



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy

Head: Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch



DIPLOMARBEIT

Thema:

Reduktion von Wälzschlacke auf einem kohlenstoffhaltigen Eisenbad



Ersteller:

Maria Polak

Betreuer:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

Dipl.-Ing. Dieter Offenthaler

Leoben, Juni 2010

Reduktion von Wälzschlacke auf einem kohlenstoffhaltigen Eisenbad

Circa 50 % des weltweit produzierten Zinks kommen als Korrosionsschutz auf Stahlblechen zum Einsatz. Nach Ablauf der Lebensdauer der beschichteten Produkte fallen diese als Schrott zum Recycling im Stahlwerk an. Im Zuge der Produktion von weltweit 360 Mio. t Stahl in Elektrostahlwerken im Jahr 2005, liegen ca. 3,7 Mio. t zinkhaltiger Stahlwerkstäube vor. Aufgrund ihrer hohen Schwermetallgehalte und wasserlöslichen Alkalichloride ist die Deponierung dieser in den meisten europäischen Staaten untersagt oder sehr teuer und daher eine Weiterverarbeitung notwendig. 80 % der in Europa anfallenden Stäube aus Elektrostahlwerken werden nach dem Wälzprozess umgearbeitet, wobei erhebliche Mengen Wälzschlacke mit hohem Eisengehalt, einigen Prozenten an Zink sowie etwas Blei, Kupfer und Chrom entstehen.

Nach der Qualitätssteigerung beim Produkt Wälzoxid durch Laugen ist es notwendig, eine Lösung für den in großem Umfang auftretenden Reststoff Wälzschlacke zu finden. Nicht nur weil seine Verwendung als Baustoff beschränkt ist und daher wiederum große Mengen zu deponieren sind, sondern auch aufgrund seines Gehalts an Wertmetallen, allen voran dem Eisen. Dieses gilt es abzutrennen, während die Wälzschlacke an Schwermetallen abzureichern und in einen stabileren Zustand zu überführen ist.

Ziel der Untersuchungen ist es, im Zuge einer reduzierenden Behandlung der Wälzschlacke auf einem Eisenbad, die Rückstandsmengen zu verkleinern, das Eisen und die Zinkanteile durch Reduktion zurück zu gewinnen und gleichzeitig das Eluatverhalten der Schlacke sowie ihre chemischen und mechanischen Eigenschaften und damit ihre Verwertungsmöglichkeiten zu verbessern. Mit den gewonnenen Erkenntnissen soll es möglich sein zu prüfen, ob eine derartige Schlackenbehandlung technisch umsetzbar ist. Als Grundlage für eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung einer möglichen industriellen Umsetzung des Prozesses ist aus den experimentellen Ergebnissen eine Energie- sowie eine Massenbilanz zu erstellen.

Reduktion von Wälzschlacke auf einem kohlenstoffhaltigen Eisenbad

Die Zinkinhalte von Elektrostahlwerksstäuben werden in Europa hauptsächlich im Wälzprozess zurückgewonnen. Zugleich entsteht der eisenhaltige Reststoff Wälzschlacke im Umfang von 700 kg je eingesetzter Tonne Stahlwerksstaub, dessen Verwendung als Baustoff aufgrund der Löslichkeit seiner Schwermetallgehalte und Salze auf Deponien beschränkt ist. Die Wiedergewinnung des Eiseninhalts durch Schlackenreduktion soll den Stoffkreislauf schließen. In Experimenten auf einem Roheisenbad, das in einem Induktionstiegelofen erschmolzen wurde, konnten die optimalen Prozessbedingungen hinsichtlich Temperatur, Feuerfestmaterial, Kohlenstoffträger und Zuschlagstoffe ermittelt werden. Dabei wird einerseits eine Abreicherung der Schlacke von Schwermetallen und deren Überführung in einen stabilen Zustand erreicht, während Zink und Blei ins Abgas übergehen. Andererseits enthält die gewonnene Eisenlegierung neben Kupfer und Chrom Schwefel. Nachteilig sind auch die hohen Energieverbräuche, die bei einer Eingliederung eines solchen Prozesses in eine bestehende Anlage durch direkte, heiße Chargierung der Wälzschlacke aus dem Wälzofen erniedrigt werden können. Eine Einführung der entstehenden Abgase in die Abgasanlage einer Wälzanlage ermöglicht eine Rückgewinnung der Zink- und Blei-inhalte der Wälzschlacke.

Reduction of waelz slag on a carbon containing iron bath

The zinc content of European steel mill dusts is mostly recovered in the so called Waelz process. The iron containing by-product Waelz slag is generated in the extent of 700 kg per ton of treated steel mill dust. Its application as construction material is limited to landfill sites, because of its leachable components of heavy metals as well as salts. The cycle of materials is to be closed in recovering the iron in a slag reduction. Optimum conditions concerning temperature, refractory material, type of coke/carbon and surcharges investigated in experiments by using a hot metal bath that was melted in an induction furnace. On the one hand the slag becomes a stable material while its heavy metal content can be reduced and zinc and lead refer to the off-gas. On the other hand the iron alloy is characterized by high contents of copper, chromium and sulphur. An integration of such a process in an existing Waelz plant could reduce unfavorable high energy consumption via hot charging of waelz slag directly from the Waelz furnace. An insertion of the offgas into the existing offgas treatment plant allows recovering zinc and lead contents from the Waelz slag.

Eidesstattliche Erklärung

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

Maria Polak

Leoben, im Juni 2010

Danksagung

Besonderer Dank gilt Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch für die Übertragung und Begutachtung dieser Diplomarbeit.

Zugleich möchte ich meinem Betreuer Herrn Dipl.-Ing. Dieter Offenthaler ganz besonders für seine wertvollen Anregungen, die ständige Diskussionsbereitschaft und die Betreuung der Arbeit danken.

Herrn Anton Sprung, Herrn Thomas Link und Herrn Erich Troger danke ich für die Unterstützung bei der Versuchsdurchführung.

Ein herzliches Dankeschön auch an alle Mitglieder des Arbeitsbereiches Nichteisenmetallurgie für die gute Zusammenarbeit sowie für die ständige Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Schließlich gilt mein ganz besonderer Dank meinen Eltern für die Ermöglichung und Unterstützung meiner universitären Ausbildung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Wälzprozess.....	4
2.1	Einsatzstoffe	4
2.2	Materialvorbereitung	6
2.3	Ofenbeschreibung und Kennzahlen	7
2.4	Vorgänge im Ofen	9
2.5	SDHL-Verfahren	12
2.6	Abgasbehandlung.....	13
2.7	Laugung von Wälzoxid	14
2.8	Wälzschlacke.....	16
2.8.1	Chemische und mineralogische Beschreibung der Wälzschlacke	17
2.8.1.1	SiO ₂ -reiche Schlacken	17
2.8.1.2	Basische Schlacken.....	18
2.8.1.3	Stark basische Schlacken.....	18
2.8.2	Eigenschaften der Wälzschlacken.....	19
3	Schmelzreduktion von Reststoffen.....	22
3.1	Einflüsse auf den Schmelzreduktionsprozess	23
3.2	Reduktion von Zinkoxid aus der Schlacke.....	25
3.3	Reduktion von Eisenoxiden aus der Schlacke.....	27
3.3.1	Reduktion mit einem festen Kohlenstoffträger.....	27
3.3.1.1	Einflüsse der Schlackeneigenschaften	28
3.3.1.2	Einflüsse des Kohlenstoffträgers	28
3.3.2	Reduktion mit einer Fe-C-Legierung.....	29
4	Experimenteller Teil	33
4.1	Versuchsplanung.....	34
4.1.1	Einsatzmaterialien	34
4.1.1.1	Eisenbad	35
4.1.1.2	Wälzschlacke	35
4.1.1.3	Kohlenstoffträger.....	35
4.1.2	Versuchsaufbau.....	36
4.1.3	Vorversuche.....	38
4.1.3.1	Beschreibung eines Vorversuchs	38
4.1.3.2	Schlussfolgerungen aus den Vorversuchen	41
4.2	Erste Versuchsserie zur Reduktion von Wälzschlacke auf einem Eisenbad.....	45
4.2.1	Durchführung der Versuche 01 bis 04.....	45

4.2.2	Ergebnisse der Versuche 01 bis 04	47
4.2.2.1	Eisensammler	47
4.2.2.2	Schlacken	48
4.2.3	Diskussion der Ergebnisse der ersten Versuchsserie	54
4.3	Zweite Versuchsserie zur Reduktion von Wälzschlacke auf einem Eisenbad	56
4.3.1	Durchführung der Versuche 05 und 06	57
4.3.2	Ergebnisse des Versuchs 06	58
4.3.3	Durchführung der Versuche 07 bis 10	60
4.3.4	Ergebnisse der Versuche 07 bis 10	61
4.3.4.1	Eisensammler	62
4.3.4.2	Schlacken	62
4.3.5	Durchführung der Versuche 11 bis 16	68
4.3.6	Ergebnisse der Versuche 11 bis 13	69
4.3.6.1	Eisensammler	69
4.3.6.2	Schlacken	70
4.3.7	Diskussion der Ergebnisse der zweiten Versuchsserie	74
4.4	Dritte Versuchsserie zur Reduktion von Wälzschlacke auf einem Eisenbad	77
4.4.1	Durchführung der Versuche 18 bis 21	77
4.4.2	Ergebnisse der dritten Versuchsserie	78
4.4.2.1	Eisensammler	78
4.4.2.2	Schlacken	82
4.4.3	Diskussion der Ergebnisse der dritten Versuchsserie	88
4.5	Diskussion der drei Versuchsserien	89
4.6	Versuch 17: Verhalten des Eisensammlers während der Schlackenreduktion	92
4.6.1	Versuchsaufbau	93
4.6.2	Durchführung von Versuch 17	93
4.6.3	Ergebnisse von Versuch 17	94
4.6.3.1	Eisensammler von Versuch 17	95
4.6.3.2	Schlacken von Versuch 17	98
4.6.4	Diskussion der Ergebnisse von Versuch 17	100
4.7	Versuch 25: Verhalten des Bleis während der Schlackenreduktion	101
4.7.1	Versuchsaufbau und Durchführung	101
4.7.2	Ergebnisse und Diskussion von Versuch 25	102
4.8	Versuch 24: für die Erstellung der Bilanzen	103
4.8.1	Versuchsaufbau und Durchführung	103
4.8.2	Ergebnisse von Versuch 24	104
4.9	Massenbilanz	105

4.9.1	Eisenlegierung	106
4.9.2	Schlacke	107
4.9.3	Abgas.....	108
4.10	Energiebilanz.....	109
5	Zusammenfassung und Ausblick	114
6	Literaturverzeichnis	117
7	Anhang.....	119
7.1	Analysen von Schlacken und Eisensammlern.....	119
7.2	Schlacken	126
7.2.1	Der Aufbau der Schlacken.....	126
7.2.1.1	Molekulartheorie	126
7.2.1.2	Ionentheorie.....	126
7.2.2	Silikatschlacken	126
7.2.3	Die Basizität.....	129
7.2.4	Die physikalischen Eigenschaften der Schlacken	131
7.2.4.1	Viskosität	131
7.2.4.2	Oberflächen- und Grenzflächenspannung.....	132
7.2.4.3	Diffusion.....	135
7.2.4.4	Elektrische Leitfähigkeit	137
8	Abbildungsverzeichnis	138
9	Tabellenverzeichnis	142

1 Einleitung

Circa 50 % des weltweit produzierten Zinks kommen als Korrosionsschutz auf Stahlblechen zum Einsatz. Nach Ablauf der Lebensdauer der beschichteten Produkte fallen diese als Schrott zum Recycling im Stahlwerk an. Beim Einschmelzen der Schrotte verdampft das Zink und wird mit dem Staub in den Filteranlagen der Stahlwerke abgeschieden. Durchschnittlich fallen 15 bis 23 kg Staub je Tonne produziertem Stahl an. Während die Flugstäube der LD-Stahlwerke nur geringe Zinkgehalte aufweisen, erreichen die in Elektrostahlwerken abgeschiedenen Stäube Gehalte von 20 bis zu 40 %. Aufgrund ihrer hohen Schwermetallgehalte und wasserlöslichen Alkalichloride ist die Deponierung dieser in den meisten europäischen Staaten untersagt oder sehr teuer und daher eine Weiterverarbeitung notwendig. 80 % der in Europa anfallenden Stäube aus Elektrostahlwerken werden nach dem Wälzprozess, der auch als beste verfügbare Technologie gilt, umgearbeitet. Die Rückgewinnung des Zinks und teilweise auch des Bleis erfolgt dabei durch eine Verflüchtigung im Wälzofen und anschließender Abscheidung eines mit Zink angereicherten Flugstaubes, des sogenannten Wälzoxids. In den letzten Jahren konnte eine Qualitätssteigerung dieses Produkts, das in erster Linie an Zinkelektrolysen verkauft wird, durch Laugen erzielt werden. Eine weitere Verbesserung ergab sich durch die basische Fahrweise und das SDHL-Verfahren. Ersteres erlaubt den Prozess mit geringeren Mengen an Zuschlagstoffen zu fahren, was einerseits einen geringeren Energieverbrauch zur Folge hat und andererseits in reduzierten Reststoffmengen resultiert. Die SDHL-Technologie nutzt den chemischen Energieinhalt der Wälzschlacke gegen Ende des Prozesses aus, indem durch Aufblasen von Luft das enthaltene Eisen oxidiert wird und so ein Energieeintrag erfolgt, der es erlaubt, die einzusetzenden Kohlenstoffträgermengen zu reduzieren. Nach diesen Verbesserungen fallen aber immer noch 700 kg Wälzschlacke pro behandelter Tonne Stahlwerksstaub als zu deponierender Reststoff an. Dieser in der Regel sehr basische Reststoff, enthält neben Eisen noch einige Prozente an Zink sowie etwas Blei, Kupfer und Chrom. Nachdem im Wälzprozess das Stadium der Schlackenschmelze nicht erreicht wird, sind die enthaltenen Schwermetallverbindungen und Salze eluierbar. Um zu verhindern, dass diese Schadstoffe ins Grundwasser gelangen, dürfen die Schlacken zurzeit trotz ihrer guten mechanischen Eigenschaften nur als Sonderbaustoff gegen Bezahlung auf Deponien eingesetzt werden. Um in Zukunft einerseits diese Kosten zu sparen und andererseits den Stoffkreislauf weitestgehend zu schließen, ist ein Verfahren zu entwickeln, in dem die Wertmetallinhalte, allen voran das Eisen, wieder gewonnen werden können und die Schlacke in ein stabiles verkaufsfähiges Produkt umgewandelt wird.

In dieser Arbeit erfolgt eine detaillierte Darstellung des Wälzprozesses, seiner Einsatzstoffe und Produkte. Dabei wird das Elutionsverhalten der Schlacken in Abhängigkeit vom pH-Wert

beschrieben sowie die zu erreichenden mechanischen Eigenschaften für einen Einsatz im Straßenbau erläutert. Daran schließt eine theoretische Betrachtung der Schlackenreduktion auf einem Eisenbad an. Grundlegende Informationen über Schlacken, deren Aufbau und Eigenschaften sind dem Anhang zu entnehmen.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit erfolgt zuerst ein Vergleich der Voraussetzungen, die durch die Wälzschlacke gegeben sind, mit den Ergebnissen der Literaturrecherche. Die Experimente zur Schlackenreduktion werden auf einer Roheisenvorlage in einem Induktionstiegelofen durchgeführt, wobei eine Auftrennung in drei Phasen angestrebt wird:

- die Schwermetalle mit geringer Flüchtigkeit sammeln sich in der Eisenschmelze.
- Metalle und deren Verbindungen die bei den herrschenden Bedingungen leicht verdampfen, reichern sich im Flugstaub an.
- Der mengenmäßig größte Anteil, die Schlacke, wird gleichzeitig an Schwermetallen abgereichert und bildet eine getrennte, stabile Phase.

In drei Versuchsserien, in denen Kohlenstoffträger, deren Zusatz, Prozesstemperatur sowie die verwendeten Feuerfestmaterialien zu variieren sind, werden die optimalen Bedingungen für eine Reduktion von Wälzschlacke auf einem Eisenbad ermittelt. Um mit den Versuchen im kleinen Maßstab eine Aussage für industrielle Anlagen treffen zu können, ist eine Massen- und Energiebilanz zu erstellen. Abschließend sind noch die Qualität der Metalllegierung und der Schlacke zu untersuchen.

Eine mögliche prozesstechnische Eingliederung in eine bestehende Anlage ist, wie in Abbildung 1 dargestellt, angedacht.

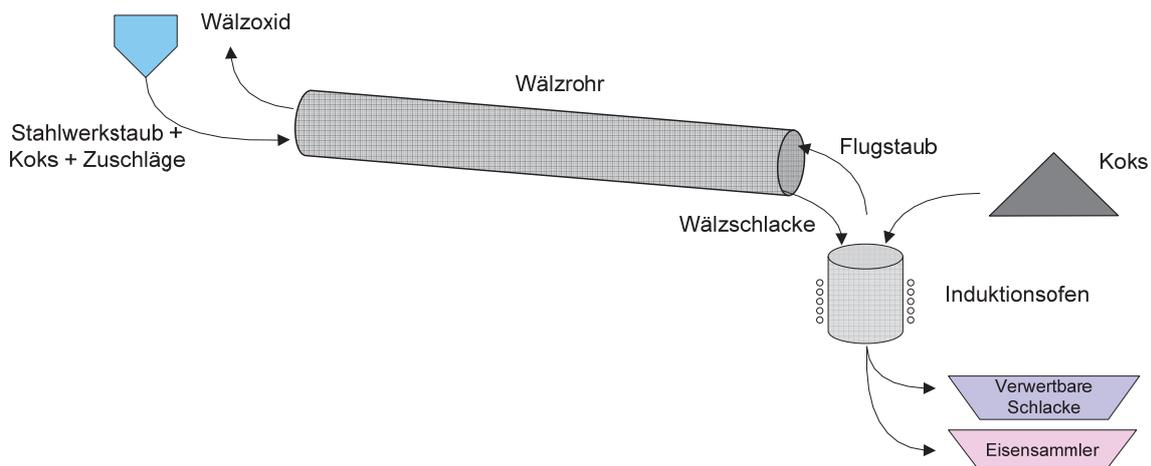


Abbildung 1: Eingliederung einer Schlackenreduktion in eine bestehende Anlage

Nachdem der Energieeintrag in den Schmelzreduktionsprozess in erster Linie elektrisch erfolgen soll und die eingesetzten Kohlenstoffträger nur als Reduktionsmittel dienen, ist in den energetischen Betrachtungen ein Heißeinsatz der Schlacke zu betrachten. Die entstehenden Abgasmengen werden als gering im Vergleich zum vorgeschalteten Wälzprozess eingeschätzt und könnten in dessen Abgassystem eingebracht werden. [1, 2, 3, 4].

2 Wälzprozess

Der Wälzprozess, ursprünglich zur Anreicherung von armen Zinkerzen, später zur Behandlung von Zink-Neutrallaugungsrückständen eingesetzt, stellt zurzeit die beste verfügbare und weltweit am häufigsten angewandte Technologie zur Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben, aber auch von anderen zinkhaltigen Reststoffen, dar. Es handelt sich dabei um einen pyrometallurgischen Prozess, der dadurch gekennzeichnet ist, dass Nichteisenmetalle wie Zink, Blei und Cadmium aus einer oxidierten, festen Mischung durch Reduktion mit Koks in einem Drehrohrofen verdampfen. Gemeinsam mit den im Ofen entstehenden Gasen wird jener Anteil der Aufgabemischung, der verdampft, als Staub ausgetragen und im Abgassystem aufgefangen. Der von Zink abgereicherte Rückstand tritt am anderen Ende des Wälzrohres als heiße Wälzschlacke aus.

Eine Wälzanlage besteht normalerweise aus zwei oder manchmal auch drei Teilen. Jene Einheit, in der die Vorbereitung der Einsatzmaterialien stattfindet, das Wälzrohr mit einer Abgas- und Schlackenbehandlungsanlage und, in manchen Fällen, einer Laugung zur Dehalogenierung des rohen Wälzoxids. Diese drei Einheiten sowie die bei diesem Prozess entstehenden Produkte, nämlich das Wälzoxid, die Wälzschlacke und das Abgas, sollen im Folgenden besprochen werden. [1, 5]

2.1 Einsatzstoffe

Die wichtigsten Einsatzstoffe für Wälzanlagen sind Flugstäube aus Elektrostahlwerken. Die genaue Zusammensetzung des Elektrostahlwerksstaubs, der in Schlauchfiltern aufgefangen wird, hängt vom eingesetzten Schrott, der produzierten Stahlsorte und von den Prozessbedingungen ab. Im Elektrolichtbogenofen verflüchtigen Halogene, Alkalien, Schwefelverbindungen, Zink und Blei und gelangen in Form verschiedener Verbindungen in den Stahlwerksstaub. Eisen verdampft einerseits im Bereich des Lichtbogens und wird andererseits durch das sogenannte bubble bursting in den Staub übertragen. Bei diesem Mechanismus steigen Kohlenmonoxidblasen in der Schlacke oder dem Metallbad auf. Der dünne Schmelzefilm über der Blase kurz vor deren Austreten an die Oberfläche, zerstäubt in feine Metalltropfen, sowie Zinkdampf und Schlacke, die mit dem Abgasstrom mitgerissen werden können. Durch mechanischen Übertrag kommen noch feste Partikel, die beim Stahlherstellungsprozess zugesetzten Schlackebildner, hinzu.

Das Zink wird in Form von galvanisierten Blechen wie zum Beispiel Autokarosserien, in den Stahlherstellungsprozess eingebracht. Es liegt im Stahlwerksstaub als $ZnOFe_2O_3$ neben freiem ZnO und geringeren Anteilen an $ZnCl_2$ vor. Blei wird als Bleirot (Rostschutzmittel - Unterbodenschutz für PKW), als bleihaltiges Pigment oder als Kunststoffstabilisator

eingeschleust. Außerdem kann Schrott metallisches Blei aus Autoschredder enthalten. Im Stahlwerksstaub lässt es sich in Form von PbO mit Anteilen von PbSO_4 und PbCl_2 nachweisen. Das Chlor gelangt mit chlorierten Kohlenwasserstoffen (aus Kühlmittel) und polyvinylchloridhaltigen Unterbodenbeschichtungen und Kabelmäntel von Autos in den Prozess und lässt sich im Stahlwerksstaub neben den oben genannten Verbindungen von Zink und Blei auch in Form von NaCl und KCl finden. Oxide von Cadmium, Mangan, Nickel, Chrom und anderen Elementen, die im Schrott als Legierungselemente, im Reduktionsmittel und im Flussmittel enthalten sind, gehen beim Stahlherstellungsprozess ebenfalls teilweise in den Stahlwerksstaub über.

Aufgrund der Feinheit des Materials, etwa 60 % des Kornanteils liegen unter $5 \mu\text{m}$, und der im Staub enthaltenen Schwermetalle, Halogene und Sulfate, die sich bei Kontakt mit Wasser lösen können, ist eine Deponierung problematisch. Vor allem wegen der Bleianteile, die als gefährlich für die Erbsubstanz gelten, und des Chromtrioxids, welches krebserregend ist, stellt Stahlwerksstaub eine Gefährdung für die Umwelt dar.

Tabelle 1 gibt jenen Bereich, in dem die Analysen von Stahlwerksflugstaub aus europäischen Stahlwerken typischerweise liegen, an.

Bestandteile	Massen-%
Zn	14 - 40
Pb	0,7 - 8
Fe	20 - 35
Cd	0,03 - 0,2
SiO_2	0,1 - 6,0
CaO	4,0 - 12,0
MgO	1,5 - 5,0
Cd	< 0,1
Al_2O_3	< 0,5 - 2
C_{tot}	0,2 - 5
S_{tot}	< 0,5 - 1,5
Cl	1 - 5
F	0,03 - 1,0
Na_2O	1,5 - 2,5
K_2O	1,0 - 1,5
Hg [ppm]	1 - 5

Tabelle 1: Typische Zusammensetzung von Stahlwerksflugstäuben [1, 5, 6, 10, 11]

Die hauptsächlich im Stahlwerksstaub nachgewiesenen Mineralphasen sind ZnFe_2O_4 (Franklinit), ZnO (Zinkit) und Fe_3O_4 , wobei das Mengenverhältnis dieser Phasen im Staub sehr stark variiert.

Neben dem zinkhaltigen Reststoff stellen auch Koks und Schlackenbildner Einsatzstoffe für den Wälzprozess dar. Die Anlieferung dieser erfolgt trocken, stichfest oder in pelletierter Form im LKW oder per Bahn. Während feuchte Materialien, die stichfest oder bereits

pelletiert vorliegen sowie grobe Schlackenbildner und Koks in Vorratsbunkern oder Hallen gelagert werden, können trockene Stäube mittels pneumatischer Förderanlagen in Rohstoffsilos transportiert werden (vgl. Abbildung 2).

Aufgabe der Zuschlagstoffe ist es, einerseits dafür zu sorgen, dass die Aufgabemischung bei der Prozesstemperatur (1100 bis 1200 °C) versintert, um eine Aufwärtsbewegung des Materials entlang der Ofenwand mit der Drehung und ein Abrollen der Schüttung zu ermöglichen. Andererseits sollen die Zuschlagstoffe den Schmelzpunkt der Mischung anheben, um Ansatzbildung weitgehend zu vermeiden und zu verhindern, dass die Mischung vollständig flüssig wird, da dies zu einer Entmischung der Beschickung führen würde als Folge welcher sich die Reduktionsprozesse einstellen. Ein weiterer Zweck der Zuschlagstoffe ist es, die Schlacke weniger korrosiv für die Feuerfestausmauerung zu machen. Bei saurer Fahrweise dient Sand (SiO_2) als Zuschlagstoff, während Kalk im basischen Prozess zum Einsatz kommt.

Als Reduktionsmittel und Brennstoff im Wälzrohr dient Koksgrus oder Kohle. Der Fortschritt der Verbrennung und der karbothermischen Reduktion im Ofen hängen von der Korngröße und damit der spezifischen Oberfläche der festen Kohlenstoffträger und des zinkhaltigen Materials ab. Die optimale Korngröße des im Wälzprozess einsetzbaren Materials wird durch die Geschwindigkeit des Gasstromes im Ofen festgelegt und liegt aufgrund des intensiven Gegenstroms von Material und Gasphase zwischen 3 und 10 mm. Das heißt, dass die meisten Materialien vorbereitend granuliert werden müssen. [7, 8, 9, 10, 11, 12]

2.2 Materialvorbereitung

Als Einsatzmaterial für den Wälzprozess stellen die oft relativ großen Unterschiede in der Analyse der verschiedenen Stäube ein Problem dar. Das Ziel der Materialvorbereitung ist die Homogenisierung dieser Einsatzstoffe einerseits und die Herstellung von Pellets mit einem konstanten Verhältnis von Stahlwerksstaub, Reduktionskoks und Feuchtigkeit sowie einer konstanten Basizität andererseits. Die Rezeptur für die Pellets richtet sich nach dem optimalen Zink- und Eisengehalt der Charge, das sind ca. 25 % bzw. 50 bis 55 %, sowie nach der Basizität. Die Agglomeration der Einsatzstoffe ist notwendig, um mechanischen Mitriss der Charge mit dem Abgasstrom weitgehend zu verhindern und so einer Verunreinigung des Wälzoxids vorzubeugen. Darüber hinaus soll eine konstante Größe, ausreichende Temperaturschockbeständigkeit und Festigkeit der Pellets einen gleichmäßigen Ofengang gewährleisten. Dieser ist die Voraussetzung für eine Prozessoptimierung hinsichtlich Zinkausbringen und Schlackenqualität.

Im Intensivmischer (vgl. Abbildung 2) werden die verschiedenen zinkhaltigen Reststoffe mit Reduktionskoks und Kalk (nur bei basischer Fahrweise) unter der Zugabe von ca. 10 % Wasser gemischt und in der anschließenden Pelletiertrommel zu Pellets verarbeitet. Eine

Pelletiertrommel ist ca. 7 m lang, hat einen Durchmesser von 2,2 m und dreht sich mit einer Geschwindigkeit von 7 Umdrehungen pro Minute.

Der direkte Kontakt des Reduktionsmittels mit dem Zinkoxid sorgt für ein reaktives Einsatzmaterial. Durch eine Pelletierung kann die Kapazität eines Wälzrohres um 15 bis 20 % gesteigert werden, während spezifischer Energiebedarf, Reduktionsmittelkonsum und mechanischer Übertrag sinken sowie das Zinkausbringen und die Wälzoxidqualität steigen (vgl. Tabelle 3).

Bei saurer Fahrweise des Ofens erfolgt keine Einarbeitung des Zuschlagstoffes in die Pellets da dies zur Bildung einer harten, dichten Randschale aus Silikaten rundum die Pellets führt. Der Sand wird stattdessen direkt der Aufgabemischung zugegeben. [13, 15, 7, 11, 9]

2.3 Ofenbeschreibung und Kennzahlen

In Abbildung 2 ist eine Wälzanlage schematisch dargestellt. Das feste Einsatzmaterial wandert vom Eintragsende durch die Rotation (ca. 1 Umdrehung pro Minute) und die Neigung des Ofens (2 - 3 %) Richtung Austragsende. Die maximale Temperatur im Ofen liegt zwischen 1100 und 1200 °C. Eine Verjüngung des Wälzrohres am Austragsende stellt einen Minimalfüllgrad von 20 % sicher. Hier ist neben einem Gebläse zum Einbringen der Prozessluft auch ein Öl- oder Gasbrenner angebracht, der zum Anfahren des Ofens sowie zum Zufeuern im Prozess zum Einsatz kommt.

Wälzrohre sind ca. 50 m lang (von 35 bis 75 m) und besitzen einen Durchmesser von 3,6 m (2,5 bis 4,5 m). Der Ofen ist, je nach Länge, zwei-, drei- oder viermal gelagert und wird durch einen Elektromotor angetrieben.

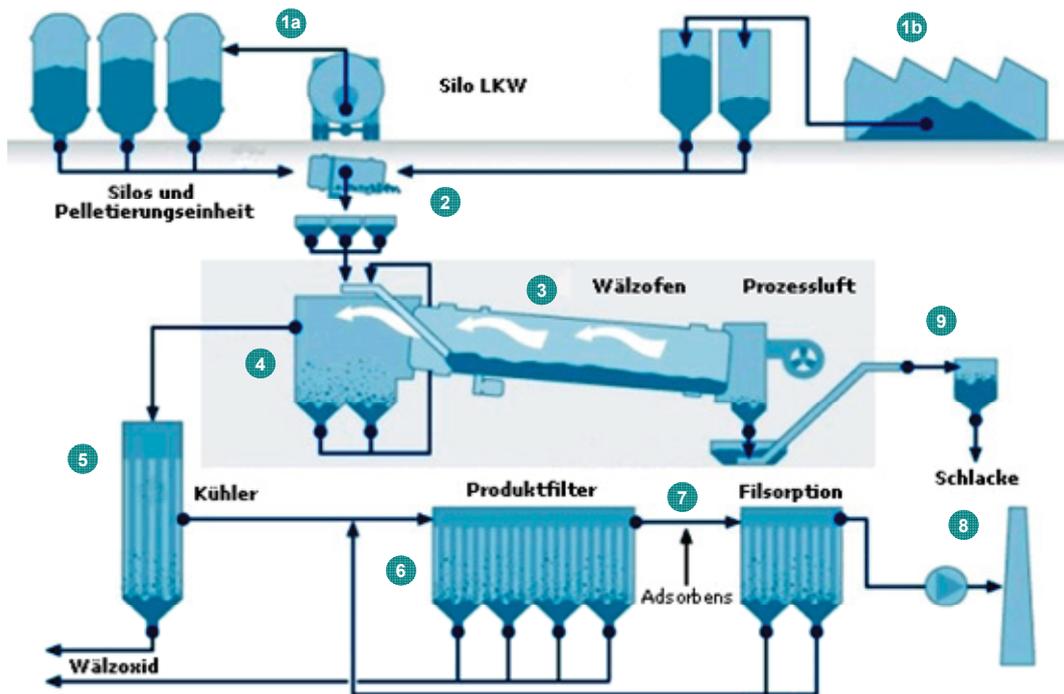


Abbildung 2: Fließbild einer Wälzanlage [14, 11]

An das Wälzrohr schließen eine Staubkammer (4), ein Kühlturm (5) sowie der Produktfilter (6) und eine Abgrasreinigung für Quecksilber und Dioxine (7) an. Die Schlacke wird über einen Nassentschlacker (9) ausgetragen, wobei das hier anfallende Abgas abgezogen und in der Abgasreinigung dem Ofenabgas zum Kühlen beigemischt wird.

Welche Feuerfestmaterialien sich für die Zustellung des Ofens eignen, ist von der Ofenfahrweise abhängig. Im Fall des sauren Prozesses kommen Korundsteine zur Ausmauerung in Frage. Basisch betriebene Öfen werden mit Schamotten und Feuerfest-erzeugnissen auf Tonerdebasis zugestellt. Die feuerfeste Auskleidung muss den Belastungen durch die Rotationsbewegung des Ofens und der chemischen sowie abrasiven Beanspruchung standhalten.

Eine Wälzanlage verarbeitet 35 000 bis 160 000 t Stahlwerksstaub pro Jahr, wobei das Zinkausbringen normalerweise zwischen 92 und 96 % liegt. Die Menge an Einsatzstoffen und elektrischer Energie, die für die Verarbeitung von einer Tonne Stahlwerksstaub nach dem Wälzverfahren notwendig sind, gibt Tabelle 2 wieder. [7, 5, 11, 1]

Verbräuche	je t
Koks	180 - 350 kg
Sand (saure Schlacke)	100 - 250 kg
Kalk (basische Schlacke)	40 - 70 kg
Elektrizität	150 - 300 kWh
Wasser	0,5 - 2,0 m ³

Tabelle 2: Verbräuche pro Tonne trockenem Stahlwerksstaub [1]

2.4 Vorgänge im Ofen

Im Bereich des ersten Viertels des Ofens kommt es zu einem Aufheizen des Einsatzes durch das im Gegenstrom geführte Ofengas, wobei die Einsatzstoffe trocknen und das freie sowie das gebundene Wasser aus der Schüttung ausgetrieben werden. Das aus der Aufgabemischung verdampfende Wasser kühlt das Gas in dieser Zone von ca. 1000 °C auf bis zu 700 °C ab.

Am Beginn der folgenden Reaktionszone mit 1200 °C kommt zum Wärmeeintrag der strahlenden Gasphase noch jener durch die Verbrennung des Koksgruses in den oberen Schichten der Schüttung hinzu. Der Kohlenstoff reagiert mit dem eingebrachten Sauerstoff nach Reaktion 2.1 zu Kohlendioxid, welches sofort mit dem im Überfluss vorhandenen Kohlenstoff nach der Boudouard-Reaktion zu Kohlenmonoxid umgesetzt wird (Reaktion 2.2).



Die Reduktion der Metalloxide im Wälzprozess erfolgt mit Kohlenmonoxid entsprechend den Gleichungen 2.3 bis 2.5.



Der Drehrohrofen ist, wie in Abbildung 3 dargestellt, in zwei unterschiedliche Reaktionsräume unterteilbar.

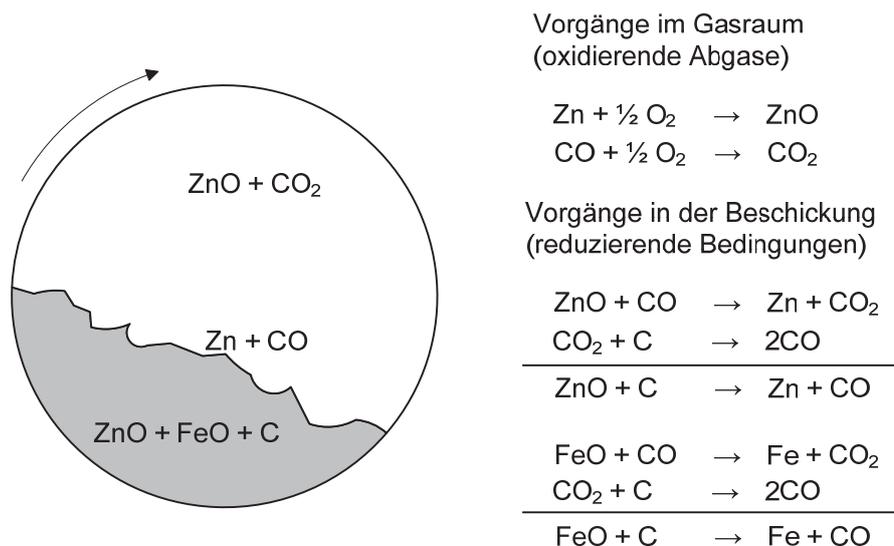


Abbildung 3: Querschnitt und Reaktionen eines Wälzrohres in der Reaktionszone [13]

Aus der Schüttung, in der reduzierende Bedingungen herrschen, entweichen Kohlenmonoxid und Zink. Über der Schüttung reagieren diese sofort mit dem im Überschuss vorhandenen Sauerstoff. Von dem Punkt im Wälzrohr, wo Zink verflüchtigt wird, sorgt die Verbrennung des dampfförmigen Zinks zu ZnO im Gasraum über der Schüttung für einen signifikanten Wärmeeintrag.

In dieser Zone kommt es auch zur Reduktion von 3-wertigem Eisenoxid zu 2-wertigem. Cadmium und Quecksilber entweichen in Form eines metallischen Dampfes aus dem Aufgabegut. Das Quecksilber kann auch, wie das Arsen, Zinn oder teilweise das Blei, als Sulfid ins Abgas übergehen. Blei bildet aber ebenso wie Indium ein flüchtiges Chlorid oder, wie Antimon und teilweise Arsen, ein Oxid. Ebenfalls wird Silber im Wälzrohr teilweise verflüchtigt. In Abbildung 4 ist der Dampfdruck von einigen Verbindungen und Elementen über der Temperatur aufgetragen, daraus ist ersichtlich, dass auch die Alkalien und Chlor gemeinsam mit den Schwermetallen verflüchtigen. [4, 7, 1]

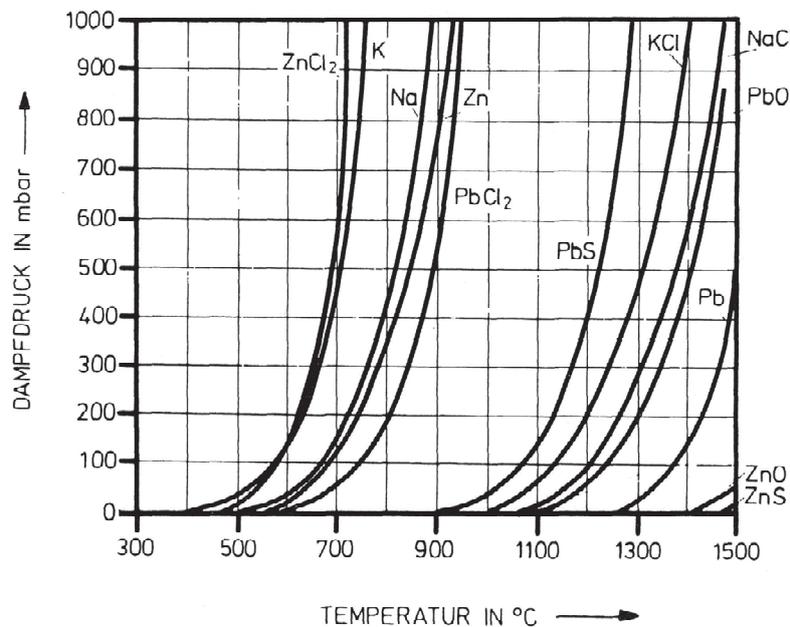


Abbildung 4: Dampfdruckkurven relevanter Elemente und Verbindungen [15]

Wie die chemischen und physikalischen Prozesse für die Abtrennung der Spezies in die einzelnen Produkte im Wälzprozess ablaufen, bestimmen die Temperaturverteilung und der Stofftransport im Ofen. Da dieser nur zum Teil gefüllt ist und die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rohres weit unter der kritischen liegt, kommt es zu einem Abrollen der Schüttung entlang der Ofenwand und einem Wandern des Materials in Richtung Austrag infolge der Ofenneigung. Obwohl kein freier Fall der Charge durch den Gasraum auftritt, findet ein Stoffaustausch zwischen der kondensierten Phase und der Gasphase statt. Durch die Rollbewegung wird das Gas aus den Zwischenräumen der Partikel frei und vermischt sich mit dem Abgasstrom.

Ist der Anteil an leicht verflüchtigen Substanzen in der Schüttung klein, so ergibt sich in dem Teil des Materials, das sich in Ruhe befindet, kein Gasfluss. Die Diffusionsprozesse führen zu einer Sättigung der Gasphase in den Zwischenräumen der Partikel mit den flüchtigen Elementen. Ist der Dampfdruck der Elemente und Verbindungen niedriger als der externe Druck, können diese nur durch konvektiven Massentransport zwischen dem abrollenden Teil des Materials und dem Gasstrom in diesen überführt werden.

Enthält die Reaktionsmasse viele leicht zu verflüchtigende Stoffe deren Dampfdruck im fraglichen Temperaturbereich den externen Druck übersteigt, können diese aus der Materialschüttung entweichen indem sie den Widerstand, den ihnen die Schüttung entgegenstellt, überwinden. Eine große Menge an leicht zu verdampfenden Substanzen begünstigt jedenfalls das Ausbringen schwerer zu verdampfender Materialien durch Mitreißen (zum Beispiel im CO-Strom).

Das Abrollen der Schüttung sorgt für eine kontinuierliche Erneuerung der Reaktionsoberfläche indem die Asche bzw. die Schlacke von der Reaktionsoberfläche der einzelnen Partikel (seien es Kokspartikel oder Pellets) entfernt wird. Die Verweilzeit im Wälzrohr ist ein wichtiger technologischer Parameter und wird durch die Länge des Reaktionsweges bestimmt. Dieser ist wiederum von der Ofenlänge, dessen Durchmesser, der Umdrehungsgeschwindigkeit und der Neigung des Wälzrohres abhängig.

Die Maximaltemperatur der Reaktionsschüttung im Ofen soll, um die Bildung von Flüssigphasen zu vermeiden, 1300 °C nicht übersteigen. Der Schmelzpunkt der Charge sinkt in der FeO-reichen Zone durch die Reduktion der Eisenoxide auf den niedrigsten Punkt. Für eine gute Entzinkung ist neben der gleichmäßigen Wälzbewegung der Charge im Ofen eine möglichst große Temperaturspanne zwischen dem Beginn der Metallverflüchtigung und dem Erweichen der Charge von Bedeutung. Das Chargieren von Koksgrus im Überschuss wirkt ansteifend auf die Beschickung, die durch die Wälzbewegung im Ofen aufbricht und dadurch die Entzinkung erleichtert.

Bis kurz über die Hälfte der Ofenlänge, jenem Punkt, wo Abgasstrom und Schüttung dieselbe Temperatur aufweisen, stellt das Gas ein Heizmedium dar, das durch Strahlung und Konvektion Wärme an die Schüttung abgibt. Danach sinkt die Temperatur der Schüttung durch die Abgabe von Wärme an den Abgasstrom sowie als Folge von Strahlungsverlusten durch die Austrittsöffnung des Ofens. In dieser Zone stellen sich Verflüchtigungsprozesse allmählich ein und es kommt zur Bildung einer Schlacke, die mit einer Temperatur von ca. 1150 °C am Ende des Ofens ankommt.

Die Wälzschlacke ist ein Nebenprodukt des Wälzprozesses, das die nicht flüchtigen Substanzen der Aufgabemischung sowie die aufgegebenen Schlackenbildner enthält. Diese legen fest, ob ein Wälzrohr sauer oder basisch betrieben wird. Als Maß dient die Basizität, die,

wie in Gleichung 2.6, die basischen und sauren Oxide der Aufgabemischung ins Verhältnis setzt (vgl. Anhang).

$$B_2 = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2} \quad 2.6$$

Bei der sauren Fahrweise wird durch Zugabe von SiO_2 eine Basizität von 0,2 bis 0,5 eingestellt, während der basische Prozess mit Kalkstein oder gebranntem Kalk bei einer Basizität von 1,5 bis 4 arbeitet. Es gilt den Basizitätsbereich zwischen diesen beiden Extremen von sauer und basisch zu vermeiden, da dieser schwierig zu kontrollieren ist. Aufgrund der niedrigen Schmelztemperaturen solcher Aufgabemischungen entstehen leicht Ansätze und es kann zu Brockenbildung im Einlaufbereich des Ofens sowie zum Auftreten eines eisenreichen Ringes am Wälzrohrende kommen.

Der basische Prozess benötigt als Vorteil gegenüber dem sauren eine geringere Menge an Zuschlagstoffen, wodurch niedrigere Reststoffanteile zu entsorgen sind. Seine feste, erst bei höheren Temperaturen erweichende Beschickung erlaubt eine bessere Entzinkung und ein besseres Zinkausbringen. Da geringere Anforderungen an die Qualität der Feuerfestausmauerung zu stellen sind und die Standzeit der Zustellung höher ist, liegt eine bessere Ökonomie des basischen Prozesses vor. [7, 11, 10, 9]

2.5 SDHL-Verfahren

Obwohl der Wälzprozess nach wie vor als die beste verfügbare Technologie zur Behandlung von zink- und bleihaltigen Stahlwerksstäuben gilt, stellt sein hoher Energiebedarf einen Schwachpunkt dar. Um einerseits den Energieinhalt des metallischen Eisens in der Schlacke nutzbar zu machen und andererseits den Kohlenstoffverbrauch und damit die hohen Restkohlenstoffgehalte in der Schlacke zu senken, wurde das SDHL-Verfahren (benannt nach seinen Erfindern Saage, Dittrich, Hasche und Langbein) entwickelt. Eine Oxidation des Eisens durch gezielte Luftzufuhr am Ende des Ofens sorgt für einen so signifikanten Wärmeeintrag, dass zur Erreichung der Prozesstemperatur nicht 130 %, sondern nur 70 % der stöchiometrisch benötigten Kohlenstoffmenge für eine vollständige Reduktion des Zinkinhalts der Aufgabemischung chargiert werden müssen. Somit kann der Restkohlenstoffgehalt der Schlacke auf 1 % und der Anteil des metallischen Eisens an der Wälzschlacke auf 10 % gesenkt werden. Bei gleichzeitiger Steigerung des Durchsatzes um 25 % und einem signifikanten Absenken der CO_2 -Emissionen ist es möglich zusätzlich den Koksverbrauch um bis zu 40 % zu senken. Tabelle 3 zeigt, wie sich die Kennzahlen der Befesa Zinc Freiberg bis zum Jahr 2000 durch die Installation einer Pelletierung und in weiterer Folge der Anwendung des SDHL-Verfahrens verbessert haben.

		basischer Wälzprozess	mit Pelletierung	mit SDHL-Prozess
Durchsatz	t/d	146	165 - 170	200 - 210
Zinkausbringen	%	84	86	91 - 93
Koksbedarf	kg/t	380	270	160 - 170
Gasverbrauch (Normalbetrieb)	m ³ /h	180	180	0

Tabelle 3: Vergleich von Prozesskennzahlen beim basischen Prozess, mit Pelletierung und Einsatz der SDHL-Technologie bei der Befesa Zinc Freiberg GmbH [7]

Zwei weitere Vorteile des Verfahrens sind, dass das Zinkausbringen, ein Indikator für die Effektivität des Prozesses, um 5 % gesteigert werden kann und, dass es nicht mehr nötig ist, während des Prozesses mit einem Brenner zuzufeuern. [7, 10, 11]

2.6 Abgasbehandlung

Nachdem mit dem Abgas das Produkt Wälzoxid ausgetragen wird, ist die Abgasreinigung komplexer als in anderen metallurgischen Anlagen. Die einfache Installation von Kühleinheit und elektrostatischem Heißabscheider wurde zu einem komplexen Equipment mit einer Sackfilteranlage sowie einer zweistufigen Dioxin- und Quecksilberabscheidung entwickelt.

Beim Verlassen des Ofens weist das Abgas einen Staubgehalt von ca. 140 g/m³ auf und gelangt mit 700 bis 800 °C in die nachgeschaltete Abgasanlage. Vor der Staubkammer erfolgt zunächst die Abtrennung der grobkörnigen Partikel in einem Schwerkraftabscheider, welche dem Ofen wieder zugeführt werden. Eine Separation dieser Grobfraction, die aus mitgerissenen Partikeln der Aufgabemischung besteht, ist notwendig, um in der Staubkammer und der darauffolgenden Abgasreinigung ein möglichst reines Wälzoxid zu erhalten. Die Abgaskühleinheit kann unterschiedlich gestaltet sein:

- Das Abgas gelangt in einen Kühlturm in dem Wasser in den Abgasstrom eingedüst wird.
- In einem Flachrohrkühler erfolgt eine indirekte Luftkühlung. Eine Kombination mit der ersten Variante ist möglich.
- Im Kühlturm kommt es zu einer Vermischung des Abgasstromes mit der Abluft vom Schlackenausstrag.

Im Kühlturm findet ebenfalls eine Abscheidung von Wälzoxid statt. Der größte Teil wird aber im Produktfilter, einer Sackfilteranlage, bei ca. 120 °C vom Abgasstrom abgeschieden. Tabelle 4 gibt eine Analyse für Wälzoxid wieder.

Das staubfreie Abgas wird abschließend noch von Dioxinen, Quecksilber und Cadmium gereinigt und über einen Kamin an die Atmosphäre abgegeben.

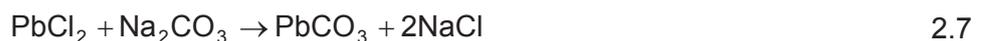
Das Abgasvolumen ist stark von der Anlage abhängig und reicht von 35 000 m³/h_{n,tr} bis zu 150 000 m³/h_{n,tr}. Mit dem Abgas kommt es zu einem Austrag von Staub, Schwefeldioxid,

Stickstoffoxiden, Chlorwasserstoff und Flusssäure. Das abgetrennte Wälzoxid, das die Nichteisenmetallkomponenten des Einsatzmaterials sowie 5 - 7 % Chlor enthält, wird in manchen Anlagen noch in einen nachfolgenden Laugungsprozess zur Qualitätssteigerung eingebracht. [7, 13, 1, 5, 11]

2.7 Laugung von Wälzoxid

In der Vergangenheit konnte Wälzoxid mit ca. 5 - 7 % Chlor im Imerial-Smelting-Ofen weiterverarbeitet werden. Aufgrund der begrenzten Kapazität von IS-Anlagen und der heute vorrangig hydrometallurgischen Zinkproduktion stellen die Alkalien und Halogene im Wälzoxid kritische Elemente dar. In der Elektrolyse erschweren sie das Strippen der Kathoden. Die Laugung soll die Anforderung, die Gehalte der Elemente Cl, F, Na und K auf unter 0,1 % im Wälzoxid zu senken, erfüllen.

