramme und für die Wahl des Spülgases wurde die zum AL KIN[®] System gehörende Siemens Simatic Steuerungssoft- und Hardware verwendet.

Anzahl: 10 Stk. Spüler APA15-003
 Hersteller: RHI AG
 Gasverteilersystem: FC-Technik Automatisches System Argon/Stickstoff mit automatischer Gasumschaltung

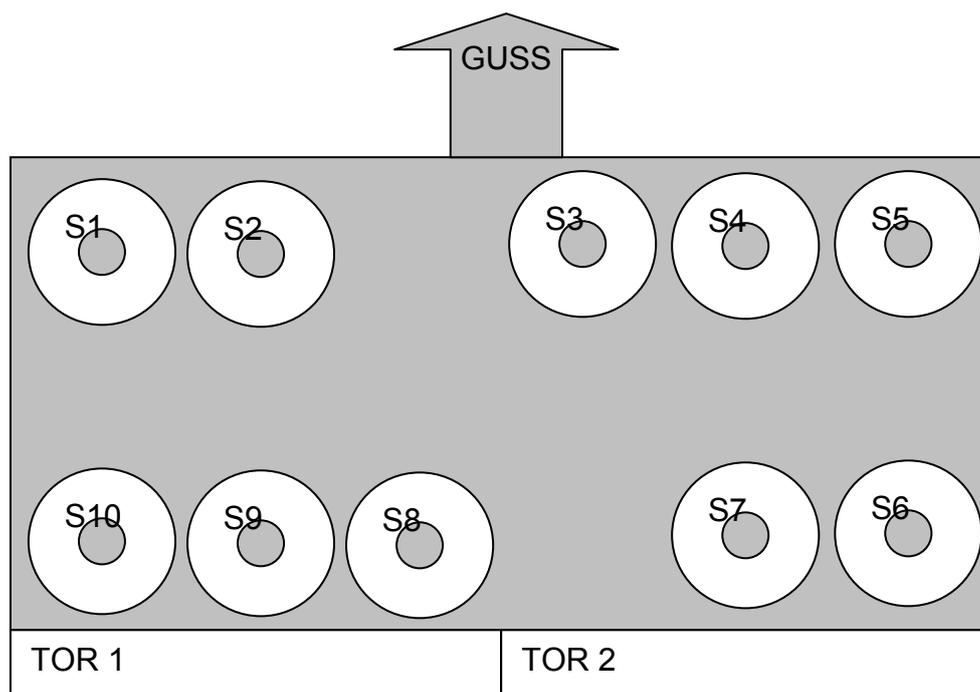


Abbildung 4.2 Spüleranordnung im Ofen

Steuerung: SIMATIC MP270 von Siemens
 Eingangsdruck: 7 bar
 Max. Spülmenge: 90 NI/min
 Automatische Bypass: ab $p = 1,5 \text{ bar}$ → 20 Sekunden
 Gase: Stickstoff und Argon
 Ofenkapazität: 40 t

4.3.2 Spülerdaten

Die porösen Spülsteine werden aus Feuerfestmaterialien der RHI AG gefertigt. Sie besitzen eine maximale Länge von 450 mm und werden je nach Anforderung und Verwendungszweck mit einer bestimmten Porosität gefertigt. Zum Schutz des porösen Spülers sowie um eine Gasdiffusion ins umgebende Material zu vermeiden, ist die poröse Keramik mit einem Edelstahlmantel umgeben. Die neuen Generationen werden auch mit einer Reststärkeanzeige (Abbildung 4.3) und mit Temperaturfühlern ausgestattet, sodass der Spülerverschleiß dokumentiert werden kann. Um eine Infiltration oder ein Zusetzen des Spülers zu vermeiden, muss immer eine bestimmte Gasmenge durch den Spülstein geleitet werden. Zur Verminderung der Erosion wird er in einem so genannten Lochstein eingebettet. Wichtigste Aufgabe des feuerfesten Materials ist dabei, der turbulenten Gas/Metall-Mischaktion auf der Heißseite des Spülsteins zu widerstehen.

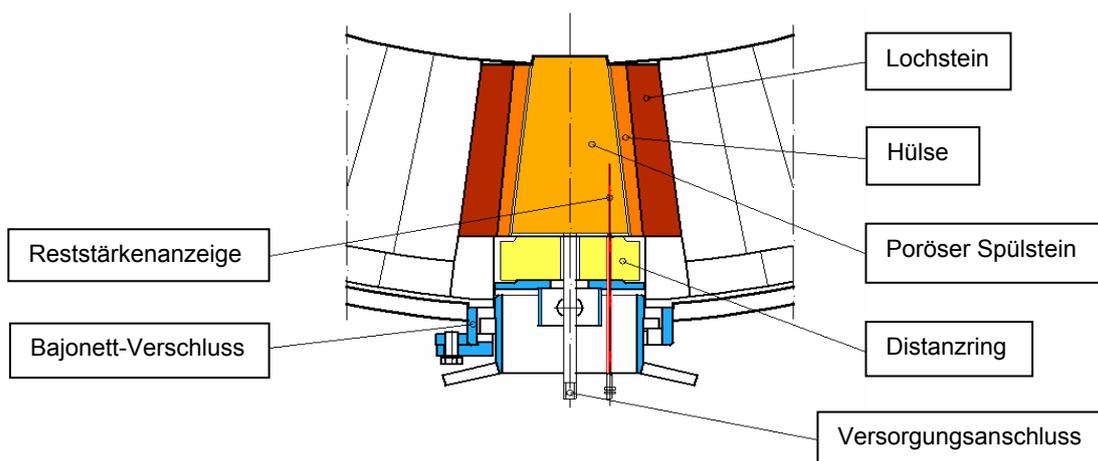


Abbildung 4.3 Poröser Spüler

In ALCASA wurden 10 Stk. Spüler APA15-003 (Abbildung 4.5) eingesetzt, die einem gepressten, gebrannten Gasspülkegel mit ungerichteter Porosität entsprechen. Abbildung 4.4 zeigt einen Spülstein mit ungerichteter Porosität.

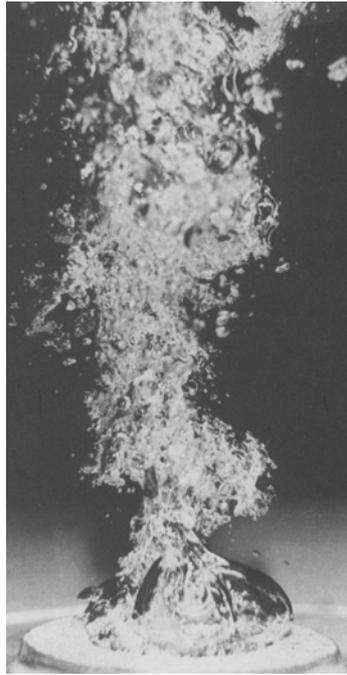


Abbildung 4.4 Spülstein mit ungerichteter Porosität

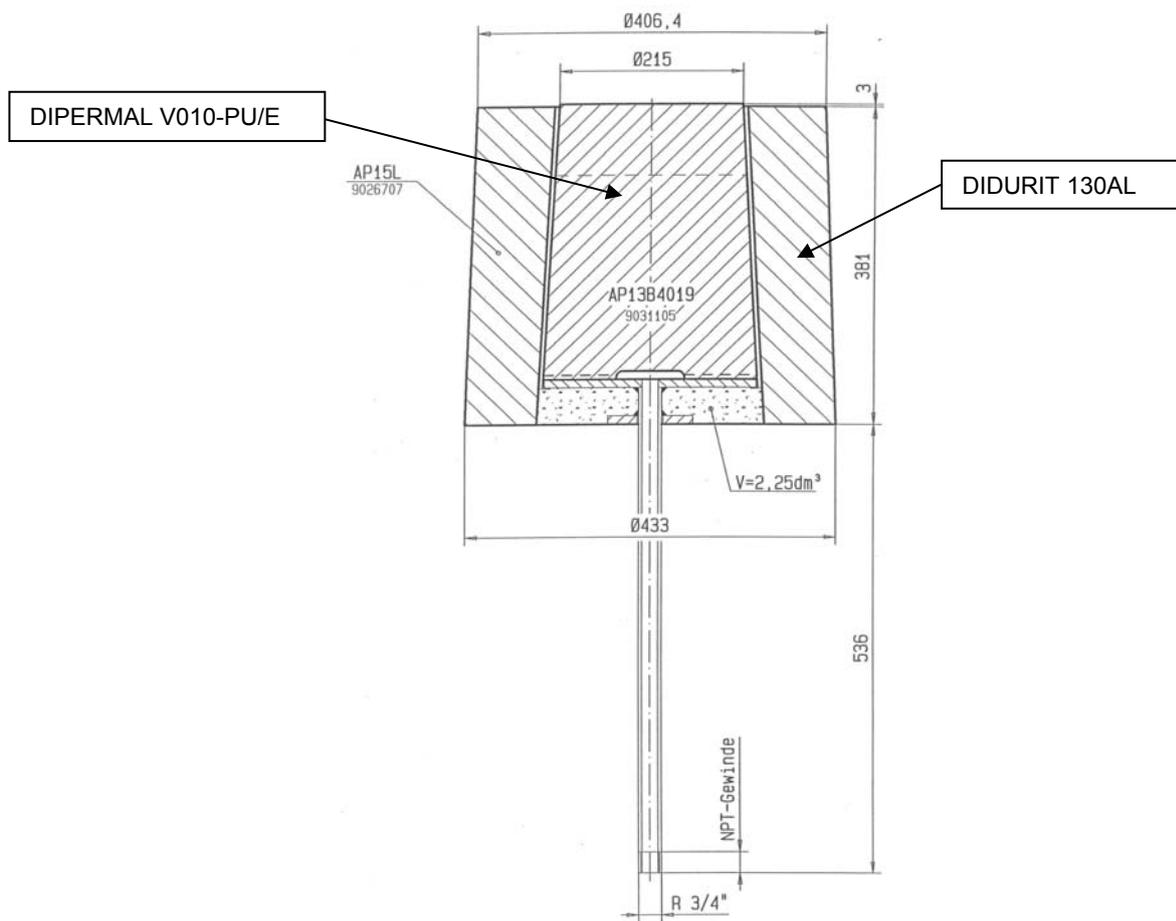


Abbildung 4.5 Fertigungszeichnung Spülstein APA15-003

Chemische und physikalische Merkmale

Firmenbezeichnung: **DIPERMAL V010-PU/E**

Mit dieser internen Bezeichnung wird der poröse Spülstein gekennzeichnet, der im Wesentlichen aus Aluminiumoxid besteht. Die Bestimmung der Chemischen Zusammensetzung erfolgt an gegläuhter Substanz (1050°C) nach DIN 51001. Die wichtigsten chemischen und physikalischen Merkmale sind in der Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.1 Chemische Zusammensetzung

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂
92,00%	3,00%	2,00%	3,00%

Tabelle 4.2 Physikalische Merkmale

Rohdichte	2,75 g/cm ³
Kaltdruckfestigkeit	100 N/mm ²
offene Porosität	27 Vol.-%

Firmenbezeichnung: **DIDURIT 130AL 0-6**

Mit dieser Klassifikation wird der zementarme Feuerbeton mit Aluminium-Infiltrationsschutz bezeichnet. Die wesentlichen Rohstoffkomponenten sind hierbei Sintertonerde und Kalziumfluorid, wobei die Bindung hydraulisch erfolgt. Einige Daten dazu sind in Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4 aufgelistet.

Körnung: 0 – 6 mm
 Materialbedarf: 3,10 t/m³
 Anmachwasserbedarf: 4,40 %

Tabelle 4.3 Chemische Zusammensetzung

Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
94,50%	0,10%	2,90%	2,00%

Tabelle 4.4 Physikalische Merkmale

Kaltdruckfestigkeit (300°C)	70 N/mm ²
Kaltdruckfestigkeit (1000°C)	100 N/mm ²
Kaltbiegefestigkeit (110°C)	10 N/mm ²
Abrasion	4 cm ³
lin.Wärmedehnung (1000°C)	0,5 %
Bleib.Längenänderung (1000°C)	0,2 %
Anwendungsgrenztemperatur	1300 °C

In der Abbildung 4.6 ist ein poröser Spülstein nach dem Pressvorgang zusehen, dessen grüne Farbe im ungebrannten Zustand durch das enthaltene Chromoxid entsteht.

**Abbildung 4.6** Ungebrannter Spüler

4.4 Probenahme

Die Probenahme erfolgt zeitlich verteilt über den Herstellungsprozess aus dem schmelzflüssigen Metall. Es wurde nach der Zugabe der Legierungselemente ca. jede halbe Stunde an drei verschiedenen Stellen (Abbildung 4.7) mittels eines Schöpflöffels eine Probe genommen. Um eine vorzeitige Erstarrung zu verhindern, mussten Schmelze und Löffel so heiß sein, dass eine teilweise Erstarrung der Schmelze im Löffel ausgeschlossen und die Schmelze vollständig ausgegossen werden konnte. Es sind so genannte Tellerproben, mit einem zentralen Anguss und einer Tellerhöhe von ca. 10 mm und einem Durchmesser von ca. 40 mm verwendet worden. Die deutlich gekennzeichneten Proben analysierte man dann im

Labor mit einer Spektralanalyse (Funken-OES). Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis sich eine ausreichende Homogenität in der Schmelze eingestellt hat.