Der Großteil der Chloride liegt in Form von Natrium-, Kalium- und Zinkchloriden vor und der Rest, wie die meisten Fluoride, als wasserunlösliche Verbindungen. In einer Laugung mit einer sodahältigen Lösung, wie in Abbildung 5 gezeigt, schließt ein im Gegenstrom betriebener Waschprozess des Wälzoxids an. Aus dem Wälzoxid wird mit dem Filtrat der zweiten Stufe der Laugung ein Schlamm angerührt, der eine Dichte von 120 g Wälzoxid pro Liter Filtrat aufweist. Eine Sodalösung wird in so einem Verhältnis zugegeben, dass sich die Halogene lösen und sich die Metalle Blei und Zink in Form von Metallkarbonaten ausscheiden. Die Reaktionen 2.7 und 2.8 zeigen wie aus Bleichlorid und Bleifluorid Chlor und Fluor mit dem Natrium ein lösliches Salz bilden und Blei als unlösliches Karbonat verbleibt.



Um die Löslichkeit der Halogenverbindungen zu verbessern, wird die Suspension mit Dampf auf 60 °C geheizt und anschließend mithilfe einer Kammerfilterpresse filtriert. Das Filtrat der ersten Laugungsstufe gelangt in die Abwasserbehandlung. Der erhaltene Filterkuchen enthält ca. 0,5 % Chloride und wird mit Anmachwasser in einer zweiten Stufe aufgeschlämmt.

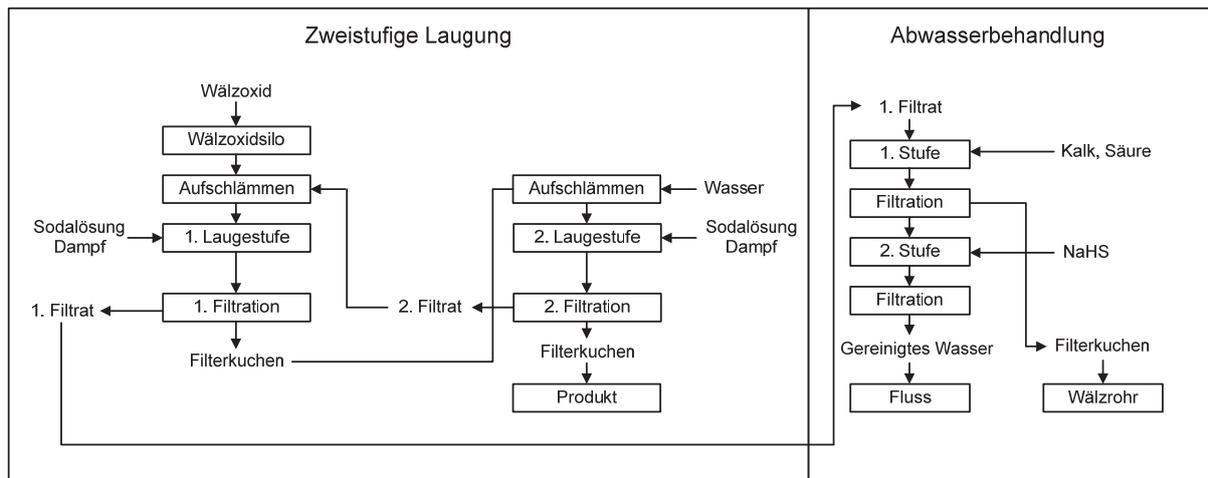


Abbildung 5: Darstellung der zweistufigen Laugung von Wälzoxid [13]

Die Laugentemperatur im zweiten Prozessschritt beträgt ebenfalls 60 °C. Der Filterkuchen enthält noch 0,1 % Chloride und ist das Produkt. Das Filtrat aus dem zweiten Prozessschritt dient zum Aufschwemmen des Wälzoxids im ersten Laugungsschritt. Tabelle 4 stellt die typische chemische Analyse von ungelautem und gelaugtem Wälzoxid gegenüber.

	Wälzoxid	Wälzoxid gelaugt
Zn	55 - 63	60 - 68
Pb	4 - 10	9 - 11
Cd	0,1 - 0,5	0,1 - 0,6
F	0,2 - 0,7	0,08 - 0,15
Cl	3 - 8	0,05 - 0,15
C	0,5 - 1,5	0,5 - 1,5
FeO	2 - 6	2 - 7
CaO	0,3 - 3,0	0,3 - 1,2
SiO ₂	0,5 - 1,5	0,5 - 1,5
Na ₂ O	2 - 2,5	0,1 - 0,2
K ₂ O	1,5 - 3,0	0,1 - 0,2
Hg [ppm]	2- 30	4 - 40

Tabelle 4: Analyse von ungelautem und gelaugtem Wälzoxid, Angaben in % [1, 11]

Die Nachteile dieses Verfahrens sind die großen Abwassermengen einerseits und der große Salzeintrag in das Wasser andererseits. Um die Abwasserprobleme zu lösen, kann das Filtrat, das die gelösten Salze (Na, K, Cl, F, SO₄ etc.) enthält, in einer Verdampfer-Kristallisationseinheit kristallisiert werden. Das dabei entstehende Kondensat wird im Laugungsprozess im Kreis geführt, während die Salzmischung in Kaliumminen als Füllmaterial zum Einsatz kommen kann. Um bei den Konzentrationen von 800 bis 900 g Wälzoxid pro Liter Filtrat noch Produktqualitäten mit weniger als 0,1 % Chlor erreichen zu können, muss dieser Laugungsprozess, wie in Abbildung 6, dreistufig ausgeführt werden.

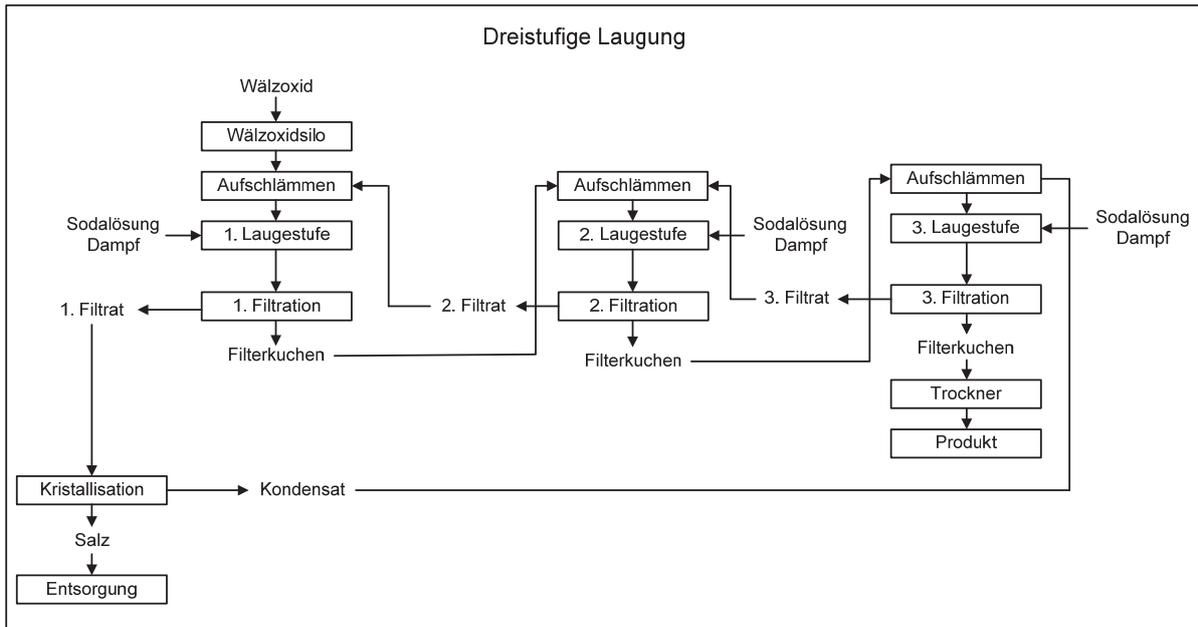


Abbildung 6: Darstellung der dreistufigen Laugung von Wälzoxid [13]

Das gewaschene Wälzoxid enthält 0,1 % Chlor und weniger als 0,15 % Fluor. Die Feuchte des Produktes von 17 bis 19 % nach der Membrankammerpresse führt zu einem thixotropen Verhalten, das den Transport und das Handling des Materials beim Kunden erschwert. In einem Spiralrockner kann die Feuchtigkeit des produzierten Wälzoxids auf 13 % gesenkt werden. Das so erhaltene Wälzoxidgranulat kann auch in den Röstaggregaten der Zinkproduzenten eingesetzt werden. [16, 5, 10, 13, 1, 11, 17]

2.8 Wälzschlacke

Die Wälzschlacke verlässt den Ofen auf der Austragsseite mit ca. 1200 °C durch eine Rinne, die sie in eine Schlackenköhlung mit Wasser führt. Je nach Zusammensetzung der Aufgabemischung entstehen im Wälzrohr silikareiche oder kalkreiche Schlacken im Umfang von ca. 750 kg Wälzschlacke pro t Aufgabemischung.

2.8.1 Chemische und mineralogische Beschreibung der Wälzschlacke

Tabelle 5 gibt Beispiele für die Analysen dreier saurer und zweier basischer Schlacken wieder.

Schlacke	S1	S2	S3	B1	B2
Al ₂ O ₃	7,07	3,82	4,80	2,30	2,66
CaO	7,58	15,3	7,70	13,1	23,5
Cr ₂ O ₃	0,23	0,12	0,13	0,06	0,53
Fe	17,2	24,9	23,2	23,3	6,21
FeO	6,62	3,47	6,75	21,5	39,7
K ₂ O	0,29	0,11	0,22	0,23	0,23
MgO	4,55	2,52	3,00	2,50	3,85
MnO	2,46	3,00	2,50	3,30	4,94
Na ₂ O	0,41	0,39	0,51	0,42	0,92
SiO ₂	31,4	37,3	26,9	6,00	7,77
As	0,0141	0,0141	0,089	0,0400	0,0107
Cd	0,0007	0,0011	0,0002	0,0015	0,0015
Cu	0,49	0,32	0,40	0,29	0,32
Pb	1,07	0,36	1,55	1,60	4,22
Zn	2,38	0,24	3,77	3,20	0,35
S	2,03	0,75	0,80	0,97	1,12
BI	0,39	0,48	0,40	2,60	3,52

Tabelle 5: Analysen verschiedener Wälzschlacken [19]

Die in der Wälzschlacke verbleibenden Gehalte von Zink und Blei sind verglichen mit jenen der Stahlwerksflugstäube gering, schwanken aber in einem breiten Rahmen, z. B. 0,2 - 2,4 % Zink und 0,4 - 4,2 % Pb. Im Folgenden soll auf die mineralogische Zusammensetzung der Wälzschlacken eingegangen werden. [18, 19]

2.8.1.1 SiO₂-reiche Schlacken

Die Schlacken aus dem sauren Wälzprozess bestehen aus einer glasigen Matrix, Silikatkristallen, kleinen Oxidkörnern, Eisentropfen, Sulfiden sowie unverbrauchtem Koks und Sand.

Die Glasmatrix, die einen Großteil der Schlacke ausmacht, ist aus einem kalziumarmen Aluminiumsilikat mit einem Anteil von 60 - 70 % SiO₂ aufgebaut. Diese Phase, in die alle anderen Bestandteile der Wälzschlacke eingebettet sind, enthält Eisen, Mangan, wenig Magnesium und das gesamte Natrium und Kalium.

Die Kalzium-Magnesium-Silikatkristalle (CaMgSi₂O₆) enthalten einerseits Mangan, andererseits ist das Kalzium im Kristall teilweise durch Magnesium, Eisen oder Mangan ersetzt. In den sauren Schlacken können auch Zinksilikatkristalle nachgewiesen werden. Kleine dispergierte Oxidkristalle aus der Spinellfamilie liegen in Form von magnesiumhaltigem Aluminiumchromit der Zusammensetzung (Fe, Mg)(Cr, Al)₂O₄ vor und manchmal

tritt Zink als Zink-Aluminiumoxid (Gahnit, ZnAl_2O_4) auf. 80 - 90 % des gesamten Eisens liegt metallisch vor und bildet kleine Tröpfchen, die sich zusammenballen und manchmal auch Eisenphosphid enthalten. In geringen Mengen treten auch Sulfide von Eisen, Mangan, Kupfer und Zink auf, die genauso mit dem metallischen Eisen vergesellschaftet sind wie das in geringen Mengen nachgewiesene metallische Blei, das aber auch in der Silikatmatrix vorliegt. Unverbraucher Koks und abgerundete Quarzsandkörner aus der Aufgabe sind die letzten zwei Phasen in dieser Schlacke. [3, 18, 19]

2.8.1.2 Basische Schlacken

Das mineralogische Gefüge von Schlacken mit einer Basizität von 2,6 ähnelt insofern jenem der sauren Schlacken, als diese auch aus reichlich glasiger Matrix, die Silikatkristalle enthält, besteht und die Oxidkörner, Eisentropfen, kleine Sulfidkörner und das in geringen Mengen vorhandene metallische Blei und den Restkoks überzieht. Die Unterschiede beschränken sich auf die Zusammensetzung und Verteilung der Silikate und Oxide.

- Der Anteil der Silikate ist geringer als bei den sauren Schlacken und besteht hauptsächlich aus einer heterogenen Glasmatrix, die ein kalziumreiches Aluminiumsilikat ($\sim 35\% \text{ CaO}$ bei $35\% \text{ SiO}_2$) ist, und zu einem geringeren Teil aus Ca-(Mg, Fe)-Silikaten, die mehr oder weniger Eisen und Mangan enthalten. Die Silikate können durch die Formel CaMgSiO_4 beschrieben werden, wobei das Ca wiederum teilweise durch Fe, Mn oder Mg ersetzt sein kann.
- Circa 1/5 der Wälzschlacke machen die Oxidkörner aus diversen eisenreichen Magnesium-, Mangan- und Aluminiumoxiden aus. [19]

2.8.1.3 Stark basische Schlacken

Die stark basischen Schlacken unterscheiden sich von den zwei bereits besprochenen in Hinblick auf das mineralogische Gefüge, die Zusammensetzung und die Anteile der einzelnen Phasen. So besteht die Schlacke zu mehr als der Hälfte aus Oxidkörnern, die sich in vier Kategorien einteilen lassen:

- eisenreiche Kalzium-Bleioxide
- eisenreiche Mangan-Magnesiumoxide
- magnesiumreiche Manganoxide
- Kalzium-Aluminiumoxide

Der zweite Hauptbestandteil der Schlacke, der ca. 1/5 ausmacht, sind zwei Sorten von Silikatkristallen: Ca_2SiO_4 und CaMgSiO_4 .

Die glasige Matrix, die in diesen Schlacken nur zu 5 % vorkommt, ist ein sehr kalziumreiches Eisen-Aluminiumsilikat ($45\% \text{ CaO}$ bei $9,5\% \text{ SiO}_2$). Sie wirkt zwischen den Körnern von Oxiden und Silikaten wie ein Zement und sorgt für die Bildung von kleinen körnigen Gehäufen. Der Rest der Schlacke besteht aus Eisentropfen, sowie geringen Mengen an Fe-

Cu-Sulfidkörnern, Restkokspartikel und Blei (selten als Metall, aber als Chlorid) treten in den oben beschriebenen Gehäufen als Einschlüsse von Silikaten (Kristalle oder Glasmatrix) auf oder bilden Verbindungen der Körner miteinander.

Über das mineralogische Gefüge von SDHL-Schlacken finden sich in der Literatur keine Angaben. [19, 18]

2.8.2 Eigenschaften der Wälzschlacken

Da die Mobilisierbarkeit und damit das mögliche Gefährdungspotenzial der Schlacken nicht nur von den Schwermetallgehalten abhängt, sondern im Wesentlichen von deren chemischer Bindung in der Matrix, existieren verschiedene Testmethoden, um das Elutionsverhalten von Wälzschlacke zu untersuchen. Das Ziel dabei ist es herauszufinden, welche Auswirkungen zum Beispiel eine Deponierung, ein Einbau in Straßenschichten oder ein Einsatz in Baustoffen auf Zementbasis auf die Umwelt haben. Dazu wird der Feststoff (die Schlacke) mit einem Elutionsmittel versetzt. Der Feststoff kann im Originalzustand zum Einsatz kommen (deutscher Auslaugtest) oder zuerst zerkleinert oder sogar gemahlen (z.B. Schweizer Auslaugtest) werden. Als Elutionsmittel dient demineralisiertes Wasser, das bei Bedarf mit Salpetersäure angesäuert wird. So kann bis zu einem pH-Wert von 2 getestet werden, wobei zum Beispiel Tests bei einem pH-Wert von 5 das Verhalten in saurem Grundwasser simulieren. Um ein basisches Milieu einzustellen, kommt entweder Natronlauge oder eine gesättigte Kalklösung in Frage. Ein mit letzterer eingestellter pH-Wert von 12 steht zum Beispiel für Wasser, das mit hydraulischen Bindern in Berührung gekommen ist. Die zahlreichen Tests schreiben vor, das Probenmaterial während der Versuchszeit (Stunden bis Tage) in Bewegung zu halten. Dazu schreibt der deutsche Auslaugtest wie viele andere eine Überkopfdrehung des Probengefäßes vor, wodurch für eine turbulente Strömung gesorgt ist, während der Schweizer Auslaugtest nur ein Durchspülen mit CO₂ verlangt, was einem laminaren Strömungsverhalten gleichkommt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen eine Aussage darüber zu, wie viel von den enthaltenen Schwermetallen unter den eingestellten Bedingungen freigesetzt werden. In weiterer Folge ist es möglich, wie in [19], zu ergründen, welche Phase für die Freisetzung der einzelnen Elemente verantwortlich ist.

Nach dem deutschen Auslaugtest (DIN 38414-4) sind 100 g des Probenmaterials im Originalzustand mit der 10-fachen Menge destilliertem Wasser zu versetzen und 24 Stunden mit einer Umdrehung pro Minute zu laugen. In Tabelle 6 sind die aus Sicht des Grundwasserschutzes relevanten Parameter zusammengestellt.

	Grenzwert	Richtwert¹⁾
pH-Wert		8 - 10
elektrische Leitfähigkeit mS/m		20
Blei mg/l	0,03	
Zink mg/l	0,05	

¹⁾ typischer Bereich

Tabelle 6: Grenz- und Richtwerte für wasserwirtschaftliche Merkmale [3]

Für den Einbau von Wälzschlacken in Straßen und Wege ist ein Nachweis der Güteeigenschaften nach den „Technischen Lieferbedingungen und Richtlinien für die Güteüberwachung von Metallhüttenschlacken im Straßenbau - TL MHS-StB“ zu erbringen. Dazu sind die in Tabelle 7 angeführten Parameter einzuhalten. [3]

Parameter		
Rohdichte	g/m ³	2,3 - 2,6
Schüttdichte	g/cm ³	1,2 - 1,5
Porigkeit ¹⁾	Gew.-%	8 - 15
Mechanische Beanspruchung ²⁾	Gew.-%	14

¹⁾ Wasseraufnahme zu bestimmen

²⁾ Bei Verwendung in Frostschutzschichten und Asphalttschichten nach den ZTVT-StB

Tabelle 7: bautechnische Wertebereiche [3]

Die Untersuchung der sauren Schlacken ergab, dass es zwar nur zu einer geringfügigen Freisetzung der enthaltenen Schwermetalle unter den Prüfbedingungen kommt, die geringe Pufferkapazität dieser Schlacken einen Einsatz in saurer Umgebung (pH = 4 bis 6) aber ausschließt. Die basischen Schlacken sind im Allgemeinen weniger stabil, wodurch es insgesamt zu einer größeren Freisetzung von Schwermetallen kommt. Für die Metalle in Schlacken sind zwei prinzipielle Verhaltensweisen zu beobachten:

- Metalle deren Freisetzung bei sauren Bedingungen stärker ist, das sind zum Beispiel Eisen und Zink.
- Metalle, die im alkalischen Milieu leichter in Lösung gehen, wie zum Beispiel Blei und Arsen.

Zusätzlich ist zu sagen, dass es in einer gesättigten Kalklösung zu einer Destabilisierung der Elemente Zink und Blei kommt. Arsen ist im sauren Milieu nur in Gegenwart von Schwermetallen leicht löslich. Im basischen Bereich löst es sich in Gegenwart von Erdalkalimetallen (Ca, Mg, Sr und Ba). Die Löslichkeit der Elemente Natrium und Kalium weist keine Abhängigkeit vom pH-Wert auf. Für die Schwermetalle lässt sich ein amphoterer Verhalten feststellen. Das heißt, dass sich bei Tests mit verschiedenen pH-Werten (pH_{stat}-Test) parabelförmige Konzentrationen um den Bereich pH = 7 bis 11 ergeben. Die Schwermetalle gehen unter basischen Bedingungen vermehrt in Form von Hydroxidkomplexen wie [Cr(OH)₄]⁻ oder [Zn(OH)₄]²⁻ in Lösung. Bei einer Verschiebung des pH-Wertes zu tieferen Werten steigt die Löslichkeit der Schwermetallionen (Cd²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺) an. [19, 18, 3]

Aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften der Wälzschlacken fanden die sauren Schlacken als Baumaterial im Straßen- und Wegebau sowie als Betonzuschlag in der Vergangenheit Verwendung. In Japan diente die Wälzschlacke vor dem Jahr 2000 auch als Eisenquelle für Zementhersteller. Aufgrund der geringen Toleranzen für Schwermetalle bei der Zementherstellung finden sie aber keine Abnahme mehr. In Deutschland werden die basischen Schlacken wegen der leichten Auslaugbarkeit zurzeit hauptsächlich zum Wegebau auf Deponien eingesetzt. [18, 16]

In der Literatur angegebene Konzentrationsbereiche für saure und basische Schlacken sind in Tabelle 8 angeführt. [7, 1, 5, 16]

[%]	Schlacke (sauer)	Schlacke (basisch)
Zn	0,2 - 2,0	0,5 - 2
Pb	0,1 - 2,0	0,5 - 2
Cd	<0,01	<0,01
F	0,1 - 0,2	0,1 - 0,2
Cl	0,03 - 0,5	0,03 - 0,05
C	1 - 8	3 - 8
FeO	30 - 50	30 - 50
Fe/Fe _{tot}	80 - 90	80 - 90
CaO	8 - 9	15 - 25
SiO ₂	25 - 45	6 - 12
Na ₂ O	1,2 - 1,6	1,2 - 1,6
K ₂ O	0,7 - 0,9	0,7 - 0,9
Hg [ppm]	1 - 5	<0,1

Tabelle 8: Analysen von sauren und basischen Wälzschlacken [3, 7, 1]

3 Schmelzreduktion von Reststoffen

Ein erheblicher Anteil der Schwermetalle vieler industrieller zinkhaltiger Reststoffe ist auch bei geringen Gesamtgehalten auslaugbar (siehe Kapitel 2.8). Um einer Deponierung, für die eventuell noch eine Verfestigung notwendig ist, und dem Verlust des Metallinhalts entgegenzuwirken, kommt eine schmelzmetallurgische Umarbeitung dieser Reststoffe in Frage. Den zusätzlichen Kosten für so eine Behandlung stehen das gewonnene Metall und der in geringeren Mengen anfallende und jedenfalls stabilere und damit billiger zu entsorgende Reststoff gegenüber.

Umschmelzprozesse, bei denen auch die Eisengehalte des Reststoffs wieder gewonnen werden, arbeiten mit hohen Schmelzbadtemperaturen um 1500 °C und stark reduzierenden Bedingungen. Ziel der Behandlung ist eine Auftrennung des Einsatzstoffes in folgende drei Phasen:

- Schlacke: Sie wird während des Prozesses aus den stabilen Oxiden der Aufgabe gebildet und kann als Baustoff oder als Produkt für die Zementindustrie dienen.
- Metallbad: Der nichtflüchtige Anteil der weniger stabilen Oxide wird durch Kohlenstoff reduziert und bildet entweder ein Metallbad oder löst sich in einer vorgelegten Schmelze. In den Schmelzreduktionsprozessen ist vor allem die Rede von den Metallen Eisen, Mangan, Nickel, Chrom, Vanadium und Kupfer.
- Abgas bzw. Flugstaub: Dies ist die mit den Schwermetallen Zink, Blei, eventuell Cadmium oder Quecksilber angereicherte Fraktion, die in der Abgasreinigung aufgefangen wird. Die Menge ist im Vergleich zum Einsatzmaterial gering und entspricht ca. 10 % des eingesetzten Reststoffs. Eventuell vorhandenes organisches Material wird in CO und H₂ aufgespalten, anschließend verbrannt und als Abgas abgezogen.

Aufgrund der großen Anzahl der vorliegenden Spezies, sind die ablaufenden Reaktionen im Reaktionsaggregat zahlreich und komplex. Im Richardson-Ellingham-Diagramm in Abbildung 7 sind zwar die Metall-Metalloxid-Reaktionen ziemlich aller in Reststoffen vorliegenden oxidischen Spezies angeführt, allerdings sind die Einflüsse dieser untereinander sowie Sulfide und andere Verbindungen nicht berücksichtigt. Eine grobe Abschätzung, in welche der drei Phasen die einzelnen Spezies im Schmelzreduktionsprozess übergehen, ist aber möglich. In diesem Zusammenhang ist auch das in Abbildung 4 (siehe Kapitel 2.4) dargestellte Diagramm der Dampfdruckkurven aufschlussreich. Auf die genauen Reaktionsmechanismen, welche bei Schmelzreduktionsreaktionen eine Rolle spielen, wird im Folgenden eingegangen. [20, 21]

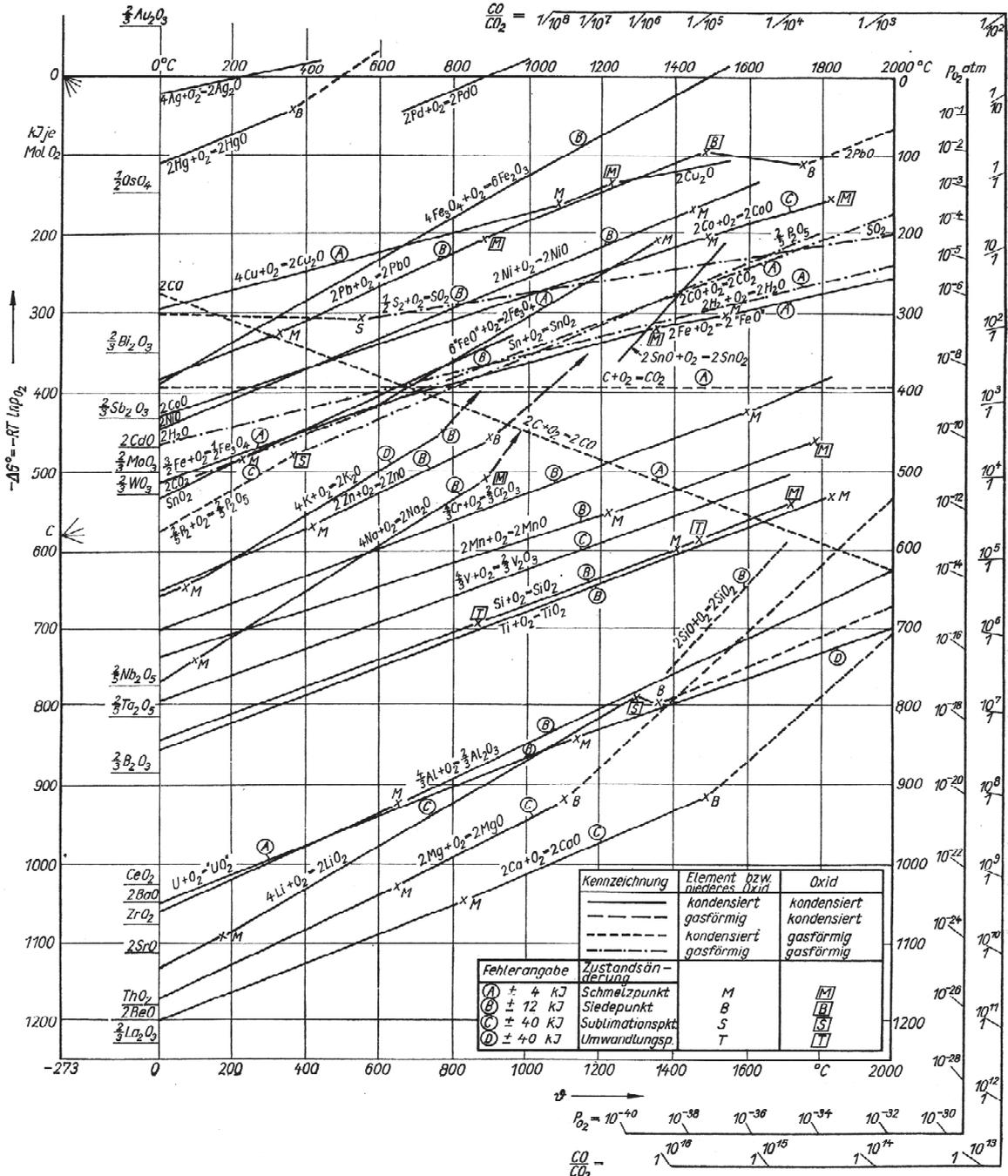


Abbildung 7: Richardson-Ellingham-Diagramm für Metall-Metalloxid-Reaktionen [38]

3.1 Einflüsse auf den Schmelzreduktionsprozess

Im Folgenden werden die in der Literatur beschriebenen Einflussfaktoren auf den Schmelzreduktionsprozess erläutert.

- Prozesstemperatur: hohe Temperaturen sorgen für schnelle Diffusionsraten der reagierenden Spezies (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) und dünnflüssige, gut durchmischte Schlacken sodass die Prozesse rasch ablaufen und eine Entzinkung der Schlacke bis zu niedrigen

Gehalten bei gleichzeitiger Rückgewinnung des Eisens möglich ist. Leider führen hohe Reaktionstemperaturen auch zu einem verstärkten Feuerfestangriff. Eine Möglichkeit dem thermischen Abbau und Schlackeangriff entgegenzuwirken ist der Aufbau eines festgefrorenen Schlackenpelzes.

- Beschaffenheit der aufzugebenden Stoffe: Die Aufgabe von feinteiligen Reststoffen auf ein Metall- oder Schlackebad führt zum Mitreißen von Staub aus der Aufgabe. Beim Chargieren von Pellets (oder Briketts) kann dies verhindert werden und gleichzeitig ein guter Kontakt des Reststoffs mit der Schmelze erreicht werden.

- Reduktionsmittel: Der Kohlenstoffträger sollte einen hohen Gehalt an fixem Kohlenstoff und niedrige Gehalte von Asche und flüchtigen Stoffen aufweisen. Kleinere Korngrößen haben eine höhere Reaktivität zur Folge, allerdings führt die feine Fraktion auch zu einem vermehrten Übertrag des Einsatzmaterials in den Abgasstrom, was eine Verminderung des Zinkausbringens zur Folge hat. Ein Kohlenstoffträgerüberschuss sowie eine hohe Eindringtiefe und eine gleichmäßige Verteilung in der Schlackenschicht und eine hohe Koksreaktivität wirken sich positiv auf den Reaktionsfortschritt aus.

- Schaum Schlacke: Die Hauptreaktionen während der Schmelzreduktion sind das Cracken der Kohle und die Reduktion der eisenoxidreichen Schlacke, die in der Produktion von großen Mengen Kohlenmonoxid und Wasserstoff und damit Schaum Schlacke resultieren. Die Schaum Schlacke hilft das Metall von der Atmosphäre abzuschirmen und wirkt als Wärmeisolation für die Prozesswärme. Der Schaum spielt auch eine entscheidende Rolle beim Wärmeübergang von der Nachverbrennungszone in die flüssige Phase. Aufgrund der großen Oberfläche können chemische Reaktionen besser ablaufen. Er wirkt sich positiv auf das Auflösen der Pellets in der Schlacke aus und vermindert ein Mitreißen von Feinteilen mit dem Abgas. Übermäßiges Schäumen ist aufgrund der Gefahr, dass das Reaktionsgefäß überläuft, unerwünscht.

- Badbewegung: Die bei der Schmelzreduktion entstehenden Gase durchmischen die Schmelze, deren Viskosität beeinflusst wie gut das möglich ist. Das Kohlenmonoxid senkt den Partialdruck von Zink und erleichtert das Entweichen aus der Schmelze. Die Bewegung der Schlacke hilft beim Auflösen der Pellets, fördert den Stoff- und Energieaustausch und die chemischen Reaktionen können fast vollständig ablaufen. Im Allgemeinen sollte die Schlackenschicht im Vergleich zum Durchmesser des Ofens relativ dünn sein. Zusätzlich ist es möglich, Gas einzublasen, um die Schmelze zu durchmischen (z.B. Stickstoff). Im Fall des Elektrolichtbogenofens/Induktionsofens sorgen außerdem noch elektromagnetische Einflüsse für eine Badbewegung. [23, 20]

3.2 Reduktion von Zinkoxid aus der Schlacke

Die Reaktionen, die zur Abtrennung des Zinks als Metall Dampf aus der Schlacke führen, sind in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Beim ersten Kontakt von Schlacke und Kohlenstoffpartikel bildet sich ein Gasfilm, der zwei Reaktionsmechanismen erlaubt.

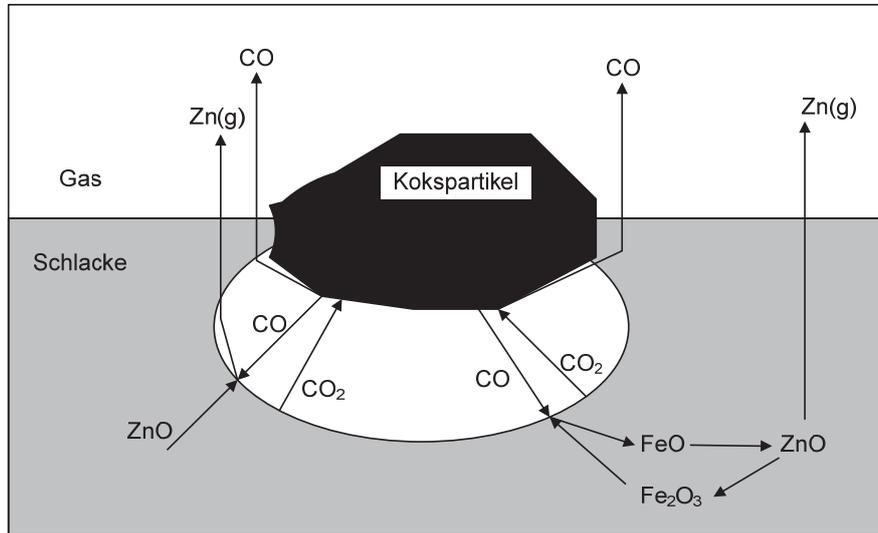


Abbildung 8: Reaktionsmechanismen der Zinkreduktion in flüssiger Schlacke [22]

Das gebildete Kohlenmonoxid reduziert das in der Schlacke gelöste Zinkoxid wie in Gleichung 3.1. Das gebildete Zink verdampft, das Kohlendioxid reagiert mit dem festen Kohlenstoff wie in Gleichung 3.4 und bildet wieder Kohlenmonoxid. Der Reaktionsmechanismus kann aber auch wie in Gleichung 3.2 über das ebenfalls in der Schlacke gelöste FeO ablaufen. Die Regeneration von Kohlenmonoxid nach Gleichung 3.4 stellt mit Gleichung 3.3 sicher, dass die Aktivität des Fe²⁺-Ions in der Schlacke verglichen mit dem des Fe³⁺-Ions hoch bleibt und Reaktion 3.2 weiter nach rechts ablaufen kann.



Die Reaktionen finden an der Grenzschicht Schlacke/Gas, das mit Kokspartikeln in Kontakt steht, statt. Aufgrund des im Überschuss vorhandenen Kohlenstoffs stellen sich stark reduzierende Bedingungen ein und die Reaktionen laufen unmittelbar ab.

Zur Kinetik der Zinkreduktion: Bei hohen Zinkgehalten in der Schlacke ist die Boudouard-Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Reduktion verläuft bei hohen Konzentrationen schnell und wird mit sinkendem Zinkgehalt langsamer, weil die ZnO-

Aktivität sinkt und die ZnO-Diffusion in der Schlacke der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird.

Neben den in Kapitel 3.1 angeführten Faktoren üben noch die Schlackenbasizität, das Verhältnis $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ und eventuell vorhandene störende Elemente Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

- Schlackenbasizität: Eine hohe Schlackenbasizität verhindert die Bildung von Zinkferriten und -silikaten, die schwerer zu reduzieren sind als Zinkoxid. Basische Schlacken senken die Aktivität der Fe^{3+} -Ionen, wodurch die Reaktion 3.2 nach rechts abläuft. Diese beiden Effekte führen zu einem besseren Zinkausbringen und somit zu geringeren Zinkgehalten in der Restschlacke.

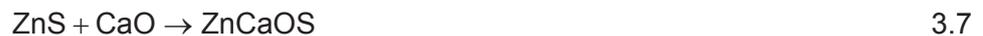
- Das Verhältnis $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: Die in Reaktion 3.2 gebildeten Fe^{3+} -Ionen müssen reduziert werden, damit das Eisen einen Beitrag zur Reduktion des Zinks leisten kann und die Ausscheidung von Magnetit, die niedrige Verhältnisse $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (kleiner 5) begünstigen, verhindert wird (vgl. Kapitel 7.2.4.1). Für die Reduktion des Fe^{3+} sorgt das Chargieren von reaktivem Koks nach Gleichung 3.3 und ein flüssiges Metallbad nach Reaktion 3.5.



Unter der Voraussetzung, dass das Bad gut durchmischt und der Magnetit in der Schlacke gelöst ist, läuft Reaktion 3.5 an der Grenzschicht Schlacke/Metall ab. Entsteht an der Grenzschicht zwischen Schlacke und Gas metallisches Eisen, so kann es dort als Reduktionsmittel für Zinkoxid nach Gleichung 3.6 dienen.



- verunreinigende Elemente: Schwefel kann einerseits durch seine oberflächenaktive Natur die Reduktion von Zinkoxid an der Grenzschicht Schlacke/Gas verlangsamen. Andererseits bildet sich Zinksulfid, das über dem Metallbad eine sulfidische Phase bildet und sehr schwer als Zn(g) abzdampfen ist. Die negativen Auswirkungen eines hohen Schwefelgehalts in der Aufgabe können durch eine Erhöhung der Basizität durch Zugabe von Kalk verringert werden. In diesem Fall reagiert Zinksulfid mit Kalk nach Gleichung 3.7.



Das entstehende Oxysulfid kann leicht mit Kohlenmonoxid reduziert werden, wodurch Kalziumsulfid und gasförmiges Zink nach Gleichung 3.8 entstehen.



Nachdem die Reaktionen 3.7 und 3.8 an der Grenzschicht Schlacke/Gas stattfinden, muss das Zinksulfid in der Schlacke gelöst sein. Außerdem muss die Schlackenbasizität deutlich größer als 1 sein.

Nur ein sehr geringer Anteil des reduzierten Zinks kann sich im Zuge der Schlackenreduktion im Eisenbad lösen, der bei 1500 °C aber auch leicht wieder abdampft. [23, 22]

3.3 Reduktion von Eisenoxiden aus der Schlacke

Die Schmelzreduktion von Eisenoxiden aus Schlacken ist über zwei Reaktionswege möglich: Entweder findet die Reduktion direkt durch einen chargierten Kohlenstoffträger (Kohlenstoffpartikel) und über die im Kontakt mit der Schlacke produzierten Gase statt, oder in einem flüssigen Eisenbad gelöster Kohlenstoff dient als Reduktionsmittel.

3.3.1 Reduktion mit einem festen Kohlenstoffträger

Die Gesamtreaktion zwischen einem festen Kohlenstoffträger und in einer Schlacke gelöstem Eisenoxid beschreibt Gleichung 3.9.



Nachdem Schlacken die Oberflächen von Kohlenstoffträgern nur schlecht benetzen können, bildet sich beim ersten, direkten Kontakt der beiden Phasen ein trennender Gasfilm aus Kohlenmonoxid (siehe auch Kapitel 3.2). Die Reduktion des FeO erfolgt hauptsächlich an der Grenzschicht zwischen Gas und Schlacke unter Bildung von CO₂ und metallischem Eisen wie in den Gleichungen 3.10 und 3.11 beschrieben.



Die Vorgänge an den einzelnen Grenzschichten lassen sich anhand von Abbildung 9 nachvollziehen und wie folgt beschreiben:

- Diffusion der Fe²⁺- und O²⁻-Ionen (FeO) an die Grenzschicht Schlacke/Gas.
- Reaktion an der Gas/Schlacke-Grenzschicht nach Gleichung 3.10.
- CO₂-Diffusion von der Grenzschicht Gas/Schlacke zur Grenzschicht Gas/Kohlenstoff und Diffusion von CO in entgegengesetzter Richtung.
- Reaktion an der Grenzschicht Gas/Kohlenstoff nach Gleichung 3.11.

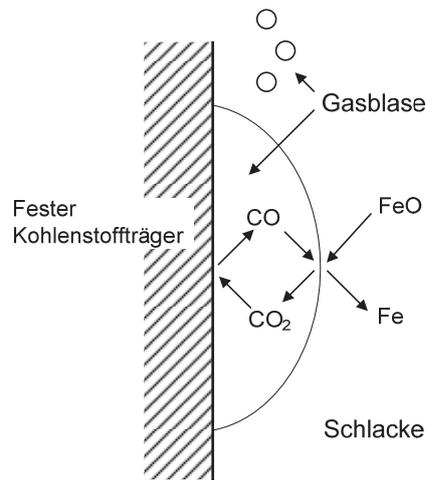


Abbildung 9: Reduktion von in Schlacke gelöstem FeO mit festem Kohlenstoff [24]

Bei diesem Reaktionsmechanismus limitiert bei hohen FeO-Konzentrationen die Boudouard-Reaktion den Reaktionsfortschritt. Senkt sich der FeO-Gehalt der Schlacke auf ca. 30 %, findet ein allmählicher Übergang zu einer gemischten Kontrolle aus Kohlevergasung und FeO-Diffusion in der Schlacke statt, bis bei FeO-Gehalten von ca. 10 % schließlich die Diffusion der Fe^{2+} - und O^{2-} -Ionen in der Schlacke alleine der limitierende Faktor ist.

Aufgrund des komplexen Reaktionsmechanismus handelt es sich bei den angegebenen Gehalten lediglich um eine grobe Abschätzung. Die folgende Auflistung gibt eine kurze Übersicht über die Einflussfaktoren der Schmelzreduktion von Eisen wieder. [25, 24]

3.3.1.1 Einflüsse der Schlackeneigenschaften

Die Eigenschaften der Schlacke hängen von ihrer Zusammensetzung ab: Je höher der FeO-Gehalt der Schlacke ist, umso schneller läuft die Schlackenreduktion ab. Die Viskosität, die Diffusivität des FeO und das Schäumverhalten der Schlacke haben einen Einfluss auf den Reaktionsfortschritt und hängen ebenfalls von der Zusammensetzung der Schlacke ab. Die Reduktionsgeschwindigkeit steigt mit sinkender SiO_2 -Aktivität (vgl. Anhang), erreicht ihr Maximum bei Basizitäten um 1,5 und fällt bei höheren Werten.

P_2O_5 in der Schlacke blockiert durch seine oberflächenaktive Wirkung Reaktionsstellen an der Grenzschicht Schlacke/Gas und senkt die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Wirkung von Schwefel in der Schlacke wird ähnlich beschrieben.

3.3.1.2 Einflüsse des Kohlenstoffträgers

Nachdem bei hohen FeO-Gehalten der Schlacke die Boudouard-Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wirkt sich ein Überschuss des Kohlenstoffträgers vorteilhaft auf die Regeneration von Kohlenmonoxid und damit auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Bei niedrigen FeO-Gehalten sorgt ein Überschuss ebenfalls für eine Beschleunigung der Reduktionsreaktionen, indem die gebildeten Gase für eine verstärkte Durchmischung der

Schlacke sorgen. Hier ist zu bemerken, dass sich der höhere Gehalt der Kohlen an flüchtigen Bestandteilen positiv auswirkt.

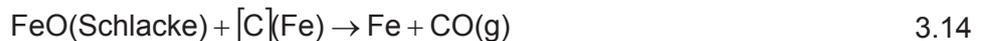
Die Boudouardreaktion selbst ist, wie bereits besprochen, eine Vergasungsreaktion, deren Geschwindigkeit aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Kohlenstoffträger in CO_2 vom eingesetzten Kohlenstoffträger abhängig ist. Kohlen weisen, da sie eine ungeordnetere Struktur als zum Beispiel Graphit oder Koks besitzen, eine höhere Reaktivität auf. Demgegenüber steht der Vorteil von Graphit und Koks sich rasch im Eisen zu lösen, wodurch sich ein weiterer Reaktionsweg ergibt. Die Grenzflächenspannung zwischen Graphit/Koks und Schlacken sind geringer als jene von Kohlen, darum kommt es auch zu einer teilweisen Benetzung. Diese hat zur Folge, dass das Reaktionsprodukt Eisen in Berührung mit dem festen Kohlenstoffträger kommt und die Bildung einer Fe-C-Legierung durch Lösen des Kohlenstoffs nach Gleichung 3.12 möglich wird.



Im Unterschied dazu tritt bei Kohlen keine Benetzung der Schlacke auf und nachdem das metallische Eisen an der Grenzfläche zwischen Schlacke und Gasblase entsteht, kann die Aufnahme von Kohlenstoff nur über das carburisierende Gas nach Gleichung 3.13 erfolgen.



Der im Eisen gelöste Kohlenstoff wird an der Grenzschicht Eisen/Schlacke durch die Reaktion 3.14 aus diesem entfernt.



Der genaue Reaktionsmechanismus wird im folgenden Kapitel näher erläutert. [26, 27]

3.3.2 Reduktion mit einer Fe-C-Legierung

Ein kohlenstoffhaltiger Eisentropfen ist in einer FeO-hältigen Schlacke von kleinen Gasbläschen umgeben (Abbildung 10b). Durch den großen Phasengrenzwinkel der Gasblasen mit dem Metall in Schlacken (Abbildung 10a) und der damit geringen Benetzbarkeit haben diese Tropfen nur eine kleine Grenzfläche mit dem Metall.

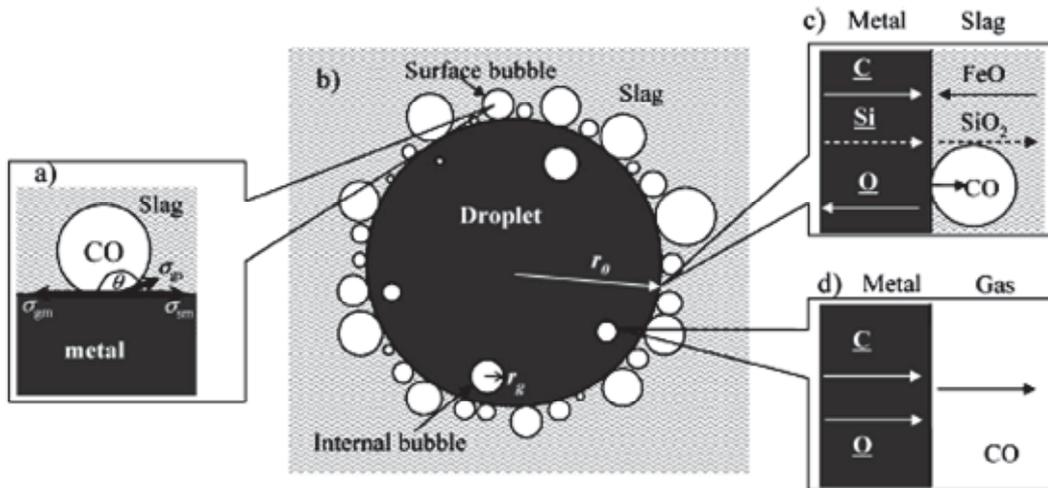


Abbildung 10: Flüssiger Eisentropfen in einer FeO-hältigen Schlacke [29]

Der Stofftransport der Elemente und Oxide in der Umgebung des Eisentropfens in der Schlacke (nahe der Grenzfläche) ist in Abbildung 10c dargestellt. Bildet sich eine Gasblase im Inneren des Tropfens, ergibt sich ein Stofftransport wie in Abbildung 10d an der Grenzschicht dieser zwei Phasen.

In Abbildung 11 sind die einzelnen Schritte des Reaktionsmechanismus bei der Reduktion von Eisenoxid aus der Schlacke dargestellt.

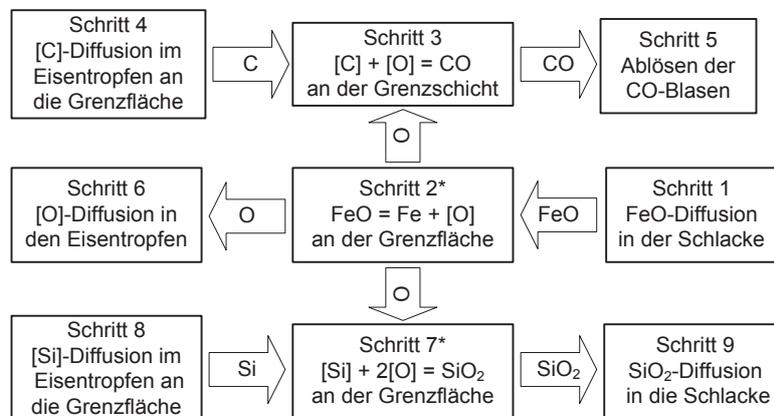


Abbildung 11: Reaktionen und Stofftransport an der Grenzfläche Schlacke/Metall. Die mit einem Sternchen gekennzeichneten Reaktionen laufen schnell ab und die Gleichgewichte werden erreicht [29]

Das FeO diffundiert in der Schlacke an die Grenzfläche zwischen Schlacke und Eisen-schmelze (Schritt 1) und wird dort nach Gleichung 3.15 reduziert (Schritt 2).



Der dabei entstehende Sauerstoff reagiert mit dem Kohlenstoff, der im Eisen an die Grenzschicht diffundiert ist, nach Gleichung 3.16 weiter (Schritt 3 und 4).



Durch Reaktion 3.16 entstehen an der Grenzfläche CO-Blasen, die sich ablösen (Schritt 5) und die Entkohlung abschließen. Sollte durch Schritt 2 mehr Sauerstoff an der Grenzfläche ankommen, als durch Schritt 3 abgeführt wird, diffundiert der überschüssige Anteil in den Tropfen (Schritt 6). Dadurch kann Reaktion 3.16 auch innerhalb des Tropfens ablaufen (Abbildung 10d), wobei sich ebenfalls Gasblasen bilden, die den Tropfen anschwellen lassen.

Ist im Eisentropfen auch Silizium gelöst, diffundiert dieses an die Grenzschicht (Schritt 8) wo es gemeinsam mit dem Sauerstoff aus Schritt 2 nach Gleichung 3.17 reagiert (Schritt 7).



Das produzierte Siliziumdioxid verlässt die Grenzfläche durch Diffusion in die Schlacke (Schritt 9). Andere Elemente, die wie das Silizium im Eisen gelöst sein können, zum Beispiel Mangan und Titan, reagieren nach demselben Mechanismus.

Diese neun Schritte laufen simultan ab. Die Diffusion von FeO und SiO₂ in Schlacken ist erfahrungsgemäß eher langsam und in diesem Mechanismus der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Bildung von Kohlenmonoxid und die Diffusion von Kohlenstoff, Silizium und Sauerstoff im Eisen erfolgen aber auch langsam (Schritte 4, 6 und 8). Die Reduktionsreaktion des FeO an der Grenzfläche Schlacke/Metall läuft hingegen bei hohen Temperaturen schnell ab und hat keinen Einfluss auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit. Ebenso ist die Entsilizierung ein rascher Prozess, sodass Gleichung 3.17 an der Grenzschicht Schlacke/Metall im Gleichgewicht ist.

Die Reduktion von Eisenoxid aus der Schlacke über diesen Mechanismus kann nur aufrechterhalten werden, solange der Verlust von Kohlenstoff des flüssigen Eisens zumindest durch das Lösen eines Kohlenstoffträgers in der Legierung ausbalanciert wird. Die Lösungsgeschwindigkeiten von graphitisierten Kohlenstoffträgern in flüssigem Eisen sind aufgrund deren geordneten Struktur höher als jene von Kohlen.

Im Prinzip ergeben sich dieselben Einflussfaktoren der Schlacke wie bei Reduktion mit festen C-Trägern. Die Diffusion des Eisens in der Schlacke soll gut funktionieren und seine Aktivität durch eine hohe Basizität der Schlacke hoch sein. Eine starke Badbewegung zieht eine Emulgierung von Eisentropfen in der Schlacke nach sich, die den Schlackenreduktionsprozess beschleunigt. Nachdem Schwefel ein oberflächenaktives Element ist, blockiert er Reaktionsstellen an der Oberfläche des Eisentropfens. Er senkt aber auch die Oberflächenspannung des Metalls und sorgt so für eine Steigerung der Emulgierung des Tropfens. Die Vergrößerung der Oberfläche führt so zu einer stärkeren Entkohlung. Dieser Effekt wird bei Schwefelgehalten von > 0,01 % aber bereits durch ersteren kompensiert, sodass sich Schwefel im Eisen negativ auf den Reaktionsfortschritt auswirkt.

Die Freisetzung der feinen CO-Bläschen führt zu einer starken Durchmischung der Schlacke und minimiert so Konzentrationsgradienten in der Schlacke. Insgesamt lässt sich die

Reaktionsgeschwindigkeit durch den Beitrag des Fe-C-Reaktionsmechanismus signifikant steigern.

Der allgemeine Aufbau und die Wirkungsweise von Schlacken sind dem Anhang zu entnehmen. [28, 29]

4 Experimenteller Teil

Ziel der Experimente ist, wie in Kapitel 3 beschrieben, die schmelzmetallurgische Auftrennung der Wälzschlacke in drei Phasen. Als erstes ist die Schlacke zu nennen, die sich im Falle der Wälzschlacke aus den darin enthaltenen stabilen Oxiden CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 und MnO (vgl. Tabelle 10) sowie jenen Oxiden, welche die Asche der Kohlenstoffträger ausmachen, zusammensetzt. Die zweite Phase ist der Eisensammler, der sich aus einem vorgelegten Roheisenbad, in dem sich die Anteile an Eisen, Kupfer, Chrom, Molybdän und Nickel der Wälzschlacke lösen sollen, zusammensetzt. Die Roheisenvorlage wird in einem Induktionstiegel erschmolzen und dient dazu die Schlackenreduktion zu starten und durch den ständigen Wärmeeintrag im Induktionsofen den Prozess auf Temperatur zu halten. Wie beim Wälzprozess wird erwartet, dass Zink und Blei ins Abgas übergehen. Inwieweit Kohlenstoff und Schwefel folgen und in welchem Ausmaß sie sich im Eisensammler und in der Schlacke lösen, ist Teil der Untersuchungen.

Die Wälzschlacke liegt krümelig vor und wird daher bei einer Aufgabe von oben auf die Schmelze wenig verstauben. Die hohe Basizität der Wälzschlacke, die sich aus der Analyse in Tabelle 10 errechnet, lässt auf gute physikalische Eigenschaften, wie eine geringe Viskosität, welche die Ionendiffusion der zu reduzierenden Metallionen in der Schlacke und ein Absetzen der ausreduzierten Eisentröpfchen erleichtert, schließen. In Schlacken hoher Basizität werden einerseits hohe Reduktionsgeschwindigkeiten erreicht und andererseits keine Zinksilikate, -ferrite und -sulfide erwartet, die als schwer reduzierbar gelten.

Gemeinsam mit der Schlacke sind die Kohlenstoffträger aufzugeben. Zu untersuchen ist, ob diese besser im feinen Zustand und damit verbundener guter Reaktionsfähigkeit und schnellem Nachliefern von CO in der Schlacke (vgl. Kapitel 3) aufzugeben sind, oder grobkörnig, was eine geringere Verstaubung nach sich zieht. Der Einfluss der einzelnen Kohlenstoffträger (siehe Kapitel 4.1.1.3), sowohl auf den Reaktionsverlauf, als auch auf ihre Fähigkeit in der Schlacke zu suspendieren und dort als Reduktionsmittel zur Verfügung zu stehen, ist zu klären. Obwohl sich ein Kohlenstoffüberschuss immer durch vermehrte Kohlenmonoxidbildung, damit einhergehend Blasenbildung und Durchmischung der Schlacke positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt, soll der minimale Kohlenstoffzusatz ermittelt werden, mit dem es noch möglich ist, gute Reduktionsergebnisse zu erzielen.

Durch die Roheisenvorlage mit hohen Kohlenstoffgehalten stehen den Eisenoxiden der Schlacke beide in Kapitel 3.3 beschriebenen Reaktionsmechanismen offen. Wichtig ist zu klären, ob es in den Versuchen auch möglich ist, Kohlenstoff im Eisenbad zu lösen und so die Verluste durch die Eisenreduktion auszubalancieren. Es wird erwartet, dass sich Zink nur geringfügig im Eisen löst. Das verwendete Roheisen enthält Silizium, das, genauso wie das

Mangan und das Titan, in die Schlacke übergehen wird. Inwieweit dies die Basizität beeinflusst und welche Auswirkungen sich daraus ergeben zeigen die folgenden Experimente.

Der gewählte Tiegelinduktionsofen führt zu guter Durchmischung des Eisens. Zusätzlich sorgen die entstehenden Kohlenmonoxidblasen für eine Badbewegung. Zu klären ist, ob diese beiden Mechanismen für eine Homogenisierung der Schlacke während der Schmelzreduktion ausreichend sind. Genügend Freiraum im Tiegel erlaubt die Aufnahme der zu erwartenden Schaumslagge. Nachdem der Stoff- und Energieaustausch an der Grenzfläche zwischen Schlacke und Eisenlegierung stattfinden, sollen nur dünne Schlackenschichten zur Behandlung aufgegeben werden. Inwiefern sich eine hohe Prozesstemperatur positiv auf den Reaktionsfortschritt auswirkt und wie demgegenüber der Schlackeangriff des Tiegels zu bewerten ist, wird im Folgenden genauer beschrieben.

Im nachstehenden Text werden zuerst die Ergebnisse einer Serie von Vorversuchen und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen besprochen. Daraus folgt der im Anschluss ausgearbeitete Versuchsplan für die erste Versuchsserie. Weiter Fragestellungen bezüglich des Feuerfestmaterials sowie der benötigten Zuschlagstoffe ergeben sich aus den drei vorgestellten Reihen von Experimenten, deren Ergebnis ein Versuchsaufbau für zwei weitere Experimente ist: Einerseits der in Kapitel 4.6 angeführte Versuch, in dem die Zusammenhänge von Schlackenreduktion und Vorgänge im Eisensammler genauer untersucht wurden und andererseits ein Experiment mit dessen Ergebnissen es möglich ist, eine Massen- und eine Energiebilanz zu erstellen.

4.1 Versuchsplanung

In einem Mittelfrequenz-Induktionstiegelofen soll auf ein vorgelegtes Roheisenbad Wälzschlacke aufgegeben und mit Hilfe verschiedener Kohlenstoffträger reduziert werden. Um den Reduktionsfortschritt zu verfolgen, sind während des Versuches Schlackenproben zu ziehen. Vor und nach der Untersuchung wird je eine Probe des Eisenbades entnommen. Die optimale Prozesstemperatur, die während der Tests möglichst konstant bleiben soll, ist zu ermitteln. In drei Versuchsserien kommen drei verschiedene Feuerfestmaterialien zum Einsatz.

4.1.1 Einsatzmaterialien

Die bei den Experimenten verwendeten Einsatzmaterialien (Eisenbad, Wälzschlacke und Kohlenstoffträger) werden im Folgenden aufgelistet.

4.1.1.1 Eisenbad

Das in den Versuchen vorgelegte Eisenbad ist aus Roheisengranulat mit in Tabelle 9 angeführter Analyse erschmolzen. Es zeichnet sich einerseits durch einen hohen Kohlenstoffgehalt und andererseits durch die für den Induktionsofen günstige Stückgröße von 0,5 bis 1 cm aus.

C	Si	Mn	P	S
3,9	0,37	0,85	0,10	0,07

Tabelle 9: Roheisenanalyse, Angaben in %

Während der ersten Versuchsserie kommt bei jedem Versuch ein frisches Roheisenbad zum Einsatz, um dieselben Ausgangsbedingungen zu gewährleisten. In den Versuchsserien 2 und 3 finden auch mehrere Experimente mit derselben Eisenvorlage statt.

4.1.1.2 Wälzschlacke

Die in Tabelle 10 angeführte Analyse der eingesetzten Wälzschlacke bezieht sich auf 100 % der getrockneten Substanz. Bei der Trocknung erfährt die Wälzschlacke eine Gewichtsreduktion auf 93 % ihrer Ausgangsmasse.

Zn	Pb	Fe		Cu	Cr	Mo	Ni	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Σ
4,7	0,39	34,5		0,40	0,65	0,04	0,14	0,8	1,80	19,9	6,7	3,8	1,9	6,5	82,2
ZnO	PbO	Fe _{met}	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	MoO ₂	NiO	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Σ
5,8	0,42	11,5	23,0	1,0	1,0	0,1	0,18	0,8	1,80	19,9	6,7	3,8	1,9	6,5	94,2

Tabelle 10: Analyse der Wälzschlacke, Angaben in %

Um Inhomogenitäten des in den Versuchen eingesetzten Materials zu vermeiden, erfolgt eine Abtrennung der Grobfraktion der Wälzschlacke (> 1 cm) durch Sieben, eine Brechung dieses Überkorns auf eine Korngröße unter einen Zentimeter und anschließend wieder eine Vermischung mit der Feinfraktion. Vor dem Einsatz bei den Versuchen ist eine Trocknung bei 180 °C notwendig, um einen Auswurf der Schlacke bei den Reduktionsversuchen durch die explosionsartige Verdampfung des Wassers bei den Temperaturen des Eisenbades zu vermeiden.

4.1.1.3 Kohlenstoffträger

Drei Kohlenstoffträger, deren Analysen in Tabelle 11 zusammengestellt sind, sollen im Zuge der Versuche auf ihre Eignung zur Schlackenreduktion untersucht werden. Im Wesentlichen unterscheiden sich Industrie-, Petrolkoks und Anthrazit durch ihren Kohlenstoff-, Schwefel-, Asche- und H₂O-Gehalt.

	Industriekoks	Petrolkoks	Anthrazit
Glühverlust (550°C)	86,2	95,1	95,2
C_{fix}	84,1	90,3	93,5
flüchtige Bestandteile	2,1	4,8	1,7
Asche (550°C)	13,8	4,9	4,8
Schwefel	0,77	6,1	0,91
H ₂ O	21,2	12,4	2,5

Tabelle 11: Analyse der Kohlenstoffträger, Angaben in %

Der Industriekoks und der Anthrazit liegen grobkörnig vor, während der Petrolkoks zum Großteil eine feine Körnung aufweist. In den drei Versuchsserien kommt ausschließlich die Feinfraktion der Kohlenstoffträger zum Einsatz. Im Gegensatz zum Petrolkoks müssen Anthrazit und Industriekoks gebrochen werden, bevor eine Abtrennung der Feinfraktion durch Sieben möglich ist. Um auch mit den Kohlenstoffträgern keine Feuchte in den Versuch einzubringen, ist vor deren Einsatz ebenfalls eine Trocknung bei 150 °C durchzuführen.

Die Berechnung der stöchiometrisch notwendigen Kohlenstoffmenge, um die gesamten in der Wälzschlacke vorliegenden Zink- und Eisenoxide zu reduzieren, basiert auf der Annahme, dass das analysierte Zink als ZnO und die zwei Drittel des Eisens, die in der Analyse als oxidisch angegeben sind, als Fe₂O₃ vorliegen. Die von den einzelnen Kohlenstoffträgern benötigten Massen, die in den Versuchen in stöchiometrischem Überschuss von 1, 1,25, 1,5 und 2 zum Einsatz kommen, errechnen sich aus deren Kohlenstoffgehalt (C_{fix}). Die Kohlenstoffträger wurden jeweils mit der Wälzschlacke vermischt auf das Roheisenbad chargiert.

4.1.2 Versuchsaufbau

Angaben zu dem in den Vorversuchen und den Versuchsserien 1 und 2 verwendeten Induktionstiegelöfen der Firma INDUCTOTHERM (Ofen 1, Abbildung 12), sind in Tabelle 12 zusammengefasst. In der dritten Versuchsserie diente ein Ofen des Herstellers ITG Induktionsanlagen GmbH (Ofen 2, Abbildung 13) als Schmelzaggregat, dessen genaue Ofendaten ebenfalls Tabelle 12 wiedergibt.

		Ofen 1	Ofen 2
Leistung	kW	35	80
Frequenz	kHz	30	4
Tiegelabmessungen:	Durchmesser	200	230
	Höhe	400	380
	Nutzvolumen	l	14
Schmelzzeit	min	90	60

Tabelle 12: Technische Daten der zwei Induktionstiegelöfen

Im Falle einer frisch zugestellten Ausmauerung beträgt die Einschmelzdauer der Granalien bis zu vier Stunden, während es bei bereits einmal aufgeheizter Ausmauerung möglich ist, in

2 Stunden auf über 1500 °C zu heizen. Abbildung 13 zeigt den zweiten Induktionstiegelofen sowie den Schaltschrank und die Abzugshaube im Hintergrund.



Abbildung 12: Darstellung des Induktionstiegelofens 1



Abbildung 13: Darstellung des Induktionstiegelofens 2

4.1.3 Vorversuche

Ziel der Vorversuche ist es, den optimalen Versuchsaufbau und -ablauf zu ermitteln. So erfolgt im Zuge dieser Voruntersuchungen eine Variation folgender Parameter:

- Roheisenvorlage: Die Menge des Roheisens und damit die Badhöhe im Induktionsofen sowie das Verhältnis von Badvolumen zu -oberfläche variiert im Rahmen von 10 bis 40 kg Roheisen als Vorlage.
- Wälzschlacke: Das kleinste Verhältnis des Volumens der Wälzschlacke, die eine Rohdichte von $3,3 \text{ kg/dm}^3$ aufweist, zum Volumen des Roheisens in den einzelnen Versuchen beträgt 1 : 2,5, das größte untersuchte Verhältnis 1 : 8.
- Kohlenstoffträger: Eine Untersuchung der Reduktion der Wälzschlacke ohne ein zusätzliches Reduktionsmittel, nur durch den im Roheisen gelösten Kohlenstoff, erfolgte durch das Chargieren der reinen Wälzschlacke. Versuche in denen grober Industriekoks als Reduktionsmittel diente, ergänzten jene in denen die Wälzschlacke mit den verschiedenen feinkörnigen Kohlenstoffträgern vermischt auf das Roheisenbad aufgegeben wurde.
- Versuchsdauer: Um anhand von Analysen periodisch gezogener Schlackenproben die optimale Versuchsdauer für eine ausreichende Verflüchtigung des Zinks und die Reduktion des Eisens zu ermitteln, laufen einzelne Versuche bis zu zwei Stunden.
- Feuerfestausmauerung: Eine Mischung aus grober Tabulartonerde mit 10 % feinem AR78-Spinell, in der Kalzium-Aluminatzement gemeinsam mit dem Binde- und Thixotropiemittel SILUBIT FB17 für die Bindung sorgen, kleidet den Ofen 1 während der Vorversuche und der Versuchsserie 1 aus.

4.1.3.1 Beschreibung eines Vorversuchs

Es folgt die Beschreibung eines ausgewählten Vorversuchs und dessen Ergebnisse. Eine Übersicht von den Versuchsparametern ist in Tabelle 13 dargestellt, wobei auch das Volumen- und Massenverhältnis von Wälzschlacke (Rohdichte) und Roheisenschmelze angegeben sind.

RE	WS	Vol.-Verh.	Ma.-Verh.	Kohlenstoffträger	stöchiometrischer Kohlenstoffüberschuss
20 kg	1,56 kg	1 : 5,4	1 : 13	350 g Industriekoks, grob	2-fach

Tabelle 13: Versuchsparameter des beschriebenen Vorversuchs

Auf ein vorgelegtes Roheisenbad von 20 kg mit einer Temperatur von 1400 °C erfolgt die Aufgabe von 1,56 kg Wälzschlacke, vermischt mit 350 g grobem Industriekoks. Das Wälzschlacke-Koks-Gemisch formt während der ersten Minuten, trotz starken Rührens, feste Klumpen, die erst nach einer Steigerung der Ofenleistung aufschmelzen. Es bildet sich eine Schaumslagge, die während des Versuchs zu einer glasigen Schlacke zusammensinkt.

Auf dieser schwimmen am Ende aber noch Kokspartikel. Das Experiment läuft ab dem Zeitpunkt, da ein Aufschmelzen der Schlacke beobachtet werden konnte, über einen Zeitraum von etwas mehr als einer Stunde. Eine Homogenisierung der Schlacke in Abständen von wenigen Minuten gewährleistet einen gleichmäßigen Reaktionsverlauf. Das Ziehen von Schlackenproben in einem Abstand von 10 Minuten, ab dem Zeitpunkt, wo die Schlacke aufgeschmolzen ist, liefert die in Tabelle 14 zusammengefassten Analysen.

Zeit	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	B1
0 min	4,7	0,39	34,5	0,40	0,65	0,04	0,14	0,8	1,80	19,9	6,7	3,8	1,9	6,5	2,97
10 min	0,88	0,07	15,2	0,08	0,29	0,01	0,01	1,2	0,90	26,2	20,2	5,2	6,5	10,5	1,30
20 min	0,56	0,09	5,9	0,03	0,19	<0,01	0,02	1,1	0,58	31,8	25,6	6,5	10,8	9,0	1,24
30 min	0,05	0,01	1,3	<0,01	0,062	<0,01	0,02	0,4	0,65	33,1	28,1	6,9	17,7	6,0	1,18
40 min	0,55	0,03	5,2	0,02	0,050	<0,01	<0,01	0,4	0,43	26,4	21,9	5,7	30,3	3,2	1,21
50 min	0,05	<0,01	1,8	<0,01	0,039	<0,01	<0,01	1,5	0,32	23,6	18,5	5,3	41,9	2,6	1,28
55 min	0,08	<0,01	2,8	0,01	0,042	<0,01	<0,01	0,6	0,34	23,0	17,8	5,3	44,5	2,4	1,29
65 min	0,02	<0,01	6,3	<0,01	0,031	<0,01	<0,01	0,5	0,29	21,0	16,2	4,7	44,6	2,3	1,30

Tabelle 14: Analysen der zu unterschiedlichen Zeiten gezogenen Schlackenproben des beschriebenen Vorversuches, Angaben in %

In Abbildung 14 ist der Verlauf der Zink-, Blei-, Kupfer-, Chrom- und Eisengehalte der Schlacke über der Versuchszeit aufgetragen. Zum Zeitpunkt Null ist, der Einfachheit halber und weil vor dem Aufschmelzen der Schlacke keine Probe gezogen wurde, die Ausgangsanalyse der Wälzschlacke angegeben.

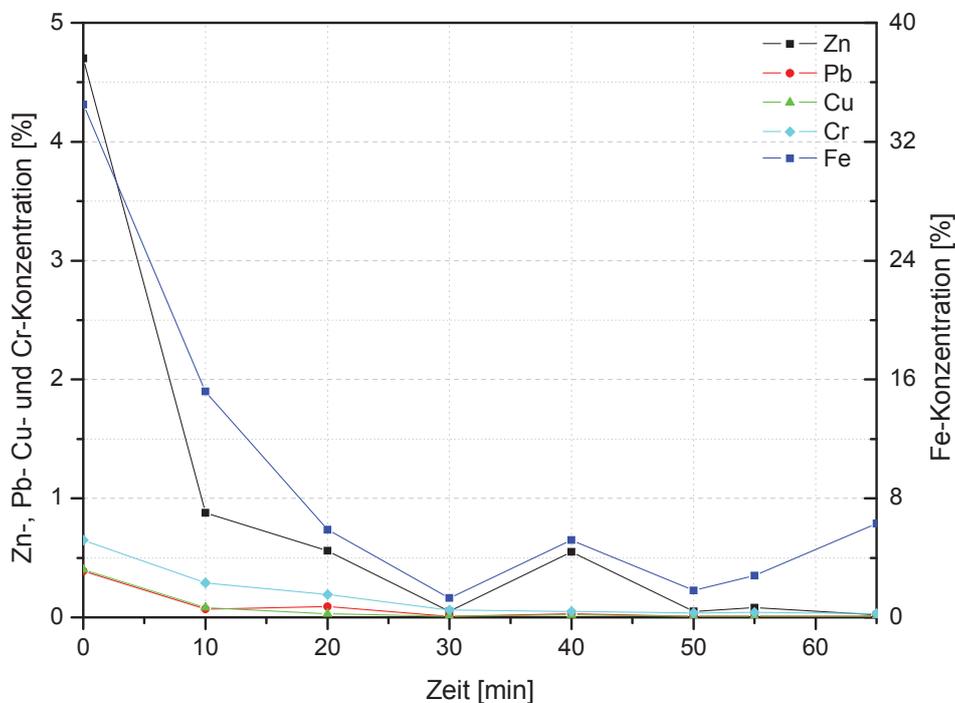


Abbildung 14: Verlauf der Zink-, Blei-, Kupfer-, Chrom- und Eisengehalte der Schlacke des Vorversuches in Abhängigkeit von der Zeit

Beim Vergleich der Blei- und Zink-Gehalte der Schlacke mit jenen der Ausgangsschlacke ist ersichtlich, dass bereits 10 Minuten nach dem Aufschmelzen 85 % des Zinks und 92 % des Bleis aus dieser entfernt sind. Nach 20 Minuten sind nur noch 26 % des ursprünglich oxidisch in der Schlacke enthaltenen Eisens vorhanden. Bezogen auf den totalen Eisengehalt liegen nur noch 17 % des Eisens vor. Der Chromgehalt reduziert sich bis zum Ende des Versuchs auf 1/20 seiner Ausgangskonzentration, während Blei, Kupfer, Nickel und Molybdän unter die Nachweisgrenze sinken. Der niedrigste Eisengehalt ist mit 1,3 % eine halbe Stunde nach dem Aufschmelzen der Schlacke anzugeben.

In Abbildung 15 ist der Verlauf der Konzentrationen der oxidischen Bestandteile der Schlacke über der Zeit aufgetragen. Zum Zeitpunkt Null, welcher der Aufgabe der Wälzschlacke entspricht, sind wieder die Analysenwerte der Wälzschlacke aufgetragen.

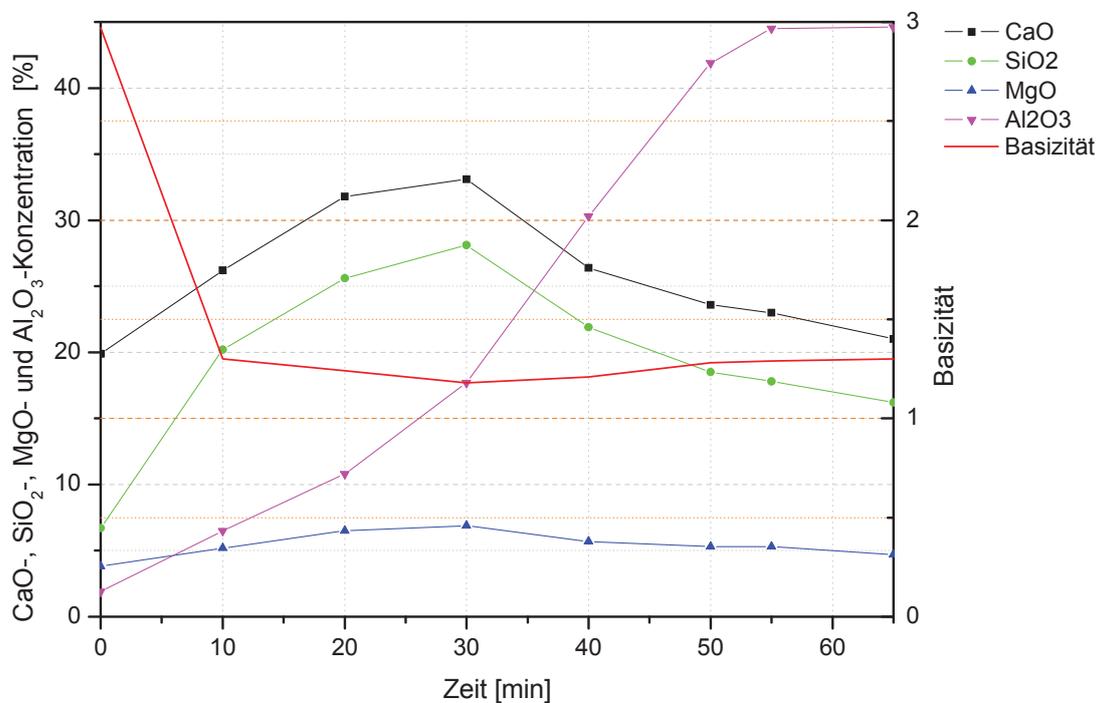


Abbildung 15: Verlauf der CaO-, SiO₂-, MgO- und Al₂O₃-Gehalte sowie der Basizität der Schlacke des Vorversuchs in Abhängigkeit von der Zeit

Der SiO₂-Gehalt der Schlacke steigt, wie erwartet durch die Oxidation des Siliziums aus dem Roheisen. Dadurch sinkt die einfache Basizität (B_1 , vgl. Anhang), in Abbildung 15 dargestellt durch die dicke rote Linie, bereits 10 Minuten nach dem Aufschmelzen von 3 auf 1,3. Der Anstieg der Al₂O₃-Konzentration während des Versuches von 1,9 % auf über 44 % ist auf eine Anreicherung der Schlacke mit Tonerde aus dem Tiegelmateriale zurückzuführen. Der Angriff der Feuerfestausmauerung lässt sich nach dem Versuch deutlich in Form einer Einbuchtung in den Tiegel auf Höhe der Schlackenlinie erkennen (siehe auch Abbildung 28). Die Form der Kurve zeigt, dass sich nach ca. 55 Minuten eine Sättigung einstellt. Die Zustellung enthält ebenfalls geringe Mengen MgO in Form eines MA-Spinells, welcher der

Tonerdemasse in einem Ausmaß von 10 % beigemischt ist. Die Konzentration des MgO in der Schlacke ändert sich allerdings kaum. Als Binder diente bei dieser Form der Feuerfestausmauerung ein Kalziumaluminatzement. Der Anstieg der CaO-Konzentration in der Schlacke ist aber nicht auf diesen, sondern vielmehr auf die sinkenden Eisengehalte der Schlacke durch die Reduktion, zurückzuführen. Der, nach dem Verstreichen der ersten 10 Versuchsminuten, parallele Verlauf der Konzentrationen von SiO₂ und CaO in Abbildung 15 und der Vergleich mit dem Verlauf der Eisenkonzentration in Abbildung 14, bestätigen dies.

4.1.3.2 Schlussfolgerungen aus den Vorversuchen

Folgende Punkte fassen die wichtigsten Schlüsse aus den Vorversuchen zusammen und erklären kurz, wie der im nächsten Kapitel vorgestellte Versuchsplan zustande kam.

In Abbildung 16 ist dargestellt, welche Reaktionen an der Badoberfläche ablaufen.

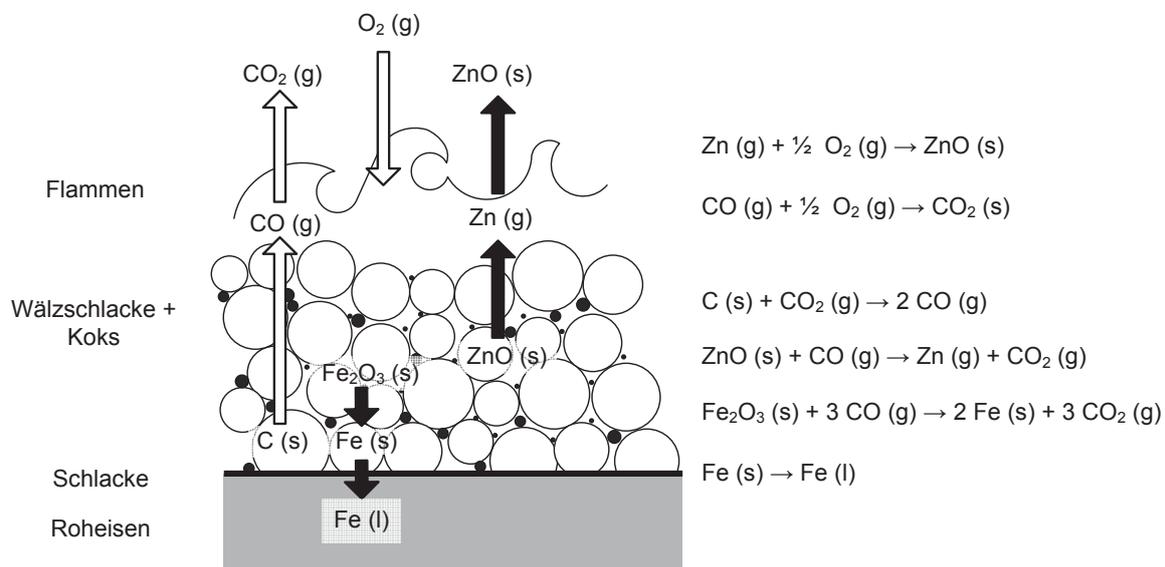


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Reaktionen an der Oberfläche des Roheisenbades

Die Wälzschlacke wird gemeinsam mit dem Kohlenstoffträger auf die flüssige Roheisenvorlage die den unteren Teil der Schlackenschicht erhitzt, chargiert. Dabei entzündet sich der Koks, wodurch Kohlenmonoxid entsteht, welches wiederum das wichtigste Reduktionsmittel in der Wälzschlackenschicht darstellt. Es kann aber auch zur Nachverbrennung mit dem Luftsauerstoff zu CO₂ kommen, was sich durch die Bildung von orangen Flammen über der Schlackenschicht bemerkbar macht. Wirkt es als Reduktionsmittel, reduziert es das ZnO und die Eisenoxide, die in der Wälzschlacke vorliegen. Das so gebildete Eisen schmilzt durch die Hitze des Roheisens und löst sich in diesem. Das Zink verdampft als Metaldampf, den der Sauerstoff aus der Umgebungsluft im Abgas direkt über der Schlacke schnell oxidiert, was an grünen Flammen über dem Metallbad zu erkennen ist. Der mit der Schlacke aufgebene Kohlenstoff erlaubt über die Boudouard-Reaktion die Regeneration des während der

Reduktionsreaktionen entstehenden Kohlendioxids zu Kohlenmonoxid und so eine Fortsetzung des beschriebenen Mechanismus (siehe Kapitel 3).

Für den Versuchsaufbau bedeutet dies, dass die Mengen von Roheisen, Wälzschlacke und Kohlenstoffträger sorgfältig aufeinander abzustimmen sind. Das Roheisenbad muss groß genug gewählt sein, um beim Aufgeben der kalten Wälzschlacke nicht merklich abzukühlen, so dass sich der Koks entzünden kann, die genannten Reaktionen starten und die Schlacke schmilzt.

Der Kohlenstoff sorgt für die reduzierenden Bedingungen und Wärme durch Verbrennung mit dem Luftsauerstoff. Die notwendige Menge an Kohlenstoffträger wird durch die Menge und die Analyse der zu behandelnden Wälzschlacke, sowie den Energieeintrag, den er durch seine Verbrennung liefern soll, festgelegt

Für den Rahmen, in dem die Versuche ablaufen sollen, gilt es folgende Punkte zu bedenken: Der ca. 50 cm hohe Tiegel des Induktionsofens ist bis auf die letzten Zentimeter an der Oberseite von der Induktionsspule umwunden. Um einen hohen Wirkungsgrad der elektrischen Leistung zu erzielen, soll der Ofen im Bereich der Spule möglichst mit Eisen gefüllt sein. Wie bereits besprochen, wirkt sich ein großes Metallbad auch positiv auf die Temperaturkonstanz beim Aufbringen der kalten Charge aus und gewährleistet einen gleichmäßigen Temperaturverlauf während der Versuche. Andererseits muss genügend freier Tiegelraum zur Verfügung stehen, um die im Zuge der Versuche gebildete Schaumslagge aufnehmen zu können und ein Austreten dieser, vor allem während der ersten, heftigen Reaktionsphase aus dem Ofen zu verhindern. Zusätzlich ist das Verhältnis von Eisenbadvolumen zu -oberfläche an die Tatsache anzupassen, dass der Wärmeübergang vom Roheisen zur Schlacke nur an der Grenzfläche stattfindet.

Die aufgebrachte Schlackenmenge muss groß genug sein, um trotz regelmäßiger Probenahme von mindestens 30 g pro Probe über 40 Minuten noch eine Aussage treffen zu können. Sie darf aber nicht zu groß sein, um in einem Zug chargierbar zu sein und so eine Aussage des Reaktionsverlaufes mit fortschreitender Zeitdauer zu ermöglichen.

Unter Berücksichtigung dieser Punkte erscheinen bei einem Tiegeldurchmesser von 20 cm ein Roheisenbad von 6 cm Höhe auf dem eine Schlackenschicht von 1 cm (über die Rohdichte der Wälzschlacke berechnet) zu behandeln ist, als sinnvoll. In Massen ausgedrückt bedeutet dies, dass auf 15 kg Roheisen 800 g Schlacke chargiert werden. Diesem Massenverhältnis von 1 : 19 entspricht ein Volumenverhältnis von Schlacke zu Eisen von 1 : 8.

Kommt der Industriekoks in grobem Zustand zum Einsatz, so schwimmen die groben Stücke selbst bei einfach stöchiometrischem Kokssatz auf der flüssigen Schlacke auf. Um das Reaktionsverhalten der drei Kohlenstoffträger zu verbessern, kam bei den Hauptversuchen

nur deren Feinfraktion zum Einsatz. Erfolgt die Aufgabe der Wälzschlacke ohne Kokszugabe auf die Roheisenschmelze, stellen sich 60 Minuten nach dem Aufschmelzen der Wälzschlacke annähernd dieselben Gehalte an Zink, Blei, Kupfer und Eisen, wie bei den übrigen durchgeführten Vorversuchen mit Kokszugabe in der Schlacke ein. Im Vergleich zu den Vorversuchen mit Kohlenstoffzugabe, kommt es beim Chargieren der reinen Wälzschlacke etwas früher zur Flammen- und Rauchbildung.

Während der Vorversuche kamen Thermoelemente mit Schutzrohren aus Al_2O_3 zum Einsatz. Es stellte sich heraus, dass eine kontinuierliche Temperaturmessung, aufgrund der geringen Stabilität der Schutzrohe in den vorliegenden Schlacken, nicht möglich ist. Die Tendenz der Schlacke, sich mit Tonerde anzureichern, wurde bereits im Vorversuch beschrieben. Mit einem Lanzensystem, womit es möglich ist, die Temperatur zumindest punktuell zu messen, ist eine Regelung der Temperatur über die Variation der Ofenleistung, in Reaktion auf die alle 5 bis 10 Minuten stattfindenden Temperaturmessungen, möglich. In Vorversuchen mit geringeren Temperaturen als 1450 °C ließen sich auch nach 60 Minuten keine guten Versuchsergebnisse erzielen, da sich die Konsistenz der Schlacke nicht merklich änderte und kein Aufschmelzen der Schlacke beobachtet werden konnte. Temperaturen um 1600 °C sorgten zwar für die schnellere Bildung einer Schaumslagge und das rasche Zusammensinken dieser zu einer glasigen Schlackenschicht, führte aber auch zu einem verstärkten Feuerfestangriff auf Höhe der Schlackenlinie. Eine Temperatur von 1500 °C , bei der die Schlacke in den Vorversuchen innerhalb von 40 Minuten aufschmilzt, eine Schaumslagge bildet und zu einer glasigen Schlacke zusammensinkt, ist daher für die folgenden Versuche anzustreben.

Die Beobachtungen und Ergebnisse der Vorversuche führten zur Ausarbeitung des im Folgenden vorgestellten Versuchsplans. Das Flussdiagramm in Abbildung 17 gibt eine Übersicht vom Versuchsaufbau.

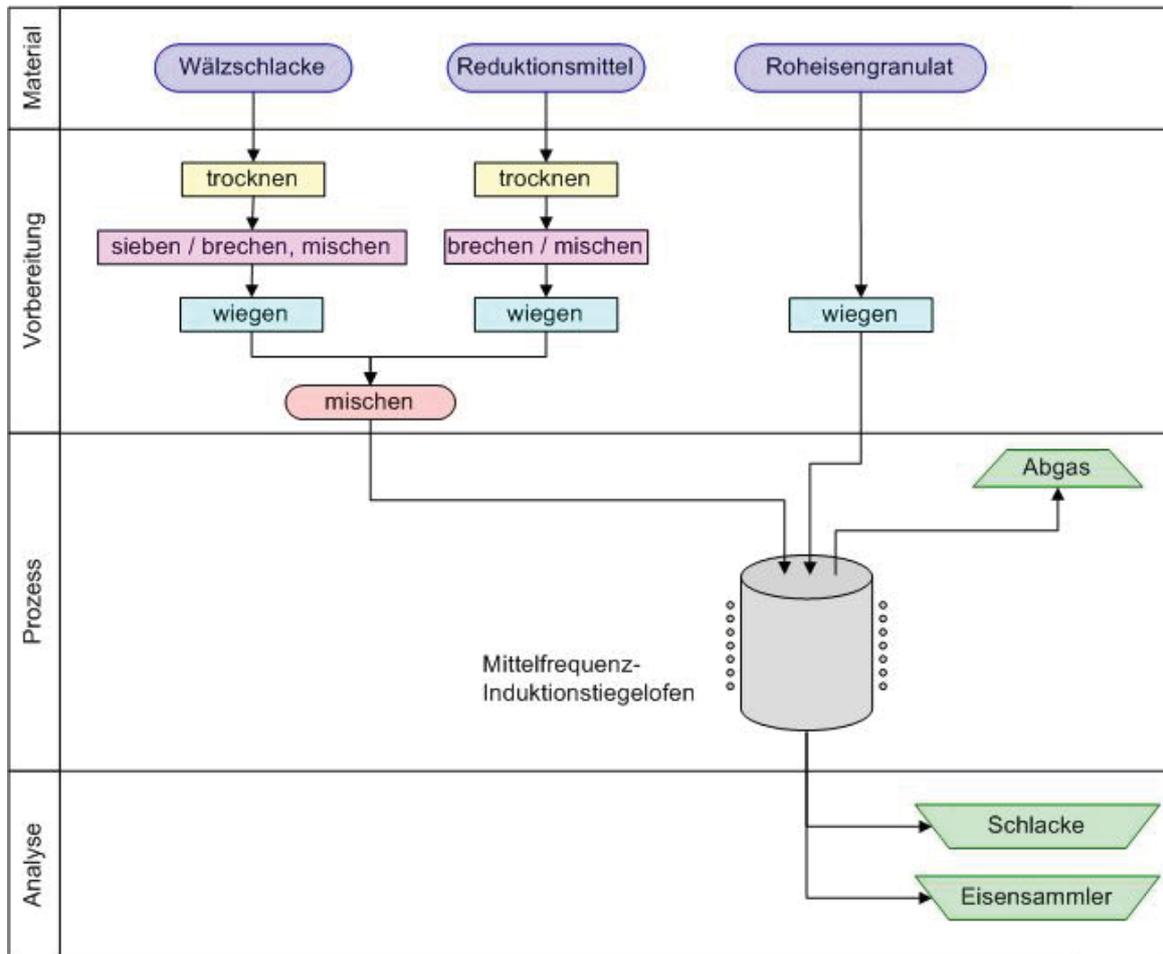


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Versuchsaufbau

Nach dem Aufschmelzen der Roheisengranalien und der Einstellung der Versuchstemperatur erfolgt das Ziehen einer Roheisenprobe. Die getrocknete Wälzschlacke und der getrocknete, feinkörnige Kohlenstoffträger werden gemischt und in einem Zug auf die Schmelze aufgegeben. Während der ersten Minuten sorgt Rühren für eine Homogenisierung der Schlackenschmelze, auf die nach fünf Minuten die Entnahme der ersten Probe folgt. Weitere Entnahmen sind nach 10, 15, 20, 30 und 40 Minuten angesetzt, wobei nach jeder eine Temperaturmessung sowie davor und danach eine Homogenisierung, durch Rühren mit einer Stahlstange, stattfindet. Nachdem die letzte Schlackenprobe gezogen ist, wird wieder das Eisen überprüft.

Das in Tabelle 15 dargestellte Schema gibt die Versuchsplanung wieder. In den ersten beiden Versuchsserien werden 800 g, mit Kohlenstoffträger vermischte Wälzschlacke auf je 15 kg Roheisen, die als Eisenvorlage dienen, aufgegeben. In der dritten Versuchsserie kommt ein neuer Ofen zum Einsatz, mit dem sich die Innenabmessungen des Tiegels ändern. Um das Verhältnis von Oberfläche zu Badhöhe der Eisenvorlage und das darauf zu behandelnde Schlackenvolumen beizubehalten, ergibt die Umrechnung, dass in dieser Serie mit 26 kg Roheisen 1000 g Wälzschlacke zu behandeln sind.

Wälzschlacke	Kohlenstoffträger			Zuschläge	Versuchsserie	Feuerfestmaterial	
	Industriekoks	Petrolkoks	Anthrazit				
T = 1500 °C	Stöchiometrie	1 : 1	1 : 1		-	1	Alumina + Spinell
		1 : 2	1 : 2		-		
		1 : 1,5	1 : 1,5		-		
		1 : 1,5	1 : 1,5	1 : 1,5	Al ₂ O ₃	2	Magnesia
		1 : 1,5	1 : 1,5	1 : 1,5	Al ₂ O ₃ , SiO ₂		
		1 : 1,25	1 : 1,25	1 : 1,25	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	3	Spinell

Tabelle 15: Versuchsplan

In diesem Schema stehen die grau hinterlegten Felder für die einzelnen Versuchstypen der 3 Serien, in denen sich die Kohlenstoffträger, deren Stöchiometrie und die Zuschlagsstoffe ändern.

4.2 Erste Versuchsserie zur Reduktion von Wälzschlacke auf einem Eisenbad

Die erste Versuchsserie dient der Untersuchung des höchsten und niedrigsten Kohlenstoffträgersatzes des ausgearbeiteten Versuchsplans. Vier Experimente sollen über mindestens 40 Minuten laufen, während sechs Schlacken- sowie zwei Eisenproben zu ziehen sind.

4.2.1 Durchführung der Versuche 01 bis 04

Aus dem Versuchsplan in Tabelle 15 geht hervor, dass in den Versuchen 01 und 02 Industriekoks und in den Versuchen 03 und 04 Petrolkoks als Reduktionsmittel dient. Die genauen Vorgaben für die Versuche sind noch einmal in Tabelle 16 aufgelistet.

Versuchsnr.	RE	WS	T	C-Überschuss	C-Träger	
					Industriekoks	Petrolkoks
01	15 kg	800 g	1500 °C	1-fach	80 g	
02				2-fach	160 g	
03				1-fach		73 g
04				2-fach		146 g

Tabelle 16: Plan für die erste Versuchsserie

Zu Beginn jedes Versuchs erfolgt das Chargieren der feinen, getrockneten Kohlenstoffträger, vermischt mit der getrockneten Wälzschlacke aus einer Höhe von ca. 30 cm (freier Raum im Tiegel) in einem Zug auf das Roheisenbad und, darauf folgend, sofort ein Einrühren in die Schmelze.

Gleich nach dem Chargieren der Wälzschlacke-Kohlenstoffträger-Mischung bilden sich grüne und orange Flammen (Abbildung 18), welche in den ersten paar Minuten zu einem dichten Rauch übergehen (Abbildung 19).



Abbildung 18: Flammenbildung während der ersten Versuchsminuten



Abbildung 19: Auftreten des Zinkrauchs

Während dieser ersten, heftigen Reaktionsphase reißen die entstehenden Reaktionsgase viel Koks und Feinanteile der Wälzschlacke mit und sorgen so für einen Austrag aus dem Reaktionstiegel. Die Wälzschlacke bildet während der ersten Minuten Klumpen, welche bei höherem Kokssatz deutlich kleiner sind. Nach ca. 10 Minuten liegt bereits eine Schaum-
schlacke vor, die im Tiegel nach oben steigt und immer wieder an der Oberseite erstarrt. Diese feste Schlackendecke schmilzt beim Unterrühren unter die Schaum-
schlacke vor jeder Probennahme sofort wieder auf. In der 15. Minuten nach Versuchsbeginn und den später gezogenen Schlackenproben ist deutlich ein glasiger Anteil, welcher sich von Probe zu Probe vergrößert, erkennbar. Nach 30 Minuten liegt nur noch eine dünne Schlackenschicht mit wenigen Blasen vor und die gezogenen Proben sind vollständig glasig.

Während der ersten 20 Minuten der Versuche bilden sich am Feuerfestmaterial Ansätze, welche sich bei geringerer Kohlenstoffträgerzugabe viel stärker ausbilden. Die hohe Temperatur und die starke Rauchentwicklung erschweren ein Abschlagen der Ansätze nach

den Probenahmen. Gegen Ende der Experimente mit 2-fach stöchiometrischem Kokssatz schwimmt, sobald die Schaumslagge zusammen gesunken ist, noch unreaktierter Koks auf der Schlacke auf.

Aufgrund des starken Feuerfestangriffs während der vier durchgeführten Versuche, konnten keine weiteren Experimente mehr mit der Zustellung auf Tonerdebasis gefahren werden.

4.2.2 Ergebnisse der Versuche 01 bis 04

Es folgt eine Diskussion der Analyseergebnisse der vier Untersuchungen von Serie 1.

4.2.2.1 Eisensammler

Tabelle 17 fasst die Analysen der Eisenbäder der Experimente 01 bis 04 zusammen. In der Zeile RE stehen die chemischen Zusammensetzungen der vorgelegten Roheisenbäder und in der Zeile ES die Analysen der nach den einzelnen Versuchen gezogenen Proben der Eisensammler. IK und PK stehen für Industrie- bzw. für Petrolkoks und die nach dem Buchstaben S angeführte Zahl steht für den stöchiometrischen Überschuss des Kohlenstoffträgersatzes. Die Beprobung des Roheisens in Experiment 4 entfiel.

	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo
01- IK-S1												
RE	3,53	0,10	0,76	0,092	0,091	0,0012	0,0058	0,023	0,025	0,013	0,001	0,0020
ES	3,29	0,02	0,59	0,080	0,154	0,0005	0,0067	0,044	0,042	0,019	0,004	0,0033
02- IK-S2												
RE	3,42	0,23	0,74	0,089	0,070	0,0000	0,0006	0,005	0,016	0,008	0,008	0,0008
ES	3,48	0,03	0,72	0,093	0,133	0,0018	0,0311	0,030	0,047	0,016	0,001	0,0027
03- PK-S1												
RE	3,72	0,27	0,80	0,090	0,065	0,0004	0,0002	0,003	0,011	0,006	0,009	0,0025
ES	3,51	0,03	0,52	0,089	0,140	0,0005	0,0130	0,024	0,033	0,013	0,002	0,0034
04- PK-S2												
ES	3,38	0,02	0,63	0,103	0,162	0,0005	0,0145	0,028	0,041	0,014	0,001	0,0038

Tabelle 17: Analysen der Roheisenbäder und der Eisensammler der Versuche 01 bis 04, Angaben in %

Beim Vergleich der Analysen der vorgelegten Eisenbäder fällt auf, dass das Eisenbad von Versuch 01 erhöhte Gehalte an Blei, Zink, Kupfer, Nickel und Chrom aufweist. Dieser Unterschied zu den anderen Eisenbädern ist auf einen Ansatz zurückzuführen, der sich während eines Vorversuches mit geringer Eisenvorlage, das heißt mit niedrigerem Badspiegel bildete. Ein geringer Rückstand dieses Ansatzes, der sich durch Abschlagen nicht entfernen ließ, reichte aus, um die Schwermetallgehalte des in Versuch 01 vorgelegten Eisenbades merklich zu verändern.