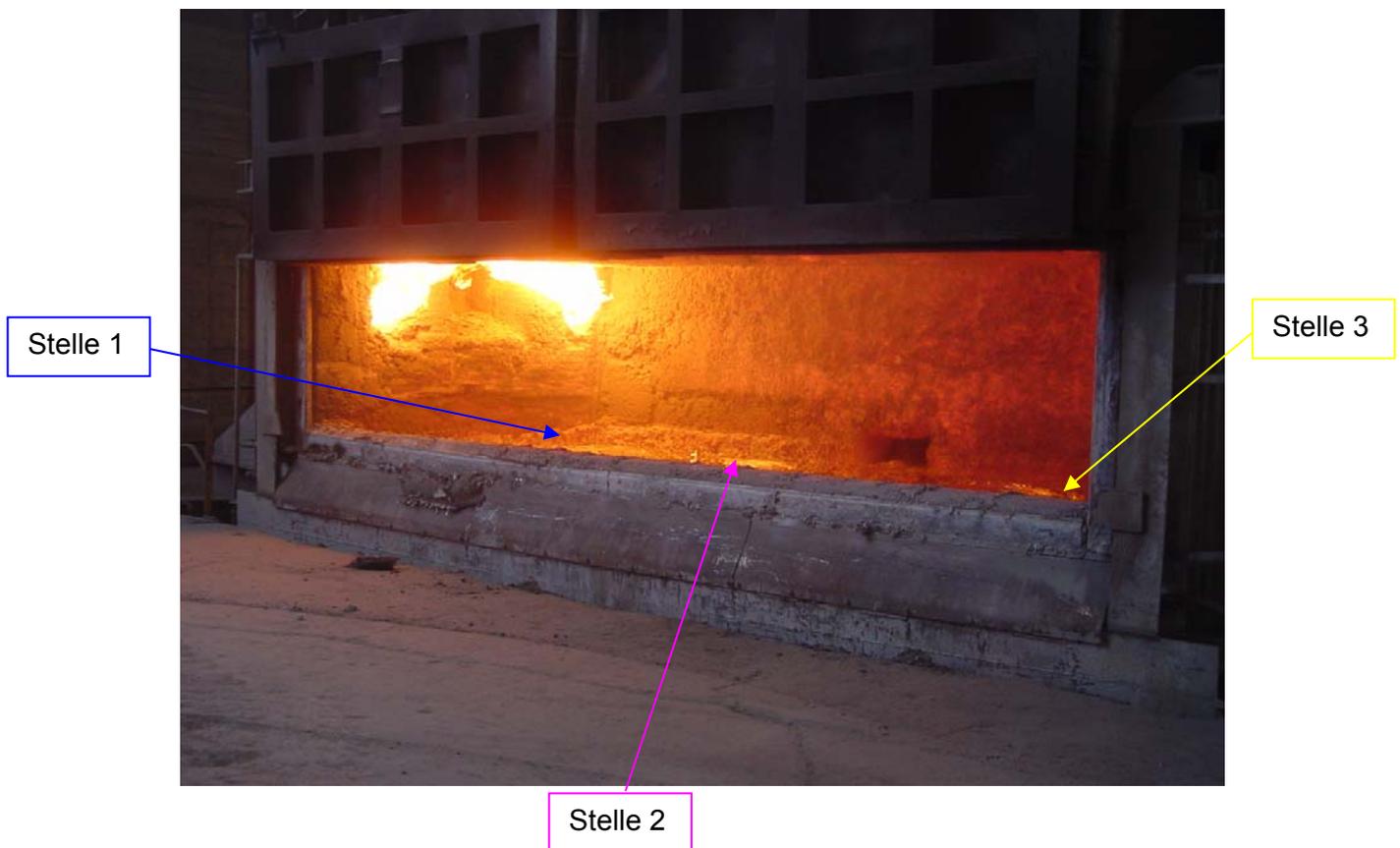


Abbildung 4.7 Probenahmestellen

4.5 Ablaufschema des Einschmelzvorganges

Der Verfahrensablauf (Abbildung 4.8) für die Herstellung der unterschiedlichsten Legierungen in ALCASA besteht im Wesentlichen immer aus denselben Schritten. Zu Beginn jeder Serie kommt es zur Zugabe von ca. 200 kg festen Aluminiums, Masseln die nicht dem Qualitätsstandard entsprechen, bevor die erste Charge vom Kipptrommelofen (ca. 8,5 t) in den kippbaren Herdofen gelangt. Zu diesem Zeitpunkt wird auch das Spülprogramm in Betrieb genommen. Nach ungefähr einer halben Stunde erfolgt der Abstich der ersten Charge des Drehrohres (ca. 18,5 t) sowie auch die Zugabe der einzelnen Legierungselemente. Ab dieser Stelle ist die Anwendung des Spülprogramms unbedingt notwendig. Nach einer weiteren Stunde kommt die letzte Charge vom Drehrohr (ca. 9 t) in den Herdofen. Danach wird über das Gasspülssystem die dementsprechende Homogenität eingestellt und die Schmelze zu Masseln vergossen. Am Ende jeder Serie kommt noch das Reinigungsprogramm zur Anwendung.

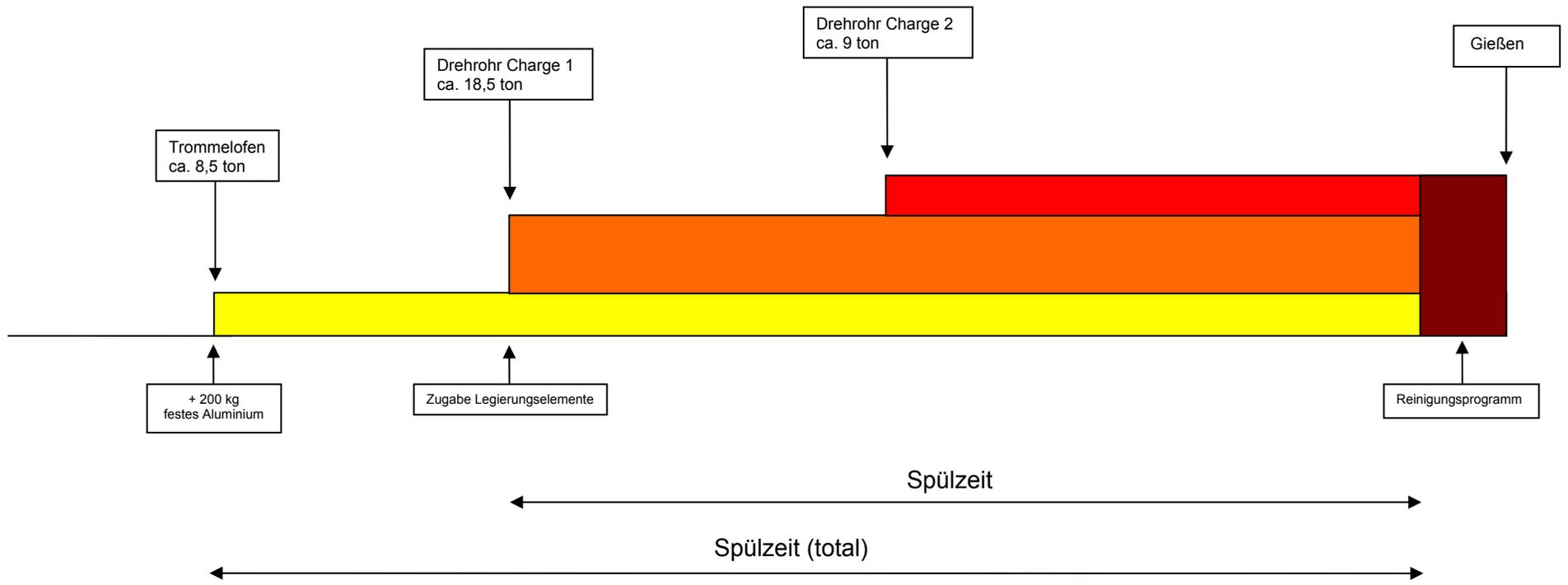


Abbildung 4.8 Ablaufschema des Einschmelzvorganges

4.6 Programmvarianten

Bei dieser Versuchsreihe wurden mehr oder weniger drei verschiedene Programmvarianten, welche zuvor bereits alle von der RHI Non Ferrous Metals Engineering GmbH mit Hilfe CFD-Berechnungen (Computational Fluid Dynamics) simuliert wurden, experimentell vor Ort untersucht. Dabei sollte vor allem ermittelt werden, ob die Erkenntnisse der Simulation auch in der Praxis vorliegen. Bis zu diesem Zeitpunkt stand nur eine Programmvariante zur Auswahl, nämlich das Standard-Programm. Da hier aber verschiedene Probleme aufgetreten sind und sich somit die gewünschte Verbesserung durch den Einbau der Spüler nicht einstellte, hatte man sich diverse Ansteuerungsmöglichkeiten der Spüler überlegt.

Dabei blieben letztendlich zwei Möglichkeiten über, die in einer CFD-Modellierung strömungstechnisch berechnet wurden. Dabei zeigte die Variante „Hi-Low“ kaum Verbesserungen, sondern eher eine Verschlechterung gegenüber dem Standardprogramm und die Variante „Cross“ versprach eine Optimierung der Strömungsbedingungen.

- 1) **Variante 1:** Standard
- 2) **Variante 2:** Hi-Low
- 3) **Variante 3:** Cross
- 4) **Variante 4:** Reinigungsprogramm

Zu 1) alle Spüler mit derselben Spülgasmenge: 48 NI/min
Spülgas: Stickstoff

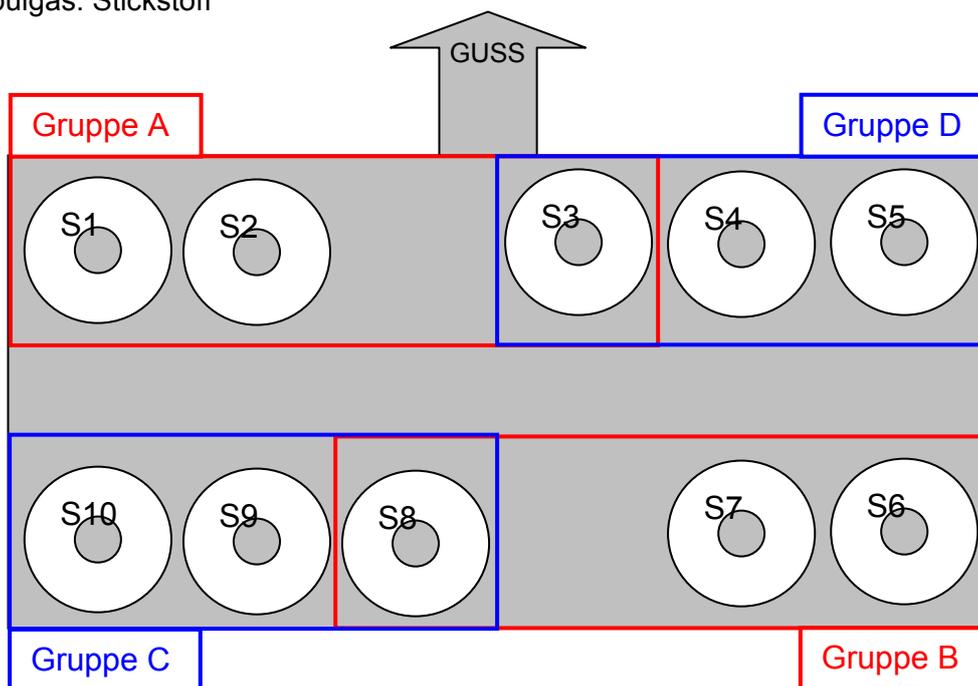
Zu 2) jeder zweite Stein mit 48 NI/min bzw. 3 NI/min
Alle 3 Minuten findet dann der Wechsel von 48 NI/min auf 3 NI/min statt und auch umgekehrt!
Spülgas: Stickstoff
Diese Spülvariante ist in der Tabelle 4.5 dargestellt.

Tabelle 4.5 Spülprogramm „Hi-Low“

Zeit [min]:	0 bis 3	3 bis 6
Spüler 1	48 NI/min	3 NI/min
Spüler 2	3 NI/min	48 NI/min
Spüler 3	48 NI/min	3 NI/min
Spüler 4	3 NI/min	48 NI/min
Spüler 5	48 NI/min	3 NI/min
Spüler 6	3 NI/min	48 NI/min
Spüler 7	48 NI/min	3 NI/min
Spüler 8	3 NI/min	48 NI/min
Spüler 9	48 NI/min	3 NI/min
Spüler 10	3 NI/min	48 NI/min

Zu 3) Bei diesem Programm (Abbildung 4.9) werden 6 Steine mit 48 NI/min und 4 Steine mit 3 NI/min betrieben.

Spülgas: Stickstoff

**Abbildung 4.9** Programvariante „Cross Purging“

Gruppe A und B: 48 NI/min

Gruppe C und D: 3 NI/min Zeit: 5 min

Gruppe A und B: 3 NI/min

Gruppe c und D: 48 NI/min Zeit: 5 min

- Zu 4) alle Spüler mit 15 NI/min
Spülgas: Argon
Spüldauer: 15 min

4.7 CFD-Berechnungen

Computational Fluid Dynamics ist eine Modellierung zur Berechnung von Strömungen, Wärme und Temperaturverteilungen durch Lösen von Differentialgleichungssystemen. Zu diesem Zweck müssen die zugrunde liegenden physikalischen Gesetze in eine mathematische Form (partielle Differentialgleichungen) gebracht werden. Die Lösung dieser Gleichungen erfolgt zumeist iterativ. Navier–Stokes–Gleichungen sind nur unter großem Rechenaufwand für große Rechengebiete lösbar. Zur Vereinfachung wird daher die Turbulenz meist mit eigenen Turbulenzmodellen berechnet. Je nach Bedarf können weitere Modelle wie z.B. Mehrphasenströmungen, Verbrennung, Strahlung, Erstarrung usw. aktiviert werden [25]. Abbildung 4.10, Abbildung 4.11 und Abbildung 4.12 zeigen die mittels CFD errechneten Geschwindigkeits- und Strömungsprofile für den kippbaren Herdofen.

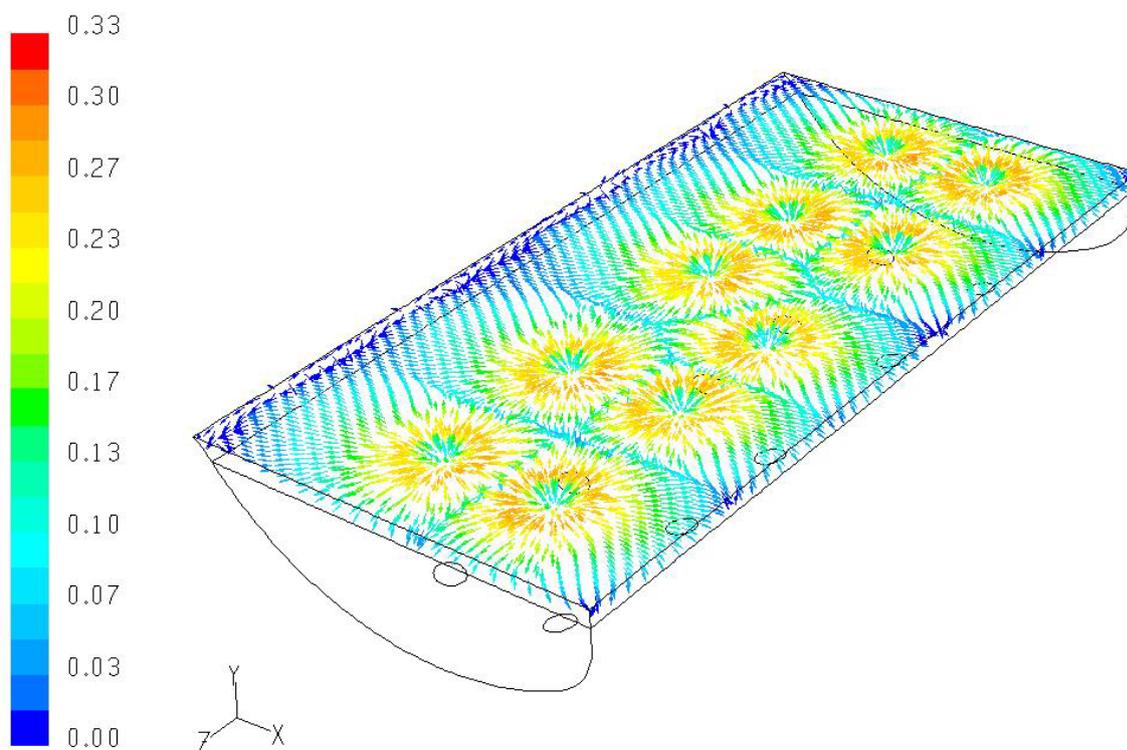


Abbildung 4.10 Vektordarstellung für Programmvariante „Standard“

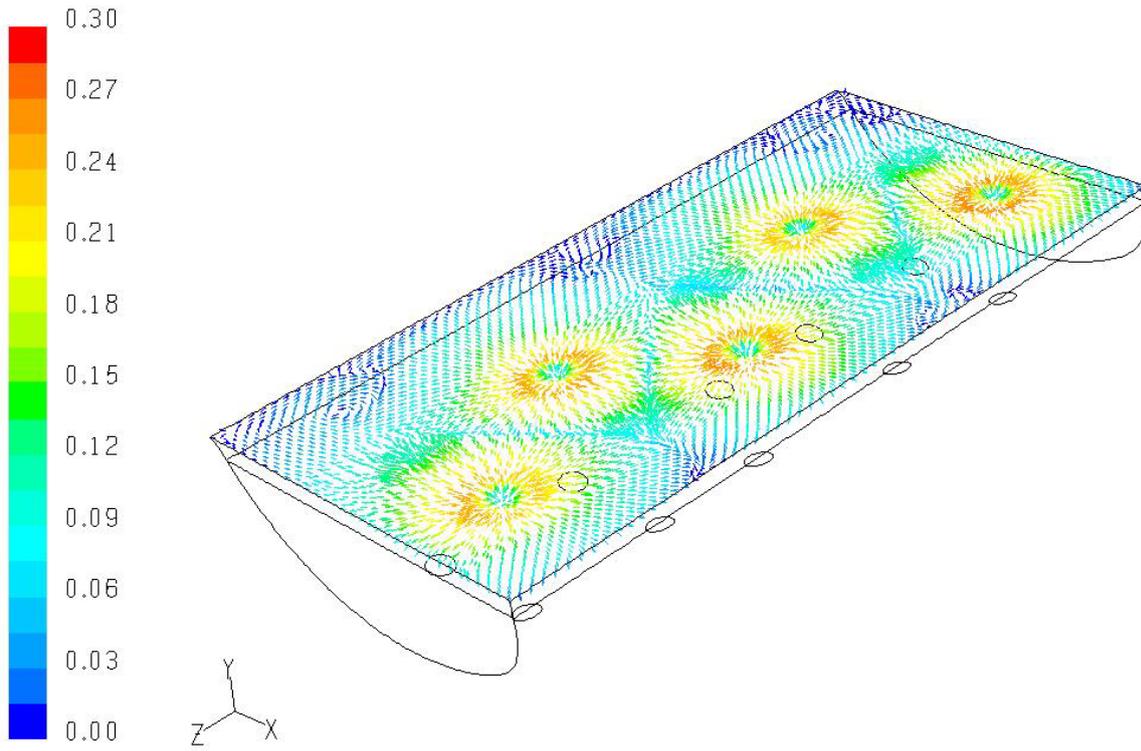


Abbildung 4.11 Vektordarstellung für Programmvariante „Hi-Low“

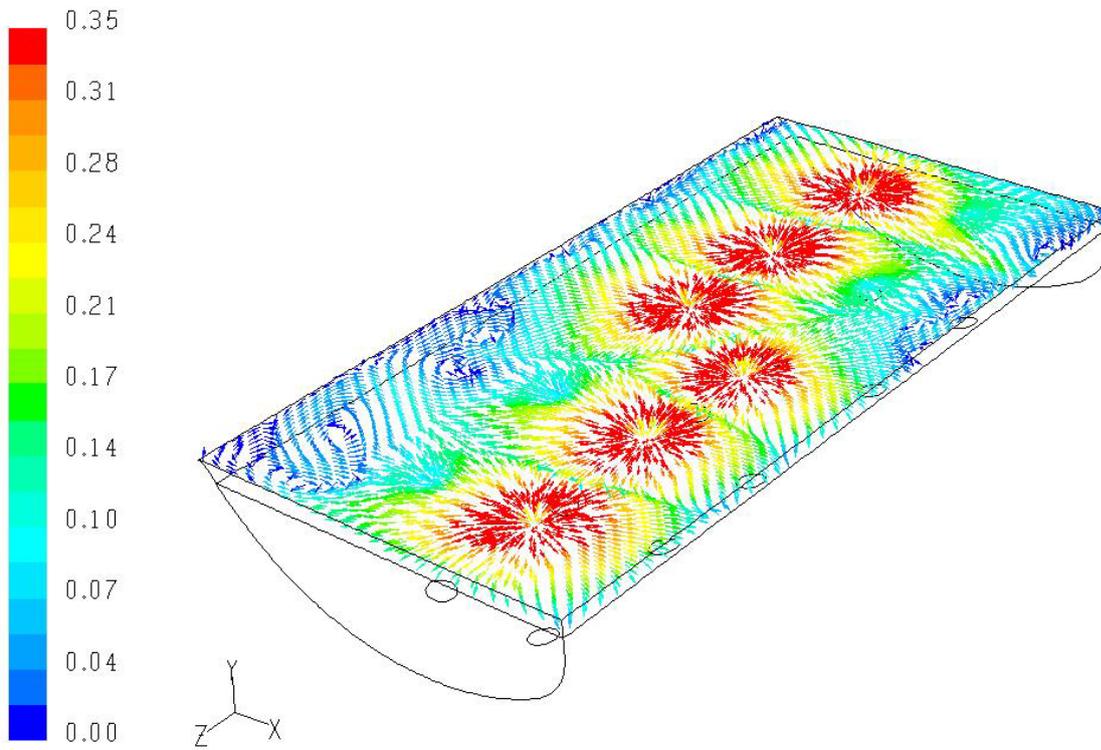


Abbildung 4.12 Vektordarstellung für Programmvariante „Cross Purging“

4.8 Zeitliche Ablauf der unterschiedlichen Programme

Um alle unterschiedlichen Programmvariationen und Chargen miteinander besser vergleichen zu können, war es notwendig alle Zeiten der einzelnen Chargenvorgänge der Öfen, Spülbeginn bzw. -ende, Legierungszugabe und Probenahmen genau aufzuzeichnen. Somit konnte man auch die sehr unterschiedlichen Spülzeiten der einzelnen Programme (Tabelle 4.6) erkennen.

4.9 Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen bezogen sich im Wesentlichen auf die Homogenisierung der Elementverteilung beim Legieren sowie auf die Raffination der Schmelze hinsichtlich Feststoffteilchen. Im Speziellen wurden die Elemente Si, Mg und Cu betrachtet, da hierbei starke Unterschiede in der Aluminiumschmelze auftreten können. Bei der Raffination von Al-Schmelzen stellen die Spüldauer sowie die Gasmenge die entscheidenden Parameter für die Krätzebildung und Produktqualität dar.

4.9.1 Standardsteuerung der Spüler

Bei dieser Programmvariante mit kontinuierlicher Spülung wurden zwei Versuche Standard 1 und Standard 2 durchgeführt, um die einzelnen Ergebnisse besser miteinander vergleichen zu können. Dabei ist genau jenes Problem mit der thermischen und analytischen Homogenität des Schmelzbades aufgetreten, welches durch die CFD-Modellierung berechnet und auch von der Werksleitung bestätigt wurde. Vor allem bei bestimmten Legierungen kam es zu einer Absetzung der schweren Legierungselemente (Cu, Fe) zwischen den Spülern. Außerdem trat durch die kontinuierliche Spülung mit maximaler Spülgasmenge und der relativ langen Raffinationszeit ein hoher Stickstoffverbrauch auf. Zusätzlich liegt eine zu starke Krätzebildung und damit ein höherer Aufwand bei den weiteren Raffinationsschritten vor.

4.9.1.1 Versuch 1

Die Ergebnisse der Programmvariante Standard 1 sind in der nachfolgenden Tabelle 4.7 dargestellt. Die Überschreitung des Maximalwertes von Silizium und die schlechte Homogenität (Abbildung 4.13) lässt sich dadurch erklären, dass die Zugabe des festen Siliziums mit einem Radlader an einer beliebigen Stelle des Ofens erfolgt. Außerdem fehlt zu diesem Zeitpunkt noch die zweite Charge des Drehrohres, was die Schmelze weiter verdünnt und somit das Si-Gehalt absenkt. Beim Legierungselement Magnesium treten aufgrund der geringeren Molmasse kaum Probleme beim Homogenisieren auf (Abbildung 4.14). Vor allem beim Legierungselement Kupfer (Abbildung 4.15) ist mit dem Standardprogramm kaum eine ausreichende Homogenität erreichbar.

Tabelle 4.6 Zeitliche Ablauf der unterschiedlichen Programme

Legierung: AlSi9Cu3					Legierung: Al12Si2Cu	
	Standard 1:	Standard 2:	Hi-Low:	Cross:		Cross:
Trommelofen:	11:42	04:25	11:15	10:05	Trommelofen:	18:30
Drehrohrofen(Charge 1):	15:47	06:41	13:45	10:15	Drehrohrofen(Charge 1):	21:00
Spülbeginn:	15:55	06:41	13:55	10:30	Spülbeginn:	21:00
Legierungselemente:					Legierungselemente:	
Silizium:	16:20	07:04	14:20	10:50	Silizium:	21:25
Kupfer:	16:30	07:14	14:40	11:00	Eisen:	-
Magnesium:	16:20	07:04	14:20	10:50		
Probe A:	17:15	08:00	15:00	11:45	Probe A:	21:48
Drehrohrofen(Charge 2):	17:25	08:42	15:35	11:55	Probe B:	22:20
Probe B:	17:45	08:33	15:50	12:20	Drehrohrofen(Charge 2):	22:33
Probe C (Gießen):	18:11	09:06	16:35	-	Probe C (Gießen):	23:00
Gesamtzeit:	6Std. 29min	4Std. 41min	5Std. 20min	2Std. 25min	Gesamtzeit:	04:30
Spülzeit(total):	2Std. 21min	2Std. 25min	2Std. 40min	2 Std. 00min	Spülzeit(total):	02:00
Spülzeit(ab Leg.zeitpunkt)	1Std. 56min	2Std. 02min	2Std. 15min	1Std. 30min	Spülzeit(ab Leg.zeitpunkt)	01:35

Tabelle 4.7 Versuchsergebnisse (Standard 1)

Legierung: AISi9Cu3

Versuchsdurchführung: 16.09.2003

	Silizium [%]			Zeit:	Kupfer [%]			Magnesium [%]		
	Beprobungsstelle:				Beprobungsstelle:			Beprobungsstelle:		
	1	2	3		1	2	3	1	2	3
Probe A:	9,83	9,75	9,65	30	2,89	2,9	2,88	0,25	0,26	0,26
Probe B:	9,25	9,13	9,03	60	2,92	2,86	2,85	0,22	0,21	0,2
Probe C:	9,1	9,14	9,09	90	2,89	2,96	2,9	0,21	0,21	0,21
Minimum:	8,33				2,87			0,16		
Maximum:	9,63				3,3			0,26		

Zugabe : Zeitpunkt 0

Spülzeit: Zugabe Legierungselemente bis zum Erreichen der Homogenität

Legierungselemente	
Silizium:	1490 kg
Kupfer:	190 kg
Magnesium:	60 kg

Gesamtmenge:	38.251 kg
Spülzeit:	116 min
Stickstoffverbrauch(ges):	60 m ³
Stickstoffverbrauch(ab legieren):	49 m³
Argonverbrauch:	- m ³
Gesamtverbrauch:	60 m ³

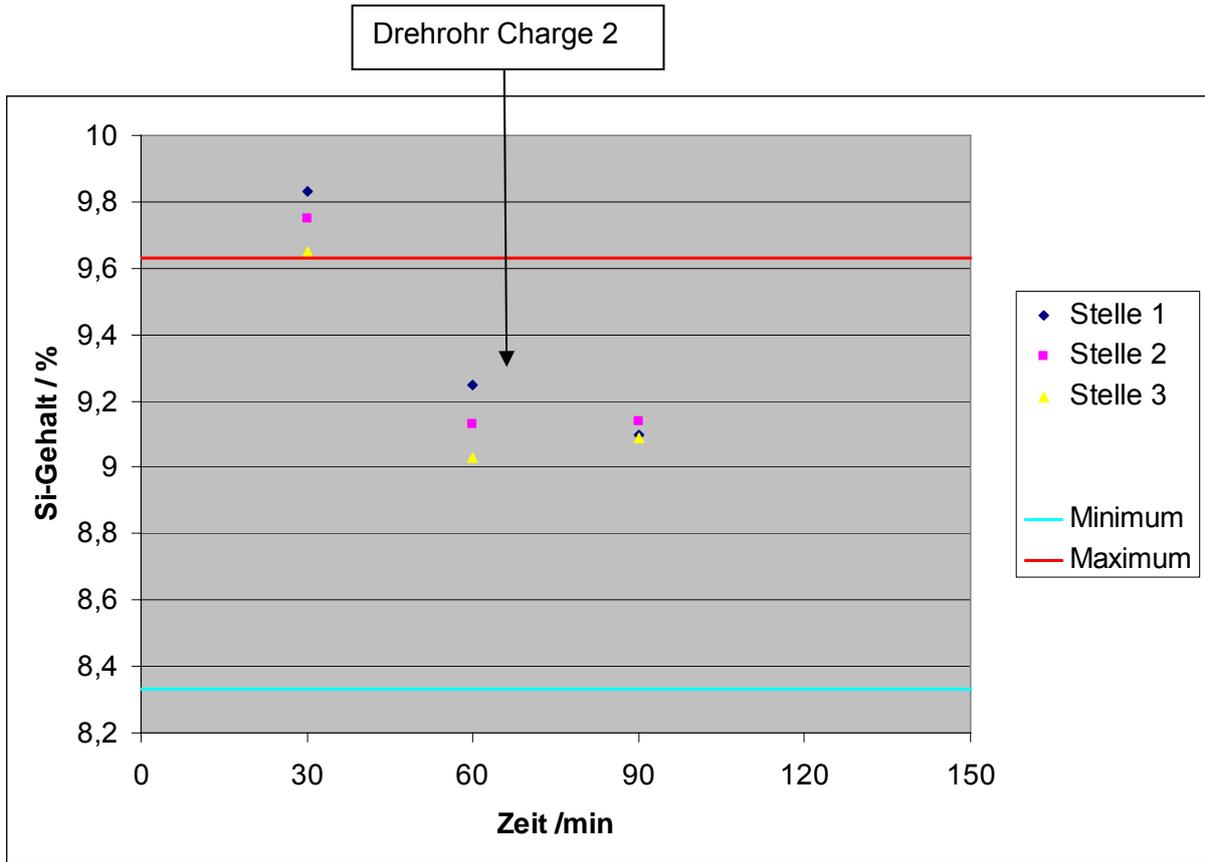


Abbildung 4.13 Siliziumgehalt (Standard 1)