Die Analysen der Eisensammler weisen folgende Besonderheiten auf:

Mit Ausnahme von Versuch 02 fällt der Kohlenstoffgehalt der Eisenbäder im Zuge der Versuche. Der Siliziumgehalt der Eisenbäder sinkt in allen vier Experimenten auf annähernd

denselben Wert, obwohl die Roheisenvorlage in Versuch 01 einen viel niedrigeren Gehalt als die der anderen drei Versuche aufweist. Bei 1-fach stöchiometrischem Kohlenstoffträgersatz sinkt der Mangengehalt der Bäder stärker als bei 2-fachem. Die Anreicherung mit Schwefel in allen Eisenbädern ist auf den hohen Schwefelgehalt der Wälzschlacke und die schwefelhaltigen Kohlenstoffträger zurückzuführen. Infolge des sehr hohen Schwefelgehalts des Petrolkokes, der in Versuch 03 und 04 als Reduktionsmittel diente, reichert sich in den entstehenden Eisensammlern noch mehr Schwefel an. Im Gegensatz zum Petrolkoks ist im Fall von Industriekoks die Konzentrationserhöhung des Schwefels im Eisenbad unabhängig vom Kohlenstoffträgersatz. Mit Ausnahme von Versuch 01, in dem eine Abnahme der Bleikonzentration zu verzeichnen ist, kommt es in allen Eisensammlern zu einer geringfügigen Anreicherung mit Blei. Die Zinkgehalte steigen in allen vier Versuchen, wobei auffällt, dass sich in Versuch 01 viel weniger Zink im Eisensammler löst als in Versuch 02. Die Zinkgehalte, die sich in den Untersuchungen 03 und 04 einstellen, sind vergleichbar und niedriger als jener von Versuch 02. Die Kupferkonzentrationen der Eisenbäder erhöhen sich, unabhängig von der Ausgangsanalyse, in allen vier Experimenten um ca. 0,02 %. Die Chromgehalte der Eisensammler steigen bei höherem Kokssatz stärker an und es kommt immer zu einer Anreicherung von Nickel im Eisenbad. Die Titangehalte fallen unabhängig von den Ausgangsanalysen in allen vier Versuchen auf annähernd denselben Wert, während sich Molybdän geringfügig in der Eisenschmelze anreichert und sich am Ende des vierten Experiments mit 0,0038 % Mo der höchste Gehalt in dieser Serie einstellt.

4.2.2.2 Schlacken

In Abbildung 20 bis Abbildung 25 sind die Veränderungen der Eisen-, Zink-, Blei-, Kupfer-, Chrom- und Nickelgehalte mit der Zeit während der Schlackenreduktion dargestellt.

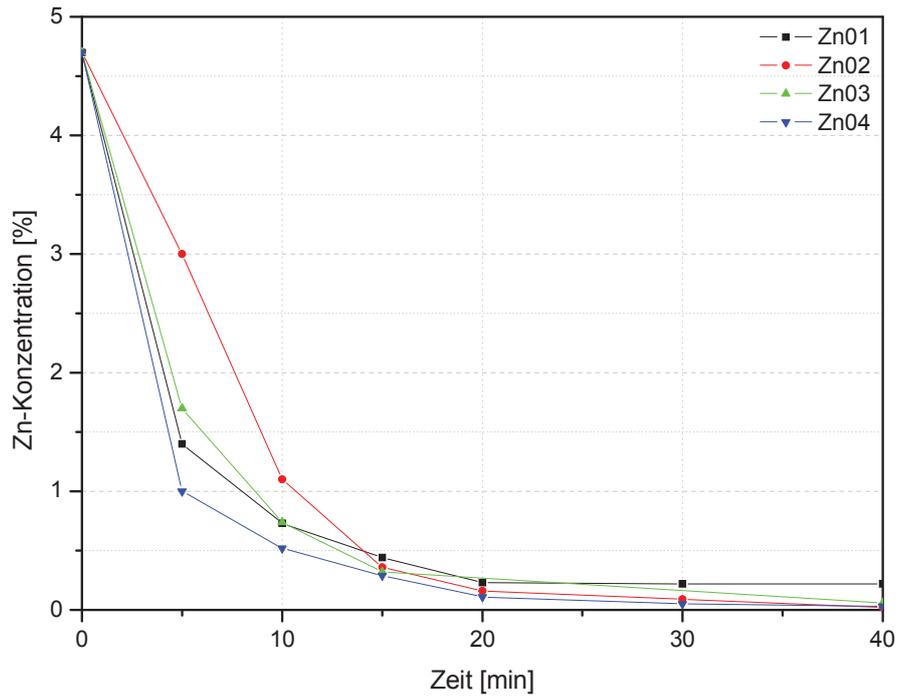


Abbildung 20: Verlauf der Zinkgehalte in den Schlacken von Versuch 01 bis 04 als Funktion der Zeit

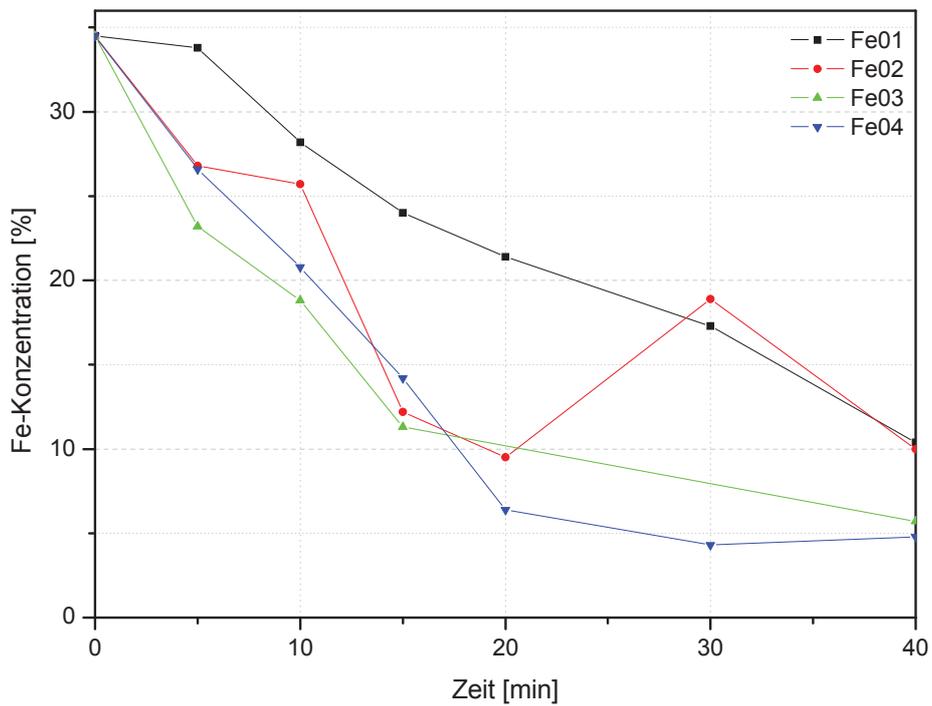


Abbildung 21: Verlauf der Eisengehalte in den Schlacken von Versuch 01 bis 04 in Abhängigkeit von der Zeit

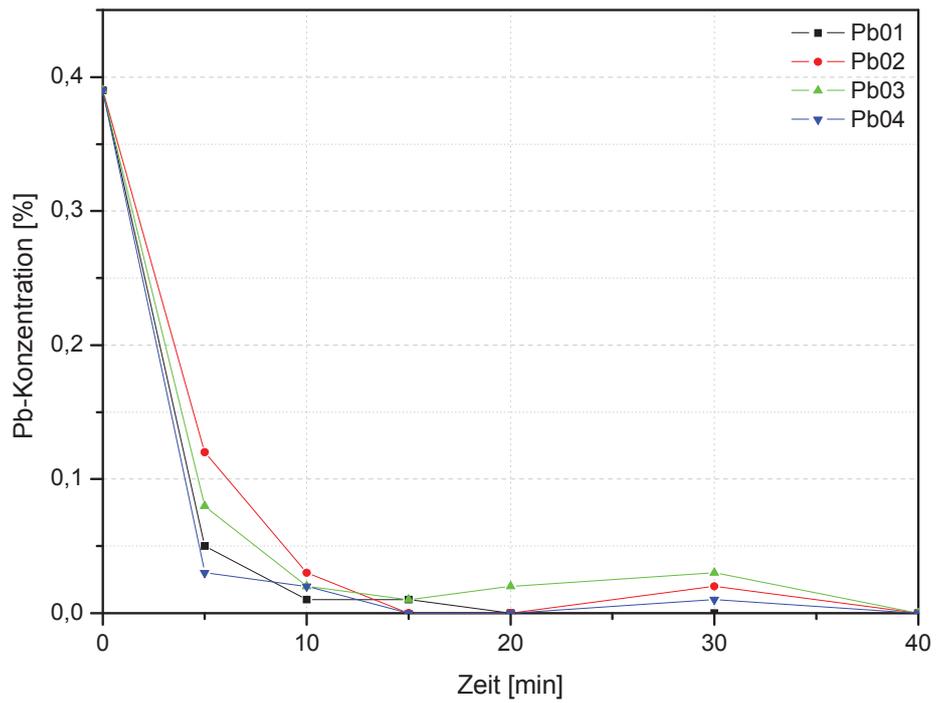


Abbildung 22: Verlauf der Bleigehalte der Schlacken von Versuch 01 bis 04 als Funktion der Zeit

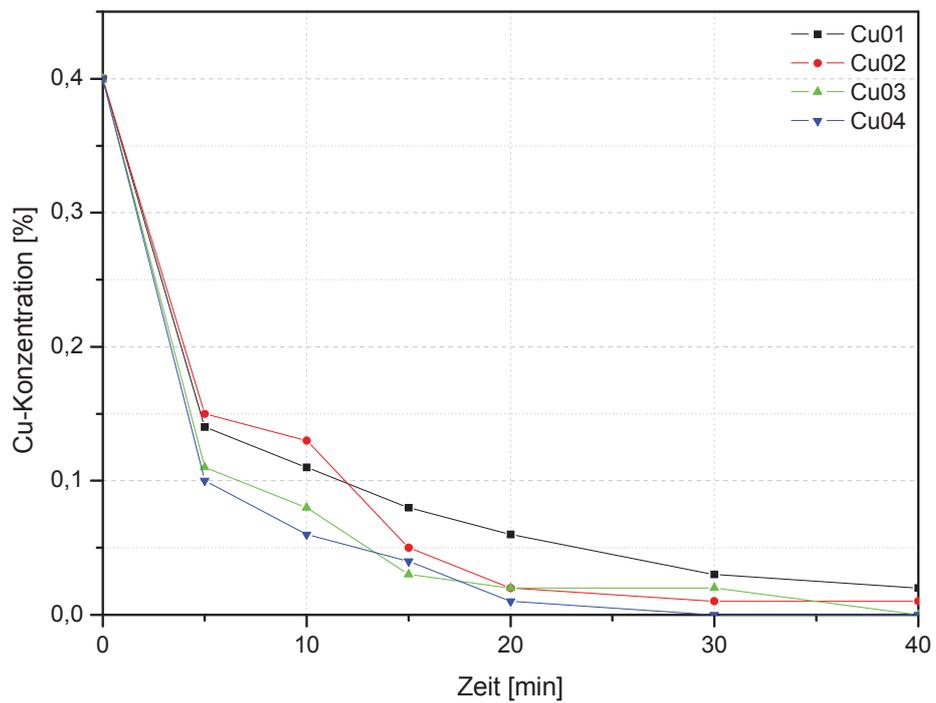


Abbildung 23: Verlauf der Kupfergehalte der Schlacken von Versuch 01 bis 04 in Abhängigkeit von der Zeit

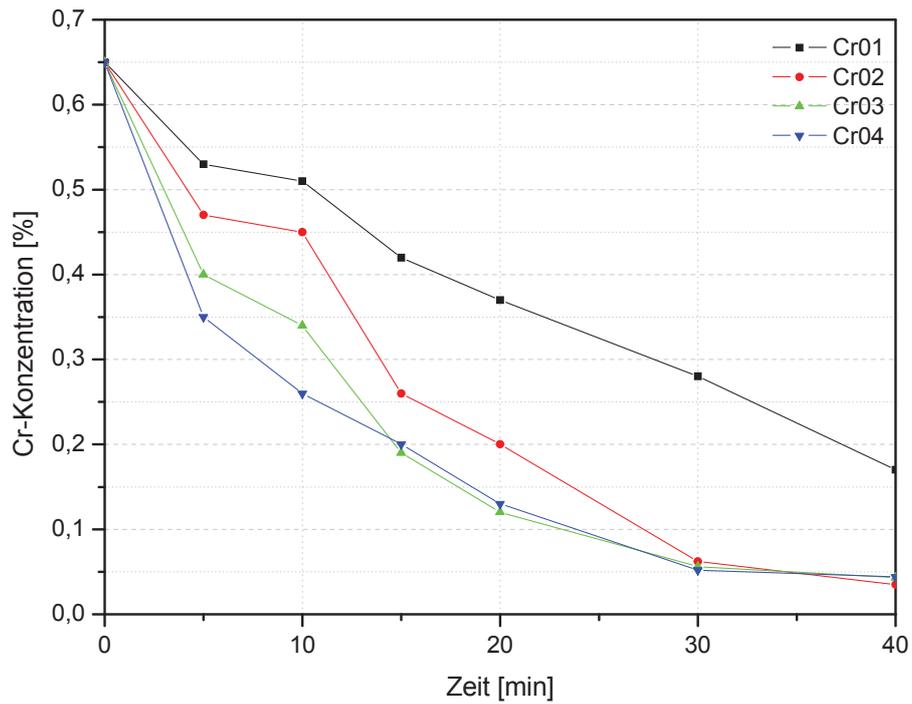


Abbildung 24: Verlauf der Chromgehalte der Schlacken von Versuch 01 bis 04 als Funktion der Zeit

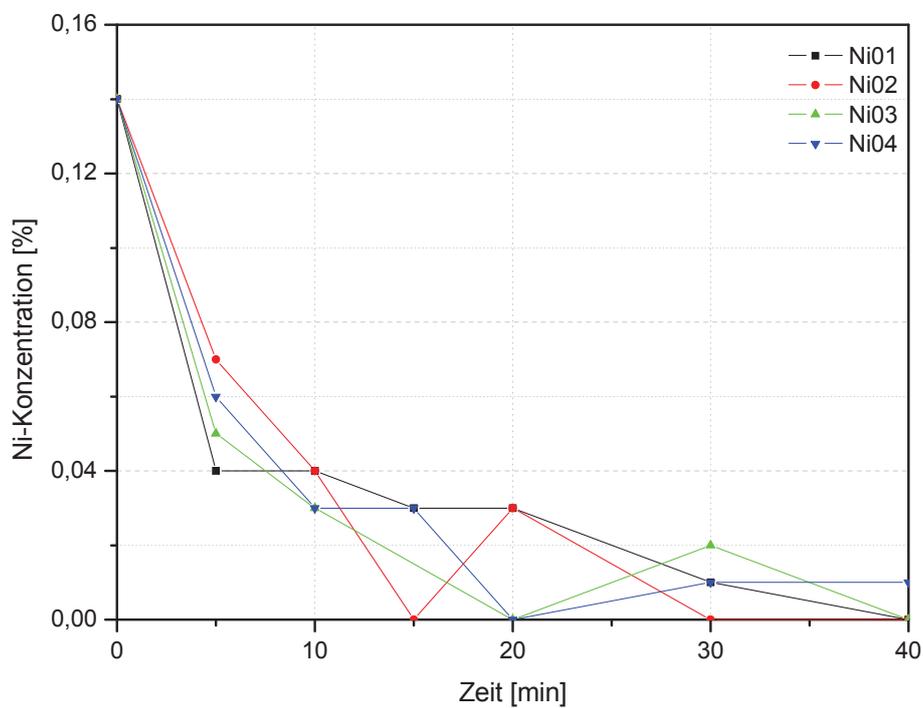


Abbildung 25: Verlauf der Nickelgehalte der Schlacken von Versuch 01 bis 04 in Abhängigkeit von der Zeit

Der größte Anteil des Zinks und des Bleis wird während der ersten 10 Minuten aus der Schlacke entfernt. Ein Zinkgehalt von 0,02 % ist nach 50 Minuten in Versuch 02 erreichbar. In allen vier Versuchen sinken die Bleigehalte der Schlacke auf Werte unter 0,01 %.

Kupfergehalt fällt deutlich langsamer, jedoch auch, mit Ausnahme von Versuch 01, unter 0,01 % und damit unter die Nachweisgrenze. Aufgrund der Tatsache, dass die Schlacke in Test 01 Probleme beim Aufschmelzen bereitete (siehe auch Abbildung 26), ist ein Absenken der Eisen- und Chromkonzentrationen der Schlacke, im Vergleich zu den Versuchen 02, 03 und 04, verzögert zu beobachten. Nach 40 Minuten ergeben sich für jene Untersuchungen in denen Petrolkoks als Reduktionsmittel diente, mit 5,7 % in Experiment 03 und 4,3 % in Experiment 04, niedrigere Eisenkonzentrationen als beim Einsatz von Industriekoks in den Versuchen 01 und 02. Bei den entsprechenden Endgehalten von 10,4 % bzw. 10,0 % haben sich die Unterschiede der beiden Experimente bis zum Ende, bezogen auf das Eisen, ausgeglichen. Es bleibt aber deutlich mehr Chrom in der Schlacke von Versuch 01 gelöst, während Nickel in allen Endschlacken unter oder nahe an die Nachweisgrenze sinkt.

Das Phasendiagramm in Abbildung 26 stellt graphisch dar, wie sich die Gehalte der Oxide CaO, SiO₂ und Al₂O₃ im Laufe der vier Versuche entwickeln, während der MgO-Gehalt der Schlacke konstant bleibt.

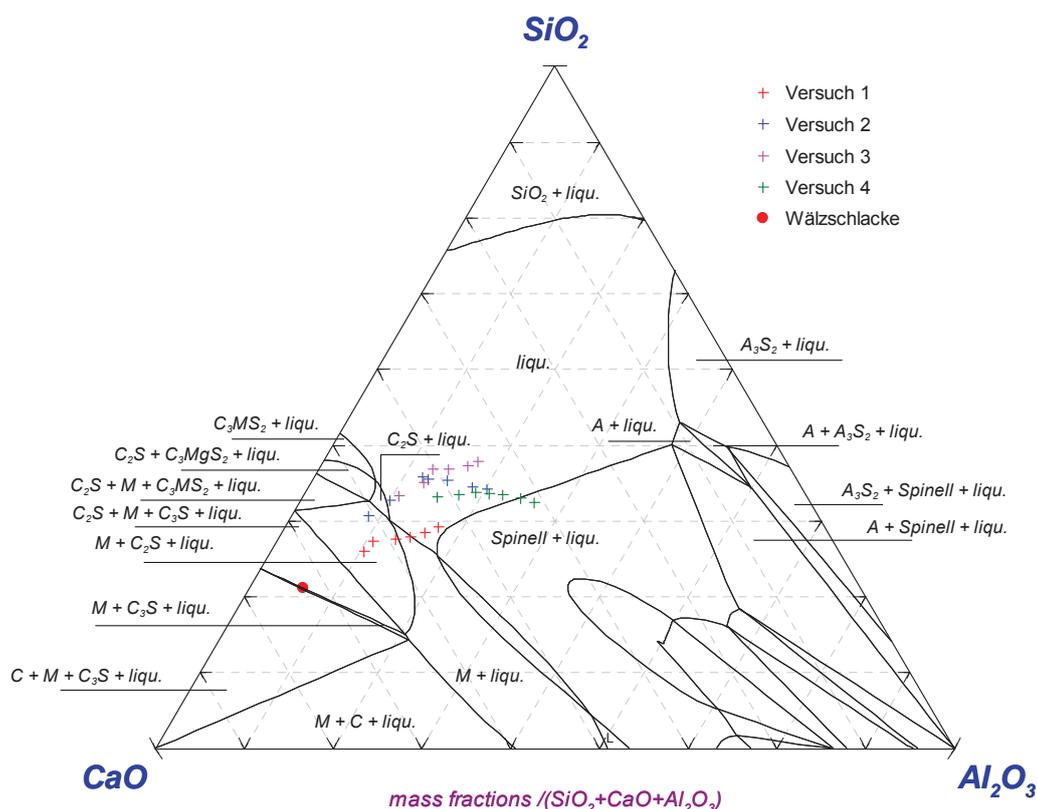


Abbildung 26: Phasendiagramm CaO-SiO₂-Al₂O₃ + 10 % MgO, Versuche 01 bis 04

Die Verschiebung der Schlackenzusammensetzungen in die SiO₂-Ecke ist die Folge der Oxidation des Siliziums aus dem Roheisen und dessen Übergang als SiO₂ in die Schlacke. Der größte Sprung in diese Richtung findet in allen vier Versuchen in den ersten fünf Minuten statt, danach vermindert sich das Verhältnis CaO/SiO₂ in der Schlacke nur noch allmählich. Nachdem die Differenz zwischen den Siliziumkonzentrationen des Roheisens und des

Eisensammlers in Versuch 01 kleiner ist, als zum Beispiel in Experiment 03, sinkt die Basizität der Schlacke von Untersuchung 01 nicht so stark ab.

Auch in diesen vier Versuchen reichert sich die Schlacke kontinuierlich mit Tonerde aus dem Feuerfestmaterial an. Die Analysen zeigen, dass die Al_2O_3 -Konzentrationen in den Endschlacken der vier Untersuchungen nach 40 Minuten von Test 01 bis 04 höher werden. Dieser Anstieg ist auf den zunehmend schlechter werdenden Zustand der Feuerfestausmauerung zurückzuführen.

Abbildung 27 stellt einen Schnitt des Phasensystems $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 1400 °C dar. Daraus sind die stabilen Phasen der Schlacke bei unterschiedlichen Zusammensetzungen ablesbar. Eine Schlacke, die sich aus den drei Oxiden CaO , SiO_2 und Al_2O_3 zusammensetzt, ist bei 1400 °C nur mit einer Zusammensetzung flüssig, die im mit „liquid“ gekennzeichneten Bereich liegt. Gemeinsam mit den in Abbildung 27 für Versuch 04 eingetragenen Analyseergebnissen betrachtet, ist ersichtlich, dass sich die Schlackenschmelze mit fortschreitender Versuchsdauer an der Verbindung C_2AS ($2\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) sättigt.

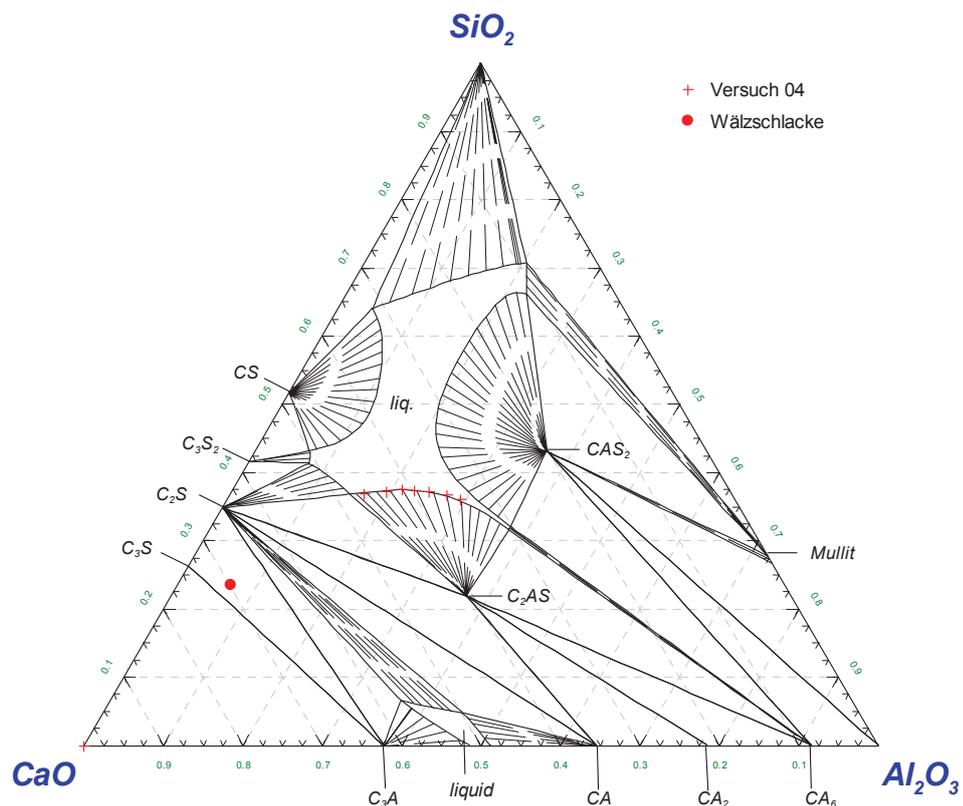


Abbildung 27: Phasendiagramm $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T = 1400\text{ °C}$

In Abbildung 28 und Abbildung 29 ist an der ausgebrochenen Feuerfestausmauerung noch gut jene Einbuchtung zu erkennen, die durch den Schlackenangriff entstand.



Abbildung 28: Schnitt durch die Feuerfestausmauerung auf Höhe der Schlackenlinie



Abbildung 29: Draufsicht auf die durch die Schlacke angegriffene Fläche in das Feuerfestmaterials

In Abbildung 28 ist ein Schnitt durch die Feuerfestausmauerung, in dem die linke Seite die der Eisen- und Schlackenschmelze zugewandte Seite ist, dargestellt. An der Stelle mit der starken Minimierung des Querschnitts fand der Angriff durch die Schlacke statt. Eine Draufsicht auf die Fläche, die diese Korrosion parallel zum Badspiegel entstehen ließ, zeigt das Foto in Abbildung 29.

4.2.3 Diskussion der Ergebnisse der ersten Versuchsserie

Im Phasensystem in Abbildung 30 stellt das schwarze Quadrat das Verhältnis der drei Oxide CaO , SiO_2 und FeO , die den größten Anteil des Multikomponentensystems Wälzschlacke ausmachen, dar. In dieser Zusammensetzung ist die Mischung der drei Oxide erst bei fast 1500 °C flüssig. Verringert sich der Anteil des FeO , was der Reduktion des Eisens aus der Schlacke entspricht, verschiebt sich der Schmelzpunkt der Schlacke entlang der schwarzen Linie (Verhältnis von CaO zu SiO_2 bleibt gleich) zu noch höheren Temperaturen. Das

Randsystem CaO-SiO₂ ist in Abbildung 31 dargestellt und zeigt beim selben Verhältnis von CaO zu SiO₂, dass der Schmelzpunkt der Schlacke über 2000 °C liegt (rote Linie). Um die Reduktion des Eisens bei Temperaturen um 1500 °C aus einer flüssigen Schlacke möglich zu machen, ist es notwendig, die Basizität auf Werte um 1 zu senken, in Abbildung 31 durch die blaue Linie gekennzeichnet. Dies geschieht in den Versuchen durch die Oxidation des Siliziums aus dem Roheisen.

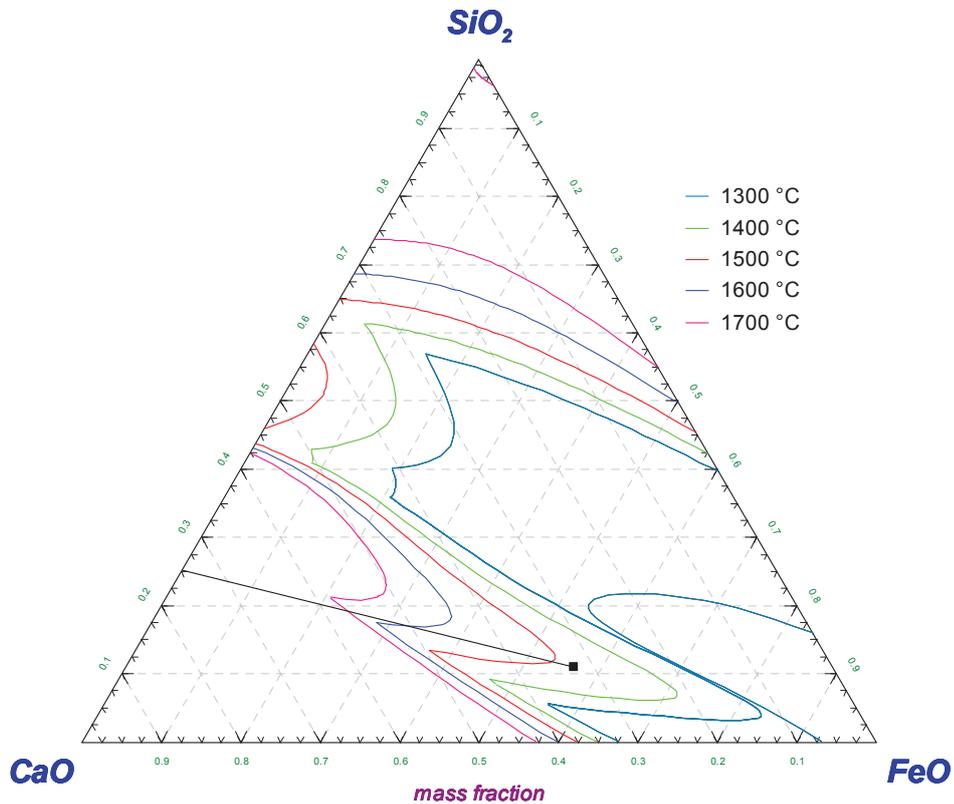
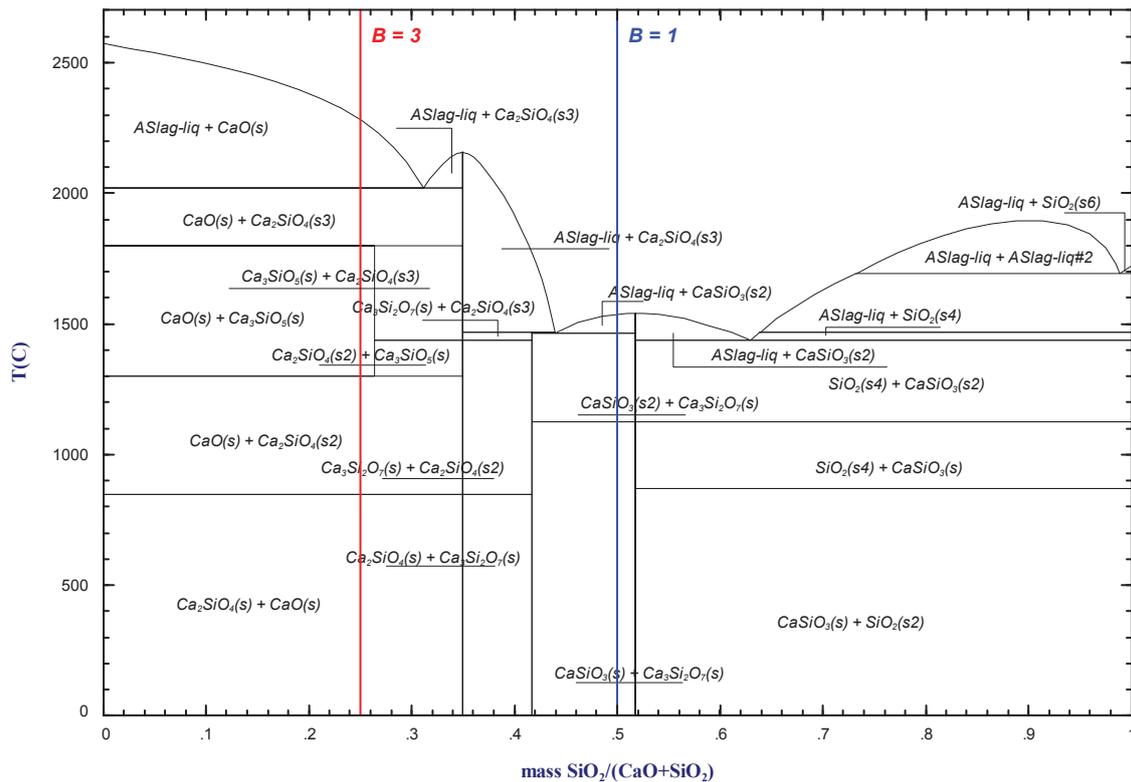


Abbildung 30: Flüssigphasenbereiche im System CaO-SiO₂-FeO bei 1300 bis 1700 °C

Abbildung 31: Phasensystem CaO-SiO₂, Basizitäten 1 und 3

In den Versuchen mit 100 % Kohlenstoffüberschuss liegt am Ende der Experimente noch ein Teil des Kohlenstoffträgers unreaktiert vor. Untersuchungen mit geringerem Kokssatz konnten aufgrund der beschriebenen starken Anreicherung der Schlacke mit Tonerde und des daraus resultierenden Angriffs der feuerfesten Zustellung nicht mit derselben Ausmauerung gefahren werden. Vor der Durchführung der Versuche mit 1,5-fachem Kohlenstoffüberschuss sowie jener mit Anthrazit als Reduktionsmittel musste der Induktionsofen mit einem neuen, andersartigen Feuerfestmaterial ausgekleidet werden.

4.3 Zweite Versuchsserie zur Reduktion von Wälzschlacke auf einem Eisenbad

Die Änderung des Kohlenstoffträgersatzes und die neue Feuerfestausmauerung, wie in Tabelle 15 aufgelistet, sollten vorerst die einzigen Änderungen für diese Versuchsserie sein. Aufgrund der Tatsache, dass der doppelt stöchiometrisch zugesetzte Koks bis zum Ende der Versuche in Serie 1 nicht vollständig reagieren konnte, kommen die drei Kohlenstoffträger mit 50 %-igem Überschuss zum Einsatz. Als Feuerfestmaterial dient reine Magnesia mit einem Phosphatbinder. Versuchsaufbau, -ablauf und die Einsatzmaterialien bleiben sonst in der zweiten Versuchsserie gleich wie in der ersten.

4.3.1 Durchführung der Versuche 05 und 06

Die Aufgabe der getrockneten Wälzschlacke, in Versuch 05 vermischt mit Petrolkoks, in Versuch 06 mit Industriekoks, erfolgt auf das vorgelegte, auf 1500 °C aufgeheizte Roheisenbad. In Experiment 05 dient die erste, in dem neu zugestellten Ofen erschmolzene Roheisenschmelze, als Eisenvorlage. Tabelle 18 gibt die genauen Versuchsparameter noch einmal wieder.

Versuchsnr.	RE	WS	T	C-Überschuss	C-Träger	
					Industriekoks	Petrolkoks
05	15 kg	800 g	1500 °C	1,5-fach		110 g
06				1,5-fach	119 g	

Tabelle 18: Plan für die Versuche 05 und 06

Aufgrund der neuen Zustellung des Ofens ist das Erhitzen der Roheisengranalien in Versuch 05 möglichst langsam zu bewerkstelligen. Mit steigender Temperatur bilden sich erhebliche Mengen Kohlenmonoxid und der Phosphatbinder der Feuerfestzustellung verflüchtigt sich unter starker Geruchsbildung. Die Entgasung der Ausmauerung hat starke Spritzerbildung im Roheisen zur Folge, welche an der darüber liegenden Feuerfestausmauerung festfrieren und sich während des Versuches nicht mehr abschmelzen lassen. Bis zu Versuchsbeginn nach dem Erreichen von 1500 °C in der Eisenschmelze, stellt sich die Entgasung des Feuerfestmaterials aber weitestgehend ein. Während des Aufheizens der Eisenvorlage für Versuch 06 kommt es weder zu Geruchs- noch zu Spritzerbildung.

In beiden Experimenten bilden sich gleich nach dem Chargieren des Wälzschlacke-Koks-Gemisches grüne und orange Flammen, welche mit einem heftigen Auswurf der feinen Kohlenstoffträger einhergehen. Bis zur ersten Probenahme sowie vor und nach den darauf folgenden findet eine Homogenisierung der Schmelze mit einer Stahlstange statt. Während der gesamten Untersuchung kann kein Aufschmelzen der Schlacke beobachtet werden. Beim Vergleich der während 40 Minuten in regelmäßigen Abständen gezogenen Schlackenproben fällt auf, dass sich diese, im Gegensatz zu jenen in Versuchsserie 1, kaum voneinander unterscheiden. Die Schlacken erscheinen dunkel, krümelig und enthalten viele Eisentröpfchen.

An der Feuerfestausmauerung bilden sich im Laufe der Versuche dicke Schlackenansätze, deren Entfernung aus dem Ofen erst nach Beendigung der Versuche in Form eines kompakten Ringes gelingt.

Nach dem Entfernen der Eisen- und Schlackenansätze erscheint die Feuerfestausmauerung glatt, es kam also zu keinem erkennbaren Angriff.

4.3.2 Ergebnisse des Versuchs 06

Nachdem sich die Konsistenz der Schlacken der Versuche 05 und 06 grundlegend von jenen der ersten Serie unterschieden, und daher auch viel schlechtere Analysenwerte erwarten ließen, wurden nur zwei Schlackenproben von Experiment 06 zur Analyse weitergeleitet. Abbildung 32 zeigt, wie sich die Gehalte der Elemente Zink, Eisen, Blei, Kupfer und Chrom in diesen Proben mit fortschreitender Versuchsdauer verändern.

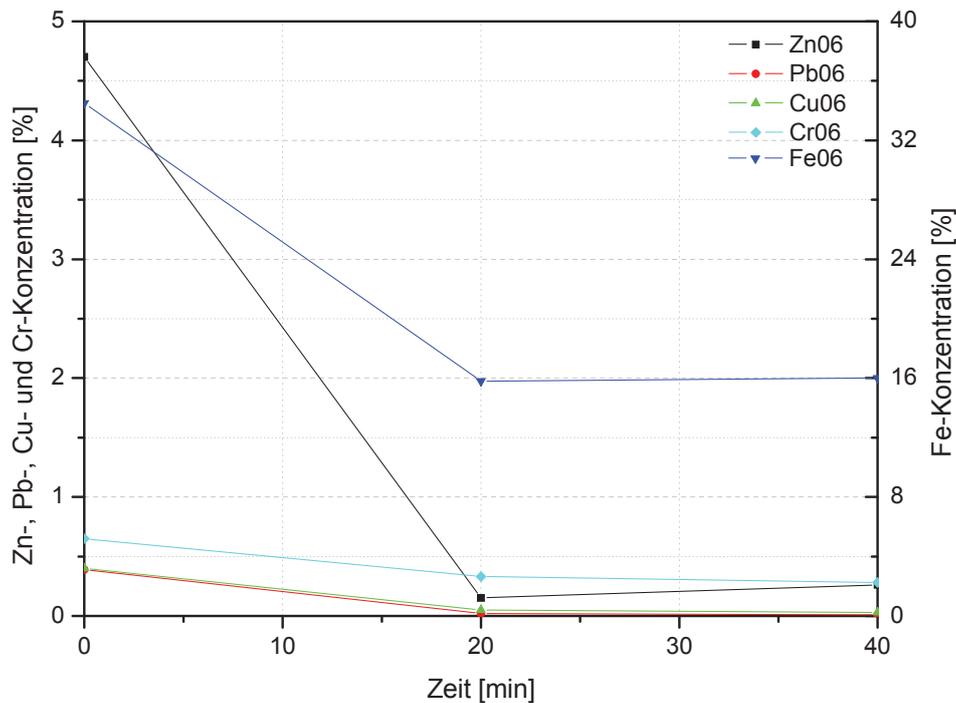


Abbildung 32: Verlauf der Zink-, Eisen-, Blei-, Kupfer- und Chromgehalte in den Schlackenproben von Versuch 06 in Abhängigkeit von der Zeit

Obwohl die Schlacke während des gesamten Versuches fest bleibt, lassen sich die Konzentrationen an Zink, Blei und Kupfer stark erniedrigen. Die Zinkkonzentration ist mit 0,26 % ähnlich jener von Versuch 01 mit 0,22 %, damit aber deutlich höher als jene der restlichen drei Endschlacken der ersten Serie. Blei und Kupfer sind zwar nach 40 Minuten noch nachweisbar, ihre Werte sind mit 0,01 % Blei und 0,03 % Kupfer aber sehr niedrig. Die Chromkonzentration vermindert sich in 20 Minuten auf die Hälfte ihres Ausgangswertes, bis zum Ende sinken die Werte aber nur noch geringfügig. Während in der ersten Serie nur noch 5 bis 10 % Eisen in der Schlacke nachweisbar sind, lässt sich die Eisenkonzentration insgesamt nur um 50 % senken.

Nach einer Umrechnung der Analysenwerte für CaO, SiO₂, MgO und Al₂O₃ ist es möglich, diese in das Phasensystem CaO-SiO₂-MgO + 5 % Al₂O₃ bei 1500 °C, dargestellt in Abbildung 33, einzutragen.

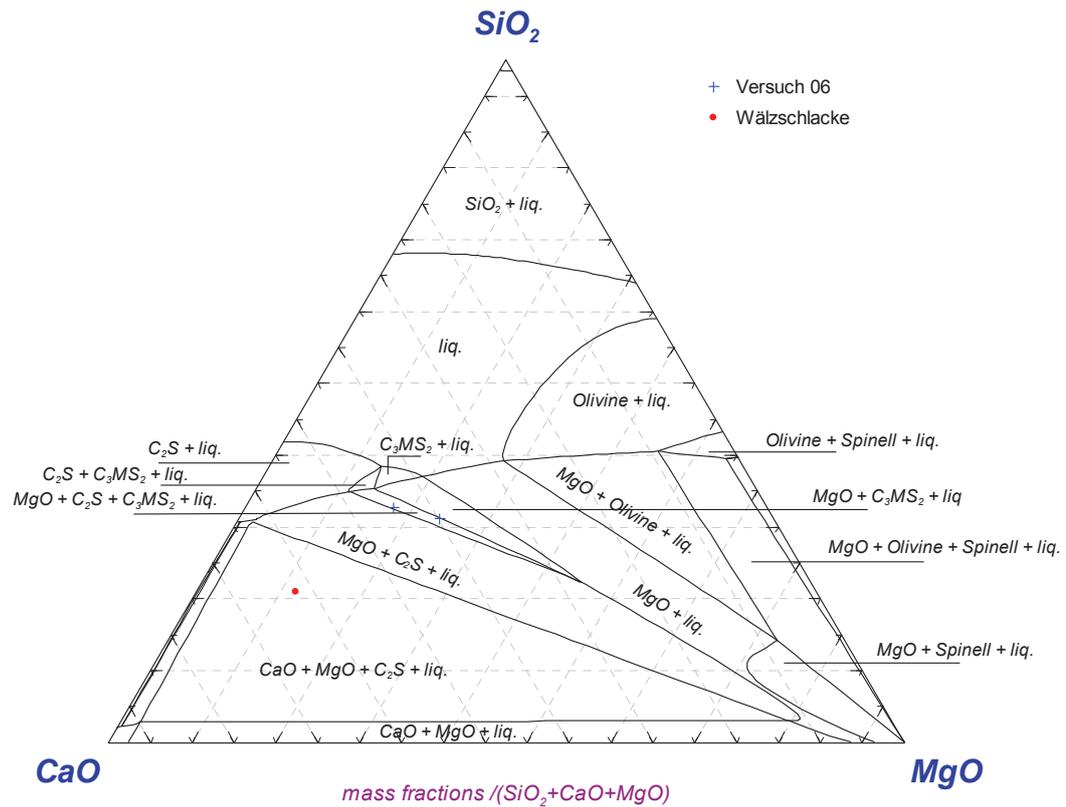


Abbildung 33: Phasendiagramm CaO-SiO₂-MgO + 5 % Al₂O₃, T = 1500 °C, Versuch 06

Der rote Punkt markiert die Ausgangszusammensetzung der Wälzschlacke, umgerechnet auf das 4-Phasensystem. Die blauen, in Richtung SiO₂-Ecke verschobenen Kreuze, zeigen die Zusammensetzung der Schlacke nach einer Versuchszeit von 20 bzw. 40 Minuten. Erkennbar ist, dass sich die Analyse der Schlacke nach 20 Minuten schon stark in Richtung höherer SiO₂-Gehalte verschiebt, während sich das Verhältnis von CaO zu SiO₂ in den folgenden 20 Minuten kaum mehr ändert. Dieser Trend stimmt mit der ersten Versuchsserie gut überein. Die eingetragenen Zusammensetzungen zeigen aber auch, wie sich die Schlacke im Laufe des Versuchs in Richtung höherer MgO-Gehalte verschiebt. Beträgt die Konzentration des MgO in Probe „20“ noch 11,0 %, so steigt ihr Wert in den folgenden 20 Minuten auf 15,2 %. Im 4-Phasensystem CaO-SiO₂-MgO + 5 % Al₂O₃ liegen die Zusammensetzungen der analysierten Schlackenproben im 4-Phasengebiet „MgO + C₂S + C₃MS₂ + Schlacke“.

In Abbildung 34 sind die Flüssigphasenbereiche des Dreiphasensystems CaO-SiO₂-Al₂O₃ bei 1350, 1400, 1450 und 1500 °C eingezeichnet. Schlacken, die sich aus den drei Oxiden CaO, SiO₂ und Al₂O₃ zusammensetzen, sind bei 1350 °C nur mit einer Zusammensetzung flüssig, die in der Darstellung im blau umrahmten Bereich liegt. Die schwarze Linie legt diesen Bereich für 1400 °C, die rosarote für 1450 °C und die grüne für 1500 °C fest. Ein Eintragen der Analyse der Wälzschlacke in das 3-Phasensystem CaO-SiO₂-Al₂O₃ zeigt, dass, selbst wenn die Basizität der Schlacke durch die Oxidation des Siliziums aus dem Roheisens auf

Werte um 1 sinkt, die Schlacke erst bei 1500 °C aufschmilzt. Die schwarze dünne Linie, entlang der die Basizität der Schlacke (bei konstantem Al_2O_3 -Gehalt) verringert wird, verdeutlicht dies. Eine erfolgreiche Schlackenbehandlung innerhalb kurzer Reaktionszeiten setzt aber voraus, dass die Liquidustemperatur der Schlacke mindestens 100 °C unter der Prozesstemperatur liegt.

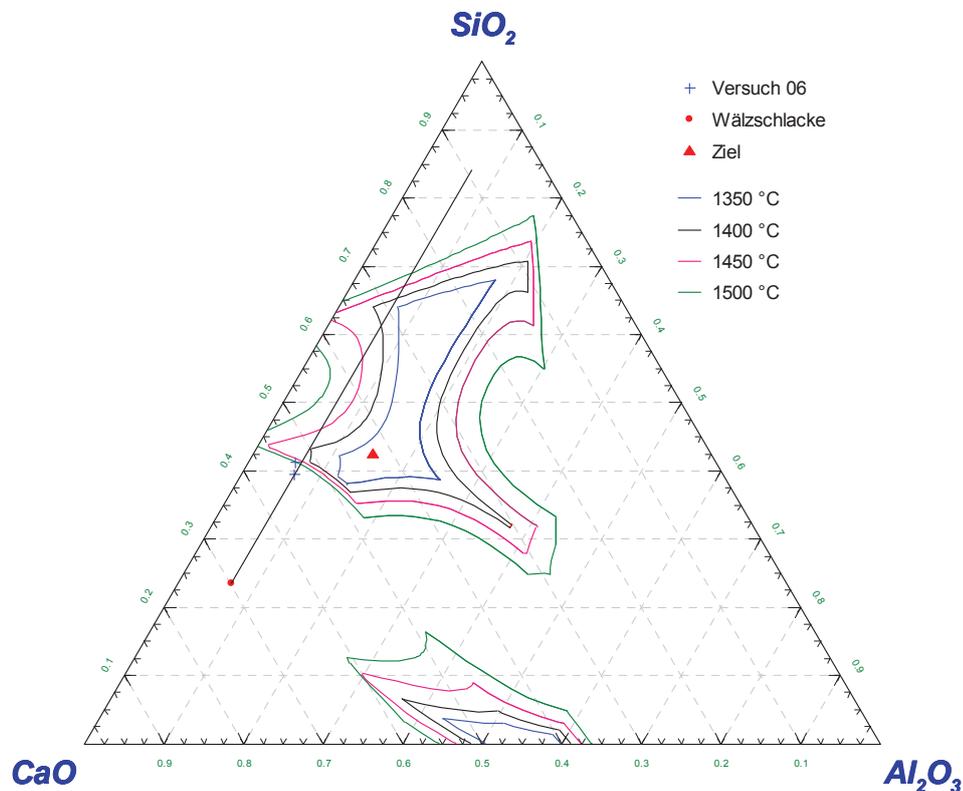


Abbildung 34: Flüssigphasenbereiche im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 1350, 1400, 1450 und 1500 °C, die Schlackenproben von V06 sowie die Zielzusammensetzung der Schlacke

Bei der gegebenen Zusammensetzung der Wälzschlacke ist dieses Ziel, wie in Abbildung 34 durch das rote Dreieck markiert, durch Zugabe von Tonerde zur Aufgabemischung zu erreichen. Diese, in den weiteren Versuchen angestrebte Zusammensetzung der Schlacke, soll mit einer minimalen Zuschlagsmenge einen Schmelzpunkt unter 1350 °C gewährleisten.

4.3.3 Durchführung der Versuche 07 bis 10

Bei den im Folgenden besprochenen vier Versuchen, kommt in Versuch 07 und 09 jeweils ein frisches, aus Roheisengranalien erschmolzenes Eisenbad zum Einsatz. Nachdem in der ersten Testserie das in der Roheisenvorlage enthaltene Silizium ausreichte, um durch Oxidation zu SiO_2 die einfache Basizität der Schlacke auf Werte um 1 zu senken, sollte die bloße Zugabe von Tonerde für die Einstellung der oben genannten Zusammensetzung im Liquidusbereich des Systems $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ausreichen. In den Experimenten 08 und 10, in denen auf das ausreagierte Eisenbad der Versuche 07 und 09 chargiert wird, sorgen

zusätzlich Zuschläge von SiO_2 für ein Verhältnis von CaO/SiO_2 um 1 in der Schlacke. In Tabelle 19 sind die Ausgangszusammensetzungen der chargierten Schlackenmischungen angeführt, während in Tabelle 20 nochmals die genauen Versuchparameter aufgelistet sind.