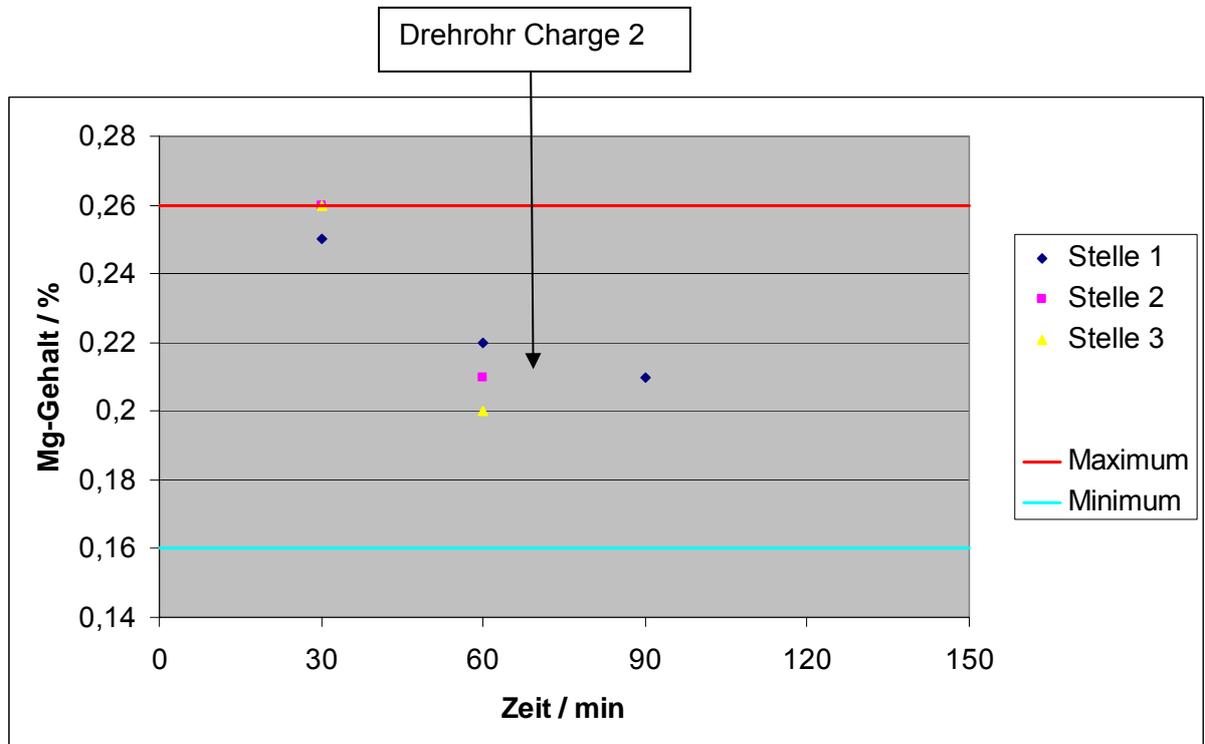


Abbildung 4.14 Magnesiumgehalt (Standard 1)

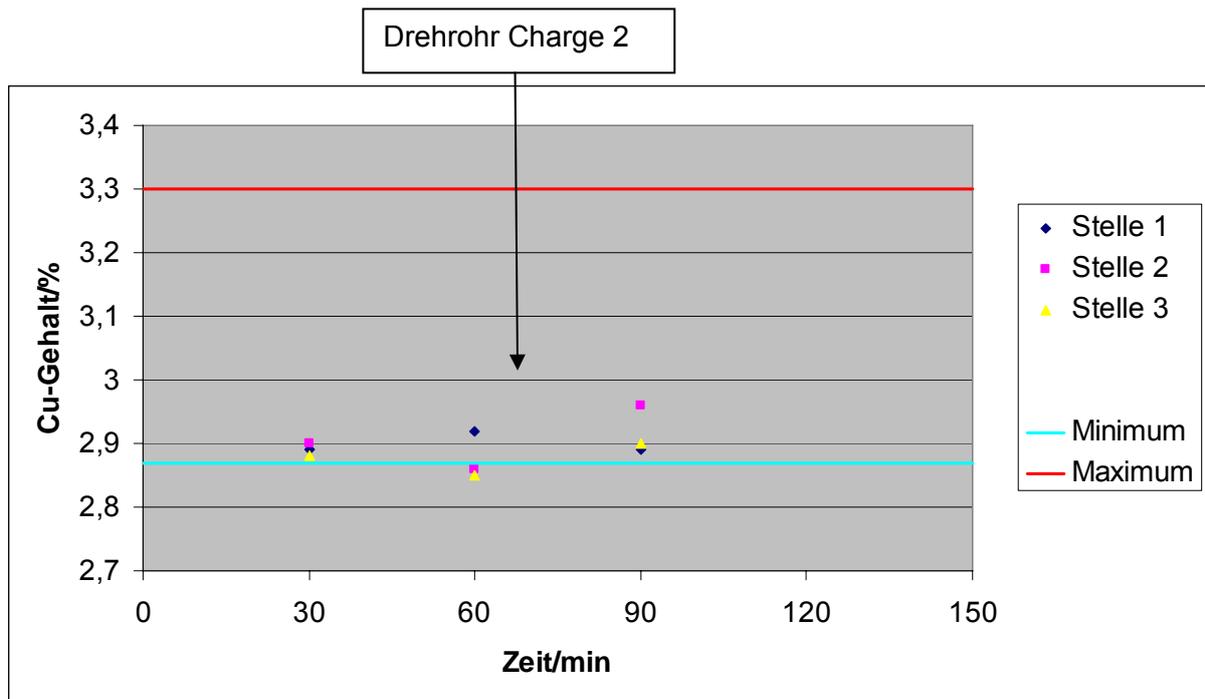


Abbildung 4.15 Kupfergehalt (Standard 1)

4.9.1.2 Versuch 2

Die Ergebnisse des zweiten Versuches des Standardprogrammes sind in der Tabelle 4.8 dargestellt. Zum Anstieg des Siliziumgehaltes (Abbildung 4.16) und des Kupfergehaltes (Abbildung 4.18) ohne weitere Zugabe kommt es, weil bei den ersten Proben die Elemente noch nicht vollkommen gelöst waren. Die Abnahme nach ca. 90 Minuten ergibt sich wieder durch die zweite Charge vom Drehrohr. Beim Magnesium (Abbildung 4.17) treten wiederum kaum Probleme auf.

Tabelle 4.8 Versuchsergebnisse (Standard 2)**Legierung:** AlSi9Cu3**Versuchsdurchführung:** 19.09.2003

	Silizium [%]			Zeit:	Kupfer [%]			Magnesium [%]		
	Beprobungsstelle:				Beprobungsstelle:			Beprobungsstelle:		
	1	2	3		1	2	3	1	2	3
Probe A:	9,49	9,38	9,32	56	3,22	3,22	3,22	0,23	0,23	0,23
Probe B:	9,58	9,6	9,65	89	3,28	3,27	3,31	0,22	0,22	0,22
Probe C:	9,16	9,1	9,15	122	2,99	3	3,01	0,18	0,18	0,18
Minimum:	8,33				2,87			0,16		
Maximum:	9,63				3,3			0,26		

Zugabe : Zeitpunkt 0**Spülzeit:** Zugabe Legierungselemente bis zum Erreichen der Homogenität

Legierungselemente	
Silizium:	1490 kg
Kupfer:	500 kg
Magnesium:	32 kg

Gesamtmenge:	38.648 kg
Spülzeit:	122 min
Stickstoffverbrauch(ges):	47 m ³
Stickstoffverbrauch(ab legieren):	40 m ³
Argonverbrauch:	38 m ³
Gesamtverbrauch:	85 m ³

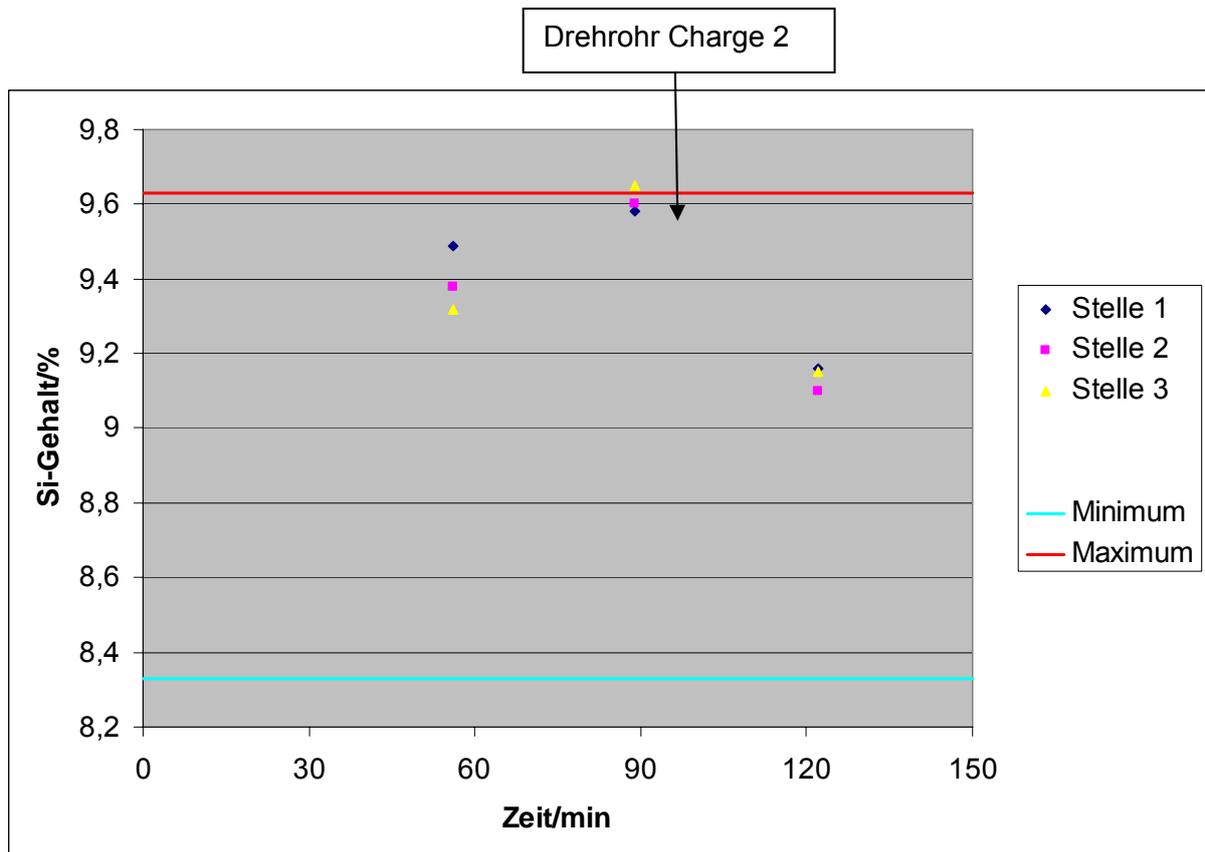


Abbildung 4.16 Siliziumgehalt (Standard 2)

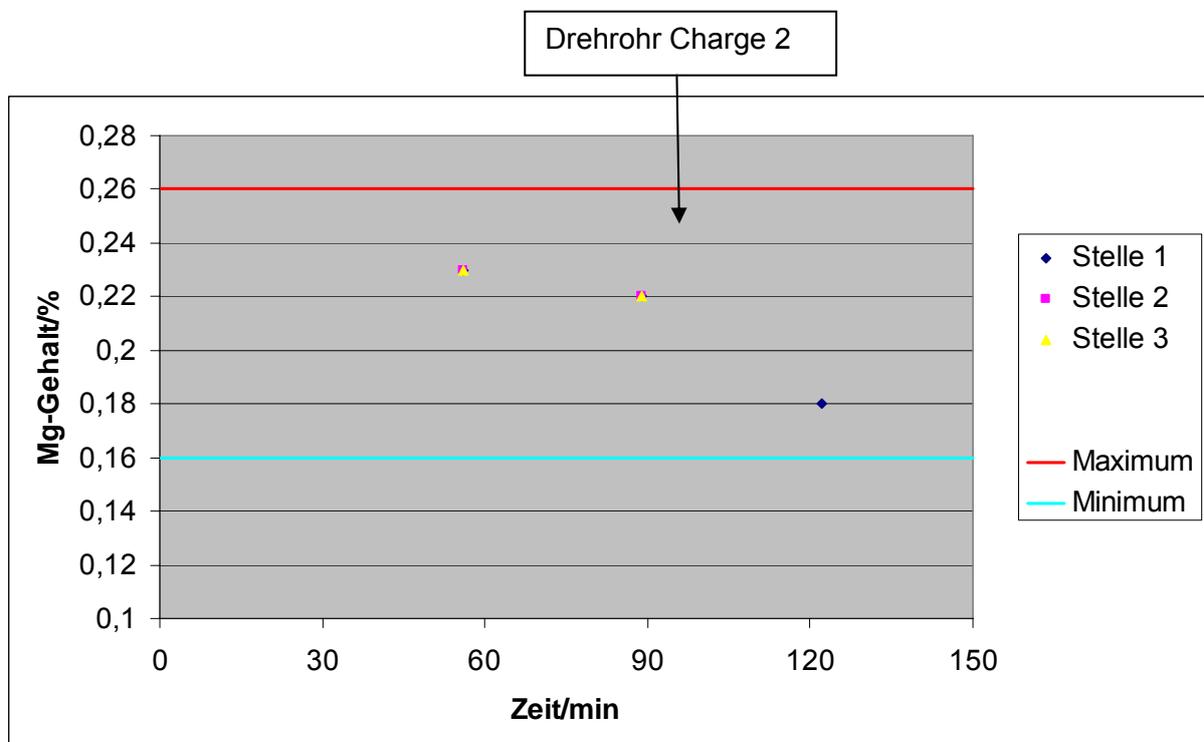


Abbildung 4.17 Magnesiumgehalt (Standard 2)

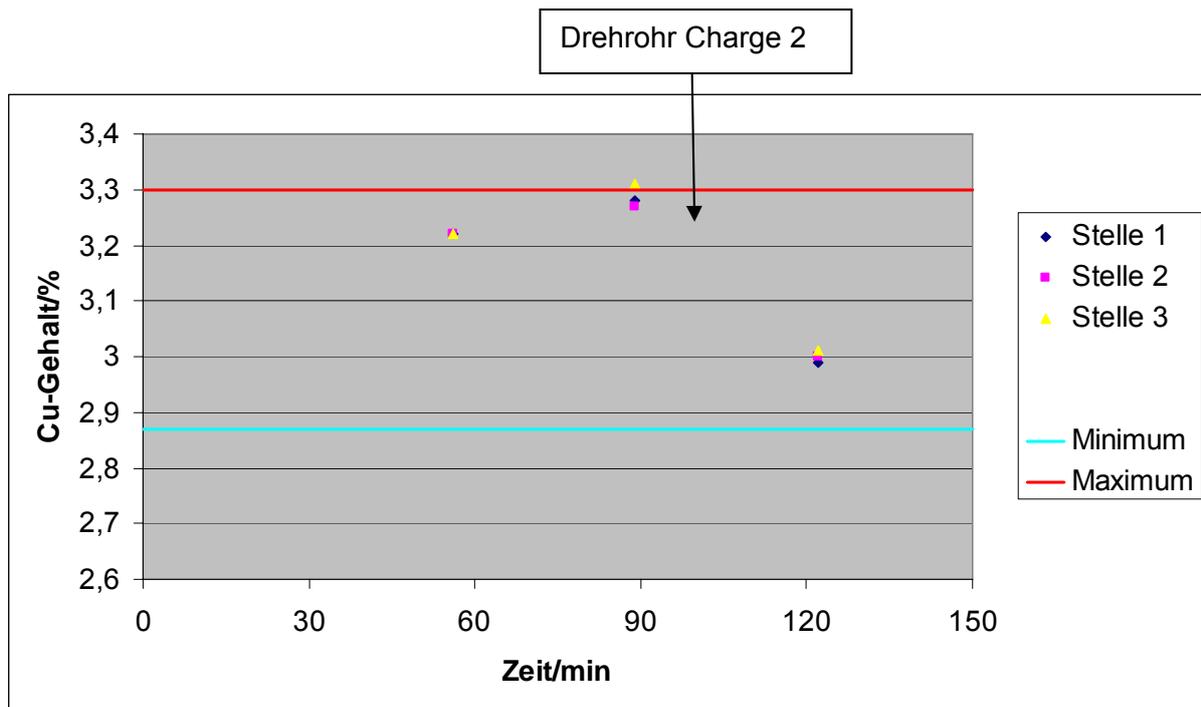


Abbildung 4.18 Kupfergehalt (Standard 2)