Versuchsnr.	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Ni	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	B1
07 und 09	4,5	0,39	32,8	0,38	0,62	0,13	0,8	1,7	18,9	6,4	3,6	6,7	6,2	2,97
08 und 10	4,0	0,33	29,2	0,34	0,55	0,12	0,7	1,5	16,8	16,8	3,2	5,9	5,5	1,00

Tabelle 19: Zusammensetzung der Schlackenmischungen in den Versuchen 07 bis 10, Angaben in %

Versuchsnr.	RE	WS	T	C-Überschuss	C-Träger		Zuschlagstoffe	
					I-Koks	Pet-Koks	SiO ₂	Al ₂ O ₃
07	15 kg	800 g	1500 °C	1,5-fach	119 g			41 g
08					119 g		106 g	41 g
09						110 g		41 g
10						110 g	106 g	41 g

Tabelle 20: Plan für die Versuche 07 bis 10

Als Zusätze werden 41 g Al_2O_3 in allen vier Versuchen und 105,6 g SiO_2 in den Experimenten 08 und 10 unter die Wälzschlacke gemischt. In den Untersuchungen 07 und 08 kommt Industriekoks, in den Versuchen 09 und 10 Petrolkoks als Reduktionsmittel zum Einsatz.

In der ersten heftigen Reaktionsphase ähneln die Experimente den bisher durchgeführten. Neben der Bildung von grünen und orangen Flammen, ist der heftige Auswurf von Koksstaub und Feinteilen der Wälzschlacke während der ersten Minuten zu beobachten.

Den Versuchen 07 und 09 ist gemein, dass sich erst ca. 15 Minuten nach Versuchsbeginn eine Schaumslagge bildet. Diese erstarrt an der Oberfläche und es entsteht so eine feste Schlackendecke, welche beim Rühren durchstoßen werden muss.

Im Gegensatz dazu liegt in den Untersuchungen 08 und 10 schon nach wenigen Minuten eine Schaumslagge vor. Diese erstarrt mit der Zeit ebenfalls an der Oberfläche, bildet aber nicht so feste Schichten wie jene der Versuche 07 und 09. Erst nach ca. 30 Minuten lassen sich kleine, glasige Anteile in den gezogenen Schlackenproben erkennen, im weiteren Verlauf der Versuche tritt aber kein einziges Mal eine vollständig glasige Schlackendecke auf, während in allen vier Experimenten starke Ansätze entstehen.

4.3.4 Ergebnisse der Versuche 07 bis 10

Es folgt Auflistung der Eisenanalysen sowie die Darstellung der Elementgehalte der einzelnen Schlacken über der Zeit und der oxidischen Schlackenkomponenten.

4.3.4.1 Eisensammler

In Tabelle 21 gilt es zu beachten, dass die Eisensammler der Versuche 07 bzw. 09 als Vorlage für die Versuche 08 bzw. 10 dienen.

C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo
RE 07-IK-S1,5											
3,425	0,179	0,652	0,0747	0,066	< 0,0003	< 0,0003	0,009	0,011	0,007	0,005	0,001
ES 07-IK-S1,5 bzw. RE 08-IK-S1,5											
3,329	0,008	0,554	0,0748	0,132	< 0,0003	< 0,0003	0,040	0,033	0,016	0,001	0,003
ES 08-IK-S1,5											
2,876	0,007	0,394	0,0870	0,199	< 0,0003	< 0,0003	0,068	0,059	0,024	0,001	0,005
RE 09-PK-S1,5											
3,308	0,200	0,680	0,081	0,0697	< 0,0003	< 0,0003	0,012	0,013	0,008	0,0058	0,0017
ES 09-PK-S1,5 bzw. RE 10-PK-S1,5											
3,183	0,005	0,484	0,081	0,1704	< 0,0003	< 0,0003	0,042	0,036	0,017	0,0006	0,0035
ES 10-PK-S1,5											
2,850	0,004	0,269	0,081	0,2550	< 0,0003	< 0,0003	0,068	0,050	0,024	0,0009	0,0046

Tabelle 21: Analysen der Roheisenbäder und Eisensammler der Versuche 07 bis 10, Angaben in %

In allen vier Versuchen sinken die C-Gehalte der Eisenvorlagen ab, wobei die größeren Differenzen zwischen Anfangs- und Endwert der Experimente 08 und 10 im Vergleich zu den Tests 07 und 09 möglicherweise auf einen Abbrand des Kohlenstoffs aus dem Roheisen in der Pause zwischen den Versuchen 07 und 08 bzw. 09 und 10 zurückzuführen sind. Die Siliziumkonzentrationen fallen während der Untersuchungen 07 und 09 um 95 % und ändern sich in den Folgeversuchen praktisch nicht mehr. Im Laufe der vier Untersuchungen verringert sich die Mangankonzentration in der Eisenlegierung mit jedem Test stärker. Ein Element dessen Gehalt in allen vier Experimenten praktisch unverändert bleibt, ist der Phosphor. Die Anreicherung des Schwefels in den Eisenbädern ist wieder auf den hohen Schwefelgehalt der Wälzschlacke und die schwefelhaltigen Kohlenstoffträger zurückzuführen. Infolge des sehr hohen Schwefelwerts des Petrolkokes, der in Versuch 09 und 10 als Reduktionsmittel dient, reichert sich in den entstehenden Eisensammlern noch mehr Schwefel an. In keinem Eisenbad kann Blei oder Zink nachgewiesen werden. Die Anreicherung mit Kupfer, Chrom und geringfügig mit Nickel und Molybdän ist in allen vier Versuchen vergleichbar. Das im Roheisen enthaltene Titan wird während der Versuche 07 und 09 weitestgehend aus dem Roheisen entfernt, in den Folgeuntersuchungen ändern sich die Konzentrationen nicht mehr.

4.3.4.2 Schlacken

Auch wenn es in keinem der vier Versuche gelungen ist, die Schlacke während der gesamten Untersuchungsdauer flüssig zu halten, ergeben sich ebenmäßige Verläufe der Zink-, Blei- und Kupferkonzentrationen in den Schlackenproben, ersichtlich in Abbildung 35, Abbildung 37 und Abbildung 38. Die Kurven der Chromgehalte, dargestellt in Abbildung 39,

sind weniger ebenmäßig als in Serie 1 und die Werte fallen langsamer als jene der Elemente Zink, Blei und Kupfer. Die Unregelmäßigkeiten der Eisenkonzentrationen in Abbildung 36 sind auf Probleme bei der Probenahme zurückzuführen, welche sich durch das Mitreißen von Eisentröpfchen bei der Entnahme ergaben.

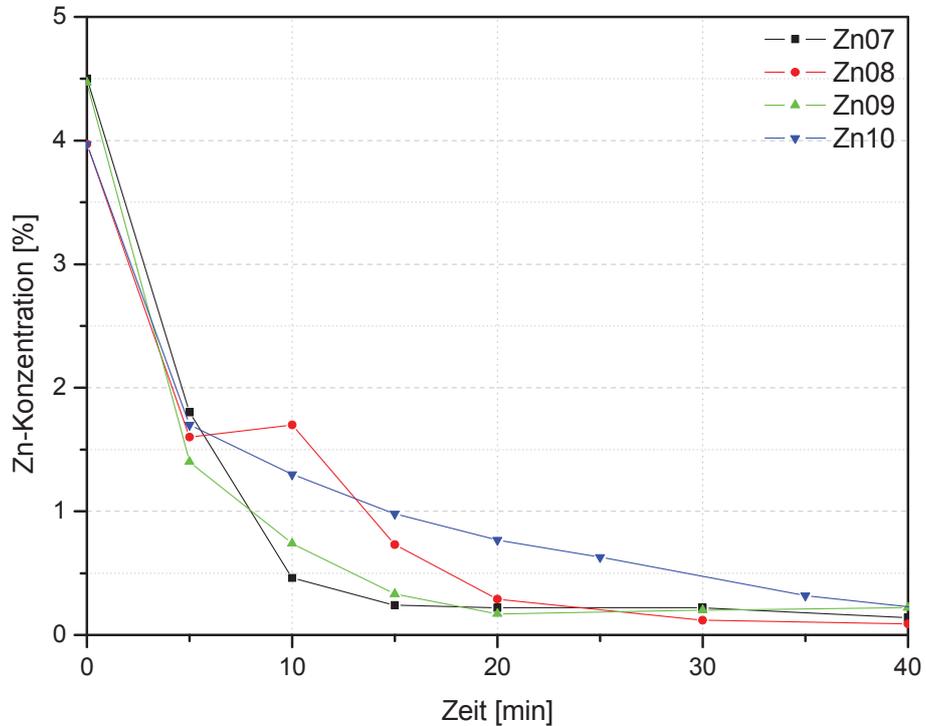


Abbildung 35: Verlauf der Zinkgehalte in den Schlacken von Versuch 07 bis 10 als Funktion der Zeit

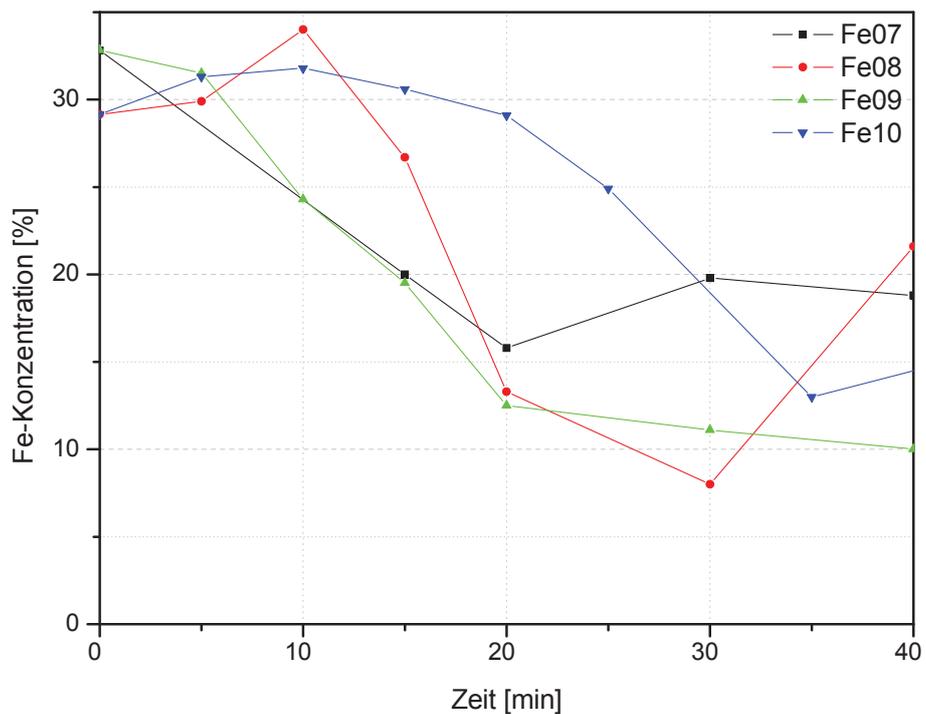


Abbildung 36: Verlauf der Eisengehalte in den Schlacken von Versuch 07 bis 10 als Funktion der Zeit

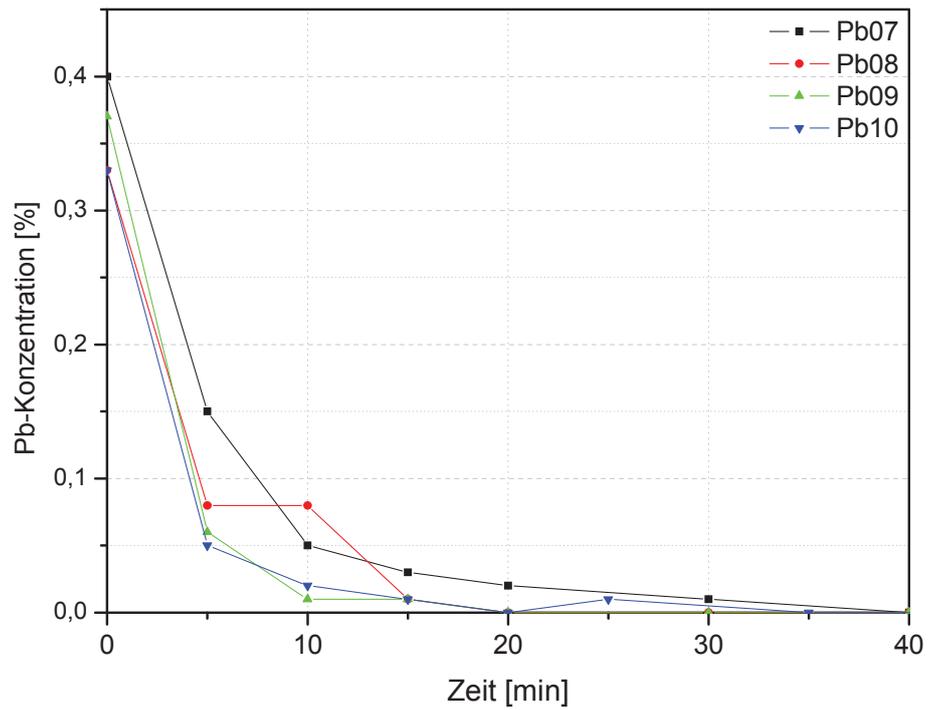


Abbildung 37: Verlauf der Bleigehalte in den Schlacken von Versuch 07 bis 10 in Abhängigkeit von der Zeit

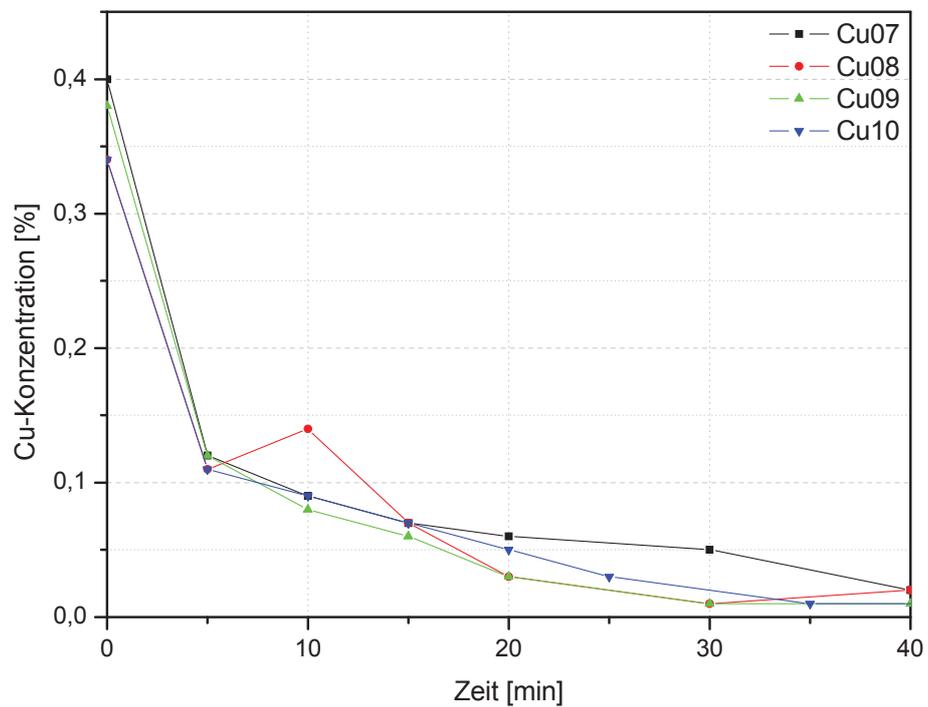


Abbildung 38: Verlauf der Kupfergehalte in den Schlacken von Versuch 07 bis 10 in Abhängigkeit von der Zeit

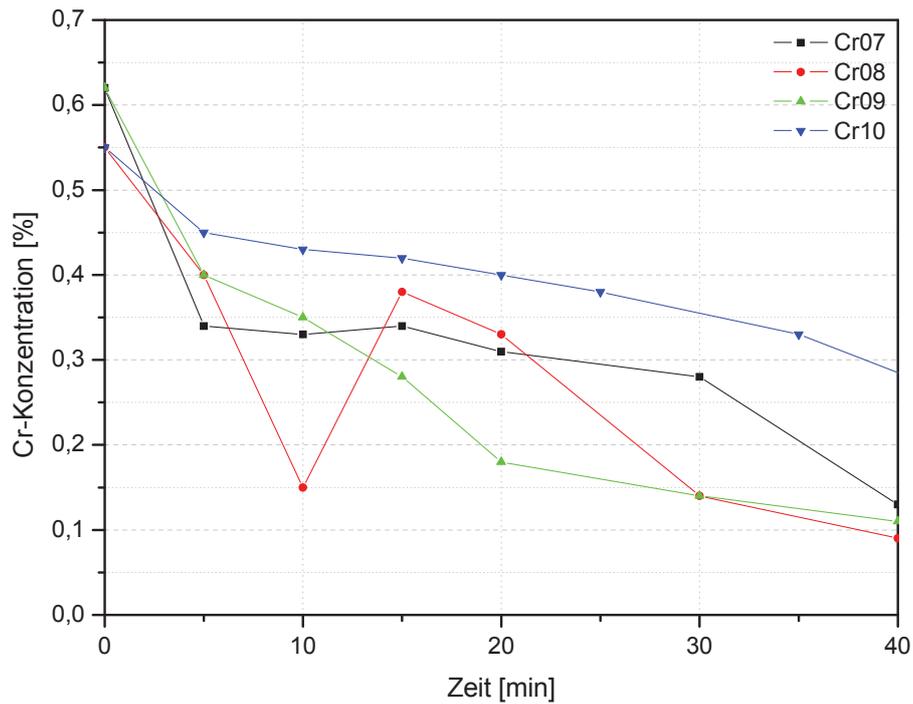


Abbildung 39: Verlauf der Chromgehalte in den Schlacken von Versuch 07 bis 10 als Funktion der Zeit

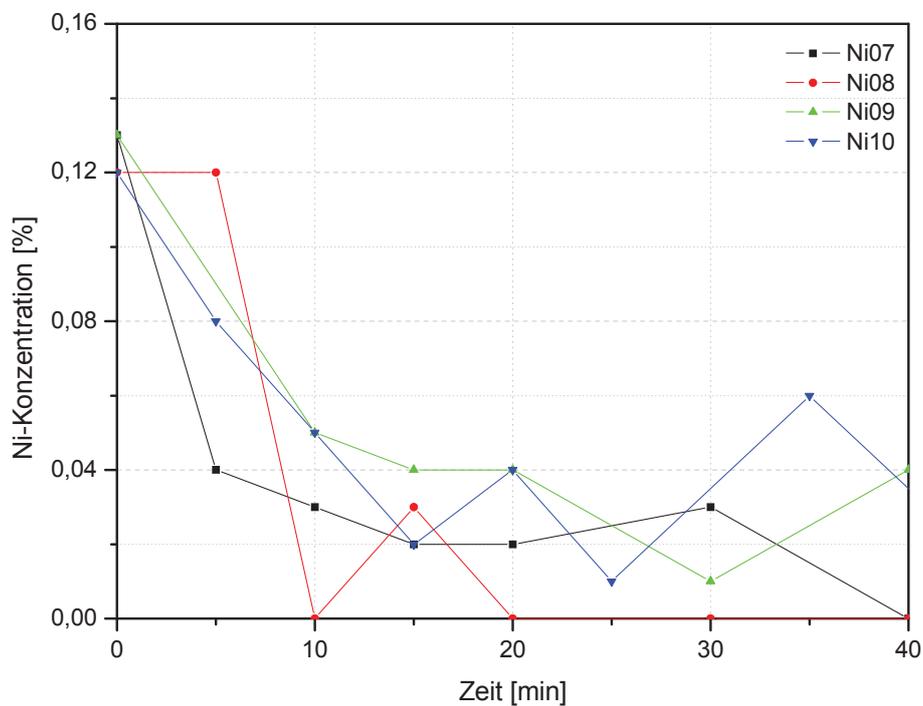


Abbildung 40: Verlauf der Nickelgehalte in den Schlacken von Versuch 07 bis 10 in Abhängigkeit von der Zeit

Die Analysen zeigen, dass sich in allen Versuchen während der ersten 5 Minuten die Konzentrationen des Bleis um mehr als 60 %, des Zinks um beinahe 60 % und des Kupfers

um annähernd 70 % reduzieren lassen. Nach 30 Minuten enthält die Schlacke der Experimente 08 und 09 nur noch 5 % des ursprünglich enthaltenen Kupfers, nach 40 Minuten tritt dies auch in den Versuchen 07 und 10 ein. Am Ende sind nur noch 0,02 bis 0,01 % Kupfer in den Schlacken nachweisbar. Es ist möglich den Zinkgehalt während der Experimente von einem Ausgangsgehalt von 4,5 % auf Werte von 0,22 bis 0,09 % in Versuch 08 zu senken. Das Blei sinkt in allen Untersuchungen unter die Nachweisgrenze und das, mit Ausnahme von Test 07, schon nach 20 Minuten.

Aufgrund der Unregelmäßigkeiten der Eisenanalysen soll hier nur angegeben werden, dass in den Versuchen 07, 08 und 09 erstmals nach 20 Minuten der Gehalt des in den einzelnen Chargen enthaltenen Eisens unter 50 % seiner Ausgangskonzentration fällt. In Versuch 10 stellt sich erst nach 40 Minuten eine Konzentration unter 50 % des Anfangsgehaltes ein, allerdings bei einem viel gleichmäßigeren Verlauf der Konzentrationsabnahme. Den niedrigsten Eisengehalt weist mit nur 8 % eine in Test 08 nach 30 Minuten gezogene Probe auf.

In Versuch 08 stellt sich mit 0,09 % der niedrigste Chromgehalt ein, in den Experimente 07, 09 und 10 bleibt jedoch auch nur unwesentlich mehr Chrom in der Schlacke gelöst. Versuch 10 weist zwar eine sehr gleichmäßige Konzentrationsabnahme für das Chrom auf, der Endgehalt ist mit 0,24 % aber am höchsten in dieser Serie. Die Nickelkonzentrationen in Abbildung 40 zeigen in ihrem kleinen Bereich Unregelmäßigkeiten, sinken aber mit Ausnahme von Versuch 09 zumindest kurzzeitig unter die Nachweisgrenze von 0,01 %.

Bei der Betrachtung der oxidischen Bestandteile der Schlacken fällt auf, dass der Al_2O_3 -Gehalt der Schlacke während der Experimente weitestgehend konstant bleibt. Es ist möglich, die Änderung der oxidischen Zusammensetzungen der einzelnen Versuche mit der Zeit im Phasendiagramm $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO} + 10\% \text{Al}_2\text{O}_3$, wie in Abbildung 41 dargestellt, zu verfolgen.

4.3.5 Durchführung der Versuche 11 bis 16

Das Phasendiagramm in Abbildung 41 zeigt, dass die Einstellung einer bei 1500 °C flüssigen Schlacke im vorliegenden Oxidsystem nur durch eine weitere Verschiebung in die SiO₂-Ecke möglich ist. Gemeinsam mit Zuschlägen von Seesand soll in den Versuchen 11, 13 und 15 die Oxidation des im Roheisen gelösten Siliziums für diese Senkung der Basizität sorgen. Da nicht bekannt war, wie sich das im Roheisen enthaltene Silizium bei der Aufgabe von Schlacken niedriger Basizität tatsächlich verhalten würde, folgten mit denselben Schlackenmischungen Experimente auf die Eisensammler der Versuche 11, 13 und 15. Tabelle 22 führt kurz die Zusammensetzung der untersuchten Schlackenmischung an und Tabelle 23 stellt die Versuchsparameter noch einmal übersichtlich dar.

Mischung	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Ni	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	B1
11 bis 16	4,0	0,33	29,2	0,34	0,55	0,12	0,7	1,5	16,8	16,8	3,2	5,9	5,5	1,00

Tabelle 22: Zusammensetzung der Schlackenmischungen für die Versuche 11 bis 16, Angaben in %

Versuchsnr.	RE	WS	T	C-Überschuss	C-Träger			Zuschlagstoffe	
					I-Koks	Pet-Koks	Anthrazit	SiO ₂	Al ₂ O ₃
11	15 kg	800 g	1500 °C	1,5-fach		110 g		106 g	41 g
12						110 g		106 g	41 g
13					119 g			106 g	41 g
14					119 g			106 g	41 g
15							110 g	106 g	41 g
16							110 g	106 g	41 g

Tabelle 23: Plan für die Versuche 11 bis 16

Wie bei den Versuchen 08 und 10 betragen die Zugabemengen bei allen Untersuchungen dieser Serie 41 g Al₂O₃ und 105,6 g SiO₂. Als Kohlenstoffträger in 50 %-igem stöchiometrischem Überschuss diente in den Experimenten 11 und 12 Petrolkoks, in 13 und 14 Industriekoks und bei 15 und 16 fand Anthrazit Anwendung.

In allen sechs Versuchen bildet sich eine Schaumslagke aus, welche an der Oberfläche erstarrt und mit fortschreitender Dauer immer festere Schichten bildet. An den Rändern der beim Durchstoßen dieser festen Schicht entstehenden Schlackenstücke sind zwar flüssige Schlackenteile erkennbar, bis zum Ende der Tests kommt es aber nur in Versuch 13 zur Bildung einer einheitlichen, flüssigen Schlackenschicht.

Die gezogenen Schlackenproben dieser Untersuchungen erscheinen alle dunkel, krümelig und lassen nur teilweise flüssige oder glasige Anteile erkennen. Nachdem das Aussehen der Schlackenproben nicht darauf schließen ließ, dass während dieser Versuchsreihe wesentlich bessere Ergebnisse als in den Experimente 07 bis 10 erzielt werden konnten, kamen nur die Proben der Versuche 11 bis 13 zur Analyse.

4.3.6 Ergebnisse der Versuche 11 bis 13

Es folgt eine kurze Übersicht über die Analysenergebnisse der Eisensammler der Untersuchungen 11 bis 13 sowie eine graphische Darstellung der Schlackenanalysen über der Zeit.

4.3.6.1 Eisensammler

Tabelle 24 fasst die Analysen der Roheisenvorlagen und Eisensammler zusammen.

C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo
RE 11-PK-S1,5											
3,760	0,216	0,739	0,105	0,060	0,0005	0,0013	0,008	0,012	0,006	0,0066	0,001
ES 11-PK-S1,5 bzw. RE 12-PK-S1,5											
3,166	0,010	0,371	0,102	0,160	0,0005	0,0131	0,043	0,037	0,018	0,0004	0,002
ES 12-PK-S1,5											
2,868	0,004	0,220	0,082	0,242	0,0010	0,0094	0,049	0,035	0,019	0,0002	0,003
RE 13-IK-S1,5											
3,649	0,201	0,765	0,101	0,073	< 0,0003	0,0023	0,019	0,015	0,011	0,0050	< 0,0005
ES 13-IK-S1,5 bzw. RE 14-IK-S1,5											
3,663	0,030	0,476	0,103	0,127	< 0,0003	0,0107	0,042	0,035	0,019	0,0004	0,0015
ES 14-IK-S1,5											
3,458	0,010	0,331	0,101	0,205	< 0,0003	0,0059	0,059	0,048	0,026	< 0,0004	0,0033

Tabelle 24: Analysen der Roheisenbäder und der Eisensammler der Versuche 11 bis 14, in %

Mit Ausnahme von Versuch 13, in dem es gelingt Kohlenstoff im Eisenbad anzureichern, sinkt der Kohlenstoffgehalt der Eisenvorlagen in allen Experimenten. Für die Konzentrationen der Elemente Silizium, Mangan, Zink, Kupfer, Chrom, Nickel und Titan ergeben sich merkbare Unterschiede zwischen den Eisensammlern, die das Produkt einer Schlackenbehandlung auf einem Roheisenbad darstellen und jenen, die bereits das zweite Mal als Eisenvorlage einer Schlackenbehandlung dienen. Das Silizium wird während Versuch 11 weitestgehend aus dem Eisen entfernt, so dass der Gehalt ähnlich V12 nur noch geringfügig sinkt. Dieser Trend ist für die Untersuchungen 13 und 14 ähnlich. Nicht ganz so stark sind die Unterschiede der Abnahme des Mangangehalts, dessen Konzentrationen ebenfalls in V11 und V13 stärker sinken als in V12 und V14. Das im Roheisen enthaltene Titan wird in diesen Doppelerperimenten auch bereits während der Versuche 11 und 13 weitestgehend aus dem Roheisen entfernt, so dass die Konzentrationen in den Eisenbädern der Experiment 12 und 14 fast unverändert bleiben.

Zu einer Anreicherung mit Zink kommt es nur in Versuch 11 sowie V13, die Gehalte sinken im Verlauf der Versuche 12 und 14 aber wieder deutlich ab. Die stärkste Anreicherung konnte für Versuch 11 bestimmt werden, während Test 14 den niedrigsten Endwert aufweist. Ein merklicher Anstieg der Kupferkonzentrationen in den Eisensammlern ist ebenfalls für die Versuche 11 und 13 zu verzeichnen, welcher in den Experiment 12 und 14 weit geringer ausfällt.

Die Phosphorkonzentrationen bleiben unverändert, während es in allen Untersuchungen wieder zu einer Anreicherung des Eisenbades mit Schwefel kommt. In den Versuchen V11 und V12 fällt diese aufgrund des hier eingesetzten Petrolkoks, dem Trend der vorhergehenden Versuche folgend, stärker aus. In der Eisenvorlage von V11 ist Blei nachweisbar. Im Laufe dieses Experiments bleibt die Konzentration aber unverändert und erst in V12 reichert sich etwas Blei an. Weder in den Vorlagen noch im Eisensammler von V13 und V14 wurde Blei nachgewiesen. In allen Versuchen reichert sich wieder Molybdän in den Eisenbädern an.

4.3.6.2 Schlacken

Aufgrund des vorzeitigen Abbruchs der Versuche 12 und 13 ist in Abbildung 42 bis Abbildung 45 nur die Entwicklung der Schlacke von Versuch 11 über die geplante Versuchszeit von 40 Minuten verfolgbar.

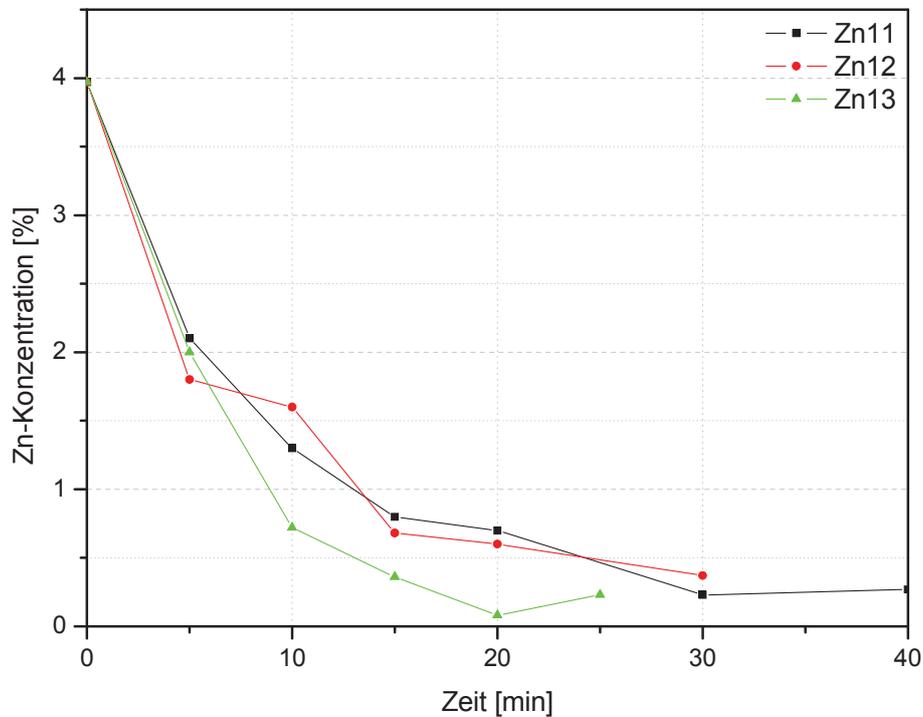


Abbildung 42: Verlauf der Zinkgehalte in den Schlacken von Versuch 11 bis 13 in Abhängigkeit von der Zeit

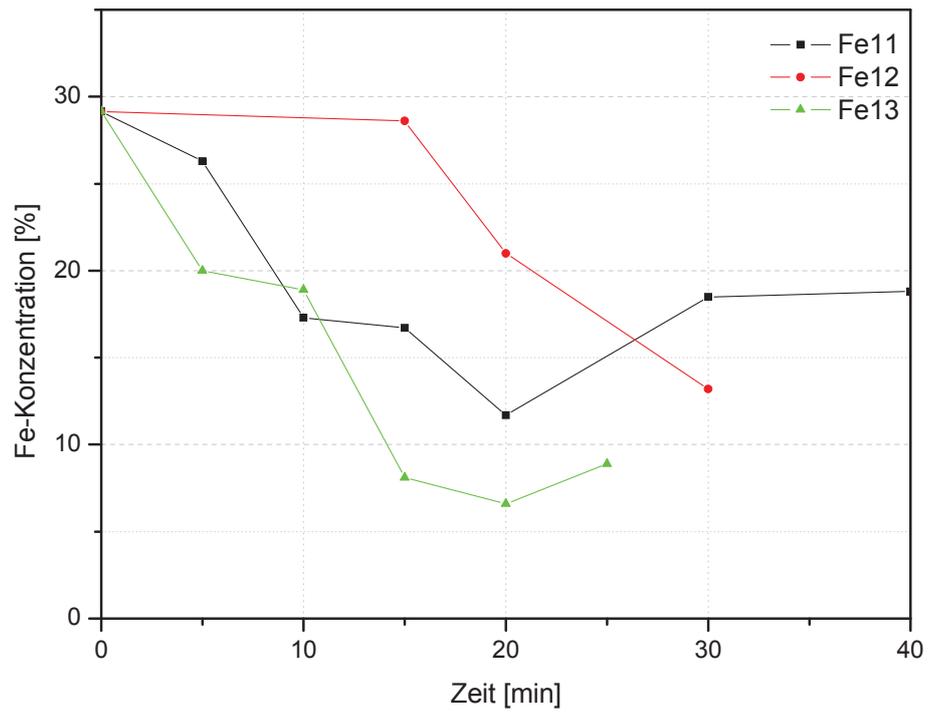


Abbildung 43: Verlauf der Eisengehalte in den Schlacken von Versuch 11 bis 13 als Funktion der Zeit

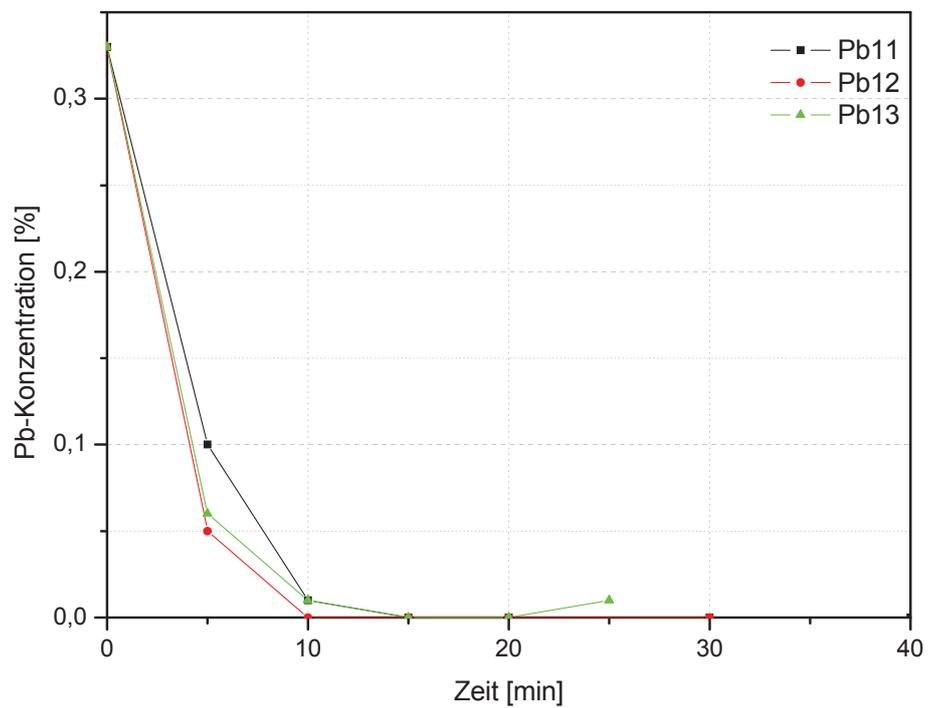


Abbildung 44: Verlauf der Blei-gehalte in den Schlacken von Versuch 11 bis 13 in Abhängigkeit von der Zeit

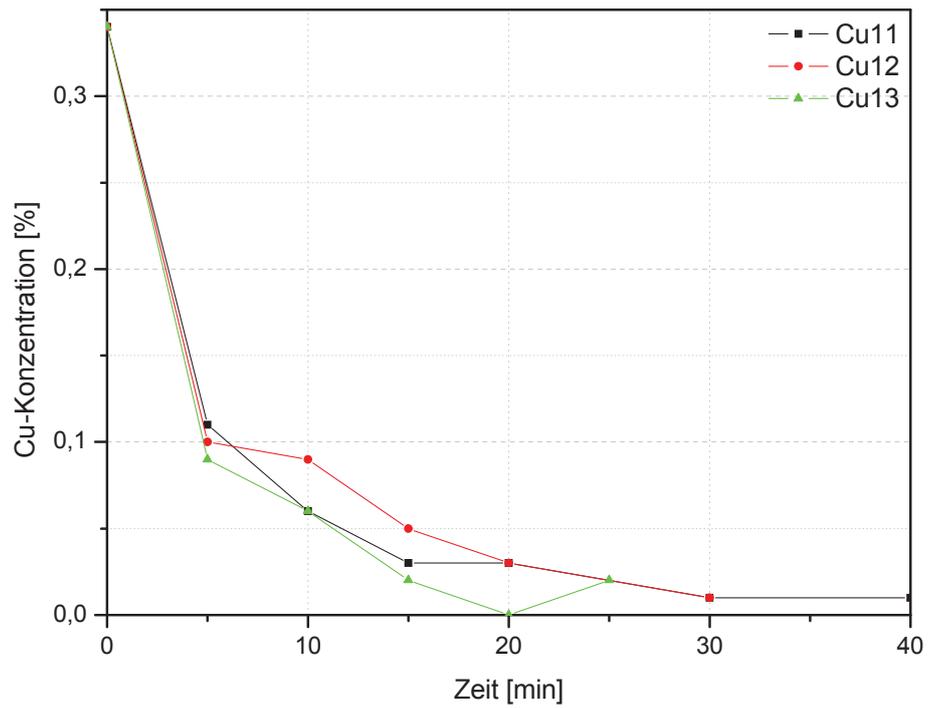


Abbildung 45: Verlauf der Kupfergehalte in den Schlacken von Versuch 11 bis 13 als Funktion der Zeit

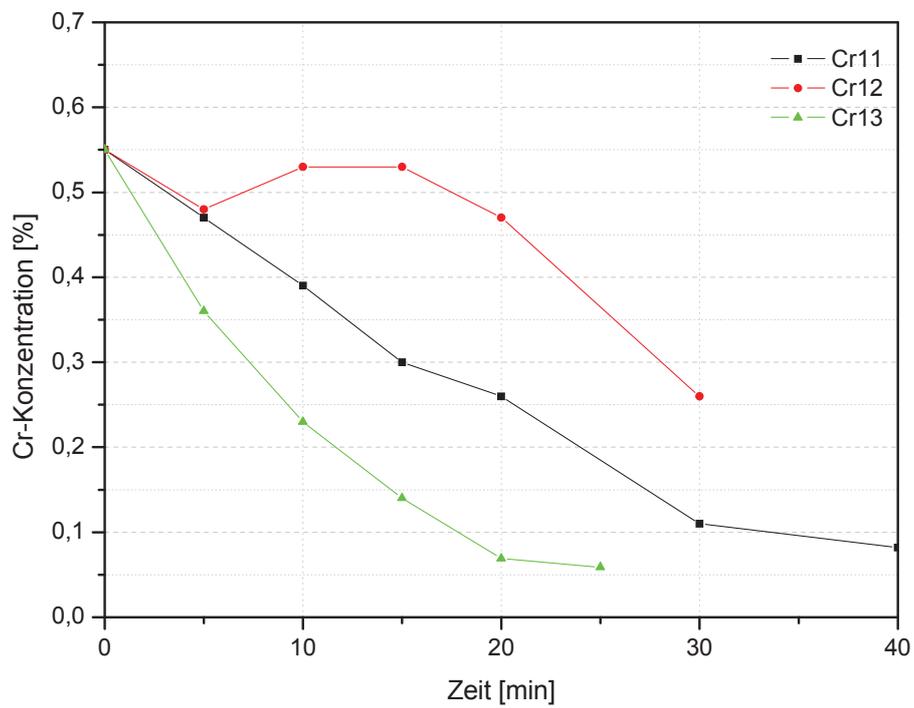


Abbildung 46: Verlauf der Chromgehalte in den Schlacken von Versuch 11 bis 13 in Abhängigkeit von der Zeit

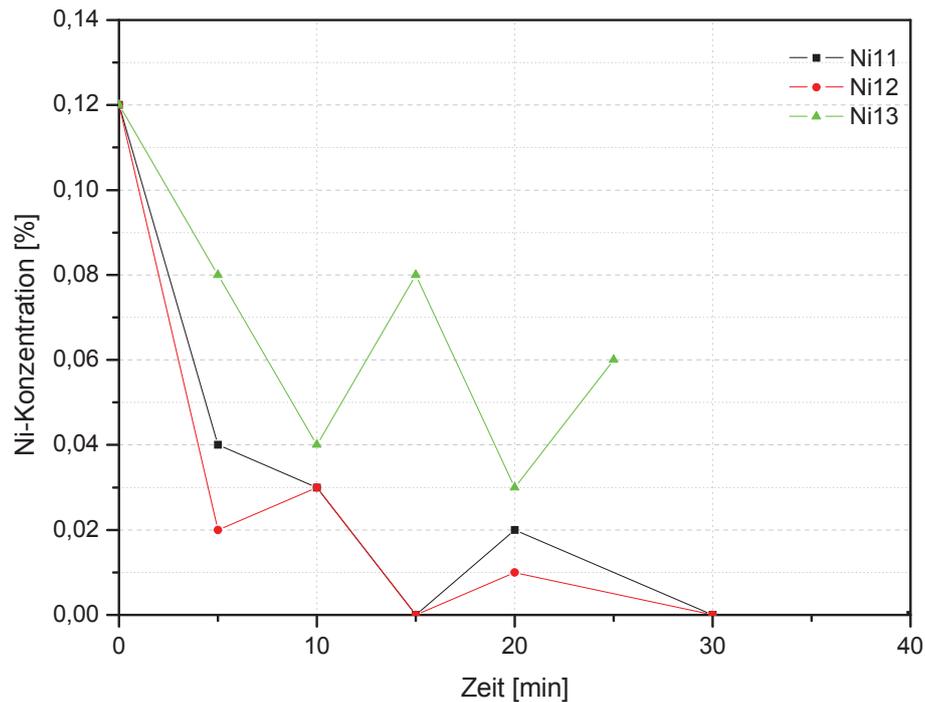


Abbildung 47: Verlauf der Nickelgehalte in den Schlacken von Versuch 11 bis 13 als Funktion der Zeit

In allen drei Versuchen ist der Zinkgehalt bereits nach fünf Minuten auf die Hälfte des Anfangswertes gesunken. Schon nach 30 Minuten, bzw. in Versuch 13 schon nach 25 Minuten, liegen nur noch 10 % des Zinks in der Schlacke vor. Insgesamt fällt die Zinkkonzentration in Experiment 13 schneller als in den Untersuchungen 11 und 12, wobei sich in diesem Versuch auch der niedrigste Gehalt mit 0,08 % Zink einstellen lässt. Nach einer Viertelstunde ist in keiner Probe mehr Blei nachweisbar und schon während der ersten fünf Minuten sind nur noch 30 % des Kupfers in der Schlacke enthalten. In einer halben Stunde fallen die Kupferkonzentrationen auf ca. 5 % ihres Anfangswertes. In Versuch 13 stellt sich mit 0,059 % der niedrigste Chromgehalt ein, der sich schon während der ersten 10 Minuten halbiert. In Versuch 11 lässt sich dies erst nach 20 und in Test 12 gar erst nach 30 Minuten erreichen. Im Gegensatz dazu ist nur am Ende von Untersuchung 13 Nickel in der Schlacke nachweisbar, in V11 und V12 sinkt seine Konzentration unter die Nachweisgrenze. Aufgrund der Unregelmäßigkeiten der Eisenkurven, die sich durch die Probleme bei den Probenahmen der schlecht geschmolzenen Schlacken ergeben, soll hier kurz erwähnt werden, dass sich der niedrigste Wert in Versuch 13 mit 6,6 %, gefolgt von 11,7 % in Experiment 11 und 13,2 % in Test 12 einstellt. Erwähnung sollte auch noch finden, dass Versuch 11 länger dauerte als geplant und nach 60 Minuten die Konzentration des Eisens auf 5,3 % sank.

Abbildung 48 zeigt, dass die Entwicklung der oxidischen Schlackenzusammensetzungen dieser Serie, jenen der Experimente 08 und 10 sehr ähnelt, die Analysen von Test 11 und 13 sind lediglich zu höheren SiO_2 -Konzentrationen verschoben.

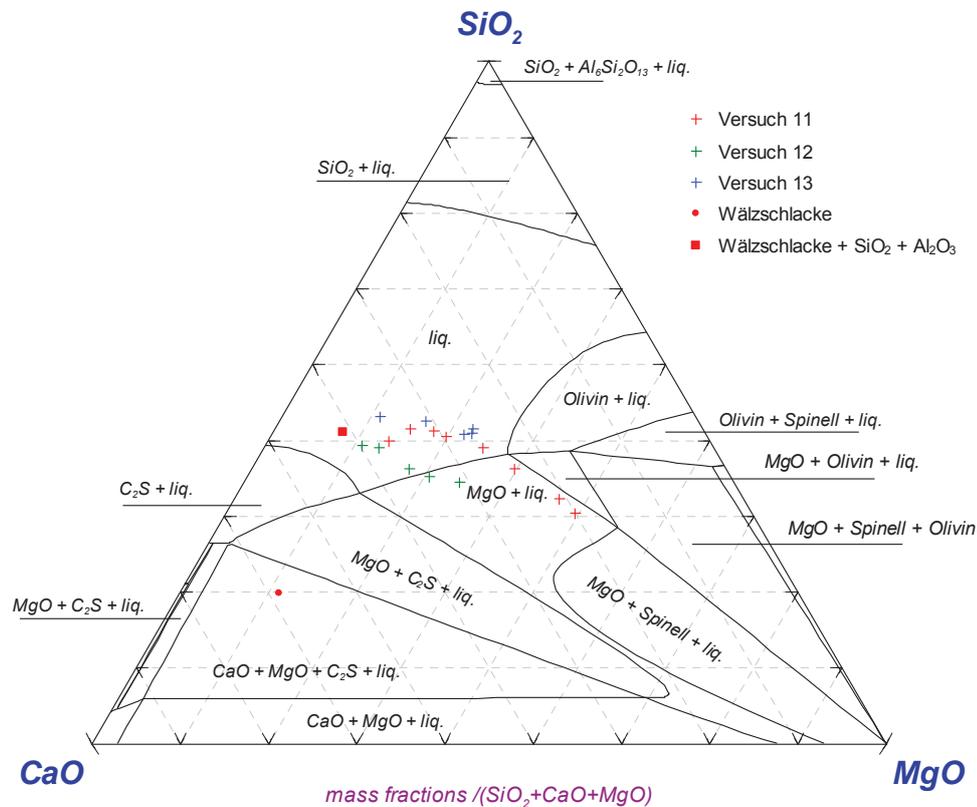


Abbildung 48: Phasendiagramm $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO} + 10\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $T = 1500\text{ °C}$, Versuche 11 bis 13

Es ist klar ersichtlich, dass sich die Schlacke in allen drei Versuchen wieder stark mit MgO anreichert. In den Tests 11 und 12 liegen die letzten Zusammensetzungen bereits im Gebiet „ $\text{MgO} + \text{liquid}$ “. Nur Experiment 13 bleibt während der gesamten Versuchsdauer im Flüssigphasenbereich.

4.3.7 Diskussion der Ergebnisse der zweiten Versuchsserie

Die ersten beiden Versuche dieser Serie zeigen, dass es nicht möglich ist, die Wälzschlacke ohne Zusätze von Sand und Tonerde in einem mit Magnesia zugestellten Tiegel bei 1500 °C zu schmelzen. Die folgenden Experimente erlauben, durch Zusätze von Seesand und Tonerde, auch nur teilweise die Schlacke zu verflüssigen. Es gelingt jedoch, die Gehalte der Elemente Zink, Blei, Kupfer und Nickel merklich und geringfügiger auch jene von Chrom in den Schlacken aller Tests zu senken. Die großen Schwankungen der Eisenanalysen über der Dauer sind auf die Konsistenz der Schlacken zurückzuführen. Das Mitreißen von Eisentröpfchen beim Ziehen der Schlackenproben ergibt sich, im Fall der stark viskosen Schaumslacken bzw. der zum Großteil festen Schlacken, durch die dem Probenziehen

vorangehende Homogenisierung. Nach dieser Vermischung von Eisen und Schlacke, können sich die Eisentröpfchen bis zur Entnahme der Schlackenprobe nicht mehr absetzen. Während allen Experimenten in Serie 2 bilden sich an der Feuerfestausmauerung auf der Höhe der Schlacke starke Ansätze. Ein Ausbrechen dieser Ringe nach den Versuchen ist notwendig. Die Analyse eines Stücks eines Ansatzringes, das an der Bruchfläche metallisch glänzt, zu erkennen in Abbildung 49, zeigt, dass 74,5 % der Masse metallische, nicht homogenisierbare Gröbe ausmachen, deren Hauptbestandteile Eisen und Blei sind. Eine Analyse des Feinanteils desselben Ansatzstückes ist in Tabelle 25 angeführt und in das Phasendiagramm in Abbildung 50 eingetragen.



Abbildung 49: Bruchfläche des Ansatzes aus Versuchsserie 2

	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Ni	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
Ansatz (>0,5 mm)		3,5	~95										
Ansatz (<0,5 mm)	0,16	2,1	49,6	0,05	0,22	0,08	1,0	0,32	11,1	12,0	9,4	2,6	7,6

Tabelle 25: Analysen des Grob- und des Feinanteils eines Ansatzes aus Serie 2, Angaben in%

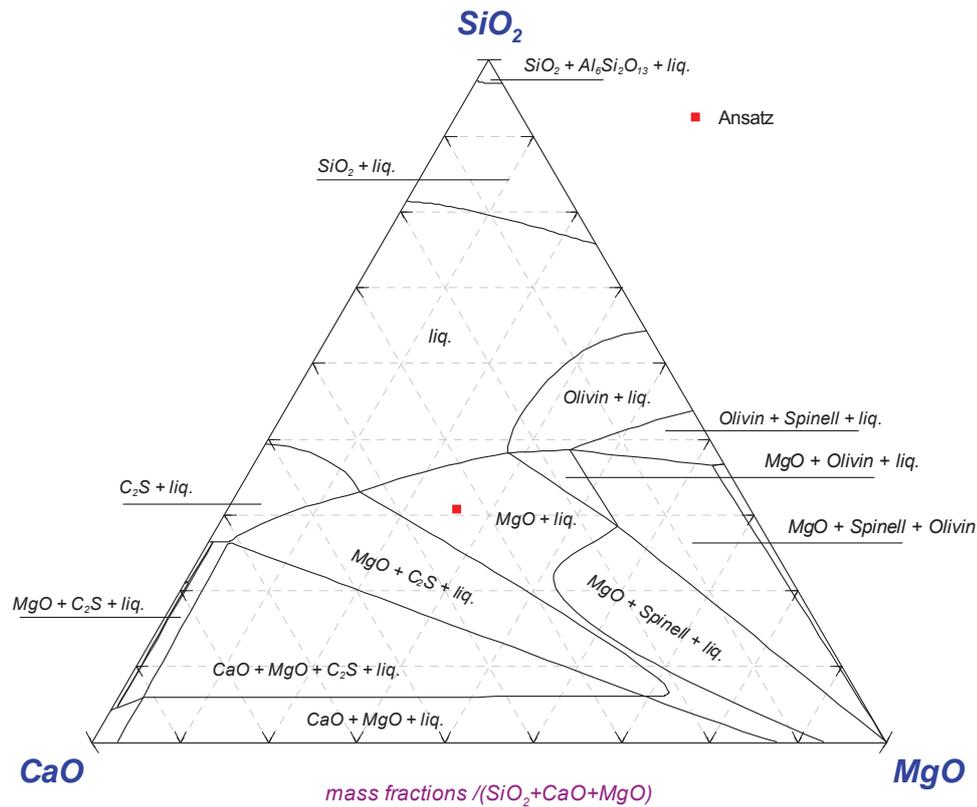


Abbildung 50: Phasendiagramm CaO-SiO₂-MgO + 10 % Al₂O₃, T = 1500 °C, Ansatz

Abbildung 50 zeigt deutlich, dass der oxidische Anteil des Ansatzes den Zusammensetzungen der verschiedenen Schlackenproben gegen Ende der Versuche ähnelt. Zur Ansatzbildung kommt es also nicht durch Reaktionen der Schlacke mit der feuerfesten Ausmauerung, sondern durch das Festfrieren der Schlackenphase an der wassergekühlten Tiegelwand.

Eine wichtige Schlussfolgerung aus diesen Analysen ist, dass Magnesia auch nicht die optimale Feuerfestausmauerung für die durchzuführende Schlackenbehandlung sein kann. Nach der gesamten Versuchsserie ließ sich zwar nur ein sehr geringer Angriff der Feuerfestausmauerung erkennen, dieser kleine Anteil Magnesiumoxid, der sich in den Schlacken löst, reicht aber aus, um deren Zusammensetzung in den Zweiphasenraum MgO + Schlacke zu verschieben.

Nachdem auch im einzigen Experiment dieser Serie, in dem eine glasige Schlacke der Schaumslagge folgte, nämlich in Versuch 13, am Ende noch Kohlenstoff auf der Schlacke aufschwimmt, erscheint es sinnvoll in der nächsten Serie den Kokssatz ein weiteres Mal zu verringern.

4.4 Dritte Versuchsserie zur Reduktion von Wälzschlacke auf einem Eisenbad

In der dritten Versuchsserie kommt ein neuer Induktionstiegelofen, Ofen 2 in Tabelle 12, zum Einsatz. Ein, in der Literatur als beständig gegenüber Schlackenreaktionen beschriebener, MA-Spinell kleidet den Induktionstiegelofen aus. Aufgrund der neuen Abmessungen dieses Ofens erfolgt eine Umrechnung der bei den Experimenten einzusetzenden Eisen- und Schlackenmassen. Um eine Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen zu gewährleisten, sind auf ein Eisenbad von 26 kg 1000 g Wälzschlacke aufzubringen. Unter Beibehaltung der Zuschlagsanteile der Versuchsserie 2, errechnen sich die Massen für Seesand und Tonerde wie in Tabelle 26 angegeben. Eine nochmalige Reduktion des Kohlenstoffträgersatzes erscheint sinnvoll, da auch die in Serie 2 mit 50 % Überschuss chargierten Kohlenstoffträger nicht vollständig ausreagieren konnten. In vier Experimenten gelangen vier Schlackemischungen mit der selben Analyse wie in den Versuchen 08 und 10 bis 16 (Tabelle 22) nacheinander auf derselben Eisenvorlage zur Schlackenbehandlung.

Versuchsnr.	RE	WS	T	C-Überschuss	C-Träger			Zuschlagstoffe	
					I-Koks	Pet.-Koks	Anthrazit	SiO ₂	Al ₂ O ₃
18	26 kg	1000 g	1500 °C	1,25-fach			127 g	132 g	51 g
19							127 g	132 g	51 g
20					141 g			132 g	51 g
21						131 g		132 g	51 g

Tabelle 26: Plan für die Versuche 18 bis 21

In den Tests 18 und 19 dienten 127 g Anthrazit als Reduktionsmittel, in Versuch 20 und 21 kamen als Kohlenstoffträger 141 g Industriekoks bzw. 131 g Petrolkoks zum Einsatz.

4.4.1 Durchführung der Versuche 18 bis 21

In dieser Versuchsserie finden alle vier Schlackenbehandlungen auf derselben Roheisenvorlage statt. Vor Beginn jedes Versuches sowie nach der Beendigung wurden Proben der Eisenlegierung entnommen.

Bereits in der ersten Minute nach dem Chargieren kommt es unter Staubaustrag zu heftiger Flamme und Rauchbildung. In Versuch 18 sind schon kurz nach dem Chargieren flüssige Schlackenteile erkennbar, die Bildung einer Schaumslagge erfolgt extrem schnell und diese sinkt innerhalb von 20 Minuten vollständig zu einer glasigen Schlackge zusammen. In Test 19 geht dies schon etwas verzögert von statten, bis im Experiment 21 die Schaumslagge erst gegen Ende zum glasigen Zustand übergeht. In den Versuchen 18 und 19 liegt am Ende, obwohl der Anthrazit sehr fein und nur in 25 %-igem Überschuss zugegeben wurde, noch unreaktierter Anthrazit vor. Dieser schwimmt auf der glasigen

Schlacke und erscheint weiß-gelblich. In Test 20, in dem Industriekoks zum Einsatz kam, konnte dasselbe beobachtet werden. Ebenfalls überstehen grobe, in der Wälzschlacke enthaltene Kohlenstoffpartikel (Graphitstäbe aus dem Batterierecycling) zumindest teilweise die Schlackenbehandlungen und schwimmen am Ende der Versuche auf der flüssigen Schlacke auf. Während der Experimente bilden sich geringfügig Ansätze, die aber nicht abgeschlagen werden. Nach Abschluss dieser Serie ist ein geringfügiger Angriff der Feuerfestausmauerung festzustellen.

4.4.2 Ergebnisse der dritten Versuchsserie

Die Analysen der gezogenen Eisen- und Schlackenproben sind im Folgenden zusammengefasst.

4.4.2.1 Eisensammler

Die Analysen der Metallvorlage und der -sammler aus Tabelle 27 sind in Abbildung 51, Abbildung 52 und Abbildung 53 graphisch dargestellt. In dieser Versuchsserie war es möglich, die Eisenproben auf ein weiteres Element zu analysieren, nämlich das Zinn.

Zwischen den einzelnen Experimenten ergaben sich unterschiedlich lange Zeiten in denen das Roheisenbad frei von Schlacke auf Temperatur im Tiegel des Induktionsofens vorlag. Nachdem die Beprobung jeweils vor Beginn sowie nach Abschluss der Versuche stattfand, ist anhand der Analysen eine Aufklärung, wie sich die Gehalte der Elemente während der Pausen verhalten, möglich.

C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	Sn
RE, ES 18-A-S1,25												
3,7	0,267	0,8	0,095	0,06	0,0036	0,001	0,004	0,009	0,004	0,0075	<0,001	0,0035
3,6	0,077	0,59	0,095	0,11	0,011	0,0539	0,019	0,029	0,007	0,002	<0,001	0,0057
RE, ES 19-A-S1,25												
3,35	0,069	0,63	0,09	0,099	0,008	0,002	0,018	0,029	0,008	0,001	<0,001	0,0046
3,22	0,005	0,46	0,091	0,132	0,0084	0,022	0,032	0,044	0,011	<0,0005	<0,001	0,0063
RE, ES 20-IK-S1,25												
2,94	0,02	0,48	0,095	0,14	0,0074	0,002	0,032	0,057	0,022	<0,0005	<0,001	0,0058
2,83	<0,001	0,35	0,093	0,176	0,008	0,02	0,043	0,069	0,029	<0,0005	0,0017	0,0067
RE, ES 21-PK-S1,25												
2,67	<0,001	0,35	0,087	0,168	0,0069	0,007	0,044	0,077	0,033	<0,0005	0,0018	0,0078
2,58	<0,001	0,28	0,087	0,216	0,073	0,017	0,054	0,086	0,038	<0,0005	0,0029	0,0081

Tabelle 27: Analysen der Eisenvorlagen und -sammler der Versuche 18 bis 21

Der Kohlenstoffgehalt sinkt während allen vier Versuchen ungefähr um 1/10 Prozent.

Während der Schlackenbehandlungen verringert sich der Siliziumgehalt, wie aus den vorhergehenden Serien bereits bekannt, ebenfalls stark. Nach dem ersten Experiment enthält das Eisenbad nur noch 30 % der Anfangskonzentration und in Test 19 sinkt er fast auf Null.

Die Mangankonzentrationen fallen in den Versuchen 18, 19 und 20 je auf 70 %, in Test 21 auf 80 % der Ausgangskonzentrationen. Insgesamt werden im Laufe der Serie 65 % des im Roheisen enthaltenen Mangans oxidiert und gehen damit in die Schlacke über.

Wie schon während der ersten zwei Serien beobachtet, ergibt sich kein Einfluss auf den Phosphorgehalt des Eisenbades.

Auch in diesen Versuchen gehen die analysierten 1,5 % Schwefel der Wälzschlacke fast vollständig in das Eisenbad über. In dem mit Petrolkoks durchgeführten Test 21 reicherte sich ungefähr gleich viel Schwefel wie in Versuch 18 an, geringer und ebenfalls vergleichbar sind die Anreicherungen der Experimente 19 und 20.

In Abbildung 51, in der die Verläufe der Konzentrationen der Elemente Kohlenstoff, Silizium, Mangan und Schwefel dargestellt sind, markieren die grauen Balken die Versuchszeiten. Auffällig ist, dass der Kohlenstoffgehalt in den Pausen, in denen das Eisenbad auf Temperatur ist, noch stärker fällt, als während der Experimente. Von den 1,2 %, um die die Kohlenstoffkonzentration der Eisenvorlage in dieser Serie sinkt, entfallen 60 % auf die drei Pausen und nur ca. 40 % auf die vier Versuche. Fällt der Kohlenstoffgehalt in den ersten beiden langen Pausen ungefähr gleich stark ab, so senkt er sich in der dritten, viel kürzeren Unterbrechung, verhältnismäßig stärker. Der Verlauf der Kohlenstoffkonzentrationen in Abbildung 51 verdeutlicht dies noch einmal. Im Gegensatz dazu bleiben die Siliziumgehalte in den schlackefreien Intervallen unverändert. Der leichte Anstieg der Mangankonzentration in den Zeiten, in denen keine Schlacke zur Behandlung auf dem Eisenbad vorliegt, ist möglicherweise auf eine Reduktion von Manganoxid aus den Schlackenansätzen an der Feuerfestausmauerung zurückzuführen.

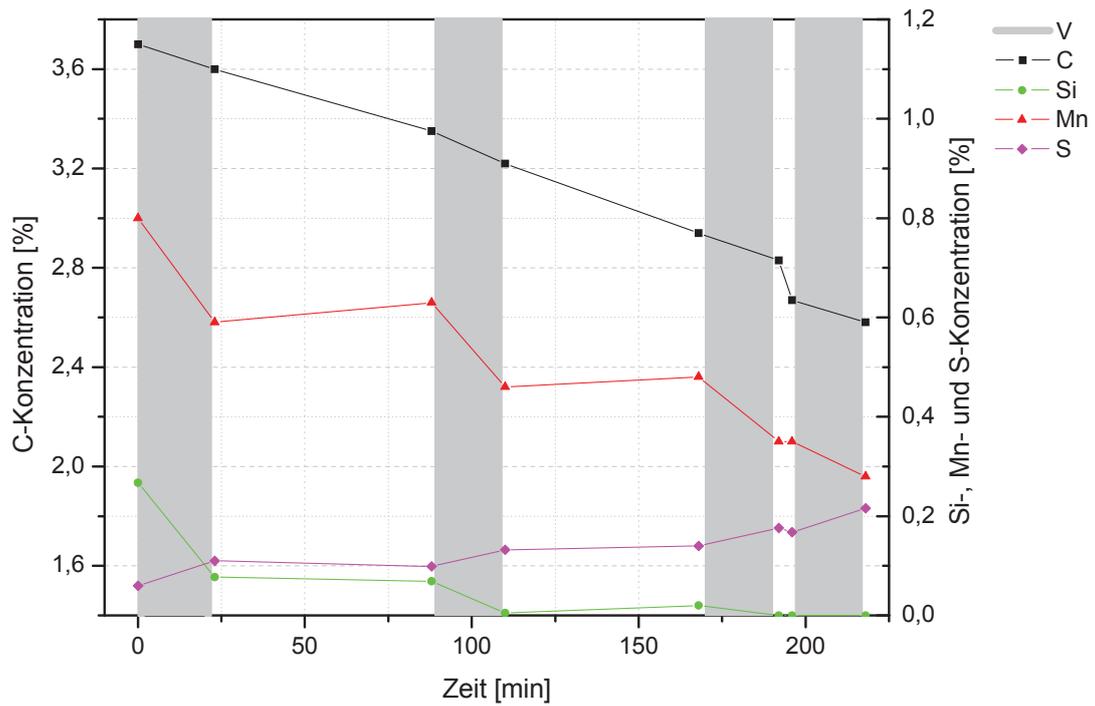


Abbildung 51: Kohlenstoff-, Silizium-, Mangan- und Schwefelgehalte im Eisensammler von Serie 3 in Abhängigkeit von der Zeit

Die Gehalte der Elemente Zink, Blei, Kupfer, Chrom und Nickel bewegen sich in einer viel geringeren Größenordnung und sind daher in Abbildung 52 separat dargestellt.

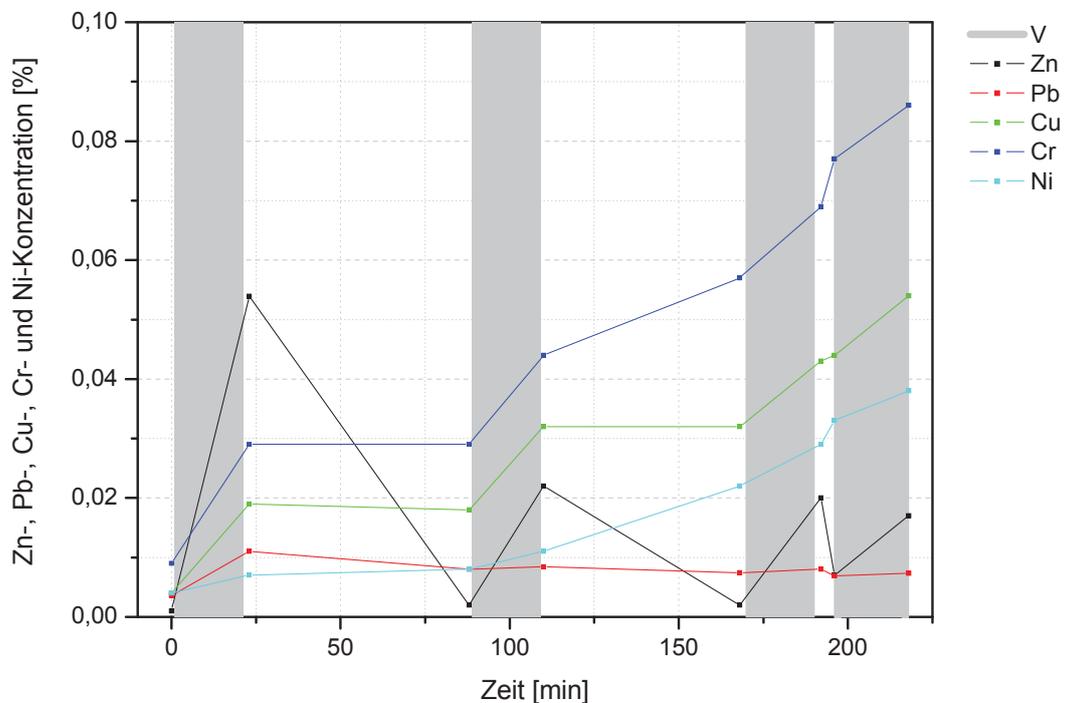


Abbildung 52: Zink-, Blei-, Kupfer-, Chrom- und Nickelgehalte im Eisensammler von Serie 3 in Abhängigkeit von der Zeit

Der stärkste Anstieg der Zinkkonzentration ist in Versuch 18, in dem diese auf das 32-fache des Ausgangswertes steigt, zu verzeichnen. In den 68 Minuten, die bis zum Beginn von Versuch 19 vergehen, stellt sich fast wieder der Ausgangsgehalt ein. In Experimenten 19, 20 und 21 kommt es wieder zu einer Anreicherung, allerdings steigt der Wert nur auf das ca. 10-fache der Ausgangskonzentration. Die Anfangskonzentrationen für die einzelnen Tests, die sich durch die Verflüchtigung des Zinks in den Pausen einstellen, werden von Versuch zu Versuch größer. Allerdings lässt sich in kürzeren Zeiten verhältnismäßig mehr Zink entfernen.

Insgesamt ergibt sich in dieser Serie eine leichte Bleianreicherung. Genauso wie das Zink, reichert sich das Blei während des ersten Versuchs am stärksten im Eisensammler an, allerdings in viel geringerem Ausmaß. Liegt keine Schlackenschmelze auf dem Eisenbad vor, fallen die Konzentrationen des Bleis in allen drei Versuchspausen, trotz der unterschiedlichen Dauer, um etwa den gleichen Betrag. Am Ende der Serie stellt sich, obwohl sich der Gehalt während Versuch 18 bereits verdreifacht hatte, ein nur doppelt so hoher Wert, wie der Ausgangsgehalt ein.

Viel gleichmäßiger verhalten sich Kupfer, Chrom und Nickel, deren Gehalte in der Eisenvorlage in jedem Experiment steigen. In Versuch 18 kommt es zur stärksten Anreicherung mit Kupfer, der Unterschied zu Test 19 ist aber nur gering und der Trend setzt sich in den folgenden Versuchen fort. Das Chrom verhält sich sehr ähnlich, allerdings ergeben sich in den Pausen der einzelnen Untersuchungen etwas größere Unterschiede, so dass bei fast gleicher Ausgangskonzentration der beiden Elemente im Roheisen am Ende der Serie 60 % mehr Chrom als Kupfer im Eisensammler gelöst bleiben. Die Kurve des Nickels in Abbildung 52 hat im Prinzip dieselbe Gestalt wie jene der Elemente Kupfer und Chrom, die Anreicherungen in den einzelnen Versuchen ist nur etwas geringer. Der Anstieg der drei Elemente in den Versuchspausen ist, wie im Fall von Mangan, nur durch eine Reduktion dieser Elemente aus den Schlackenansätzen an der Feuerfestauskleidung des Induktionsofens erklärbar.

Noch eine Größenordnung kleiner sind die Konzentrationen von Titan, Zinn und Molybdän. Die ersten beiden sind, im Gegensatz zu Molybdän, schon in geringen Mengen in der Eisenvorlage enthalten. Während bis zum Ende von Test 19 das gesamte Titan oxidiert ist, reichert sich Zinn in allen Untersuchungen an - wie die anderen Elemente auch in Versuch 18 am stärksten und mit abnehmendem Trend gegen Ende der Serie. Molybdän steigt in den Experimenten 20 und 21 ungefähr gleich stark an und am Ende der Serie ergibt sich eine Konzentration von 0,0029 % im Eisensammler.

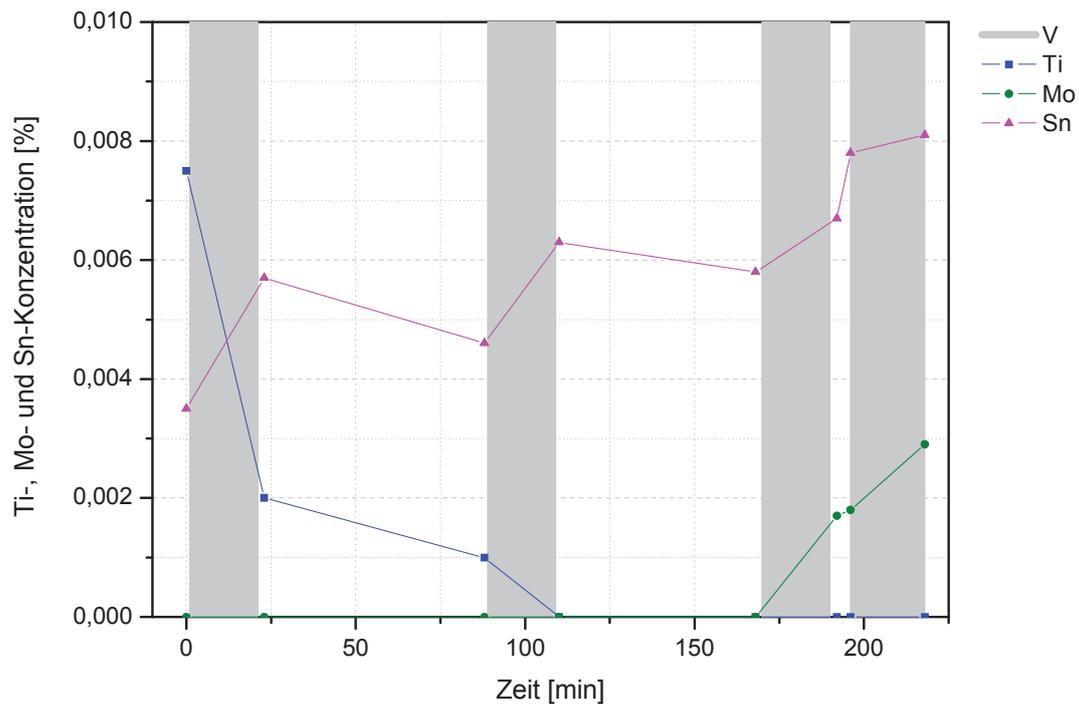


Abbildung 53: Titan-, Molybdän- und Zinngehalte im Eisensammler von Serie 3 in Abhängigkeit von der Zeit

4.4.2.2 Schlacken

Bei der Betrachtung der Elemente Zink, Eisen, Blei, Kupfer, Chrom und Nickel in der Schlacke über der Versuchszeit, sind folgende Punkte besonders zu erwähnen:

Bezogen auf die Ausgangsgehalte fallen die Konzentrationen des Bleis am schnellsten, gefolgt von Kupfer und danach Zink. Für Chrom und Nickel ergeben sich viel flachere Kurven.

Abbildung 54 zeigt deutlich, dass mit Ausnahme von Versuch 18 mehr als 50 % des Zinks in den ersten 5 Minuten verdampfen. Innerhalb von 10 Minuten sinken die Werte der drei Experimente 18, 20, und 21 aber auf dasselbe Niveau, wobei zu diesem Zeitpunkt Versuch 19 bereits tiefer liegt. Die Gehalte sind in den letzten Proben von Versuch 18 und 20 mit 0,17 % etwas höher als jene von 19 und 21 mit 0,12 %.

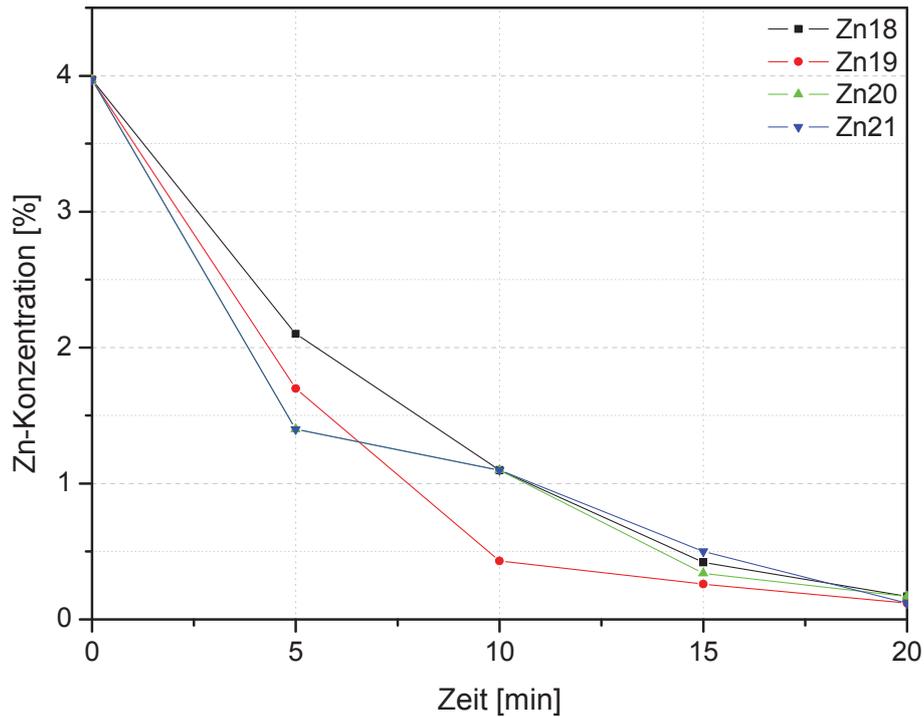


Abbildung 54: Verlauf der Zinkgehalte in den Schlacken von Versuch 18 bis 21 in Abhängigkeit von der Zeit

Solange eine Schaumslagge vorliegt, ergeben sich in Bezug auf das Eisen Probleme repräsentative Schlackenproben zu ziehen. Während sich in V18 und V19 bereits in den nach 5 Minuten beprobten Schlacken vernünftige Werte analysieren lassen, konnten in V20 erst nach 15 Minuten und in V21 erst am Ende des Versuches repräsentative Proben gezogen werden. Dies geht einher mit der früheren Bildung einer Schaumslagge in den Versuchen 18 und 19, deren Endgehalte ebenfalls um einiges niedriger liegen als jene von V20 und V21. Die niedrigste in dieser Serie erreichte Eisenkonzentration in der Schlackge ist mit 5,1 % in Versuch 18 bereits nach 15 Minuten anzugeben. Allgemein konnten 60 bis 80 % des Eisens innerhalb von 20 Minuten aus der Schlackge reduziert werden.

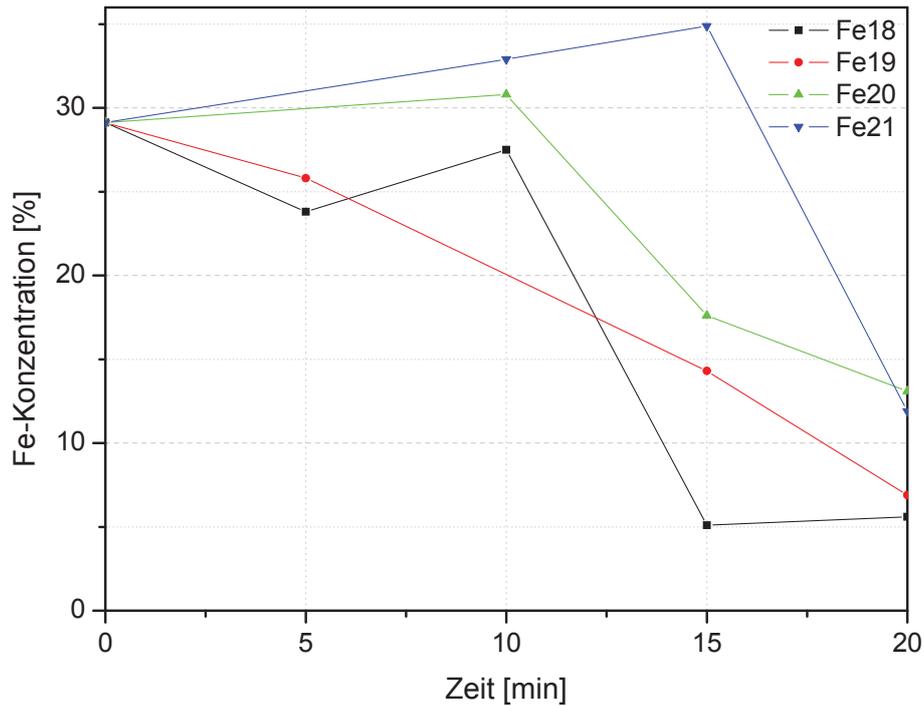


Abbildung 55: Verlauf der Eisengehalte in den Schlacken von Versuch 18 bis 21 als Funktion der Zeit

Wie bereits erwähnt, sinken die Bleiwerte sehr schnell in allen Versuchen innerhalb der ersten 10 Minuten unter 0,1 %, das ist weniger als ein Drittel des ursprünglich enthaltenen Bleis (siehe Abbildung 56). Nach 15 Minuten ist der Bleigehalt der Schlacke von Test 19 bereits unter die Nachweisgrenze gesunken, bis zum Ende der einzelnen Untersuchungen ist in keiner Schlackenprobe mehr Blei nachzuweisen.

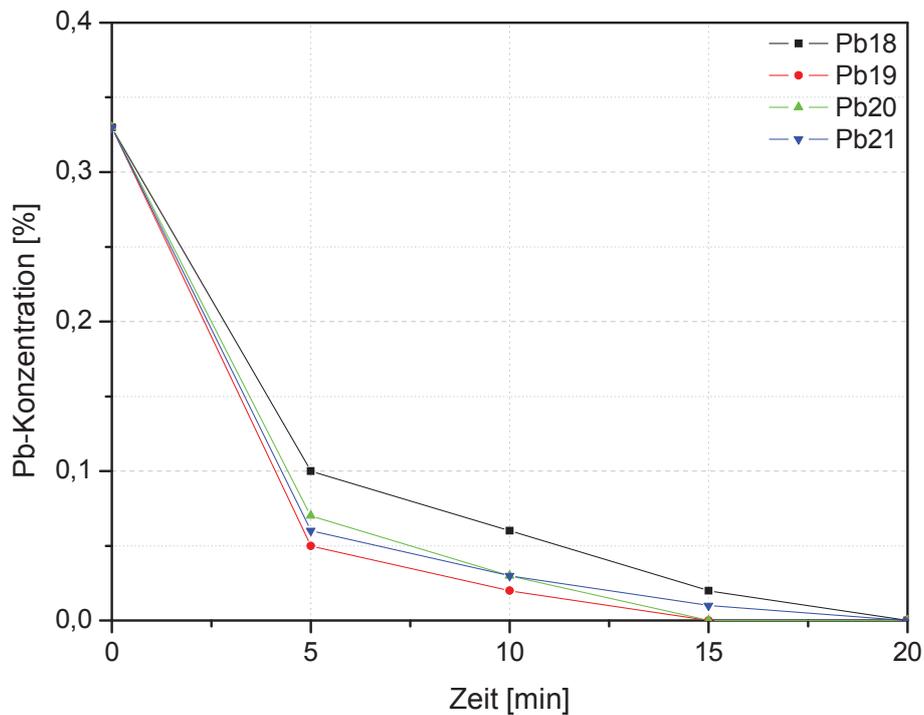


Abbildung 56: Verlauf der Bleigehalte in den Schlacken von Versuch 18 bis 21 in Abhängigkeit von der Zeit

Innerhalb der ersten fünf Versuchsminuten sinkt der Kupfergehalt der Schlacken um 60 %. Danach verlaufen die Kurven flacher, wie aus Abbildung 57 ersichtlich, wobei sich ein Endgehalt von 0,005 % im Fall von V18 und V19, sowie 0,012 % am Ende der Versuche 20 und 21, einstellt.

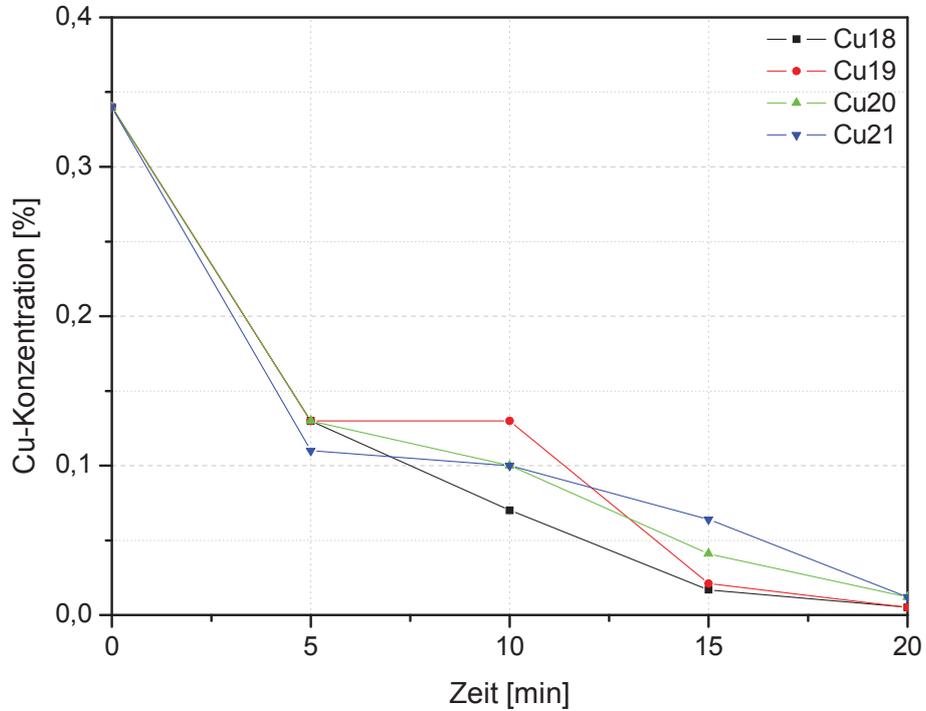


Abbildung 57: Verlauf der Kupfergehalte in den Schlacken von Versuch 18 bis 21 in Abhängigkeit von der Zeit

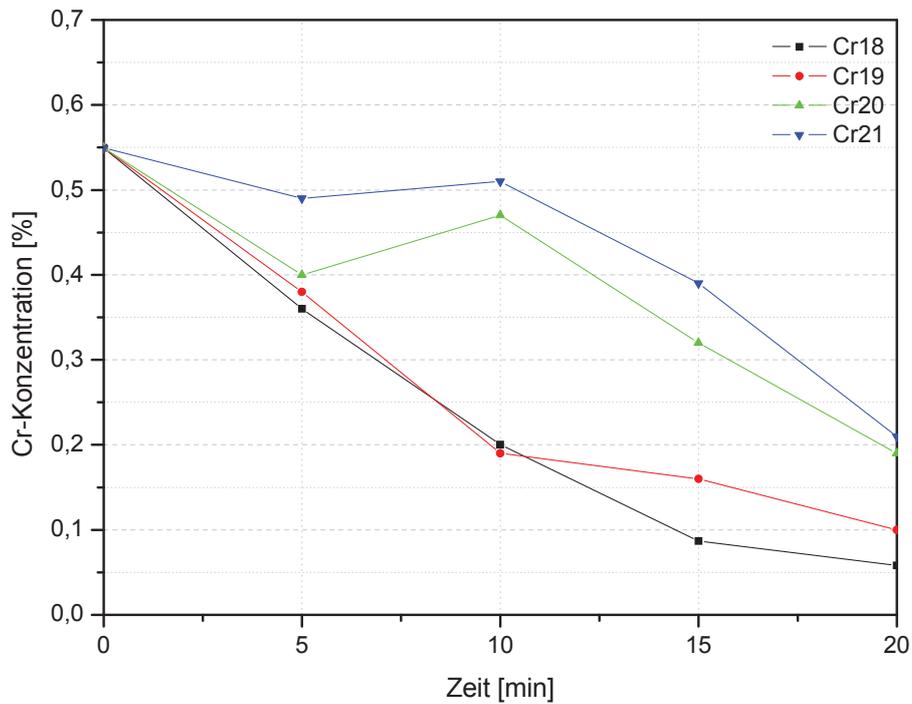


Abbildung 58: Verlauf der Chromgehalte in den Schlacken von Versuch 18 bis 21 in Abhängigkeit von der Zeit

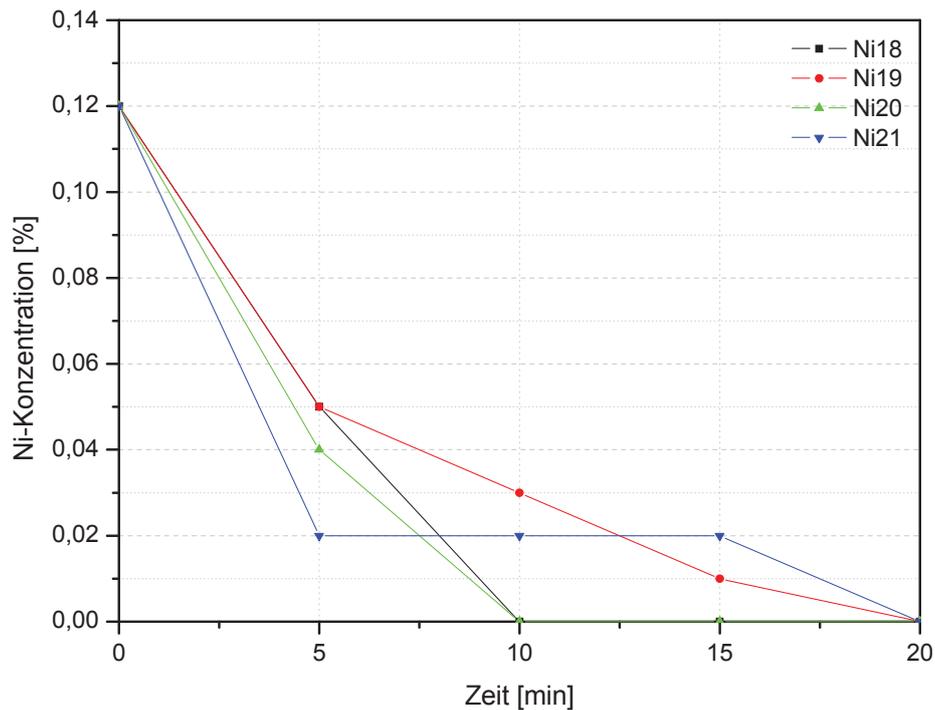


Abbildung 59: Verlauf der Nickelgehalte in den Schlacken von Versuch 18 bis 21 in Abhängigkeit von der Zeit

Wie für das Kupfer, stellen sich auch für das Chrom in den Versuchen 18 und 19 die niedrigsten Konzentrationen ein. Allerdings sind im Konzentrationsverlauf viel größere Unterschiede festzustellen. Nickel sinkt in allen Versuchen unter die Nachweisgrenze, in den Tests 18 und 20 schon nach 10 Minuten, in den Untersuchungen 19 und 21 erst nach 20 Minuten.

Die Änderung der oxidischen Schlackenbestandteile lässt sich am besten im Phasendiagramm $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 + 8\% \text{MgO}$ in Abbildung 60 verfolgen.

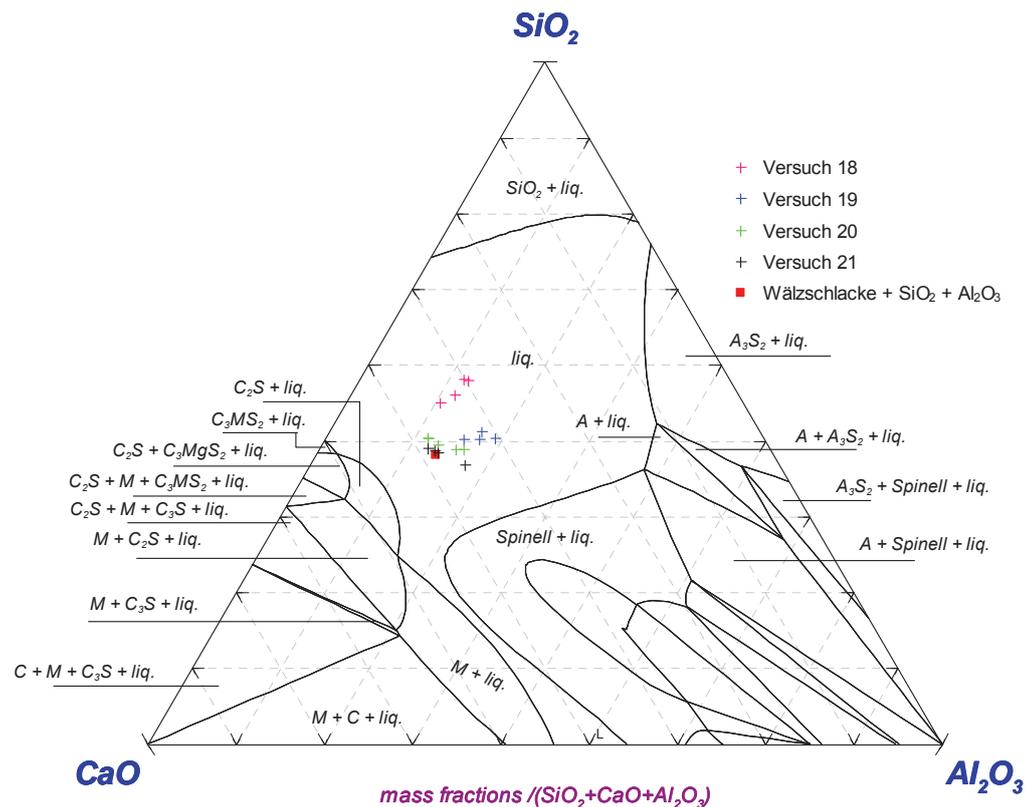


Abbildung 60: Phasendiagramm CaO-SiO₂-Al₂O₃ + 8 % MgO, T = 1500 °C, Versuch 18 bis 21

Das rote Viereck gibt das Verhältnis der Oxide CaO, SiO₂, Al₂O₃ und MgO, das sich in der Aufgabemischung durch Zugabe von Seesand und Tonerde einstellt, wieder. Wie sich dieses Verhältnis im Laufe der vier Versuche entwickelt, zeigen die roten, blauen, grünen und schwarzen Kreuze. Übereinstimmend mit den Beobachtungen liegen alle Zusammensetzungen im Liquidusbereich dieses Systems. Auch wenn es in allen Versuchen möglich war die Schlacke in kurzen Zeiten zu schmelzen und bis zum Ende der Experimente glasige Schlacken zu erzeugen, so unterscheiden sie sich doch, was die Zeit angeht, bis sich diese Entwicklungen ergeben. Es fällt auf, dass die Schlacke von Versuch 18, etwas entfernt von den restlichen, verschoben in die Richtung der SiO₂-Ecke liegt. Der hohe Siliziumgehalt der Eisenvorlage zu Beginn dieser Untersuchung, das, wie bereits besprochen, zum Großteil während dieses Experiments oxidiert wird und als SiO₂ in die Schlacke übergeht, erklärt dies. Die Verschiebung der Schlacke von Versuch 19, welche sich in viel geringerem Ausmaß ergibt, ist ebenfalls auf das noch in der Eisenvorlage dieses Tests enthaltene Silizium zurückzuführen. Der Unterschied zwischen den Versuchen 20 und 21 ist noch viel kleiner. Bei der Betrachtung der Al₂O₃-Konzentrationen ist zu bemerken, dass sich die Analysen aller Experimente nur geringfügig in die Al₂O₃-Ecke bewegen. In dieser Darstellung handelt es sich maximal um 5 % (V19), die absoluten Werte liegen jedoch noch viel niedriger, da die Schlacke aus mehreren Komponenten als den in Abbildung 60 berücksichtigten vier Oxiden besteht. Dass sich die oxidische Schlackenzusammensetzung nur so geringfügig ändert

bedeutet, dass die Feuerfestausmauerung während der Behandlungen der Schlacken nicht merklich angegriffen wird. Nach dem Abguss des Eisensammlers nach dem letzten Versuch kann tatsächlich nur ein sehr geringfügiger Angriff der Feuerfestausmauerung in Form einer kleinen Einbuchtung in den Tiegel auf Höhe der Schlackenlinie festgestellt werden.

4.4.3 Diskussion der Ergebnisse der dritten Versuchsserie

In den vier Versuchen dieser Serie lassen sich in kurzen Zeiten gute Ergebnisse erzielen. Die oxidischen Schlackenzusammensetzungen der vier Experimente weisen zwar nur geringfügige Unterschiede auf, diese reichen aber aus, um das Schmelzverhalten in den einzelnen Untersuchungen merklich zu beeinflussen. Daher ist eine Aussage über die Reduktionseigenschaften der drei Kokssorten mit Hilfe der Analysenergebnisse der Schlacke nicht möglich.

In dieser Serie ist kein negativer Einfluss des Feuerfestmaterials auf die Schlacke zu beobachten und der Schlackenangriff des Tiegelmateriale hält sich in Grenzen.

Abbildung 61 gibt einen Überblick über die Entwicklung der Temperatur während Versuchsserie 3. Klar zu erkennen ist ein kleiner Temperaturabfall jeweils kurz nach dem Chargieren der kalten Schlackenmischung und, dass die Temperatur, mit Ausnahme vom ersten Experiment dieser Serie, nicht unter 1450 °C fällt.

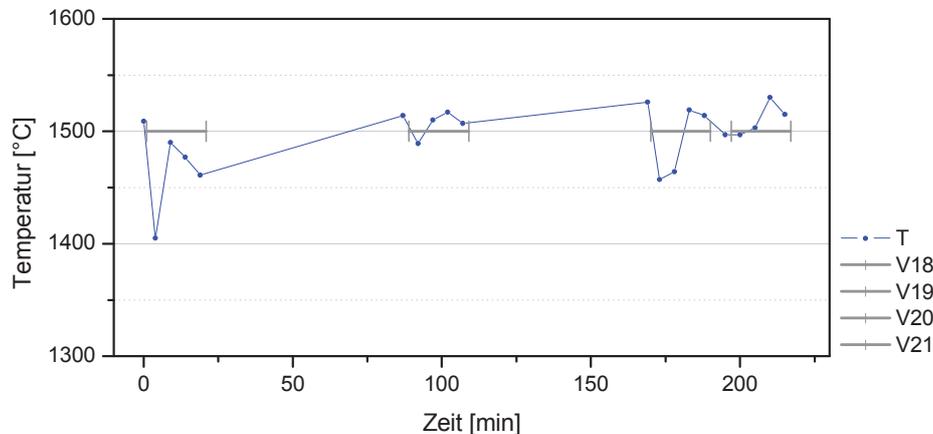


Abbildung 61: Temperaturverlauf während der 3. Versuchsserie

Aus dieser Serie geht klar hervor, dass sich Zink nicht nur während der Versuche im Eisensammler anreichert, sondern, dass dieses in Zeiten, in denen das Metall frei von Schlacke auf Temperatur vorliegt, auch schnell aus diesem verflüchtigt werden kann. Worauf die Abnahme des Bleis und des Kohlenstoffs im Eisensammler in diesen Zeiten zurückzuführen sind, gilt es noch zu klären.

4.5 Diskussion der drei Versuchsserien

Für die Schlacken der drei Versuchsserien ergeben sich folgende Gemeinsamkeiten:

- eine heftige Reaktionsphase zu Beginn der Experimente,
- die rasche Entfernung der Elemente Zink, Blei, Kupfer und Nickel aus der Schlacke
- die Chrom- und Eisenkonzentrationen sinken langsamer und weisen Unregelmäßigkeiten auf.
- mit Ausnahme der Versuche 05 und 06 bildet sich immer eine Schaumslagge, die in der ersten und letzten Versuchsserie im weiteren Verlauf zu einer glasigen Schlackenschicht zusammensinkt und in den Experimenten der zweiten Serie, mit Ausnahme von Test 13, erstarrt.

Die Unterschiede im Versuchsverlauf sind immer auf die oxidische Zusammensetzung der Schlacken zurückzuführen. Mit steigenden SiO_2 - und Al_2O_3 -Anteilen sinkt die Schmelztemperatur der Schlacke während MgO sie ansteigen lässt. So ändert sich in der ersten Versuchsserie die oxidische Zusammensetzung der Wälzslagge einerseits durch die Oxidation des Siliziums aus dem Roheisen und andererseits durch die Anreicherung mit Tonerde aus der Feuerfestausmauerung. Die Zugabe von reaktiver Tonerde und Seesand, zur Einstellung der oxidischen Schlackenzusammensetzung in Serie 3, dürfte die Bildung einer Schaumslagge beschleunigen. Das Einfrieren der Schlacken in Serie 2 ist auf die Anreicherung mit Magnesiumoxid aus der Ausmauerung zurückzuführen.

Wie sehr diese Unterschiede der oxidischen Bestandteile die Schlackenreduktion beeinflussen, zeigt sich im Ausbringen der einzelnen Elemente, das in Tabelle 28 aufgelistet ist.