4.9.2 Hi-Low Steuerung der Spüler

Bei der Programmvariante mit pulsierender Spülung (Tabelle 4.9) konnte kein ausreichender Erfolg festgestellt werden. Sie ist sogar schlechter als das bisher benutzte Standardprogramm. Es ist zwar eine Reduktion des Stickstoffverbrauches eingetreten, aber dafür wurde erst nach einer wesentlich längeren Zeit eine Vergleichmäßigung der Analyse erreicht. Des Weiteren haben auch noch die Anzahlen der Seigerungen in den Ingots zugenommen. Der große Streubereich der Probe B beim Legierungselement Silizium (Abbildung 4.19) nach der Verdünnung der Schmelze mit der Charge 2 des Drehrohres ergibt sich durch die schlechten strömungstechnischen Verhältnisse. Auch bei den beiden anderen Legierungselementen Magnesium (Abbildung 4.20) und Kupfer (Abbildung 4.21) sinken durch die Charge vom Drehrohr und der langsameren Homogenisierung des Bades die Gehalte unter den erlaubten Grenzwert ab. Da die Al-Schmelze des Schmelzofens viel geringere Gehalte an Si, Cu und Mg enthält und sich aufgrund der schlechten Durchmischung sich diese relativ lange an der Badoberfläche hält, kommt es zum Rückgang der einzelnen Gehalte. Dieses Ergebnis wurde aber bereits laut den CFD-Berechnungen erwartet.

Tabelle 4.9 Versuchsergebnisse (Hi-Low)**Legierung:** AlSi9Cu3**Versuchsdurchführung:** 17.09.2003

	Silizium [%]			Zeit:	Kupfer [%]			Magnesium [%]		
	Beprobungsstelle:				Beprobungsstelle:			Beprobungsstelle:		
	1	2	3		1	2	3	1	2	3
Probe A:	9,57	9,78	9,67	40	2,91	2,88	2,88	0,18	0,17	0,16
Probe B:	9,06	8,19	8,52	90	2,79	2,7	2,74	0,15	0,14	0,14
Probe C:	8,7	8,76	8,64	135	2,88	2,9	2,86	0,19	0,19	0,19
Minimum:	8,33				2,87			0,16		
Maximum:	9,63				3,3			0,26		

Zugabe : Zeitpunkt 0**Spülzeit:** Zugabe Legierungselemente bis zum Erreichen der Homogenität

Legierungselemente	
Silizium:	2050 kg
Kupfer:	195 kg
Magnesium:	60 kg

Gesamtmenge:	41.361 kg
Spülzeit:	135 min
Stickstoffverbrauch(ges):	46 m ³
Stickstoffverbrauch(ab legieren):	39 m³
Argonverbrauch:	1 m ³
Gesamtverbrauch:	47 m ³

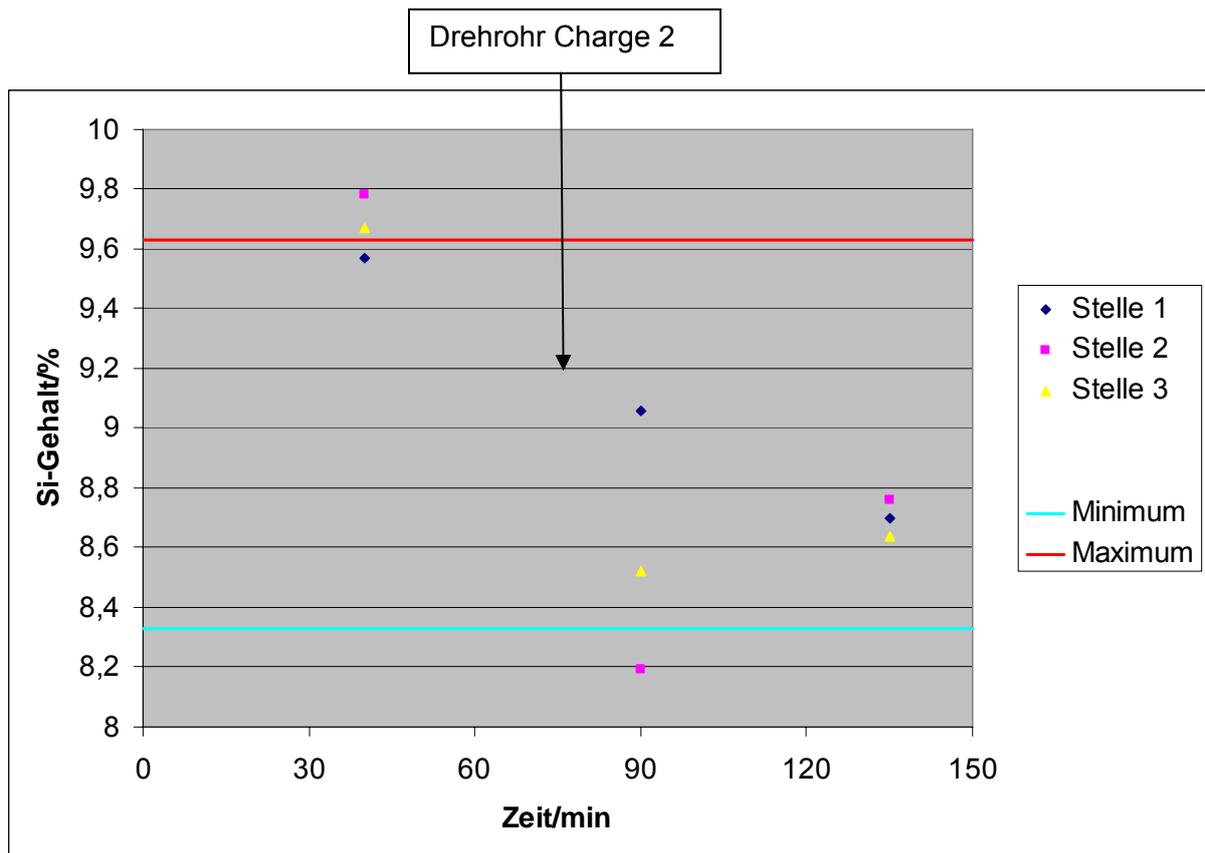


Abbildung 4.19 Siliziumgehalt (Hi-Low)

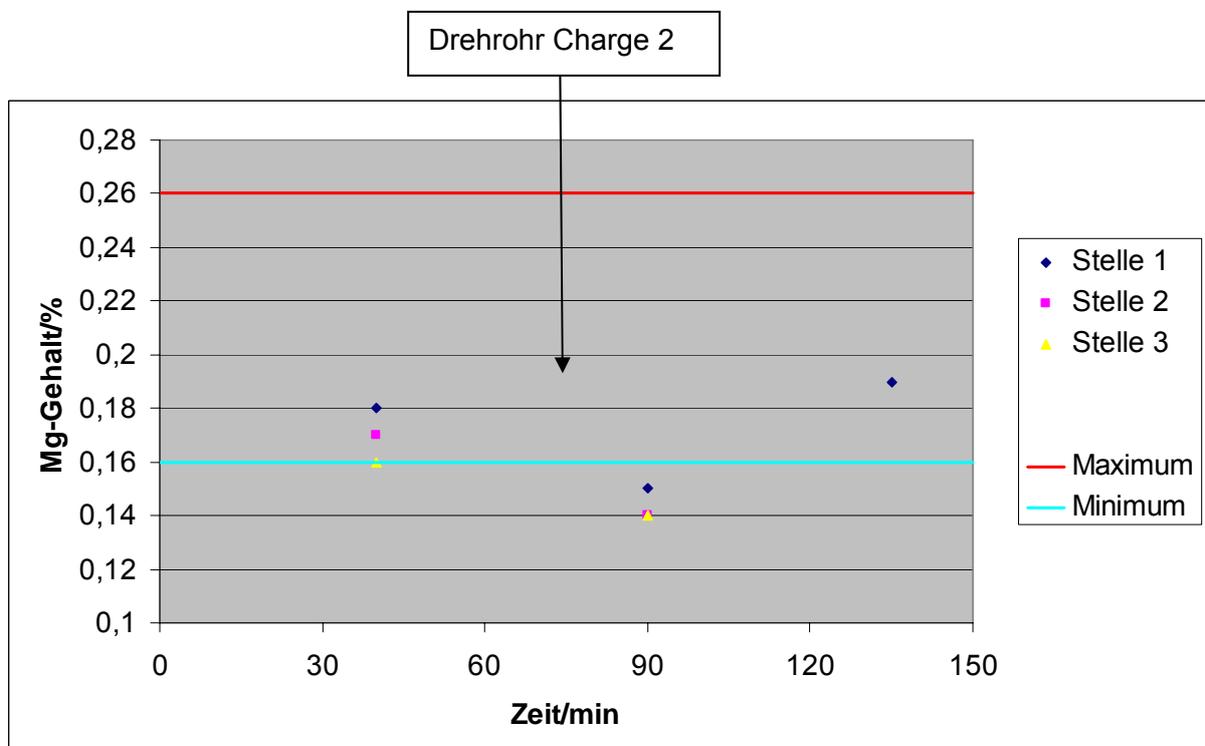


Abbildung 4.20 Magnesiumgehalt (Hi-Low)

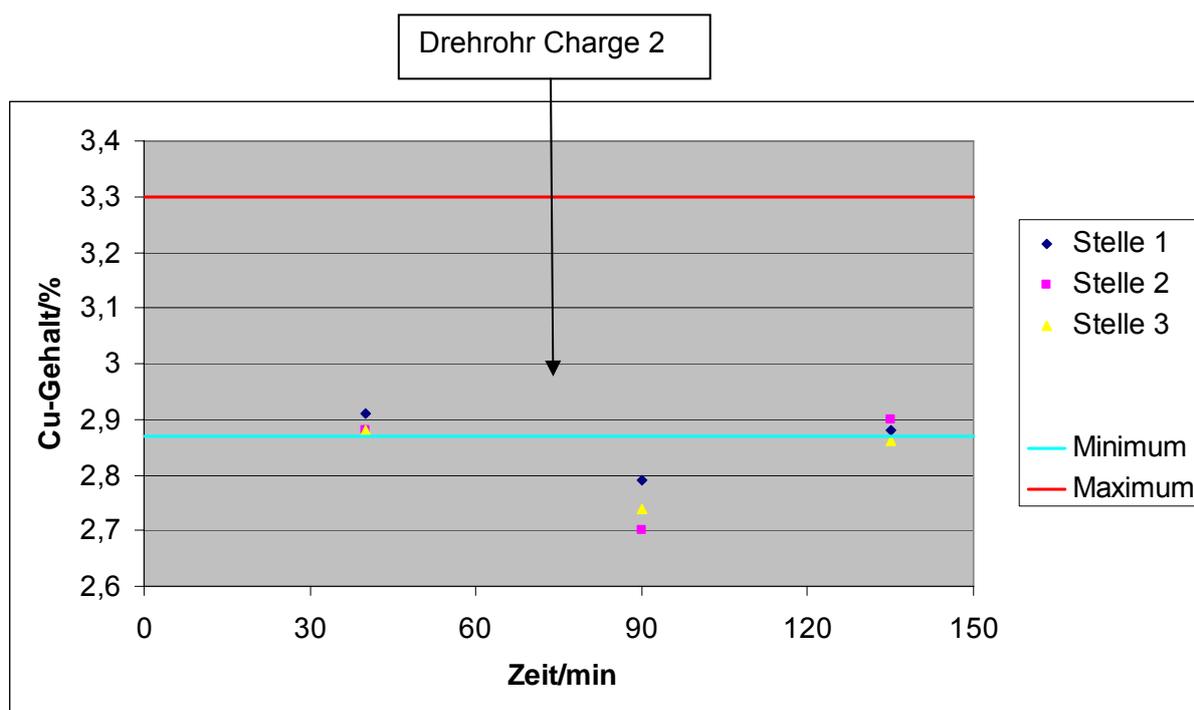


Abbildung 4.21 Kupfergehalt (Hi-Low)

4.9.3 Kreuzweise Steuerung der Spüler

Bei dieser Programmvariante mit der kreuzweisen Spülung wurden zwei unterschiedliche Legierungen AlSi9Cu3 und Al12Si2Cu getestet, um die Aussagekraft des Versuches zu verbessern. Deutlich ist bei dieser Art eine stärkere Turbulenz erkennbar, sodass dadurch die Raffinationszeiten verkürzt und damit die Spülgasmengen verringert werden konnte. Auch bei hohen Siliziumgehalten zeigt die kreuzweise Spülung strömungstechnische Vorteile. Durch die Verringerung der Spülzeiten, kommt es auch zu einer geringeren Krätzebildung und somit zu einem höheren Ausbringen. Gleichzeitig verringert sich der Eintrag von nichtmetallischen Bestandteilen, im Wesentlichen Oxide durch die Krätze, sodass die weiteren Raffinationsschritte minimiert werden können.

4.9.3.1 Legierung AlSi9Cu3

Die Ergebnisse des „Cross Purgings“ sind in der nachfolgenden Tabelle 4.10 dargestellt. Hierbei ist eine deutliche Verkürzung der Spülzeit um ca. 30 % im Vergleich zur Standardvariante erkennbar und somit auch eine Verringerung des Stickstoffverbrauches. Unabhängig vom Legierungselement (Abbildung 4.22, Abbildung 4.23, Abbildung 4.24) wird eine optimale Homogenität über den ganzen Bereich erzielt.

Tabelle 4.10 Versuchsergebnisse (Kreuzweise AlSi9Cu3)

Legierung: AlSi9Cu3

Versuchsdurchführung: 18.09.2003

	Silizium [%]			Zeit:	Kupfer [%]			Magnesium [%]		
	Beprobungsstelle:				Beprobungsstelle:			Beprobungsstelle:		
	1	2	3		1	2	3	1	2	3
Probe A:	9,56	9,63	9,5	45	3,04	3,07	3,04	0,21	0,22	0,22
Probe B:	8,77	8,77	8,78	90	2,92	2,91	2,92	0,18	0,18	0,18
Minimum:	8,33				2,87			0,16		
Maximum:	9,63				3,3			0,26		

Zugabe : Zeitpunkt 0

Spülzeit: Zugabe Legierungselemente bis zum Erreichen der Homogenität

Legierungselemente	
Silizium:	1680 kg
Kupfer:	280 kg
Magnesium:	32 kg

Gesamtmenge:	37.000 kg
Spülzeit:	90 min
Stickstoffverbrauch(ges):	46 m ³
Stickstoffverbrauch(ab legieren):	35 m³
Argonverbrauch:	- m ³
Gesamtverbrauch:	46 m ³

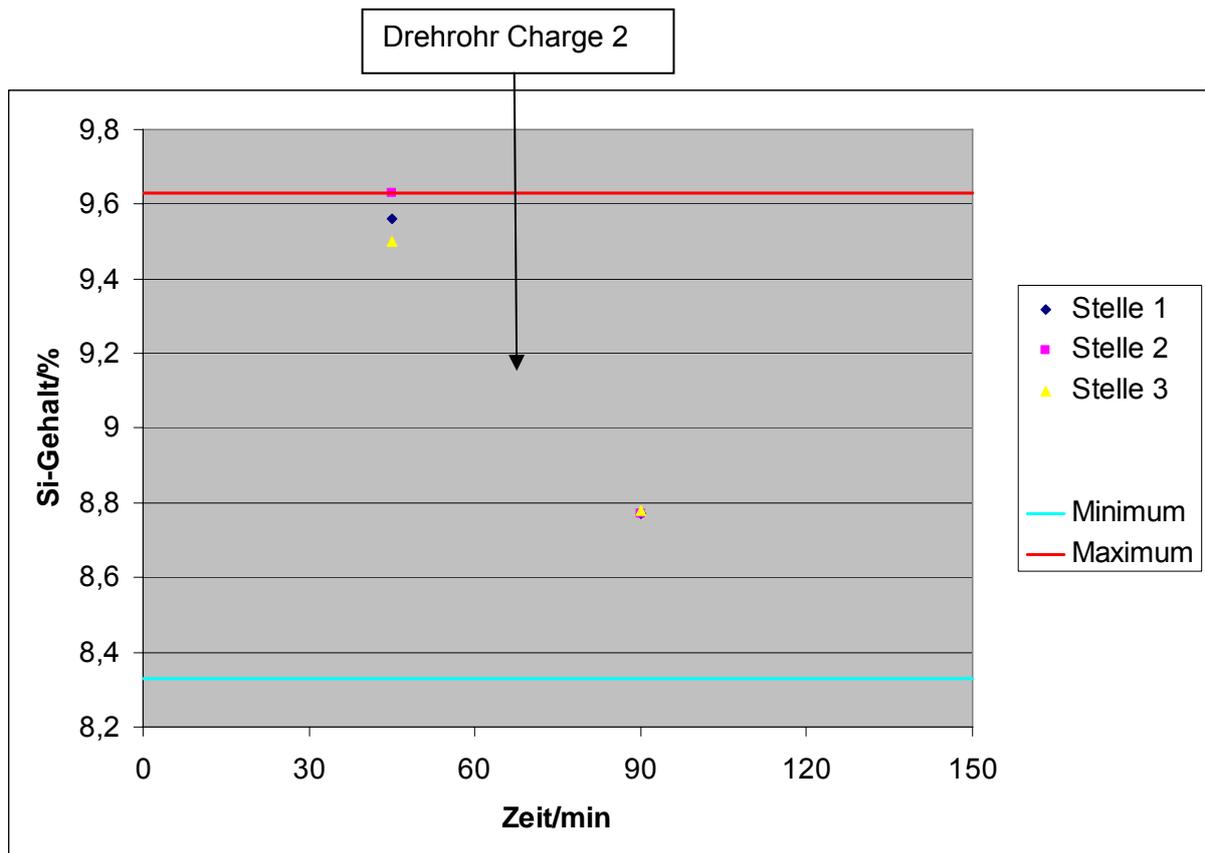


Abbildung 4.22 Siliziumgehalt (Kreuzweise AISi9Cu3)

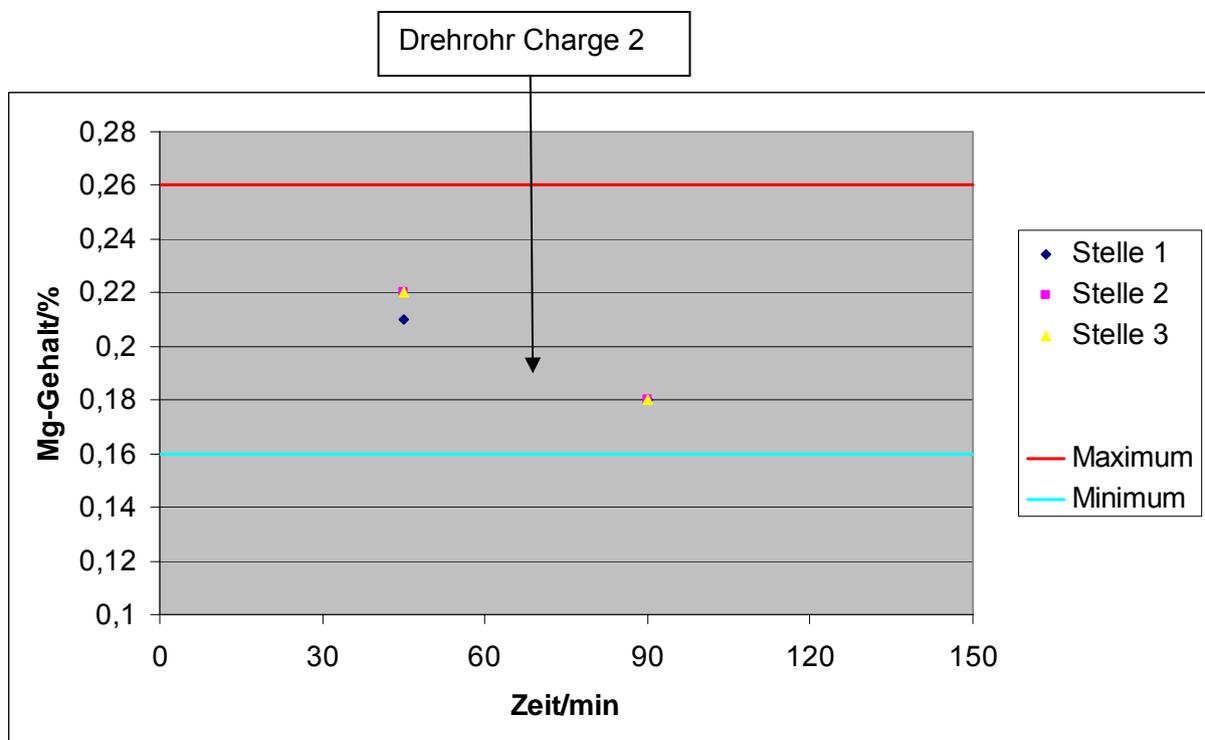


Abbildung 4.23 Magnesiumgehalt (Kreuzweise AISi9Cu3)

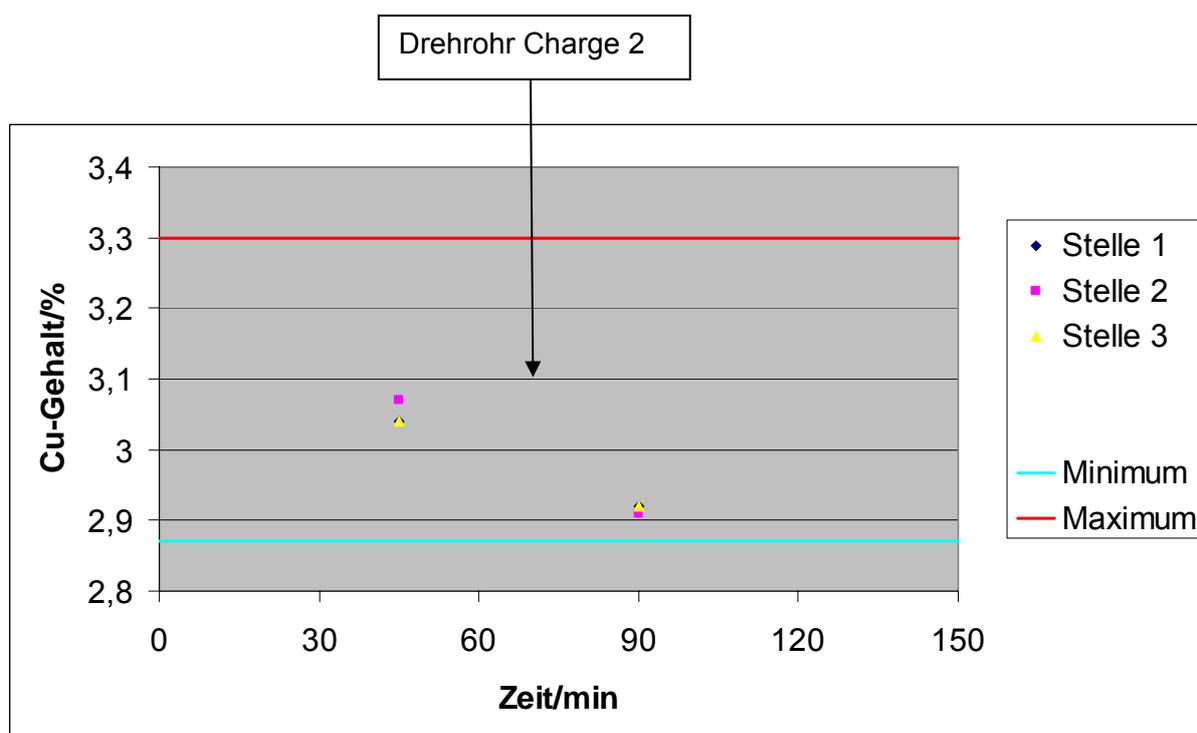


Abbildung 4.24 Kupfergehalt (Kreuzweise AlSi9Cu3)

4.9.3.2 Legierung Al12Si2Cu

Dieser Versuch (Tabelle 4.11) wurde mit einer problematischen Legierung durchgeführt. Der Grund dafür ist die große Menge an Silizium die zugegeben werden muss. Zusätzlich kommt noch der relativ hohe Eisengehalt, welche durch Zugabe von Eisenpulver eingestellt wird. Diesbezüglich kam es beim Standardprogramm laufend zu großen Problemen mit der Homogenität des Schmelzbades, sowie auch zu Seigerungen in den Ingots. Genauer gesagt, es konnte keine Vergleichmäßigung des Eisengehaltes eingestellt werden. Der starke Anstieg des Siliziumgehaltes (Abbildung 4.25) bei der Probe B entsteht dadurch, dass bei den ersten Probenahmen das Silizium aufgrund der großen Menge noch nicht vollkommen gelöst war. Der anschließende starke Rückgang des Gehaltes ergibt sich abermals durch die Vermengung der Schmelze mit der Drehrohr-Charge. Die Zunahme der Eisenkonzentration (Abbildung 4.26) nach den zweiten Probenahmen kommt durch den hohen Eisengehalt der Al-Schmelze aus dem Drehrohr zustande. Unabhängig vom Legierungselement hat sich aber innerhalb kürzester Zeit eine ausgezeichnete Homogenität über das komplette Schmelzbad eingestellt.

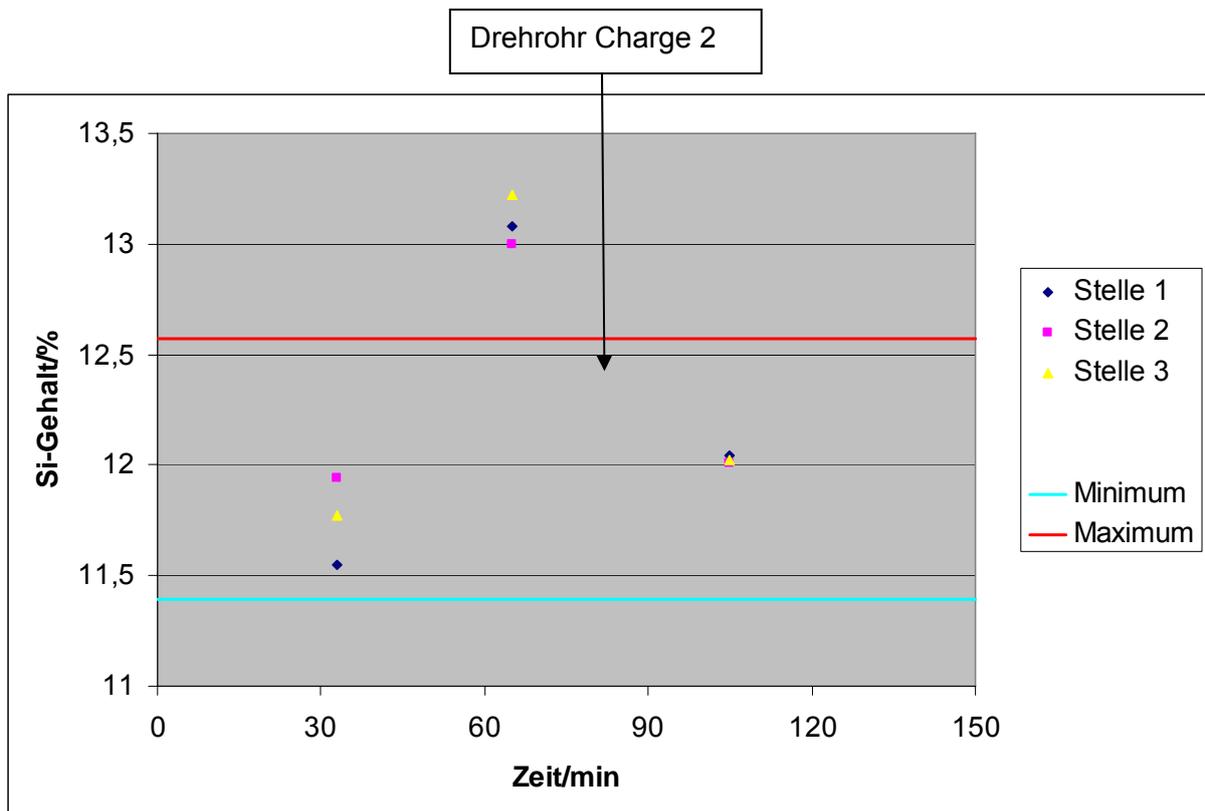
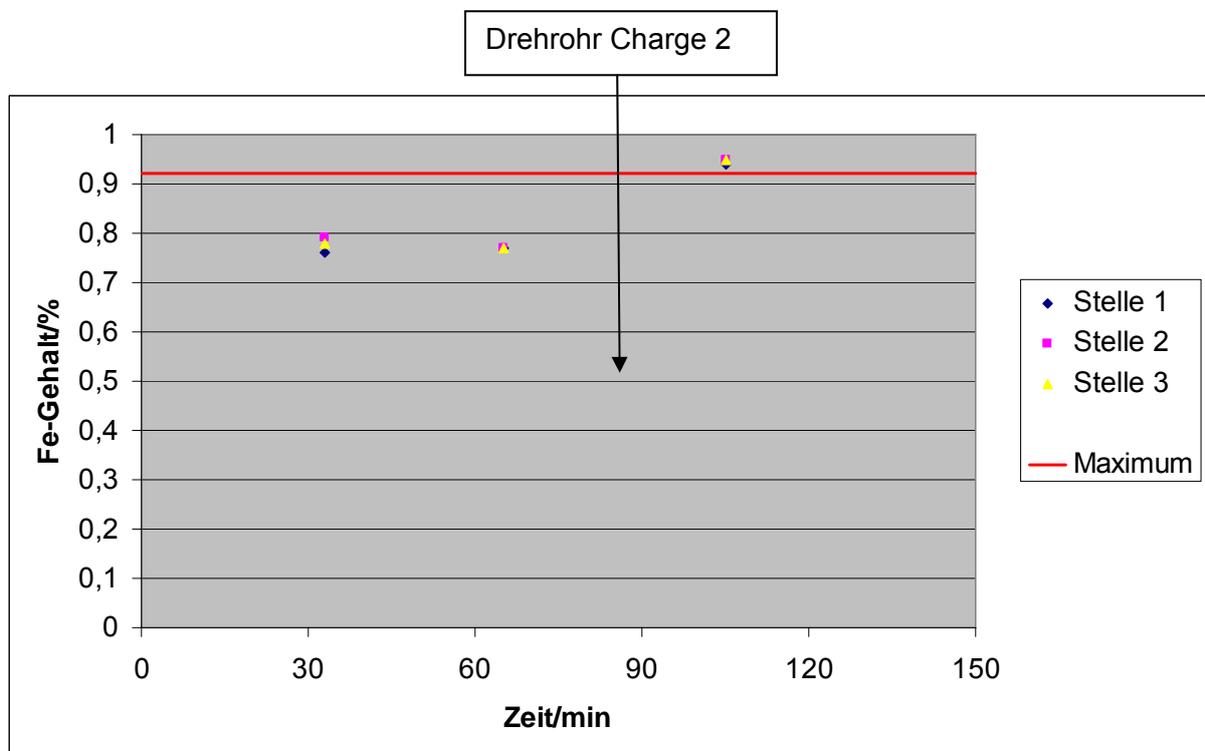
Tabelle 4.11 Versuchsergebnisse (Kreuzweise Al12Si2Cu)**Legierung:** Al12Si2Cu**Versuchsdurchführung:** 18.09.2003