	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr
V01-40	95,3	100,0	69,9	95,0	73,8
V02-40	99,6	100,0	71,0	97,5	94,6
V03-40	98,7	100,0	83,5	100,0	93,4
V04-40	99,4	100,0	86,1	100,0	93,2
V06-40	94,5	97,4	53,6	92,5	56,9
V07-40	95,5	100,0	45,5	95,0	80,0
V08-40	98,1	100,0	37,4	95,0	86,2
V09-40	95,3	100,0	71,0	97,5	83,1
V10-45	97,0	100,0	53,6	97,5	63,1
V11-40	94,3	100,0	45,5	97,5	87,4
V12-30	92,1	100,0	61,7	97,5	60,0
V13-25	95,1	97,4	74,2	95,0	90,9
V18-20	96,4	100,0	83,8	98,8	91,1
V19-20	97,4	100,0	80,0	98,8	84,6
V20-20	96,4	100,0	62,0	97,0	70,8
V21-20	97,4	100,0	65,5	97,0	67,7

Tabelle 28: Ausbringen der Elemente Zink, Eisen, Blei, Kupfer und Chrom aus der Schlacke, für die Serien 1 und 2 nach 40 Minuten, für Serie 3 nach 20 Minuten, Angaben in %

Die Ergebnisse der ersten und dritten Versuchsserie sind für alle fünf in Tabelle 28 angeführten Elemente (Zink, Blei, Eisen, Kupfer und Chrom) bedeutend besser als in Serie 2. Auch sechs der sieben Endschlacken, in denen das Zinkausbringen unter 96 % liegt, sind Teil der zweiten Versuchsreihe. Nur in zwei Endschlacken dieser Gruppe von Experimenten lässt sich Blei nachweisen. Kupfer sinkt immer nahe an die Nachweisgrenze und mit Ausnahme von Versuch 06 liegt das Ausbringen über 95 %. In 12 der durchgeführten Experimente gelang es mehr als 60 % des in der Wälzschlacke enthaltenen Eisens zu reduzieren, in vier Tests der zweiten Serie lag das Ausbringen allerdings tiefer. Das Chrom ließ sich in 13 Versuchen zu 65 % aus der Schlacke entfernen, ein merklich schlechteres Ergebnis lieferte nur Experiment 06. Für Zink und Chrom konnte das beste Ergebnis in Versuch 2 mit 99,6 % bzw. 94,6 % Ausbringen erreicht werden. In drei Untersuchungen liegt das Ausbringen des Zinks unter 95 %. Bezogen auf das Eisen lieferte Versuch 04 mit einem Ausbringen von 86,1 % das beste Ergebnis.

Die Metalle Zink, Blei und Kupfer lassen sich leichter aus der Schlacke reduzieren als Eisen oder Chrom. Es ist möglich, das Zink durch Verdampfen aus den Phasen Eisen und Schlacke zu entfernen. Das Blei neigt dazu eine eigene, flüssige Phase zu bilden, kann bei den Temperaturen des Eisenbades aber auch schon aus diesem abdampfen. Kupfer, Chrom und Eisen können in den Experimenten nur durch Reduktion, Schmelzen und Lösen im Eisensammler, aus der silikatischen Schlacke entfernt werden. Die drei Versuchsserien zeigen klar, dass die Konsistenz der Schlacke den größten Einfluss auf die Ergebnisse der Schlackenreduktion hat. Eine flüssige Schlacke scheint zwar zu Beginn die Reduktion nicht zu beschleunigen, ermöglicht aber, die Konzentrationen, auch des Zinks und des Bleis, zu niedrigeren Werten zu senken.

Nachdem das edle Kupfer viel leichter zu reduzieren ist, als das Eisen oder das Chrom, sind die Chromgehalte in den Schlacken am Ende der Versuche auch um eine Zehnerpotenz höher als die des Kupfers, obwohl seine Ausgangskonzentration in der Wälzschlacke nur um die Hälfte größer ist. Die Ergebnisse der dritten Versuchsserie machen deutlich, wie wichtig die Ausbildung einer Schaumslagge für eine ausreichende Reduktion des Eisens ist. Verglichen mit den festen Schlacken der zweiten Versuchsserie begünstigt das Vorliegen einer flüssigen Schlackge auch das Absetzen des metallischen Eisens.

Die Eisenanalysen zeigen, dass das reduzierte Zink und Blei nur in den Eisensammler übergehen, wenn eine flüssige Schlackge vorliegt. Die Anreicherungen der Eisensammler mit Kupfer sind um ein Vielfaches größer, als mit Blei, obwohl die Konzentrationen der beiden Elemente in der Wälzschlackge ähnlich sind. Die großen Unterschiede zum Kupfer könnten darauf zurückzuführen sein, dass entweder ein Teil des Bleis verdampft oder auf die Besonderheit des Bleis, keine Löslichkeit im Eisen zu besitzen. Bildet das metallische Blei im

Metallsammler nämlich Tröpfchen oder einen Sumpf am Boden des Tiegels, sind die funkenspektrometrisch erstellten Analysen der Eisenproben, bezogen auf das Blei, nicht repräsentativ für die vorliegenden Metallsammler.

Wie erwartet und in Abbildung 62 sowie Abbildung 63 auch gut erkennbar, gehen die reduzierten Anteile des Kupfers und des Chroms der Wälzschlacke mehr oder weniger vollständig in den Eisensammler über.

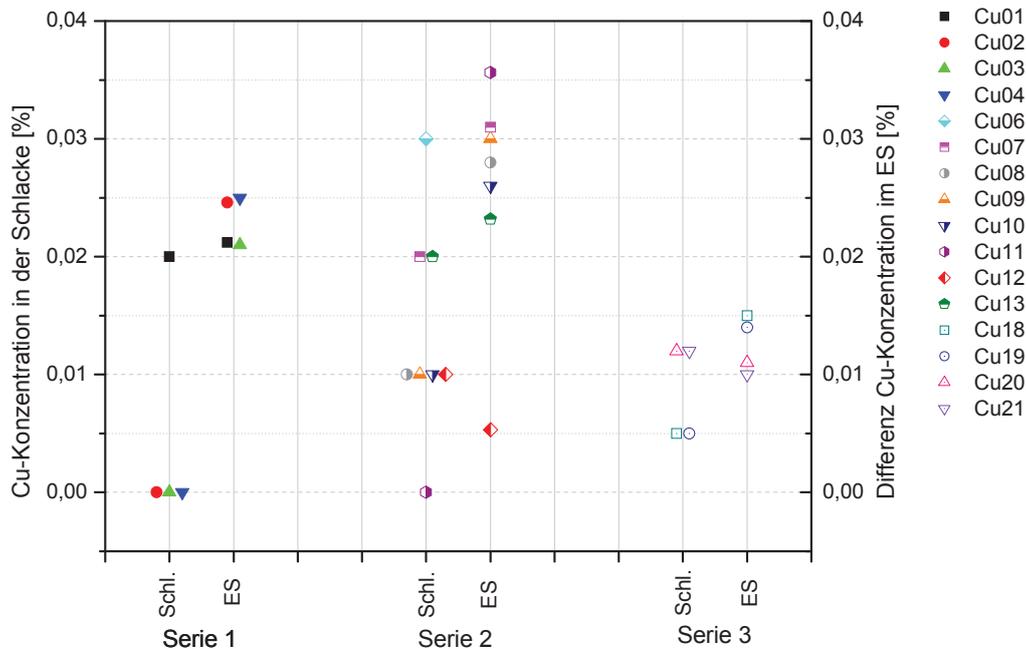


Abbildung 62: Kupferkonzentrationen in den Endschlacken und den Eisensammlern der drei Serien

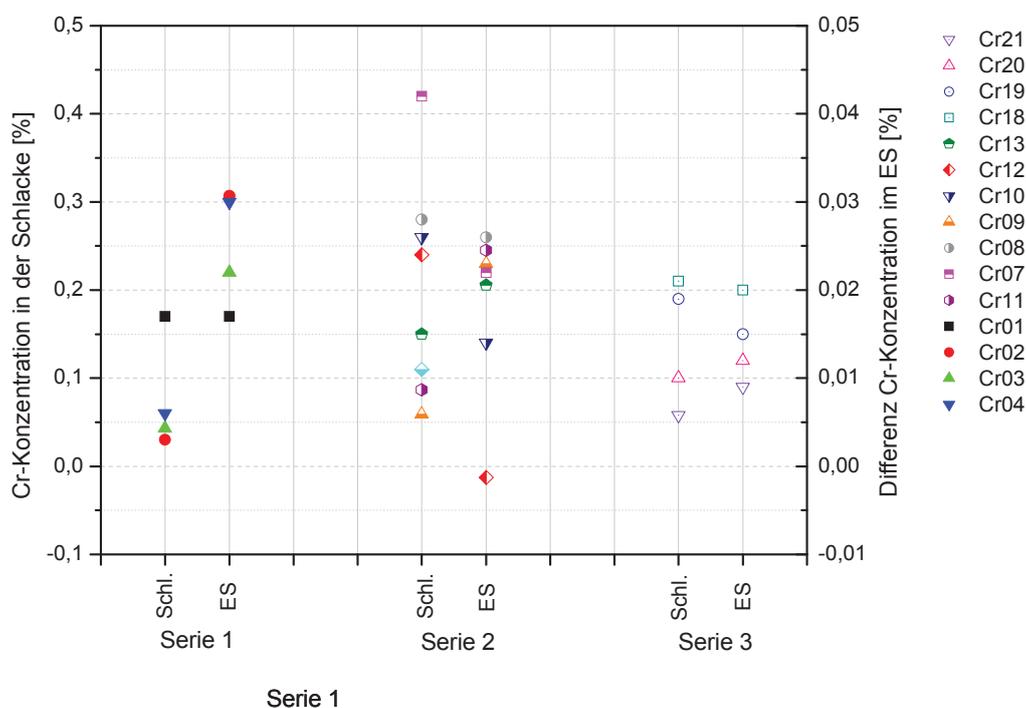


Abbildung 63: Chromkonzentrationen in den Endschlacken und den Eisensammlern der drei Serien

Aufgrund der Tatsache, dass während der Versuche Schlackenproben entnommen wurden, soll hier noch auf die Erstellung einer genauen Bilanz verzichtet werden. Im Zuge von Versuch 24 soll dies nachgeholt werden.

Um Aussagen über die Reduktionseigenschaften der drei Kokssorten treffen zu können, müssten mehrere Versuche, unter genau denselben Bedingungen durchgeführt werden. Da die Schlacken aber sehr stark mit den Feuerfestmaterialien reagieren, ergeben sich für die einzelnen Untersuchungen sehr unterschiedliche Schlackenzusammensetzungen. Dieser Einfluss der verschiedenen Oxide auf die Eigenschaften der Schlacke und damit auf den Versuchsverlauf, überschattet in allen Experimenten jene, der einzelnen Kohlenstoffträger.

Aus den Beobachtungen der einzelnen Tests ist festzustellen, dass während der ersten Reaktionsphase das Mitreißen der Kohlenstoffträger mit den Reaktionsgasen beim Einsatz von Petrolkoks am geringsten ausfiel. Anthrazit neigt im feinen Zustand schon beim Chargieren dazu, stark zu verstauben. Werden die Kohlenstoffträger im Überschuss zugegeben, überstehen Industriekoks und Anthrazit zu einem geringen Teil auch bei 25 %-igem Überschuss die Schlackenbehandlung. Im Gegensatz dazu liegen nur am Ende des Versuches 04 Anteile des in diesem Experiment doppelt stöchiometrisch chargierten Petrolkokes auf der flüssigen Schlackenschicht vor.

4.6 Versuch 17: Verhalten des Eisensammlers während der Schlackenreduktion

Die Ergebnisse der dritten Versuchsserie zeigen, bezogen auf die Veränderungen der Konzentrationen der einzelnen Elemente in den Eisensammlern, eindeutige Trends und geben Antworten auf die Frage nach dem Verhalten der auf Temperatur der Atmosphäre ausgesetzten Eisenlegierung. Um Erkenntnisse über die Entwicklung des Metallsammlers während einer Schlackenbehandlung zu gewinnen, fand ergänzend zu den drei Serien Versuch 17 statt.

In diesem Experiment soll die Chargierung einer großen Menge Schlackenmischung und das regelmäßige Nachchargieren derselben gewährleisten, dass die Metallvorlage während des gesamten Versuches von einer einheitlichen Schlackenschicht bedeckt ist. In regelmäßigen Abständen findet die Beprobung des Eisens, durch die Schlacke hindurch, statt. Es ist zu prüfen, ob sich große Unterschiede zu den drei Versuchsserien in Bezug auf die Anreicherungen, zum Beispiel der Elemente Blei und Zink, im Eisensammler ergeben. Ebenfalls sind die Auswirkungen der Ausbildung einer stabileren Schaumslagge durch das Nachchargieren und die längere Versuchsdauer auf die Endgehalte der Elemente Eisen und Chrom zu untersuchen. Durch das größere Verhältnis Wälzslagge zu Roheisen ist auch zu

prüfen, ob eine Aussage über den Verbleib der Elemente Zinn, Molybdän und Kobalt im Eisensammler möglich ist.

4.6.1 Versuchsaufbau

Da sich der Versuchsaufbau und -ablauf in den ersten drei Versuchsserien bewährte, beschränken sich Änderungen auf die Menge der Roheisenvorlage, der Schlackenmischung und auf die Nachchargierung. Natürlich verlangt die Vorgabe mehr Wälzschlacke aufzugeben nach einem größeren Eisenbad, das mehr Wärme für die Schlackenbehandlung bereitstellen soll. 5 % Tonerde und 13 % Seesand als Zuschlagstoffe und ein 50 %-iger Kohlenstoffüberschuss, in diesem Fall durch die Zugabe von Petrolkoks realisiert, erlauben im Übrigen Bedingungen wie in den vorangegangenen Experimenten. Tabelle 29 fasst die Ausgangsbedingungen von Versuch 17 noch einmal zusammen.

Prozesstemperatur	1500 °C	
Eisenvorlage	50 kg	Roheisengranalien
Charge	3100 g	Wälzschlacke
	488 g	Petrolkoks
	409 g	Seesand (SiO ₂)
	159 g	kalzinierte Tonerde (Al ₂ O ₃)

Tabelle 29: Versuchsbedingungen für V17

Nachdem die Roheisenvorlage auf 1500 °C aufgeheizt ist, erfolgt die Aufgabe von einem Kilogramm Wälzschlacke gemeinsam mit den Zuschlägen und dem Reduktionsmittel, die insgesamt 1341 g Schlackenmischung ausmachen. Ist diese auf dem Roheisenbad zusammengesunken, sollen sukzessive kleinere Schlackenaufgaben, die separat mit Seesand, Tonerde und Petrolkoks abgemischt sind, erfolgen. Die insgesamt 4156 g Schlackenmischung sind so schnell wie möglich auf das Eisenbad aufzubringen, wobei die Nachchargierung immer erst dann erfolgen soll, wenn die davor aufgebrauchte Schlacke bereits zu einer glasigen Schicht zusammengesunken ist.

Ein spezielles System zur Beprobung des Eisenbades erlaubt die Entnahme von Eisenproben von unterhalb der Schlacke während des Experiments.

4.6.2 Durchführung von Versuch 17

Auf die 50 kg Roheisen mit 1500 °C wird die erste Portion Schlackenmischung von 1315 g aufgegeben und mit einer Stahlstange, genau wie in den ersten Versuchen, gerührt. Sofort bilden sich grüne und orange Flammen, nach 2 Minuten flüssige Anteile und bald danach eine Schaumslagge, deren Übergang zu einer Glasschlacke in den folgenden 10 Minuten zu beobachten ist. Es ist daher möglich, weitere 100 g Wälzschlacke mit Seesand, Tonerde und Petrolkoks vermischt, zu chargieren. Diese sinken in der Schlackenschicht der ersten Charge schnell, unter der Bildung von Flammen und einer Schaumslagge, ab. Nachdem

schon nach fünf Minuten kaum mehr Veränderungen in der Schlackenschicht festzustellen sind, findet eine Vergrößerung der aufzugebenden Portionen Schlackenmischung auf 200 g Wälzschlacke, mit den Zuschlägen 263,1 g Mischung, im Abstand von fünf Minuten über die folgenden 35 Minuten statt. Zum Abschluss kommen nach 40 Minuten Versuchszeit auf der glasigen Schlackenschicht noch einmal 650 g und nach weiteren fünf Minuten, nach denen die letzte Charge schon ausreagiert ist, ein weiteres Mal dieselbe Mischungsmenge zur Behandlung. Bis zu diesem Zeitpunkt nach 45 Versuchsminuten wurden nur vier Schlackenproben entnommen. In den folgenden 20 Minuten, in denen keine Schlackenmischung mehr chargiert wird, erfolgt die Beprobung im Abstand von fünf Minuten. Die flüssige Schlacke bildet im Laufe des Experiments eine immer dicker werdende Schicht, die aufgrund ihrer Neigung, solange eine Schaum Schlacke vorliegt, an der Oberfläche zu erstarren, häufig zu homogenisieren ist. Die entstehenden festen Stücke schmelzen bei dieser Homogenisierung sofort wieder auf. Nach der Aufgabe der letzten Charge sind nicht einmal 20 Minuten notwendig, um eine vollständig glasige Schlacke zu erhalten. Die letzte Beprobung der Schlacke findet 70 Minuten nach Versuchsbeginn statt. Während den 74 Minuten Versuchsdauer erfolgt das Ziehen der Eisenproben alle fünf Minuten.

4.6.3 Ergebnisse von Versuch 17

In den Diagrammen stellen die grauen Balken die Menge der zugegebenen Schlackenmischung dar. In Abbildung 64 ist zur Verdeutlichung des Versuchsablaufs beispielhaft ein Diagramm angeführt.

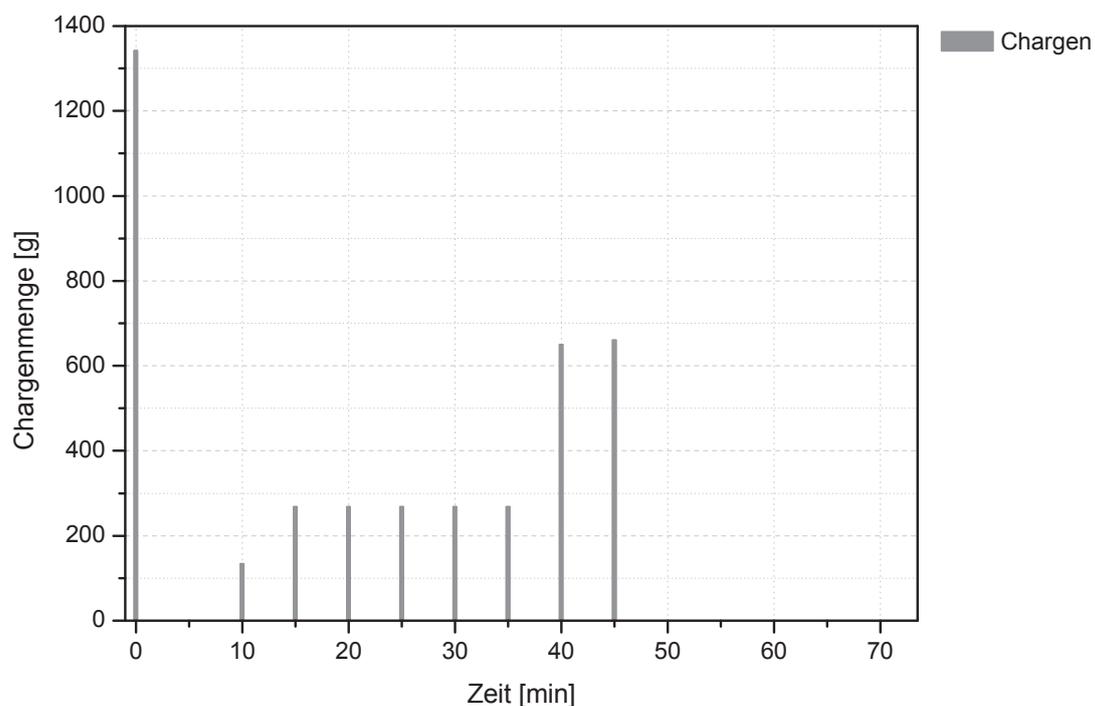


Abbildung 64: Massen der mit der Zeit zugegebenen Wälzschlackenchargen

Zum Zeitpunkt Null ist im Fall der Eisenlegierung die Analyse des Roheisens aufgetragen und im Fall der Schlacken die entsprechende Zusammensetzung der Wälzschlacke.

4.6.3.1 Eisensammler von Versuch 17

Eine Übersicht über die Analyse des vorgelegten Roheisens und des Eisensammlers am Ende des Versuches fasst Tabelle 30 zusammen.

C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	Sn
RE V 17												
3,6	0,346	0,8	0,083	0,052	<0,0010	<0,001	0,004	0,034	0,017	0,01	0,0016	0,0029
ES V 17												
3,3	0,073	0,58	0,095	0,127	0,0031	0,0435	0,022	0,059	0,024	0,001	0,0044	0,0052

Tabelle 30: Analysen der Roheisenvorlage und des Eisensammlers von Versuch 17, Angaben in %

Die graphische Darstellung der Eisenanalysen über der Zeit ist, aufgrund der unterschiedlichen Größenordnungen der Konzentrationen der einzelnen Elemente, wie in Versuchsserie 3 aufgeteilt.

In Abbildung 65 sinkt der Kohlenstoff während der ersten fünf Minuten am stärksten und zwar von 3,6 auf 3,36 %. Dies entspricht verglichen mit dem Ausgangsgehalt einer Abnahme von ca. 7 %. Mit einem Endgehalt von 3,3 % Kohlenstoff sinkt dieser im weiteren Versuchsverlauf nur noch geringfügig. Auffallend ist, dass der Kohlenstoffgehalt von Minute 28 bis 38 ein wenig steigt und, dass die großen Chargen nach 40 und 45 Minuten keine so signifikante Änderung wie die erste bewirken. Während der letzten 10 Versuchsminuten ist sogar wieder eine Anreicherung des Eisenbades mit Kohlenstoff zu verzeichnen.

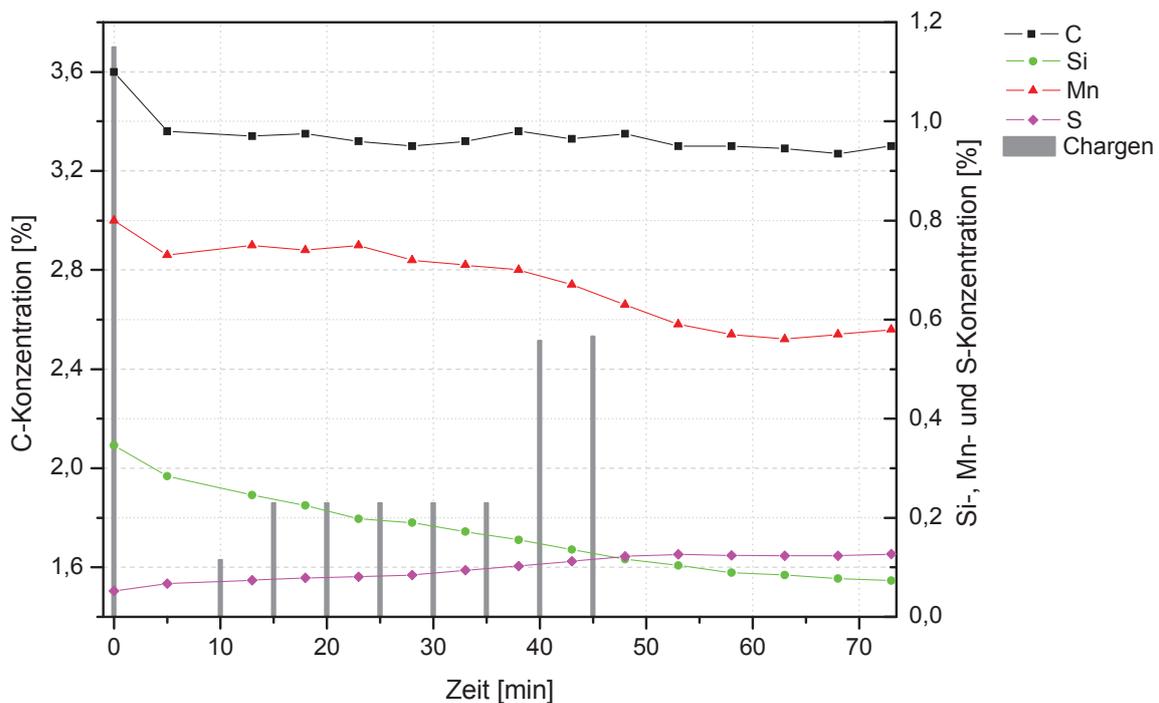


Abbildung 65: Kohlenstoff-, Silizium-, Mangan- und Schwefelgehalte im Eisensammler von Versuch 17

Die Kurve für das Silizium weist in den ersten fünf Minuten ebenfalls den stärksten Abfall auf und fällt dann kontinuierlich während des Versuchs mit 0,073 % auf einen Endwert, der vergleichbar mit jenem von Versuch 18 ist. Bis zur ersten Beprobung ergibt sich für das Mangan ein ähnliches Bild, allerdings verläuft die Kurve bis zur Aufgabe der großen Chargen, 40 und 45 Minuten nach Versuchsbeginn, flacher. Im Intervall von 38 bis 63 Minuten geht Mangan dann wieder verstärkt in die Schlacke über, während es sich in den letzten 10 Versuchsminuten wieder leicht in der Eisenlegierung anreichert. Der Übergang des Schwefels aus der Aufgabemischung in den Metallsammler erfolgt sehr rasch und gleichmäßig. Daher ist auch nach den größeren Chargen ein stärkerer Anstieg und 13 Minuten nach der letzten Zugabe einer Schlackenmischung keine Änderung seiner Konzentration mehr zu verzeichnen. Abbildung 66 zeigt die Anreicherungen der Elemente Zink, Blei, Kupfer, Chrom und Nickel.

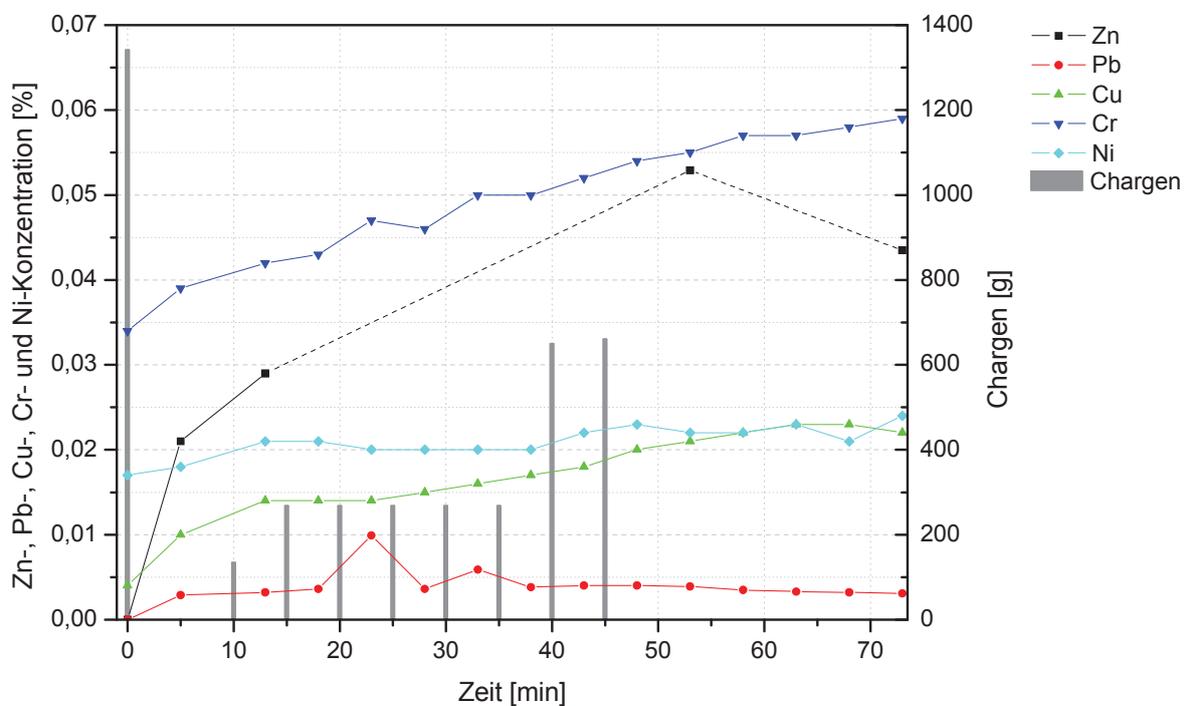


Abbildung 66: Zink-, Blei-, Kupfer-, Chrom- und Nickelgehalte im Eisensammler von Versuch 17

Verglichen mit der Ausgangsanalyse steigt die Konzentration des Kupfers auf das 5,5-fache, die des Chroms auf das 1,7-fache und die des Nickels auf das 1,4-fache. Der Anstieg der Kurve für das Chrom gegen Ende des Versuchs weist darauf hin, dass der Übergang aus der Schlacke, also die Reduktion, noch nicht abgeschlossen ist. Die Tatsache, dass die Wälzschlacke 1,6-mal mehr Chrom als Kupfer enthält, sich aber erst ca. 1,4-mal mehr Chrom im Eisensammler gelöst hat, lässt dies ebenfalls vermuten. Im Gegensatz dazu ergeben sich für das Kupfer, 53 Minuten nach Versuchsbeginn, praktisch keine Konzentrationsänderungen mehr. Insgesamt ist während der ersten 13 Minuten ein verstärkter Übergang des Kupfers in das Eisen zu verzeichnen und über den gesamten Versuch gesehen ergibt sich ein sehr gleichmäßiges Bild. Im Vergleich dazu steigen die

Nickelkonzentrationen von 0,017 auf 0,024 % nur schwach an und der Verlauf ist gegen Ende des Versuchs weniger gleichmäßig. Nachdem in der Eisenvorlage bereits etwas Nickel gelöst war, stellt sich ein ähnlich hoher Gehalt wie für das Kupfer ein.

Blei und Zink zeigen gegenüber den anderen Elementen in Abbildung 66 eine Besonderheit, da ihre Gehalte nach dem Erreichen einer Maximalkonzentration wieder fallen. Obwohl alle Eisenproben unterhalb der durchgehenden Schlackenschicht entnommen wurden, ergibt sich, im Vergleich zu Versuch 18, eine ähnlich hohe Zinkkonzentration, aber eine viel geringere Bleikonzentration.

Die Bleiwerte steigen nur kurzfristig über 0,001 % und fallen gegen Ende des Versuchs ab Minute 48 gleichmäßig. Die Strichlierung der Zinklinie von der 13. bis zur 53. Minute und von dort bis zur letzten Probe, 73 Minuten nach Versuchsbeginn, soll andeuten, dass in dieser Zeit nur 2 Proben auf Zink (diese nicht spektrometrisch wie alle anderen Elemente und vorangegangenen Zinkkonzentrationen) analysiert wurden. Die mit Röntgenfluoreszenzanalyse untersuchten Proben zeigen, dass es dem nach der letzten großen Aufgabe von Schlacke im Eisen gelösten Zink bei diesen Temperaturen möglich ist, sich durch die Schlackenschicht hindurch zu verflüchtigen.

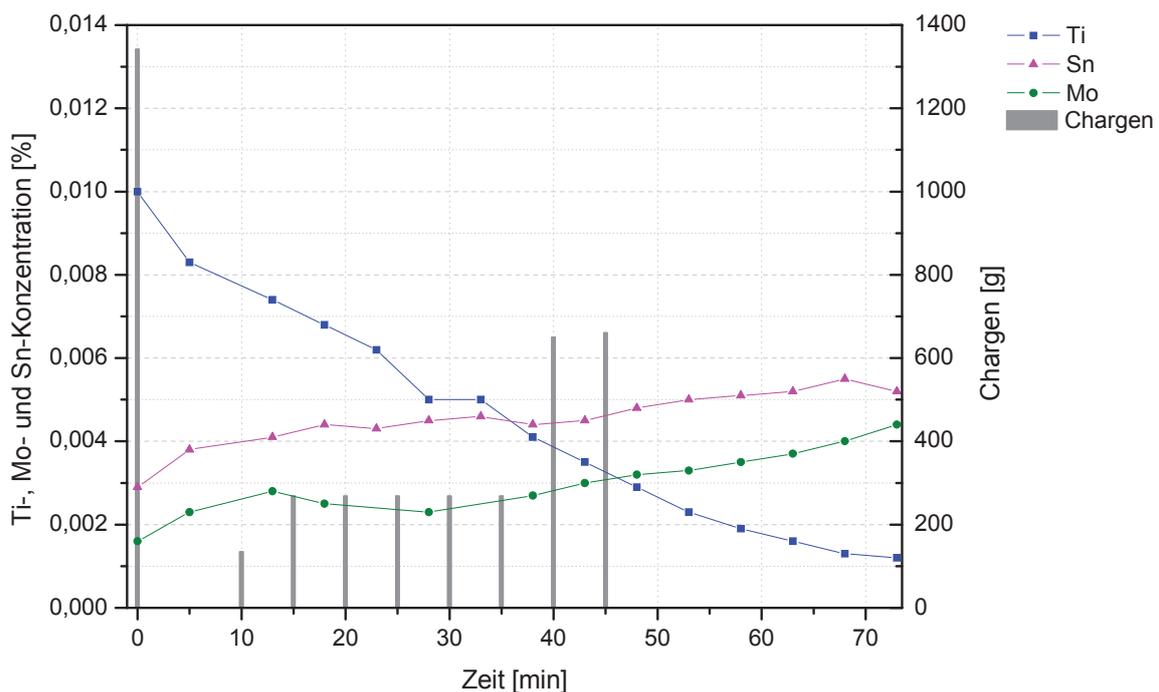


Abbildung 67: Titan-, Molybdän- und Zinngehalte im Eisensammler von Versuch 17 in Abhängigkeit von der Zeit

In Abbildung 67 ist zu sehen, dass der Übergang von Titan aus dem Roheisen in die Schlacke sehr gleichmäßig stattfindet und mit einem Konzentrationsabfall von 0,1 % auf ein Zehntel seines Ausgangswertes einhergeht. Die Anreicherung des Zinns bewegt sich, wie schon die geringe Konzentration von weniger als 0,05 % in der Wälzschlacke vermuten lässt, in derselben Größenordnung wie die des Molybdäns. Zu bemerken ist, dass wieder in den

ersten fünf Versuchsminuten die größten Änderungen erfolgen und, dass verglichen mit den Steigungen des Zinns und das Titans, die gegen Ende des Versuches abflachen, jene des Molybdäns noch relativ hoch ist.

4.6.3.2 Schlacken von Versuch 17

In Tabelle 31 ist die Analyse der Endschlacke aufgeführt. Die Entwicklung der Zusammensetzung der Schlacke während des Versuchs ist in Abbildung 68 bis Abbildung 70 dargestellt.

Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0,11	< 0,01	3,3	0,038	0,07	< 0,01	< 0,01	24,1	36,4	5,3	9,2	16,5

Tabelle 31: Analyse der Endschlacke von Versuch 17, Angaben in %

Wie in Abbildung 68 ersichtlich, ergibt sich für das Zink in den acht Minuten vor der ersten Beprobung der Schlacke der stärkste Konzentrationsabfall. Danach steigt der Gehalt, trotz weiterer Aufgaben von Schlacke, nicht einmal mehr auf 1 %. Ab dem Zeitpunkt, da keine Schlacke mehr zugegeben wird und in Abständen von fünf Minuten Proben entnommen werden, ergibt sich eine sehr gleichmäßige Kurve, deren Steigung bis zum Ende des Experiments kontinuierlich abnimmt.

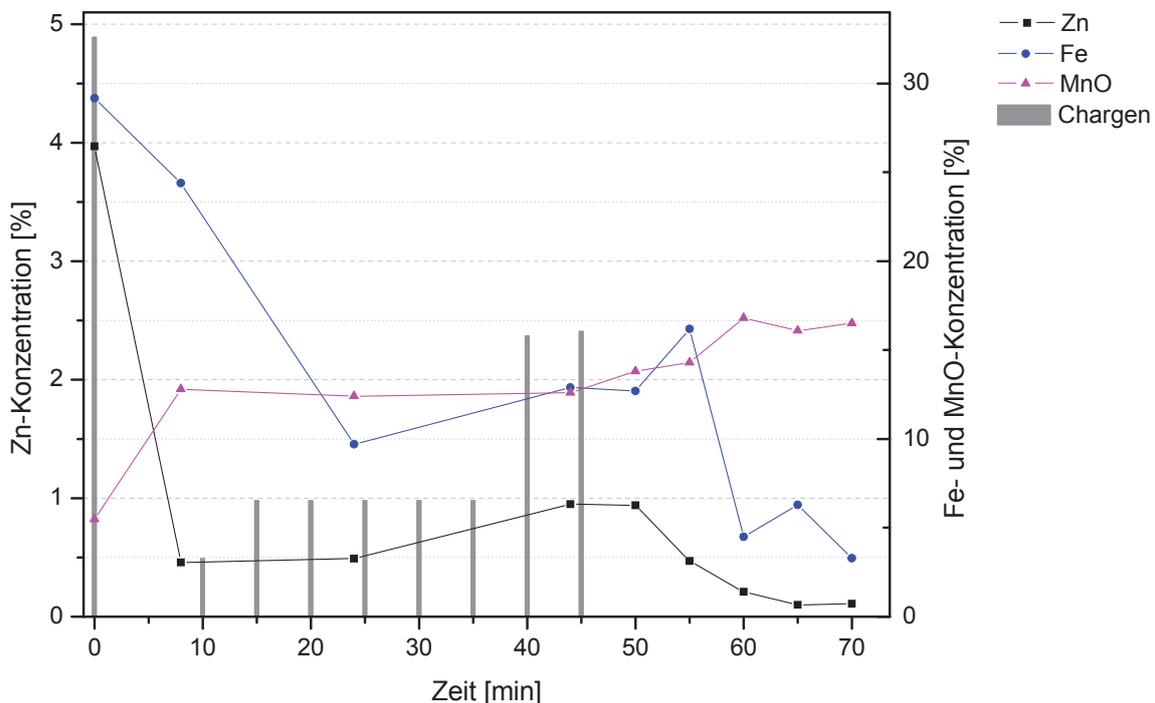


Abbildung 68: Zink-, Eisen- und Manganoxidgehalte in der Schlacke von Versuch 17 in Abhängigkeit von der Zeit

Innerhalb der ersten 20 Versuchsminuten lässt sich die Eisenkonzentration in der Schlacke unter 10 % senken. Der nochmalige Anstieg auf über 16 % nach 45 Minuten ist auf die beiden großen Chargen, die zu dieser Zeit aufgegeben wurden, zurückzuführen. Der daran anschließende Abfall des Gehaltes in der Schlacke ist zwar nicht so gleichmäßig wie im Falle

des Zinks, mit nur 3,3 % Eisen in der Endschlacke ist aber ein niedrigerer Wert als in den Versuchen der drei vorangegangenen Serien erreicht. Ein weiterer Unterschied zum Zink ist, dass sich nicht in den ersten acht Minuten der größte Konzentrationsabfall ergibt, sondern erst in den folgenden Minuten, also sobald sich eine Schaum Schlacke ausgebildet hat.

Gegenläufig zum Zink kommt es in den ersten acht Minuten zu einem starken Anstieg des Manganoxids in der Schlacke. Dieser ist auf die Oxidation des im Roheisen gelösten Mangans zurückzuführen. Erst nach den beiden großen Chargen, vor deren Zugabe der Gehalt relativ konstant bleibt, ergibt sich ein weiterer Übergang in die Schlacke, der sich bis zum Ende des Versuches aber wieder einpendelt.

In der Größenordnung des Bleis sind auch Kupfer und Chrom in der Wälzschlacke enthalten. Wie sich die Gehalte dieser drei Elemente während der Schlackenbehandlung entwickeln, zeigt Abbildung 69.

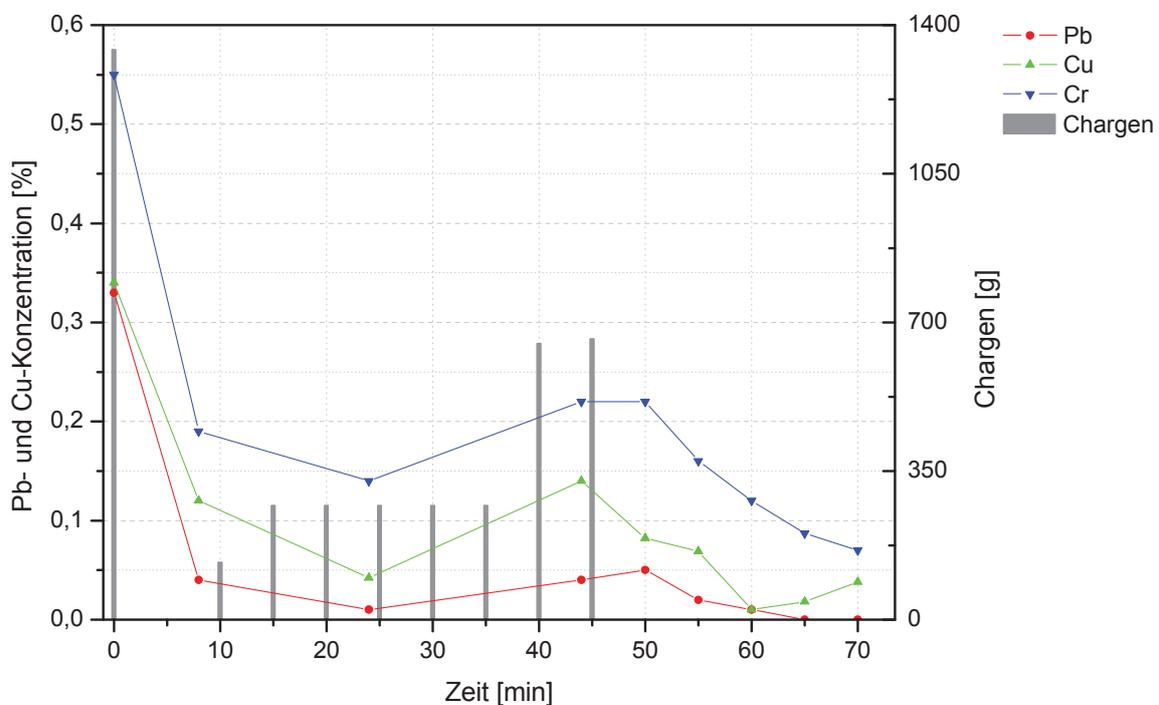


Abbildung 69: Blei-, Kupfer-, und Chromgehalte in der Schlacke von Versuch 17 in Abhängigkeit von der Zeit

Die Form der Kurven der drei Elemente ähnelt jener des Zinks sehr. Anfänglich ist der stärkste Konzentrationsabfall zu verzeichnen, der sich bis zur zweiten Probenahme abschwächt und danach bis zu den letzten großen Schlackenzugaben wieder ansteigt. Die gleichmäßigste Konzentrationsabnahme zeigt in den letzten 20 Versuchsminuten das Chrom. Das Blei sinkt im selben Zeitraum unter die Nachweisgrenze von 0,1 %. Kupfer sinkt nach 60 Minuten auf 0,01 %, bis zum Ende des Experiments ist aber wieder ein leichter Anstieg auf 0,038 % zu verzeichnen.

Die Darstellung der oxidischen Schlackenzusammensetzung erfolgt, wie schon in Serie 3, im Phasensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 + 8\% \text{ MgO}$, dargestellt in Abbildung 70. Daraus ist nicht nur ablesbar, dass die Schlacke, wie beobachtet, während des gesamten Versuchs flüssig bleibt, sondern auch, dass es praktisch zu keiner Anreicherung mit Tonerde aus der Feuerfestausmauerung kommt. Die Verschiebung der Schlackenzusammensetzung in die SiO_2 -Ecke, verglichen mit dem eingetragenen Punkt für die Aufgabemischung, ist wieder auf die Oxidation des Siliziums aus dem Roheisen zurückzuführen.

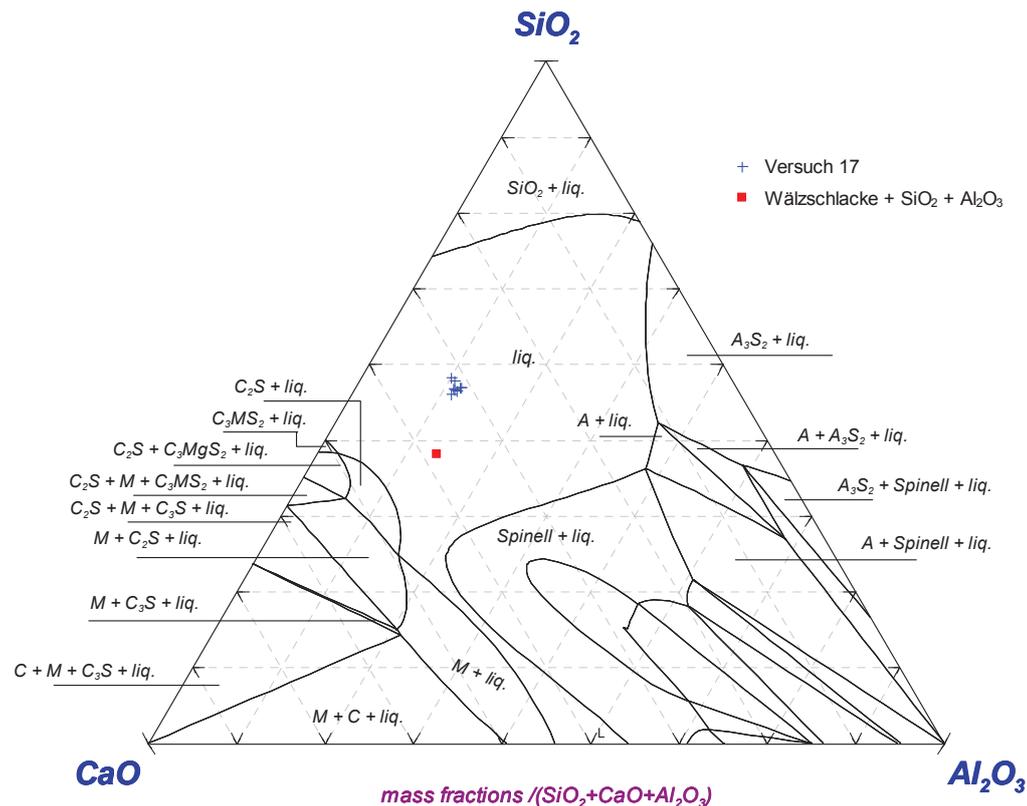


Abbildung 70: Phasendiagramm $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 + 8\% \text{ MgO}$, Versuch 17

4.6.4 Diskussion der Ergebnisse von Versuch 17

In diesem Experiment konnte in kurzer Zeit eine große Menge Schlacke mit einem guten Reduktionsergebnis für alle Elemente behandelt werden. Die erste große Charge führte innerhalb weniger Minuten zur Ausbildung einer Schaumslagge, die sich bei weiterem Nachchargieren jedes Mal, in dem das frische Material in der vorhandenen Schlackenschicht rasch absank und die Reaktionen ohne Zutun starteten, wieder ausbildete. Auf das Schäumen ist auch der extrem niedrige Eisengehalt der Schlacke von 3,3 % am Ende des Versuchs zurückzuführen.

Die Gehalte der Elemente Zink, Blei, Kupfer und Chrom sind vergleichbar mit jenen der Versuchsserie 3 und es gelang sogar das Molybdän unter die Nachweisgrenze von 0,01 % zu senken.

Die nur geringfügig ausgefallene Senkung des Kohlenstoffgehalts des Eisenbades sowie die Anreicherung mit Kohlenstoff während einzelnen Versuchspassagen, ist auf die gute Suspendierung des Kohlenstoffs in der Schlacke zurückzuführen. Der Petrolkoks schwimmt in diesem Versuch nicht auf, sondern steht solange die dicke Schaum Schlackenschicht vorliegt in dieser als Reduktionsmittel zur Verfügung.

Für die Elemente Silizium, Mangan, Phosphor und Schwefel ergeben sich, genauso wie für die Anreicherungen der Elemente Kupfer, Chrom und Nickel Parallelen zu den bisherigen Untersuchungen. Die Konzentrationen des Zinks und des Bleis sind auch mit den Ergebnissen von Versuch 18 vergleichbar, obwohl während des gesamten Experiments eine durchgehende Schlackendecke auf dem Metallsammler vorlag und das Verhältnis Eisen zu Wälzschlacke in diesem Test viel kleiner gewählt wurde. Für das Zink bedeutet dies, dass es sich bei diesen Temperaturen durch eine Schlackenschicht hindurch aus dem Eisensammler verflüchtigen kann.

Nachdem die analysierten Konzentrationen des Bleis im Eisensammler sehr niedrig sind, soll ein weiteres Experiment Klarheit verschaffen, ob das Blei eine eigene Phase bildet oder abdampfen kann.

4.7 Versuch 25: Verhalten des Bleis während der Schlackenreduktion

Das Sinken der Bleikonzentrationen im Eisensammler in den Pausen der dritten Versuchsserie, in denen das Roheisenbad auf Temperatur der Atmosphäre ausgesetzt war und die kontinuierliche Abnahme des Bleigehaltes im Eisensammler von Test 17 ab Minute 33 werfen die Frage auf, ob das Blei unter den herrschenden Bedingungen abdampfen kann oder einen Sumpf unter dem Roheisenbad ausbildet. Ebenso ist der Kohlenstoffgehalt im Eisenbad zu verfolgen, da dieser in den genannten Versuchspausen der dritten Serie stärker als während der Schlackenreduktionen sinkt. Ohne Wälzschlacke auf dem Eisenbad zu behandeln dient Versuch 25 nur der Beobachtung des Kohlenstoff- und des (eingestellten) Bleigehalts des Eisenbades über einen Zeitraum von ca. einer Stunde.

4.7.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Nach der Zugabe einer definierten Menge Blei zu einer Roheisenschmelze bei 1500 °C soll eine in regelmäßigen Abständen stattfindende Beprobung des Eisenbades die Beobachtung der Blei- und Kohlenstoffkonzentrationen über einen Zeitraum von zumindest einer Stunde möglich machen. Tabelle 32 fasst die Versuchsbedingungen noch einmal zusammen.