	Silizium [%]			Zeit:	Eisen [%]		
	Beprobungsstelle:				Beprobungsstelle		
	1	2	3		1	2	3
Probe A:	11,55	11,94	11,77	33	0,76	0,79	0,78
Probe B:	13,08	13,00	13,22	65	0,77	0,77	0,77
Probe C:	12,04	12,01	12,02	105	0,94	0,95	0,95
Minimum:	11,39				-		
Maximum:	12,57				0,92		

Zugabe : Zeitpunkt 0**Spülzeit:** Zugabe Legierungselemente bis zum Erreichen der Homogenität

Legierungselemente	
Silizium:	2400 kg
Eisen:	Drehrohr

Gesamtmenge:	38.000 kg
Spülzeit:	95 min
Stickstoffverbrauch(ges):	39 m ³
Stickstoffverbrauch(ab legieren):	31 m³
Argonverbrauch:	- m ³
Gesamtverbrauch:	39 m ³

Abbildung 4.25 Siliziumgehalt (Kreuzweise Al₁₂Si₂Cu)Abbildung 4.26 Eisengehalt (Kreuzweise Al₁₂Si₂Cu)

4.9.4 Vergleich der drei Spülvarianten

Um die Homogenität der Schmelze in Abhängigkeit vom Spülprogramm und der Spüldauer darstellen zu können, mussten gewisse Annahmen getroffen werden. Als Ausgangspunkt des Vergleiches wurde die Zugabe der Al-Schmelze vom Drehrohr Charge 2 gewählt, weil zu diesem Zeitpunkt bereits alle Legierungselemente aufgelöst sein sollten. Die Untersuchungen bezogen sich schwerpunktmäßig auf das Element Silizium, weil es in den größten Mengen und bei allen Legierungen zugegeben wird. Die dafür korrigierten Daten sind in der nachfolgenden Tabelle 4.12 dargestellt.

Tabelle 4.12 Vergleichsdaten der einzelnen Programme

Legierung: AlSi9Cu3

Drehrohr Charge 2 - Ende: Standard 1		
Zeit [min]	Si-Gehalt [%]	Stelle
20	9,25	1
20	9,13	2
20	9,03	3
46	9,10	1
46	9,14	2
46	9,09	3

Drehrohr Charge 2 - Ende: Standard 2		
Zeit [min]	Si-Gehalt [%]	Stelle
33	9,16	1
33	9,10	2
33	9,15	3

Drehrohr Charge 2 - Ende: Hi-Low		
Zeit [min]	Si-Gehalt [%]	Stelle
15	9,06	1
15	8,19	2
15	8,52	3
60	8,70	1
60	8,76	2
60	8,64	3

Drehrohr Charge 2 - Ende: Cross		
Zeit [min]	Si-Gehalt [%]	Stelle
25	8,77	1
25	8,77	2
25	8,78	3

Legierung: Al12Si2Cu

Drehrohr Charge 2 - Ende: Cross		
Zeit [min]	Si-Gehalt [%]	Stelle
27	12,04	1
27	12,01	2
27	12,02	3

Im Vergleich der drei Spülvarianten (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), wo sich die Untersuchungen auf die Spüldauer als entscheidenden Parameter für die Krätzebildung und Produktqualität bezogen, ist zu erkennen, dass klare Vorteile für das „Cross Purging“ Programm vorliegen. Hierbei konnte die Spüldauer um ca. 40 % gesenkt und dabei auch noch die Homogenität der Al-Schmelze deutlich gesteigert werden. Dieses Ergebnis wurde durch die Untersuchung anhand unterschiedlicher Legierungen bestätigt. Die pulsierende Variante „Hi-Low“ erreichte erst nach ungefähr der doppelten Zeit eine annähernde Vergleichmäßigung der einzelnen Gehalte. Der weite Streubereich bei der ersten Probe ergibt sich durch die wesentlich schlechteren strömungstechnischen Bedingungen. Die Homogenität der beiden Standardvarianten ist zwar ähnlich schlecht, wie die der pulsierenden Spülung, aber die Spüldauer liegt wesentlich darunter.

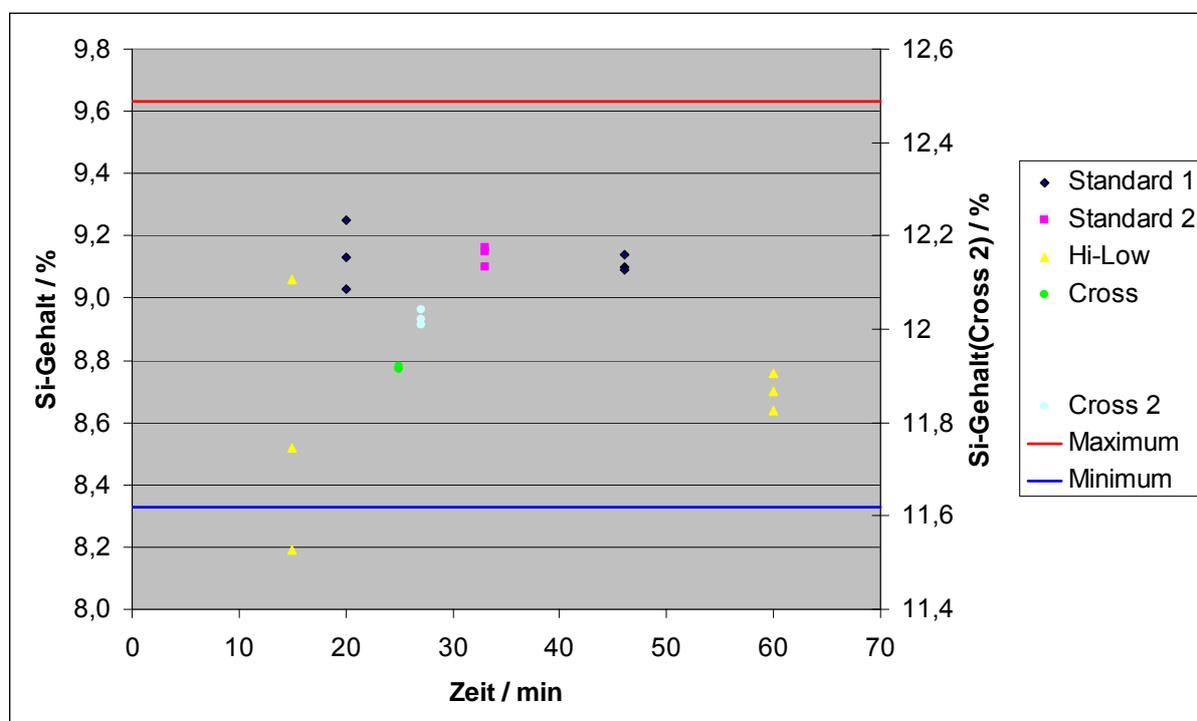


Abbildung 4.27 Homogenität der Schmelze in Abhängigkeit vom Spülprogramm und von der Spüldauer

4.10 Bildliche Dokumentation zur Versuchsreihe

In der Abbildung 4.28 ist der Spülgasbetrieb mit porösen Spülern bei der kreuzweisen Programmvariante zu sehen. Des Weiteren wird die relativ geringe Krätzebildung auf der Badoberfläche ersichtlich.



Abbildung 4.28 Stickstoffspülung

Das automatische Gasverteilersystem Argon/Stickstoff für die zehn Spüler wird in der Abbildung 4.29 und einer der Warmhalte- und Vergießofen für die Raffination der Aluminiumschmelze durch Gasspülung in der Abbildung 4.30 dargestellt.



Abbildung 4.29 Spülersteuerung



Abbildung 4.30 Kippbarer Herdofen

5. Diskussion der Ergebnisse

Die experimentellen Untersuchungen hinsichtlich der Spülertechnologie führten zu eindeutigen Ergebnissen. Die mittels CFD-Modellierung errechneten Daten konnten durch die Experimente bestätigt werden. Im Rahmen der Experimente wurden drei Spülvarianten

- Kontinuierlich Spülung
- Pulsierende Spülung
- Kreuzweise Spülung

untersucht.

Bei der Programmvariante mit kontinuierlicher Spülung (Standard) wurden zwei Versuche durchgeführt, um die einzelnen Ergebnisse besser miteinander vergleichen zu können. Dabei ist genau die Problematik mit der thermischen und analytischen Homogenität des Schmelzbades aufgetreten. Vor allem bei bestimmten Legierungen kam es zu einer Bildung von Ansätzen der schweren Legierungselemente (Cu, Fe) am Boden zwischen den Spülern des Schmelzaggregates. Außerdem kommt es durch die kontinuierliche Spülung mit maximaler Spülgasmenge und der relativ langen Raffinationszeit zu einem hohen Stickstoffverbrauch. Eine weitere Schwierigkeit war die zu starke Krätzebildung und denn damit entstehenden höheren Aufwand bei den weiteren Raffinationsschritten, die ja stark von der notwendigen Spüldauer sowie den strömungstechnischen Bedingungen abhängig sind. Beim Legierungselement Magnesium treten aufgrund der geringeren Molmasse kaum Probleme beim Homogenisieren auf. Vor allem bei Kupfer ist mit dem Standardprogramm eine ausreichende Homogenität nicht erreichbar.

Auch die Programmvariante mit pulsierender Spülung (Hi-Low) hat zu keinem ausreichenden Erfolg geführt. Sie ist sogar schlechter als das bisher benutzte Standardprogramm. Es ist zwar eine Reduktion des Stickstoffverbrauches eingetreten, aber dafür wurde erst nach einer wesentlich längeren Zeit eine Vergleichmäßigung der Analyse erreicht. Des Weiteren haben auch noch die Anzahlen der Seigerungen in den Ingots zugenommen. Der große Streubereich der zweiten Probe beim Legierungselement Silizium nach der Zuführung der Schmelze des Drehrohres ergibt sich durch die schlechten strömungstechnischen Verhältnisse. Auch bei den beiden anderen Legierungselementen Magnesium und Kupfer sinken durch die Charge vom Drehrohr und wegen des langsameren Homogenisierens des Bades die Gehalte unter den erlaubten Grenzwert ab. Da die Al-Schmelze des Schmelzofens viel geringere Gehalte an Si, Cu und Mg enthält und sich aufgrund der

schlechten Durchmischung sich diese relativ lange an der Badoberfläche hält, kommt es zum Rückgang der einzelnen Gehalte.

Bei der Programmvariante mit der kreuzweisen Spülung (Cross Purgung) wurden zwei unterschiedliche Legierungen AlSi9Cu3 und Al12Si2Cu getestet, um die Aussagekraft des Versuches zu verbessern. Deutlich ist bei dieser Art eine stärkere Turbulenz erkennbar, sodass dabei die Raffinationszeiten verkürzt und somit auch die Spülgasmengen verringert werden können. Auch bei hohen Siliziumgehalten zeigt die kreuzweise Spülung strömungstechnische Vorteile. Durch die Verringerung der Spülzeiten von ca. 30 %, kommt es auch zu einer geringeren Krätzebildung und somit zu einem höheren Ausbringen. Gleichzeitig verringert sich der Eintrag von nichtmetallischen Bestandteilen, im Wesentlichen Oxide durch die Krätze, sodass die weiteren Raffinationsschritte minimiert werden können. Unabhängig vom Legierungselement wird eine optimale Homogenität über den ganzen Bereich erzielt.

Der zweite Versuch des „Cross Purgings“ wurde mit einer problematischen Legierung durchgeführt. Der Grund dafür ist die große Menge an Silizium die zugegeben werden muss. Zusätzlich tritt noch der relativ hohe Eisengehalt, welcher in Form von Eisenpulver der Schmelze zugeführt wird auf. Diesbezüglich kam es beim Standardprogramm laufend zu großen Inhomogenitäten des Schmelzbades sowie auch zu Seigerungen in den Ingots. Genauer gesagt, es konnte keine Vergleichmäßigung des Eisengehaltes eingestellt werden.

Durch die neu entwickelte Programmvariante mit kreuzweiser Spülung liegt eine enorme Verbesserung der Schmelztechnik sowie der Raffination von Sekundäraluminiumschmelzen vor. Als Folge der Optimierung kommt es auch noch zur Einsparung von Geldmittel in Form der verkürzten Spülzeit und der Reduzierung des Stickstoffverbrauches.

Das Ergebnis der CFD-Berechnungen und der experimentellen Untersuchungen führte dazu, dass das komplette Produktionsprogramm auf die Programmvariante „Cross Purgung“ umgestellt wurde.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals der Einsatz von Spülsteinen in einem kippbaren Herdofen mit unterschiedlichen Spülprogrammen erprobt. Zu diesem Zweck wurden bei der Firma ALCASA Alumino Catalan in Granollers (Barcelona) zehn poröse Spülsteine in einem der beiden Öfen implementiert, was bereits vor ca. 2 Jahren geschah. Das dabei verwendete Spülprogramm lieferte aber nicht die gewünschten Ergebnisse.

Durch den Einsatz der porösen Spülsteine sollte der Legierungsvorgang durch Ausbildung eines geeigneten Strömungsprofils erleichtert, der Anteil von Ansätzen der schweren Elemente am Boden verringert und der Zeitbedarf zum Erreichen der erwünschten Homogenität verkürzt werden.

In einer einwöchigen Versuchskampagne wurde anhand von fünf Experimenten versucht, die drei entwickelten Programmvarianten zu testen, ob sie die an sie gesetzten Anforderungen erfüllen und daraus ein optimales Spülprogramm auszuloten.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen bestätigten die CFD-Modellierung. Bei der Programmvariante mit kontinuierlicher Spülung (Standard) bestätigt sich die Problematik der unzureichenden thermischen und analytischen Homogenität des Schmelzbades. Vor allem bei bestimmten Legierungen kam es zu einer Bildung von Ansätzen der schweren Legierungselemente (Cu, Fe) am Boden zwischen den Spülern des Schmelzaggregates. Durch die kontinuierliche Spülung mit maximaler Spülgasmenge und der relativ langen Raffinationszeit entstand ein viel zu hoher Stickstoffverbrauch.

Auch das dritte Experiment mit der pulsierenden Spülung (Hi-Low) hat keinen ausreichenden Erfolg dargestellt. Diese Programmvariante hat schlechtere Eigenschaften als das bisher benutzte Standardprogramm. Es kam zwar zu einer Reduzierung des Stickstoffverbrauches, aber dafür wurde eine zufriedenstellende Homogenität nie bzw. erst nach sehr langer Raffinationszeit erreicht. Des Weiteren nahm auch noch die Anzahl der Seigerungen in den Ingots zu.

Erst bei der Programmvariante mit der kreuzweisen Spülung (Cross Purging) ist eine stärkere Turbulenz erkennbar, sodass es zu einer Verkürzung der Raffinationszeiten und somit auch zur Verringerung der Spülgasmengen führte. Auch bei Legierungen mit hohem Siliziumgehalt zeigt die kreuzweise Spülung strömungstechnische Vorteile. Durch die Verringerung der Spülzeiten von ca. 30 %, kommt es auch zu einer geringeren Krätzebildung

und somit zu einem höheren Ausbringen. Unabhängig vom Legierungselement wird eine optimale Homogenität über den ganzen Bereich erzielt.

Durch die neu entwickelte Programmvariante mit kreuzweiser Spülung konnte eine enorme Verbesserung der Schmelztechnik sowie der Raffination von Sekundäraluminiumschmelzen erreicht werden.

Das im Rahmen dieser Versuchskampagne erreichte Ergebnis und die theoretischen Daten aus der CFD-Modellierung führten zur Umstellung des Produktionsablaufes auf das neu entwickelte „Cross Purging“ Programm.

7. Literaturverzeichnis

- [1] **Neumüller, O. A.:**
Römpps Chemie-Lexikon, Stichwort: Aluminium
8. Auflage, Franksche Verlagshandlung, Stuttgart 1979
- [2] **Gerlach, I.:**
Reaktionskinetik in: Physikalische Chemie für Hüttenleute
5. Metallurgisches Seminar, Würzburg 1976
GDMB - Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik
Selbstverlag, Clausthal-Zellerfeld 1976
- [3] **Krüger, J.:**
Gleichgewichte in metallurgischen Systemen
In: Physikalische Chemie für Hüttenleute
5. Metallurgisches Seminar, Würzburg 1976
GDMB-Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik
Selbstverlag, Clausthal-Zellerfeld 1976
- [4] **Altenpohl, D.:**
Aluminium und Aluminiumlegierungen
Springer Verlag, Berlin 1965
- [5] **Eichenauer, W.; Hattenbach, K.; Pebler, A.:**
Die Löslichkeit von Wasserstoff in festem und flüssigem Aluminium
Z. Metallkunde 52 (1961) Nr. 10, S. 682-684
- [6] **Lutze, P.; Rüge, J.:**
Wasserstoff in Aluminium und seinen Legierungen
Metall 44 (1990) Nr. 8, S.741-748
- [7] **Chen, X. G.; Engler, S.:**
Wasserstoff und Porosität in Aluminium-Silizium-Legierungen (Teil I und Teil II)
Metall 45 (1991) Nr. 10, S. 995-1000 und Nr. 12, S. 1225-1231

- [8] **Ginsburg, H.; Keese, W.:**
Möglichkeiten zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes von Aluminium im
Gießereibetrieb
Aluminium 39 (1963) Nr. 11, S. 356-360
- [9] **Aluminium-Taschenbuch**
Hrsg.: Aluminium-Zentrale, Düsseldorf
Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf, 15. Auflage 1996
- [10] **Aluminium-Gusslegierungen**
Hrsg.: VDS-Vereinigung Deutscher Schmelzhütten, Düsseldorf
Gießerei-Verlag GmbH, Düsseldorf, 5. Auflage 1988
- [11] **Kuchling, H**
Taschenbuch der Physik, 15. Auflage
Fachbuchverlag, Leipzig GmbH 1995
- [12] **Aluminiumrecycling: Vom Vorstoff bis zur fertigen Legierung**
Hrsg.: VDS-Vereinigung Deutscher Schmelzhütten, Düsseldorf
Aluminium-Verlag Marketing und Kommunikation GmbH, Düsseldorf, 2000
- [13] **Schneider, K.:**
Die Verhüttung von Aluminiumschrott
3. Auflage, Metall Verlag GmbH, Berlin 1970
- [14] **Simensen, C. J.; Berg, G.:**
A Survey of Inclusions in Aluminium
Aluminium 56 (1980) Nr.5, S. 335-340
- [15] **Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie (Band 9)**
Stichwort: Chlor
4. Auflage, Verlag-Chemie, Weinheim 1975
- [16] **Orbon, H.:**
Schmelzbehandlung von Aluminium-Gusslegierungen mit Chlor und inerten Gasen in:
Behandlung von Aluminiumschmelzen in Gießereien und Hüttenwerken
Selbstverlag J. Agst, Moers, 1982, S. 33-58

- [17] **Chen, X.-G.; Klinkenberg, F.-J.; Engler, S.; Heusler, L.; Schneider, W.:**
Vergleich verschiedener Verfahren zur Wasserstoffbestimmung in Aluminium-
Gusslegierungen
Gießerei 81 (1994) Nr.3, S. 53-60
- [18] **Hielscher, U.:**
Qualitätsorientierte Schmelzprüfung in der Aluminiumgießerei
Gießerei 74 (1987) Nr.23, S.695-700
- [19] **Ray, L.D.:**
Long-term assesment of the ALSCAN hydrogen analyser
Light Metals 1992
TMS, Warrendale, Pa., S. 1069-1074
- [20] **Höner, K. E.; Zhang, Y.:**
Einfluss von Calcium und Strontium auf die Wasserstoffaufnahme von Schmelzen
aus Gusslegierungen am Beispiel G-ALSi12
Gießerei-Forschung 39 (1987) Nr. 1, S. 34-58
- [21] **Brdicka, R.:**
Grundlagen der physikalischen Chemie
3. Auflage, VEB-Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin 1975
- [22] **Kästner, St.; Krüger, J.; Patak, F.:**
Raffination von Hüttenaluminium durch Spülgasbehandlung – Entfernung von
Wasserstoff, Natrium und Lithium
in: Raffinationsverfahren der Metallurgie
GDMB - Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik
Clausthal-Zellerfeld 1983
Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 35-54
- [23] **v. Röpenack, I.; Kästner, St.; Patak, F.; Krüger, J.:**
Modelluntersuchungen zur Spülgasbehandlung von Aluminiumschmelzen
in: Simulation von Metallurgischen Prozessen
GDMB - Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik
GDMB-Schriftenreihe, Heft 77,
Clausthal-Zellerfeld 1996, S. 195-218

- [24] **Schneider, W.:**
Stranggießen von Aluminiumwerkstoffen
Selbstverlag, VAW Aluminium AG, Bonn 1991
- [25] **Filzwieser, A.; Gamweger, K.; Zach, O.; Lukesch, G.:**
Computational Fluid Dynamics, Modelling in the Aluminium and Copper Industry,
RHI Bulletin, 1/2003.

8. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 3.1 Vorstoffe der Sekundäraluminiumindustrie	4
Abbildung 3.2 Möglichkeiten der Versorgung mit Argon, Stickstoff und Sauerstoff	9
Abbildung 3.3 Kaltvergaseranlage für Flüssiggas (schematisch).....	10
Abbildung 3.4 Mischstation für Stickstoff-Chlor-Spülgase.....	11
Abbildung 3.5 Chlorversorgungsanlage	12
Abbildung 3.6 ΔG^0 -T-Diagramm für Metall-Sauerstoff-Reaktionen	13
Abbildung 3.7 Wasserstoffgehalt in Reinaluminium und magnesiumfreien Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur [4,5]	16
Abbildung 3.8 Wasserstofflöslichkeit von Aluminium-Silizium-Legierungen	19
Abbildung 3.9 Zusammenhänge zwischen Wasserstoffgehalt, Legierungsgehalt und Porosität	20
Abbildung 3.10 Druck- und Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffgehalte in flüssigem ..	21
Abbildung 3.11 Zusammenhang zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt einer	23
Abbildung 3.12 Möglichkeiten des Einbringens von Spülgasen in Aluminiumschmelzen	29
Abbildung 3.13 Freie Oberfläche von 1 dm ³ Gas bei verschiedenen	30
Abbildung 3.14 Abhängigkeit der Blasengröße von der Düsenreynoldszahl	31
Abbildung 3.15 Wasserstoffaufnahme einer aufsteigenden Spülgasblase	33
Abbildung 3.16 Verwendung von chlorhaltigem Spülgas bei 1000 K.....	36
Abbildung 3.17 Verwendung von fluorhaltigem Spülgas bei 1000 K.....	37
Abbildung 3.18 Benetzungswinkel zwischen unterschiedlichen Einschlüssen und	38
Abbildung 3.19 Oberflächenspannung von Flüssigkeiten	39
Abbildung 3.20 Grenzflächenspannungsverhältnisse am liegenden Tropfen	40
Abbildung 3.21 Dichtebestimmung nach dem archimedischen Prinzip.....	45
Abbildung 3.22 TELEGAS-, ALSCAN-, CHAPEL-Messsonde zur H ₂ -Bestimmung in	47
Abbildung 4.1 Verfahrensfließbild	51
Abbildung 4.2 Spüleranordnung im Ofen	52
Abbildung 4.3 Poröser Spüler	53

Abbildung 4.4 Spülstein mit ungerichteter Porosität.....	54
Abbildung 4.5 Fertigungszeichnung Spülstein APA15-003.....	54
Abbildung 4.6 Ungebrannter Spüler.....	56
Abbildung 4.7 Probenahmestellen	57
Abbildung 4.8 Ablaufschema des Einschmelzvorganges.....	58
Abbildung 4.9 Programmvariante „Cross Purging“	60
Abbildung 4.10 Vektordarstellung für Programmvariante „Standard“	61
Abbildung 4.11 Vektordarstellung für Programmvariante „Hi-Low“	62
Abbildung 4.12 Vektordarstellung für Programmvariante „Cross Purging“	62
Abbildung 4.13 Siliziumgehalt (Standard 1)	66
Abbildung 4.14 Magnesiumgehalt (Standard 1).....	66
Abbildung 4.15 Kupfergehalt (Standard 1).....	67
Abbildung 4.16 Siliziumgehalt (Standard 2)	69
Abbildung 4.17 Magnesiumgehalt (Standard 2).....	69
Abbildung 4.18 Kupfergehalt (Standard 2).....	70
Abbildung 4.19 Siliziumgehalt (Hi-Low).....	72
Abbildung 4.20 Magnesiumgehalt (Hi-Low)	72
Abbildung 4.21 Kupfergehalt (Hi-Low)	73
Abbildung 4.22 Siliziumgehalt (Kreuzweise AlSi9Cu3)	75
Abbildung 4.23 Magnesiumgehalt (Kreuzweise AlSi9Cu3).....	75
Abbildung 4.24 Kupfergehalt (Kreuzweise AlSi9Cu3).....	76
Abbildung 4.25 Siliziumgehalt (Kreuzweise Al12Si2Cu)	78
Abbildung 4.26 Eisengehalt (Kreuzweise Al12Si2Cu).....	78
Abbildung 4.27 Homogenität der Schmelze in Abhängigkeit vom Spülprogramm und von der Spüldauer	80
Abbildung 4.28 Stickstoffspülung	81
Abbildung 4.29 Spülersteuerung	82
Abbildung 4.30 Kippbarer Herdofen.....	82

9. TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 3.1	Einordnung aluminiumhaltiger Vorstoffe für betriebliche Zwecke.....	5
Tabelle 3.2	Physikalische Eigenschaften von Aluminium im festen Zustand.....	6
Tabelle 3.3	Eigenschaften von Reinaluminiumschmelzen.....	6
Tabelle 3.4	Eigenschaften technischer Gase.....	8
Tabelle 3.5	Reinheit durch Luftzerlegung hergestellter Gase/AIR PRODUCTS.....	9
Tabelle 3.6	Reinheit technischer Chlorgassorten(Angaben in Vol.-%).....	11
Tabelle 3.7	Möglichkeiten heterogener Reaktionen.....	15
Tabelle 3.8	Sättigungslöslichkeit von Wasserstoff in Reinaluminium bei Wasserstoffp.....	16
Tabelle 3.9	Gelöste Verunreinigungen in Aluminiumschmelzen.....	25
Tabelle 3.10	Feste Verunreinigungen in Aluminiumschmelzen.....	26
Tabelle 3.11	Wichtige Eigenschaften von Legierungsmetallen.....	42
Tabelle 4.1	Chemische Zusammensetzung.....	55
Tabelle 4.2	Physikalische Merkmale.....	55
Tabelle 4.3	Chemische Zusammensetzung.....	55
Tabelle 4.4	Physikalische Merkmale.....	56
Tabelle 4.5	Spülprogramm „Hi-Low“.....	60
Tabelle 4.6	Zeitliche Ablauf der unterschiedlichen Programme.....	64
Tabelle 4.7	Versuchsergebnisse (Standard 1).....	65
Tabelle 4.8	Versuchsergebnisse (Standard 2).....	68
Tabelle 4.9	Versuchsergebnisse (Hi-Low).....	71
Tabelle 4.10	Versuchsergebnisse (Kreuzweise AlSi9Cu3).....	74
Tabelle 4.11	Versuchsergebnisse (Kreuzweise Al12Si2Cu).....	77
Tabelle 4.12	Vergleichsdaten der einzelnen Programme.....	79