Prozesstemperatur	1500 °C	
Eisenvorlage	26 kg	Roheisengranalien
Charge	14 g	Blei (in einer Eisenhülle)

Tabelle 32: Versuchsplan Versuch 25

Um die Ergebnisse gut mit jenen der Versuchsserie 3 vergleichen zu können, kommen wieder 26 kg Roheisen als Vorlage zum Einsatz.

Zum Zeitpunkt Null erfolgt die Beprobung des Eisenbades nachdem dieses auf 1500 °C aufgeheizt ist. Eine Minute später werden 14 g Blei, eingeschlossen in einer kleinen Eisenschutzhülle, zugegeben. Sofort entwickeln sich Rauchschwaden, die mit abnehmender Intensität während des gesamten Versuchverlaufs zu beobachten sind. Während etwas mehr als einer Stunde sind im Abstand von 10 Minuten Proben des Eisensammlers zu ziehen.

4.7.2 Ergebnisse und Diskussion von Versuch 25

Der Kohlenstoffgehalt des Bades fällt in einem Zeitraum von 70 Minuten von 3,37 auf 2,56 %. In Abbildung 71 ist der Kohlenstoffgehalt über der Versuchsdauer aufgetragen und aufgrund der Gleichmäßigkeit der Abnahme, ist von einem Abbrand an der ungeschützten Oberfläche des Eisenbades auszugehen. Es ist zu bemerken, dass dies auch schon während des Aufheizens der Roheisengranalien geschieht, da Probe 0 mit 3,37 % bereits einen deutlich niedrigeren Kohlenstoffgehalt als die Roheisenpellets (3,9 % C) aufweist.

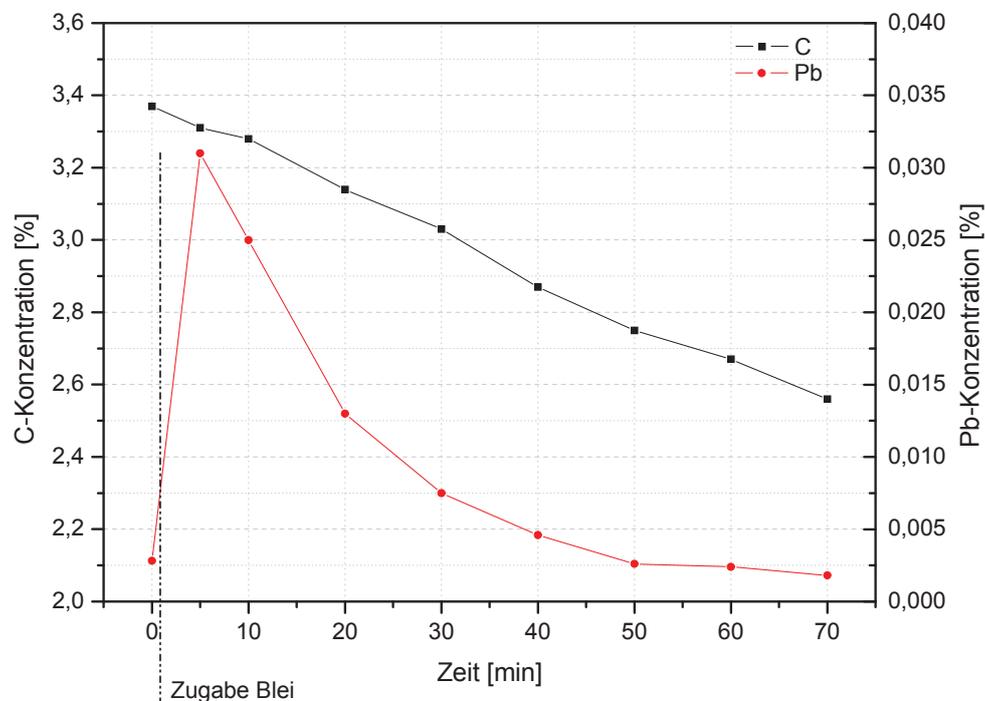


Abbildung 71: Abnahme der Kohlenstoff- und Bleikonzentration im Eisenbad von Versuch 25 in Abhängigkeit von der Zeit

Die zugegebenen 14 g Blei entsprechen 0,054 % in den 26 kg Roheisenschmelze. Die höchste analysierte Bleikonzentration beträgt 0,031 % ca. 4 Minuten nach der Zugabe. Im

Laufe der folgenden 65 Minuten reduziert sich der Gehalt des Eisenbades auf 0,0018 % Pb. Dies entspricht einem Ausbringen von 94 % bezogen auf den Bleigehalt der ersten Probe und 97 % in Bezug auf die errechnete Bleikonzentration (0,054 %). Der gleichmäßige Abfall der Kurve lässt darauf schließen, dass es dem Blei möglich ist, bei der Versuchstemperatur von 1500 °C aus dem Metallbad abzudampfen und dass der beobachtete Rauch über der Eisenschmelze auf die Bleidämpfe zurückzuführen ist.

Der Vollständigkeit halber soll noch Erwähnung finden, dass die Konzentrationen von Silizium, Mangan, Phosphor und Schwefel genauso unverändert bleiben wie jene des Kupfers, Chroms, Nickels und Titans.

4.8 Versuch 24: für die Erstellung der Bilanzen

Das Ziel von Versuch 24 ist es auf ein vorgelegtes Roheisenbad, wie in Test 17, sukzessive eine große Menge Wälzschlacke aufzugeben und, ohne Entnahme von Eisen- oder Schlackenproben, ein gutes Reduktionsergebnis zu erzielen. Basierend auf dieser Untersuchung soll es möglich sein, durch die saubere Trennung und das Auswiegen von Schlacke und Eisen eine Massenbilanz zu erstellen. Die genaue Planung gibt Tabelle 33 wieder.

Prozesstemperatur	1500 °C	
Eisenvorlage	40 kg	Roheisengranalien
Charge	2000 g	Wälzschlacke
	262 g	Petrolkoks
	264 g	Seesand (SiO ₂)
	102 g	kalzinierte Tonerde (Al ₂ O ₃)

Tabelle 33: Plan für Versuch 24

Als Reduktionsmittel dient Petrolkoks, der mit 1,25-fachem stöchiometrischem Überschuss aufgrund seiner Eigenschaft während des Versuches nur geringfügig zu verstauben zum Einsatz kommt.

4.8.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Beprobung der Roheisenschmelze mit 1500 °C erfolgt vor der Aufgabe der ersten Charge von 1314 g auf die Oberfläche des Eisenbades. Anschließend werden die einzelnen Portionen Schlackenmischung wie in Tabelle 34 aufgelistet, zugegeben.

Zeit		Charge			
		Wälzschlacke	Petrolkoks	SiO ₂	Al ₂ O ₃
0 min	Ziehen einer Roheisenprobe				
1 min	Aufgabe der Chargen und Homogenisierung der Schlackenschmelze	1000 g	131 g	132 g	51 g
10 min		400 g	52 g	53 g	20 g
15 min		300 g	39 g	40 g	15 g
20 min		300 g	39 g	40 g	15 g
40 min	Ziehen einer Eisensammlerprobe				
41 min	Abschlacken				
45 min	Abguss des Eisensammlers				

Tabelle 34: Ablauf von Versuch 24

2000 g Wälzschlacke, mit den entsprechenden Zuschlägen 2366 g Schlackenmischung, reagieren unter regelmäßiger Aufgabe und Homogenisierung während 40 Minuten weitestgehend aus und sinken nach der Bildung einer Schaumslagge zu einer glasigen Schlackenschicht zusammen. Direkt auf das Ziehen einer Eisensammlerprobe in der 40. Versuchsminute erfolgt die Entnahme einer Schlackenprobe. Innerhalb der zwei folgenden Minuten ist es möglich, die gesamte Schlacke mit einem geschichteten Schöpfer abzuziehen und im Anschluss den Eisensammler in einen vorgeheizten Tiegel abzugießen. Nach einer Brechung der erkalteten Schlacke erfolgt die Trennung dieser von mitgerissenen Eisentröpfchen durch Magnetscheiden. Am Ende des experimentellen Teils dieses Versuchs steht das Auswiegen der Phasen Eisenlegierung und Schlacke.

4.8.2 Ergebnisse von Versuch 24

Die vor und nach dem Versuch gezogenen Eisenproben liefern die in Tabelle 35 angeführten Analysen. In Tabelle 36 ist neben der Analyse der Endschlagge noch einmal jene der aufgegebenen Schlackenmischung von Versuch 24 angegeben.

C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	Sn	Co
RE V 24													
3,58	0,197	0,730	0,093	0,066	0,0031	0,001	0,006	0,026	0,004	0,01	0,002	0,002	0,003
ES V 24													
3,45	0,030	0,472	0,094	0,131	0,0043	0,0478	0,023	0,051	0,008	< 0,0005	0,025	0,0044	0,022

Tabelle 35: Analyse der Roheisenvorlage und des Eisensammlers von Versuch 24, Angaben in %

	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
Charge	4,0	0,33	29,16	0,34	0,55	0,04	0,12	0,003	16,8	16,8	3,21	6,0	5,50
Endschl.	0,11	< 0,01	3,6	0,003	0,049	0,02	< 0,01	0,001	19,9	30,7	8,0	17,6	15,2

Tabelle 36: Analyse der Schlackenmischung und der Endschlagge von Versuch 24, Angaben in %

Aus den Massen des Eisensammlers, 40,4 kg, und der Schlacke, 1824,6 g, lässt sich das genaue Ausbringen der Elemente Zink, Blei, Eisen, Kupfer und Chrom, wie in Tabelle 37 angegeben, berechnen.

Zn	Pb	Fe	Cu	Cr
97,9	100	90,7	99,3	93,3

Tabelle 37: Ausbringen von Zink, Blei, Eisen, Kupfer und Chrom in Versuch 24, Angaben in %

Die ausgewogenen Massen stellen gemeinsam mit den Analysen die Grundlage für die in Kapitel 4.9 erstellte Massenbilanz dar.

4.9 Massenbilanz

Das Ziel der Massenbilanz ist es zu verfolgen, wie sich die Komponenten der Einsatzstoffe in Versuch 24 im Laufe des Experiments auf die drei Phasen Metallschmelze, Schlacke und Abgas verteilen. Nachdem die Massenbilanz für die Aufgabe von 1000 g Wälzschlacke auf ein kohlenstoffhaltiges Eisenbad aufzustellen ist, muss eine Korrektur der ausgewogenen Schlackenmasse von Versuch 24 um jene Anteile des SiO_2 und MnO , die durch Oxidation aus dem silizium- und manganhaltigen Roheisen entstehen, erfolgen. Im Anschluss daran ist es möglich, aus den Massen und Analysen von Eisensammler und Endschlacke eine Massenbilanz zu erstellen. Ergänzend sind die berechnete Analyse und das über die Molvolumina bestimmte Volumen des Abgases angeführt.

In der ersten Spalte in Tabelle 38 sind die Komponenten der Einsatzstoffe angeschrieben. In der Spalte ‚Charge‘ ist angegeben, welche Masse der einzelnen Komponenten in einer Charge von 1000 g Wälzschlacke mit 132 g SiO_2 und 51 g Al_2O_3 als Zuschlägen sowie 131 g Petrolkoks als Reduktionsmittel enthalten sind. Die folgenden Spalten geben an, welcher Anteil der ursprünglich eingesetzten Komponente in die drei Phasen Eisenlegierung, Schlacke oder Abgas übergeht.

	Charge	Eisensammler		Schlacke		Abgas		Differenz
	[g]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]
Zn	47	9,5	20,1	0,98	2	36,6	77,8	
Pb	3,9	0,25	6,4	-	-	3,7	93,6	
Fe	345	313	90,7	32	9,3	-	-	
Cu	4	3,7	91,2	0,03	0,7	-	-	0,32
Cr	6,5	5,1	78,6	0,43	6,7	-	-	0,96
Mo	0,4	4,7	1163	0,13	33,3	-	-	-4,39
Ni	1,4	0,8	58,4	-	-	-	-	0,58
Sn	0	0,5	-	-	-	-	-	-0,49
Co	0,04	3,9	9617	0,01	22,2	-	-	-3,82
C	126		-	1,8	1,4	124,5	98,6	
S	26	13,3	51	2,2	8,5	10,5	40,4	
CaO	199		-	199	100	-	-	
SiO₂	199		-	199	100	-	-	
MgO	38		-	38	100	-	-	
Al₂O₃	70		-	70	100	-	-	
MnO	65		-	65	100	-	-	

Tabelle 38: Verteilung der Komponenten der Einsatzstoffe auf die drei Phasen Eisensammler, Schlacke und Abgas

20 % des insgesamt eingebrachten Zinks lösen sich im Eisensammler, 2 % verbleiben in der Schlacke und die restlichen 78 % werden mit dem Abgas abgezogen. Nachdem sich das mit der Wälzschlacke eingebrachte Blei komplett aus der Schlacke entfernen lässt und sich nur ein ganz geringer Prozentsatz im Eisensammler löst, kann mit den Erkenntnissen von Versuch 25 davon ausgegangen werden, dass sich die Bleianteile ebenfalls zum Großteil verflüchtigen lassen. Wie die ersten drei Versuchsserien sowie Versuch 17 und 25 zeigten, wäre es möglich, durch eine längere Versuchsdauer und eventuell durch ein Abziehen der Schlacke, die Konzentrationen des Zinks und des Bleis im Eisensammler merklich zu senken.

Während 9,3 % des in der Wälzschlacke enthaltenen Eisens in der Schlacke verbleiben, lassen sich 91 % reduzieren und gehen in den Eisensammler über.

Die in der letzten Spalte von Tabelle 38 angegebene Differenz für die Elemente Kupfer, Chrom, Molybdän, Nickel und Kobalt ist entweder auf Ungenauigkeiten in der Versuchsdurchführung oder auf Unregelmäßigkeiten in der Schlackenzusammensetzung zurückzuführen. Aus den Analysen ergibt sich aber, dass über 90 % des eingebrachten Kupfers während des Prozesses reduziert werden können und sich im Eisensammler anreichern. Auch das Chrom geht zu über 70 % in den Eisensammler über. Die Anreicherungen der Elemente Molybdän, Zinn und Kobalt sind sehr viel größer als die analysierten Konzentrationen in der Schlacke dies zuließen. Für Nickel scheint in der eingesetzten Wälzschlacke ebenfalls eine Unregelmäßigkeit in der Analyse verantwortlich für die viel geringere Anreicherung im Eisensammler zu sein, da sich in der Schlacke auch kein Nickel mehr nachweisen lässt. Rund die Hälfte des insgesamt eingebrachten Schwefels löst sich im Eisensammler, während der Kohlenstoff praktisch vollständig in das Abgas übergeht.

Welche Massen und Analysen sich für die drei Phasen aus der Massenbilanz ergeben, wird in den folgenden drei Kapiteln vorgestellt.

4.9.1 Eisenlegierung

Bei der ausschließlichen Betrachtung jener Legierung, die aus den reduzierten Metallen aus 1 kg Wälzschlacke entsteht, ergibt sich eine Masse von insgesamt 355 g. In Abbildung 72 und Tabelle 39 ist die prozentuelle Zusammensetzung dieser Legierung, die sich im Experiment in der Eisenvorlage löst, zu sehen. Die Analyse der Endschlacke zeigt, dass von 1000 g chargierter Wälzschlacke im Zuge der Schlackenbehandlung 313 g Eisen bis zum metallischen Zustand reduziert werden können und in den Eisensammler übergehen. Außerdem lösen sich die aus der Wälzschlacke reduzierten Anteile der Metalle Kupfer, Chrom, Nickel, Molybdän, Kobalt und Zinn in der vorgelegten Eisenlegierung. Aber, wie schon in den besprochenen Versuchen beobachtet, sind die im Eisensammler nachgewiesenen Konzentrationen von Blei und Zink gering.

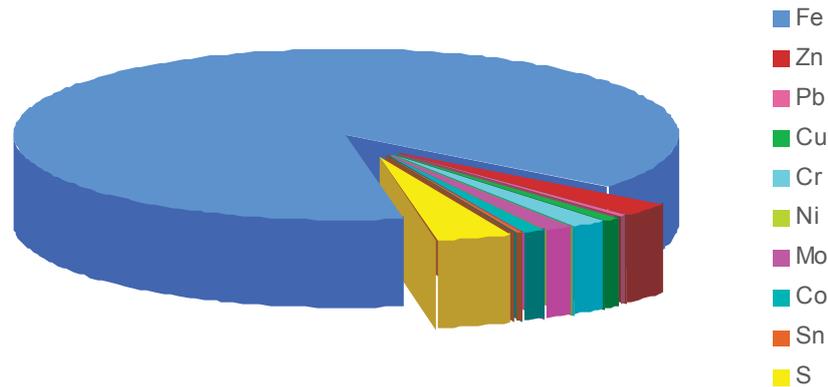


Abbildung 72: Legierung der aus der Wälzschlacke reduzierter Metalle

Fe	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Mo	Sn	Co
88,3	3,7	0,07	2,67	1,03	1,44	0,23	1,31	0,14	1,08

Tabelle 39: Analyse des aus der Schlacke reduzierten metallischen Anteils, der sich im Eisensammler löst, Angaben in %

Den größten Anteil der Legierung macht mit fast 90 % das Eisen aus. Aufgrund des hohen Schwefelanteils des Petrolkoks und sicher auch wegen des in der Wälzschlacke enthaltenen Schwefels reichern sich ca. 13 g Schwefel aus einer Charge mit 1 kg Wälzschlacke an. Im Zuge von Versuch 24 ändert sich der Kohlenstoffgehalt der Roheisenvorlage bis zum Ende des Versuches kaum, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass sich die Metallvorlage aufgrund des aus der Wälzschlacke reduzierten Eisens vergrößert. In welcher Art und Weise sich das in der Wälzschlacke enthaltene Silizium oder Mangan an den Reaktionen beteiligen könnten, kann nicht untersucht werden, da diese beiden Metalle in der Roheisenvorlage bereits zu Beginn enthalten sind. Bezogen auf die Massenbilanz sollte noch Erwähnung finden, dass die Bestimmung der Masse des aus der Schlacke reduzierten Eisens aufgrund der unvermeidbaren Verluste bei der Temperaturmessung und beim Abgießen des Eisensammlers nicht durch Auswiegen erfolgte, sondern aus den Schlackenanalysen und -massen berechnet wurde.

4.9.2 Schlacke

Die Oxide CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃ und MnO schmelzen auf und bilden die flüssige Schlacke, die auf der Metallschmelze schwimmt. Aus den Eisenanalysen errechnen sich jene Massen an Silizium und Mangan, die aus dem Roheisen durch Oxidation in die Schlacke übergehen. Die Umrechnung auf die Oxidgewichte und ein Subtrahieren dieser von der Schlackenmasse von Versuch 24 ergibt eine Masse von 1551,3 g Endschlacke mit einer Analyse wie sie in Abbildung 73 und Tabelle 40 angeführt ist. Es ist nicht möglich, jene Anteile des

Feuerfestmaterials, die sich in der Schlacke lösen, herauszurechnen, da alle Oxide des Feuerfestauskleidung (MgO , Al_2O_3 , CaO und SiO_2) auch in der Wälzschlacke enthalten sind.

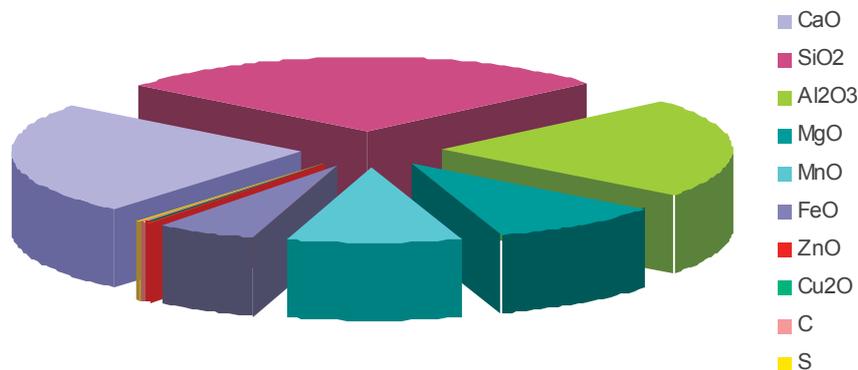


Abbildung 73: Zusammensetzung der Endschlacke ohne SiO_2 und MnO aus dem Roheisen

ZnO	FeO	Cu_2O	Cr_2O	MoO_2	C	S	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	MnO
0,17	5,70	0,005	0,09	0,02	0,25	0,31	24,47	27,87	9,84	21,64	9,64

Tabelle 40: Zusammensetzung der Schlacke ohne SiO_2 und MnO aus dem Roheisen, Angaben in %

Die Endschlacke setzt sich zu fast gleichen Teilen aus CaO und SiO_2 zusammen. Einen ebenfalls großen Teil machen die Oxide Al_2O_3 , MgO und MnO aus. Jener Anteil des Eisens, der nicht bis zum metallischen Zustand reduziert wird, liegt als zweiwertiges Eisenoxid in der Restschlacke vor, weil das gesamte dreiwertige Eisenoxid erst durch Reduktion zum zweiwertigen übergehen muss, bevor eine Reduktion zum metallisch Zustand überhaupt stattfinden kann. Nur Spuren von Kupfer und Zink bleiben oxidisch in der Schlacke erhalten, während Blei nicht nachzuweisen ist.

4.9.3 Abgas

Fast der gesamte chargierte Kohlenstoff und 40 % des Schwefels bilden 240 dm^3 Abgas pro Kilogramm wie in Versuch 24 behandelter Wälzschlacke. Der Schwefel verlässt das Aggregat als Schwefeldioxid und das Kohlenmonoxid wird mit dem Sauerstoff aus der Umgebungsluft oxidiert. Ebenfalls werden jene 78 % des eingebrachten Zinks, die während der Schlackenbehandlung verdampfen sowie das verflüchtigte Blei zu ZnO bzw. PbO oxidiert. Auf die energetischen Unterschiede, die sich durch diese Oxidation ergeben, wird in der in Kapitel 4.10 vorgestellten Energiebilanz noch näher eingegangen. $45,5 \text{ g ZnO}$ und $3,9 \text{ g PbO}$ werden je Kilogramm Wälzschlacke als Staub mit dem Abgas ausgetragen. Tabelle 41 gibt die errechnete Analyse für 1 Nm^3 Abgas an.

CO_2	SO_2	PbO	ZnO
96,9 Vol-%	3,1 Vol-%	$16,4 \text{ g/Nm}^3$	$189,7 \text{ g/Nm}^3$

Tabelle 41: Zusammensetzung des Abgases, Angaben in Vol-% bzw. g/Nm^3

4.10 Energiebilanz

Die Berechnung einer Energiebilanz für den Prozess aus thermodynamischen Daten in einer Excel-Mappe erfordert die Kenntnis der Analysen der Einsatzstoffe sowie jener Reaktionen, welche die einzelnen Komponenten unter den Versuchsbedingungen durchlaufen. Zu welchem Grad diese Prozesse ablaufen, ist in Form des Ausbringens der einzelnen Elemente anzugeben, ebenfalls ist die Prozesstemperatur festzulegen.

Das Ergebnis der Energiebilanz ist einerseits jener Betrag an Energie, der für die Behandlung von 1 kg Wälzschlacke unter den vorgegebenen Bedingungen aufzubringen oder überschüssig im Prozess vorhanden ist und andererseits eine Berechnung der Massen der Phasen Metall, Schlacke bzw. des Volumens des Abgases sowie eine errechnete Analyse dieser drei Produkte.

Es gilt anzumerken, dass Strahlungsverluste an der Oberfläche des Eisenbades bzw. der Oberfläche der Schlacke genauso wenig berücksichtigt werden, wie die Wärmeverluste durch das Feuerfestmaterial, welche aufgrund der Wasserkühlung als relativ groß anzunehmen sind.

Als Beispiel ist eine Material- und Energiebilanz für 1 kg Wälzschlacke wie in Versuch 24 berechnet. Die Analyse der Wälzschlacke mit einem oxidischen und metallischen Eisengehalt, den Konzentrationen der Elemente Zink, Blei, Kupfer, Kohlenstoff und Schwefel sowie den Anteilen der Oxide CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 und MnO ist, wie in Tabelle 10 angeführt, im ersten Tabellenblatt ‚Eingabe/Ergebnisse‘ einzutragen. Die Massen der beiden vorgegebenen Zuschlagstoffe je Kilogramm Wälzschlacke sowie einer der drei Kohlenstoffträger ist ebenfalls hier festzulegen. In Versuch 24 wurden 132 g SiO_2 , 51 g Al_2O_3 und Petrolkoks mit 1,25-fachem Überschuss zugegeben. Außerdem ist der Grad der Nachverbrennung des Zinks und des Kohlenmonoxids in Prozent angeführt. Letztlich ist für die Berechnung die Angabe der Temperatur der Wälzschlacke die in Versuch 24 kalt auf das vorgelegte Eisenbad aufgegeben wird und jene des Prozesses, der bei 1500 °C abläuft, anzugeben, während die Berechnung davon ausgeht, dass die Zuschlagstoffe und die Kohlenstoffträger kalt (25 °C) zugegeben werden.

Das in Tabelle 37 zusammengefasste Ausbringen der Elemente ist ebenfalls zu beschreiben, wobei für das Blei von den 100 % in der Berechnung jener Anteil zu subtrahieren ist, der sich im Metallsammler löst.

Im Tabellenblatt ‚C-Träger‘ der Excel-Mappe erfolgt, basierend auf der Analyse der Wälzschlacke und der drei Kohlenstoffträger, die Berechnung der bei der gewählten Stöchiometrie zuzugebenden Masse Reduktionsmittel, die auch im ersten Tabellenblatt in den Ergebniszellen ausgegeben wird.

Die Reduktion der Oxide des Eisens, Zinks, Bleis und Kupfers kann direkt mit Kohlenstoff, oder indirekt mit Kohlenmonoxid erfolgen. Folgendes Beispiel verdeutlicht, dass die beiden Reaktionswege, der indirekte und der direkte mit der anschließenden Regeneration des Kohlenmonoxids über die Boudouard-Reaktion, energetisch gleichwertig sind.

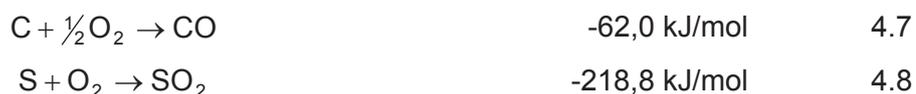
Reaktanten		Produkte		Reaktionsenthalpie
FeO	+ CO	→ Fe	+ CO ₂	49,81 kJ/mol
25 °C	25 °C	1200 °C	1200 °C	
CO ₂	+ C	→ 2 CO		188,13 kJ/mol
1200 °C	25 °C	1200 °C		
FeO	+ C	→ Fe	+ CO	237,94 kJ/mol
25 °C	25 °C	1200 °C	1200 °C	

Tabelle 42: Direkte und indirekte Reduktion von FeO und Regeneration von CO über die Boudouard-Reaktion

In der Energiebilanz wurden alle Reaktionsenthalpien über die direkte Reduktion nach den Gleichungen 4.1 bis 4.6 berechnet. In dieser Aufzählung sind rechts neben den Reaktionsgleichungen die Reaktionsenthalpien für ein Mol Formelumsatz inklusive dem Aufheizen der Einsatzstoffe angegeben. Das FeO in Gleichung 4.6 entsteht durch die Reduktion von Fe₂O₃ und ist daher schon auf Temperatur.



Nach einer Umrechnung dieser Werte auf die Analyse der Wälzschlacke ergibt das Summieren dieser, dass 2116,7 kJ/kg Wälzschlacke an Energie aufzubringen sind, um ein Ausbringen wie in Versuch 24 zu erreichen, während die Oxidation des Kohlenstoffs und des Schwefels aus der Wälzschlacke nach Formel 4.7 und 4.8 einen Energieeintrag von 164,1 kJ/kg Wälzschlacke liefern.



Um die Schlackenbestandteile CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, MnO und das in der Wälzschlacke enthaltene metallische Eisen, sowie die nicht reduzierten Oxide und die Zuschläge von SiO₂ und Al₂O₃ auf Prozesstemperatur zu erhitzen, sind 1113,1 kJ/kg Wälzschlacke aufzuwenden. Im Falle einer Koks Zugabe mit 1:1,25-fachem stöchiometrischem Überschuss reagieren 25 % des Kohlenstoffs mit dem Luftsauerstoff nach Gleichung 4.7 zu Kohlenmonoxid und sorgen für einen Energieeintrag von 122,2 kJ/kg Wälzschlacke. Auch bei Reaktion des im

Petrolkoks zu 6,1 % enthaltenen Schwefels nach Gleichung 4.8 werden 54,6 kJ/kg Wälzschlacke an Energie frei. Die Summe dieser Energiebeiträge, wobei die Einträge negativ zu zählen sind, ergibt für Versuch 24 einen Gesamtenergiebedarf von 2888,9 kJ/kg aufgegebener Wälzschlacke. Um diesen Energiebetrag, der für die Schlackenbehandlung aufzubringen ist, zu verkleinern, ist es zum Beispiel möglich, die Wälzschlacke, die das vorgeschaltete Aggregat glühend verlässt, heiß zu chargieren. Bei der Verfolgung der braunen Linie in Abbildung 74 zeigt sich, dass dies eine energetische Verbesserung um ca. 1000 kJ/kg mit sich bringt. Die Nachverbrennung des gesamten metallischen Zinkdampfs im Abgas nach Gleichung 4.9 sorgt für einen weiteren Energieeintrag von 308,3 kJ/kg Wälzschlacke.



Die Reaktion des Kohlenmonoxids mit dem Luftsauerstoff direkt über der Schmelze nach Gleichung 4.10 liefert bei 25-%igem Kohlenstoffüberschuss unter den Bedingungen von Versuch 24 noch 887,6 kJ/kg Wälzschlacke. Insgesamt kann die Aufgabe von heißer Wälzschlacke und die Nachverbrennung des Kohlenmonoxids und des Zinks die Energiebilanz auf 714,3 kJ/kg Wälzschlacke verbessern. In Abbildung 74 entspricht dies dem Endpunkt der braunen Linie für 25 % Kohlenstoffüberschuss. Um aus dem Prozess Energie zu gewinnen bzw. allfällige Wärmeverluste ausgleichen zu können, reicht die Nachverbrennung des Kohlenstoffs bei so geringem Kohlenstoffträgersatz aber noch nicht aus. Erst ein Überschuss von 75 % Kohlenstoff macht es möglich, wie in Abbildung 74 gezeigt, mit einem Energieüberschuss zu bilanzieren

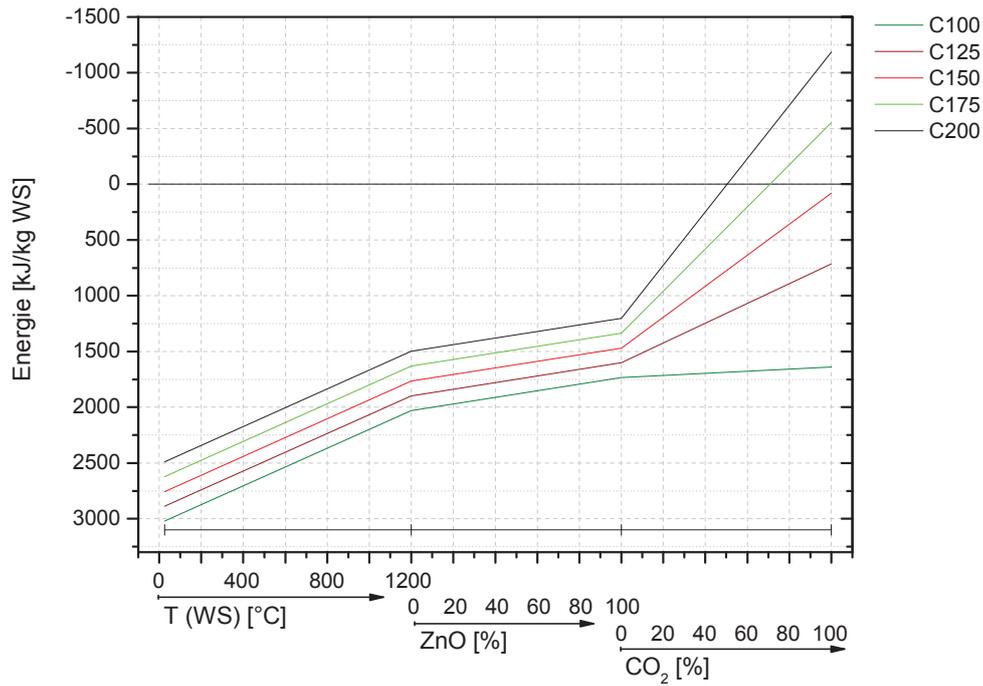


Abbildung 74: Energiebilanz für Versuch 24, Energieeinträge aus der Chargierung von heißer Wälzschlacke, aus der Nachverbrennung des Zinks und des Kohlenmonoxids und der Veränderung des Kohlenstoffträgersatzes

Theoretisch ergeben sich die Massen für den Eisensammler und die Endschlacke sowie das Volumen des Abgases wie in Tabelle 43 mit Analysen wie in Tabelle 44, Tabelle 45 und Tabelle 46.

Eisenlegierung	Endschlacke	Abgas
321,6 g	611,2 g	229,1 dm ³

Tabelle 43: Errechnete Massen der Eisenlegierung und der Schlacke sowie das Volumen des Abgases

Fe	Cu	Pb	Mn
98,7	1,2	0,07	0,0

Tabelle 44: Errechnete Analyse der Eisenlegierung, Angaben in %

FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	ZnO
6,5	32,5	32,5	6,2	11,5	10,6	0,2

Tabelle 45: Errechnete Analyse der Schlacke, Angaben in %

CO	SO ₂	ZnO	PbO
222,5 dm ³	6,6 dm ³	57,3 g	4,0 g

Tabelle 46: Errechnete Analyse des Abgases je kg Wälzschlacke

Beim Vergleich mit den Ergebnissen aus der Massenbilanz ergeben sich Differenzen, bezüglich des Eisensammlers aufgrund der Tatsache, dass in der Energiebilanz die Elemente Chrom, Molybdän, Nickel, Kobalt und Zinn nicht berücksichtigt wurden und davon ausgegangen wird, dass kein Schwefel aus der Charge in den Eisensammler übergeht. Die Differenz der Schlackenmasse ergibt sich aus dem aufgelösten Feuerfestmaterial in Versuch 24. Dass die Differenz von mitgerissenen Eisenanteilen in der Schlacke herrührt, ist nach der Brechung und Magnetscheidung der Schlacke eher unwahrscheinlich. Die geringfügige Differenz der Abgasmengen resultiert aus den unterschiedlichen Berechnungen in den beiden Bilanzen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Reduktion von Wälzschlacke auf einem Roheisenbad konnte eine Auftrennung in drei Phasen Eisensammler, Schlacke, deren Proben zur Analyse gelangen, sowie Abgas, das die Versuchseinheit durch die Abzugshaube ohne analysiert zu werden verlässt, erzielt werden

Im Zuge von drei Versuchsserien erfolgte die Ermittlung der optimalen Bedingungen für eine schnelle Reduktion bei guten Metallausbeuten. Aufbauend auf die dabei gewonnenen Erkenntnisse wurden ergänzende Versuche durchgeführt, um die Vorgänge im Eisen zu untersuchen und eine Massen- und eine Energiebilanz zu erstellen. Diese lassen folgende Aussagen zu:

Um bei einer Schlackenreduktion gute Ausbeuten sowohl für jene Metalle zu erzielen, die sich im Eisensammler lösen, als auch für jene, die ins Abgas übergehen, ist das Aufschmelzen der Wälzschlacke auf dem Eisenbad und die Bildung einer Schaumslagge notwendig. Wird eine Prozesstemperatur merklich unter 1500 °C gewählt, kann kein Aufschmelzen mehr beobachtet werden. Versuche bei 1600 °C führen zu verstärktem Angriff der Feuerfestausmauerung. Die Begrenzung der Prozesstemperatur nach oben wegen der Beständigkeit des Feuerfestmaterials und der Prozesssicherheit, ermöglicht eine Beeinflussung der Schlackeneigenschaften während der Schmelzbehandlung ausschließlich durch die Schlackenzusammensetzung. Diese ist einerseits durch die stabilen Oxide der Wälzschlacke vorgegeben und wird andererseits durch Siliziumdioxid, das durch Oxidation der Roheisenkomponente Silizium in die Schlacke übergeht, beeinflusst. In den Versuchen zeigte sich in guter Übereinstimmung mit den Phasendiagrammen, dass eine einfache Basizität, die SiO_2 und CaO ins Verhältnis setzt, um 1 für die Bildung einer flüssigen Schlacke nicht ausreicht. Ein Anteil von 10 % Tonerde an den Schlackenoxiden sowie ein möglichst geringer MgO -Gehalt sind zusätzlich erforderlich. Während der Experimente wurde die Schlackenchemie sehr stark durch Reaktionen mit der Feuerfestausmauerung des Ofens beeinflusst. So hat im Falle einer Feuerfestzustellung auf Tonerdebasis die Anreicherung der Schlacke zwar positive Auswirkungen durch eine Schmelzpunktniedrigung der Schlacke, jedoch kommt es dadurch zu einer Schädigung der Ausmauerung im Laufe weniger Versuche. Eine reine Magnesiazustellung, die in der Stahlherstellung FeO -haltigen Schlacken widersteht, führt durch geringfügige Anreicherungen mit MgO bei den gegebenen Temperaturen um 1500 °C schon zu einem Einfrieren der Schlacke. Schlussendlich erwies sich der MA-Spinell als beständig gegenüber den behandelten Schlacken ohne erkennbaren Einfluss auf die Schmelzreduktion auszuüben. Um bei einer Prozesstemperatur von 1500 °C flüssige Schaumslaggen zu erreichen, sind bei gegebener Wälzschlackenanalyse mit

großem Verhältnis von CaO zu SiO₂ Zuschläge in der Form von einerseits 13 % SiO₂ und andererseits 5 % Al₂O₃ des Chargengewichtes erforderlich.

Das Aufgeben der Kohlenstoffträger im feinen Zustand ist für deren rasche Umsetzung notwendig. Im Zuge der Experimente stellte sich heraus, dass vorrangig eine gute Suspendierung der Kohlenstoffträger in der Schaum Schlacke wichtig für eine gleichmäßige Verfügbarkeit des Reduktionsmittels ist. Außerdem kann dadurch ein Lösen von Kohlenstoff im Eisenbad erreicht und so die Reduktion von Eisenoxid aus der Schlacke mit im Eisen gelöstem Kohlenstoff aufrecht erhalten werden. Für die Chargierpraxis erweisen sich Kohlenstoffträger, die nicht stark verstauben, als hilfreich. In Bezug auf die drei genannten Punkte stellte sich Petrolkoks als der beste der drei untersuchten Kohlenstoffträger heraus. Einerseits ermöglichte seine körnige Struktur die Verstaubungsverluste gering zu halten und andererseits konnte gute Suspendierung beobachtet und mit Experiment 17 in Kapitel 4.6 der experimentelle Nachweis für eine Rücklösung von Kohlenstoff in der Eisenvorlage erbracht werden. Die Feinanteile von Industriekoks und noch stärker von Anthrazit neigen dazu, schon beim Chargieren und vor allem in der ersten, heftigen Reaktionsphase, stark zu verstauben. Bezüglich der Reduktionseigenschaften der einzelnen Kohlenstoffträger konnten keine Unterschiede festgestellt werden während für die Reduktionsreaktionen ein 25 %-iger Kohlenstoffüberschuss bei allen eingesetzten Kohlenstoffträgern ausreicht. Jene Kohlenstoffpartikel, die in der Wälzschlacke in Form von Graphitstäben aus dem Batterierecycling enthalten sind, überstehen zumindest teilweise die Schlackenbehandlung.

Der Petrolkoks ist der preiswerteste unter den eingesetzten Kohlenstoffträgern, hat aber den höchsten Schwefelgehalt, der sich auch merklich im Eisensammler löst. Gemeinsam mit der schwefelreichen Wälzschlacke führt die Schlackenreduktion aber mit allen untersuchten Kohlenstoffträgern zu hohen Schwefelgehalten im Eisensammler. Die Schwefelproblematik in Bezug auf die entstehende Eisenlegierung bei der Reduktion von Wälzschlacken wurde in den durchgeführten Experimenten nicht explizit untersucht, nachdem nur kleine Wälzschlackemengen auf einem verhältnismäßig großen Eisenbad behandelt wurden. Aus der Massenbilanz in Kapitel 4.9 ist aufgrund der hohen Schwefelgehalte aber bei geringerer Verdünnung des Eisenbades die Abscheidung einer Steinphase absehbar. Es müsste eine Entschwefelungsbehandlung durchgeführt werden, die zusätzliche Kosten verursacht, um ein verkaufsfähiges Eisenprodukt zu erhalten. Bei den zu erwartenden Schwefelgehalten neben erhöhten Kupfer- und Chromgehalten stellt sich hier die Frage der Wirtschaftlichkeit. Der Nachweis, dass jene Anteile des Zinks und des Bleis, die sich im Eisensammler lösen, aus diesem wieder abdampfen und sich daher auch fast das gesamte Zink und Blei mit dem Abgas abziehen lassen, wurde erbracht.

Gleichzeitig konnten vollständig glasige Schlacken hergestellt werden, in denen kein Blei mehr nachzuweisen ist und das Ausbringen der Metalle Zink, Eisen, Kupfer und Chrom über

90 % liegt. Ihre Ähnlichkeit mit Hochofenschlacken in Bezug auf die Zusammensetzung lässt gute mechanische Eigenschaften erwarten, womit sich ein verkaufsfähiges Produkt ergibt.

Der an sich hohe Wirkungsgrad des Induktionsofens kann in den Versuchen nicht ausgenutzt werden, da die heftigen Reaktionen und die Bildung der Schaumslagge während der Schlackenbehandlung es unmöglich machen, den Ofen vollständig mit Metall zu füllen. Gleichzeitig ist, nachdem die durch Induktion erhitzte Eisenschmelze, neben der Verbrennung des chargierten Kohlenstoffs, die einzige Wärmequelle in diesem Aggregat darstellt und die Erwärmung der Schlackenschicht indirekt, an der Grenzfläche zur Eisenschmelze erfolgt, das Verhältnis Roheisenbad zu Wälzslagge groß zu wählen. In der Metallschmelze sorgt die Induktion für die typische Badbewegung, bei der das Metall in der Mitte des Ofens nach oben steigt und am Rand des Tiegels wieder absinkt. Der große Dichteunterschied zur Slagge verhindert aber, dass sich die beiden Phasen vermischen. Aufgrund der Blasenbildung findet in der Slagge zwar eine Homogenisierung statt, da das Schäumen diese im Ofenraum aber aufsteigen lässt, friert sie einerseits an den wassergekühlten Wänden fest und bildet dort Ansätze und erstarrt andererseits oberflächlich, weil sie der kalten Umgebung ausgesetzt ist. Diese festen Slackenanteile nehmen am Prozess nicht mehr teil, während die darunter liegende Slagge ausreagiert. Im Zuge der Versuche im Induktionsofen ist daher eine Homogenisierung der Schlackenschicht, solange eine Schaumslagge vorliegt, notwendig.

Das Absinken des Eisens entlang der feuerfesten Ausmauerung drückt die flüssige Slagge gegen die Tiegelwand. Aufgrund der Tatsache, dass die Slagge an der Grenzfläche zum Eisenbad die höchsten Temperaturen im Prozess aufweist, laufen hier Reaktionen besonders schnell ab. Dadurch kommt es vermehrt zu Korrosion, weil das Feuerfestmaterial am Reaktionsgeschehen teilnimmt, und zusätzlich sorgt die Badbewegung für einen Abtransport etwaiger Korrosionsprodukte, die die darunter liegende Feuerfestausmauerung schützen könnten.

Die Bauweise des Induktionsofens macht die energetische Nutzung der Nachverbrennung der Kohlenmonoxid- und Zinkanteile des Abgases unmöglich. Ist es möglich diese Energie in den Prozess einzubringen, könnte das Verhältnis Roheisenvorlage zu Wälzslagge verkleinert werden und ein Energieeintrag von oben in die Schlackenschicht würde das Einfrieren der Slagge verhindern.

6 Literaturverzeichnis

- 1 Ruetten J.: Application of the Waelz technology on resource recycling of Steel Mill Dust. Proc.: Vernetzung von Zink und Stahl. Niklasdorf/Leoben 2006, 63 - 76
- 2 Antrekowitsch J. und D. Offenthaler: Problemstellungen und Lösungsansätze in der Aufarbeitung zinkhaltiger Stahlwerkstäube. Proc.: Vernetzung von Zink und Stahl. Niklasdorf/Leoben 2006, 17 - 24
- 3 Meurer U.: Charakterisierung und Verwendung von Wälzschlacke. Proc.: Schlacken in der Metallurgie, Aachen 1999, 289 - 306
- 4 Offenthaler D. und J. Antrekowitsch: Fluor- Chlorproblematik beim Recycling zinkhaltiger Stahlwerkstäube. Proc.: Vernetzung von Zink und Stahl. Niklasdorf/Leoben 2006, 27 - 40
- 5 Beyzavi A. L. und C. Mattich: Operational practice with the waelz kiln and leaching plant of TSU in Taiwan. Proc.: International symposium on recycling of metals and engineered materials. Pittsburgh 2000, 345 - 359
- 6 Funahashi T., A. Kaikake und T. Sugiura: Recent development of waelz kiln process for EAF dust treatment at sumitomo shisaka works. Proc.: EPD Congress, Warrendale 1998, 487 - 496
- 7 Meurer U.: Gewinnung von Zinkoxid aus sekundären Rohstoffen - Neue Entwicklungen im Wälzprozess. Proc.: Intensivierung metallurgischer Prozesse, Delft 2000
- 8 Johannsen F.: Die Technik des Wälzverfahrens. Erzmetall, Band 1, 1948, 235 - 239
- 9 Kozlov P. A.: The waelz process. Ore and metals publishing house, 2003
- 10 Czernecki J., E. Stós und J. Botor: Technology of EAF-dust treatment in rotary furnaces. Proc.: EMC 2003, Hannover, 465 - 479
- 11 Mager K. und U. Meurer: Recovery of zinc oxide from secondary raw materials: New developments of the waelz process. Proc.: International symposium on recycling of metals and engineered materials. Pittsburgh 2000, 329 - 344
- 12 Kanari N., D. Mishra und I. Gaballa: New Process for the treatment of eaf-dust. Proc. Recycling and waste treatment in mineral and metal processing, Luléa 2002, 221 - 230
- 13 Saage E. und U. Hasche: Optimization of the Waelz process at the B.U.S Zinkrecycling Freiberg GmbH. Proc. EMC 2003, Hannover, 481 - 490
- 14 http://www.befesa-steel.com/sites/befesa_steel/ale/servicios_waelz.jsp
- 15 Kossek G., H. Lemmert und H. Serbent: Stand und zukünftige Möglichkeiten des Wälzverfahrens. Erzmetall 32, 1979, 135 - 139
- 16 Nagai K., J. Takahashi, Y. Matsumoto, T. Koshino und K. Ikeda: Recent development of EAF dust treatment operation. Proc.: Lead and Zinc 2005, 373 - 386
- 17 Liebscher R. und J. Korb: Chemische Verbindungen im Wälzoxid beim thermischen Prozess und bei der Laugung. Erzmetall 50, no. 4, 1997, 251 - 2690
- 18 Meurer U.: Pyrometallurgische Aufarbeitung von Müllrost- und Wälzschlacken durch reduzierendes Schmelzen im Elektro-Lichtbogenofen. Doktorarbeit RWTH Aachen, 1999
- 19 Barna R., H.-R. Bae, J. Méhu, H. Sloop, P. Moszokowicz und C. Desnoyers: Assessment of chemical sensitivity of Waelz slag. Waste Management 20, 2000, 115 - 124

-
- 20 Brooks G. A. und Worner H. K.: Pyrometallurgical treatment of wastes: an Australian contribution. Proc.: Pyrometallurgy '95 Cambridge, 1995, 235 - 242
- 21 Böhlke J., B. Friedrich und E. Hecker: Treatment of industrial lead and zinc slags in a pilot scale SAF. Erzmetall 58, 2005 no. 4, 210 - 217
- 22 Hecker E. und B. Friedrich: Recovery of lead and zinc from QSL- and IS-slag using hollow electrode carbon insertion process. Proc.: EMC 2003, Hannover, 533 - 549
- 23 Abdel-latif M. A.: Fundamentals of zinc recovery from metallurgical wastes in the Enviroplas process. Minerals Engineering, vol. 15, 2002, 945 - 952
- 24 Min D. J., J. W. Han und W. S. Chung: A study of the reduction rate of FeO in slag by solid carbon. Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 30B, 1999, 215 - 221
- 25 Bhoi B., A. K. Jouhari, H. S. Ray und V. N. Misra: Smelting reduction reactions by solid carbon using induction furnace: foaming behaviour and kinetics of FeO reduction in CaO-SiO₂-FeO slag. Iron and Steelmaking, vol. 33, no. 3, 2006, 245 - 252
- 26 Jouhari A. K., R. K. Galgali, P. Datta, S. Bhattacharjee, R. C. Gupta und H. S. Ray: Foaming during reduction of iron oxide in molten slag. ISIJ International, vol. 27, no. 1, 2000, 27 - 31
- 27 Teasdale S. L. und P. C. Hayes: Observation of the reduction of FeO from slag by graphite, coke and coal char. ISIJ International, vol. 45, no. 5, 2005, 634 - 641
- 28 Basu P. H. S. Ray und A. Chatterjee: The role of reduction of iron oxide rich slags in smelting reduction. Proc.: Metallurgical Processes for Early Twenty-First Century, 1994, 731 - 745
- 29 Sun H.: Reaction rates and swelling phenomenon of Fe-C droplets in FeO bearing slag. ISIJ International, vol. 46, no 11, 2006, 1560 - 1569
- 30 Brockhaus-Enzyklopädie, Mannheim 1995
- 31 VDEh: Slag atlas, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1995
- 32 Olexiy I.: Metallurgische Grundlagen zur Optimierung von Hochofenschlacken mit Bezug auf die Alkalikapazität. Doktorarbeit an der technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2002
- 33 Turkdogan E. T.: Fundamentals of Steelmaking. The Institute of Materials, London, 1996
- 34 Masson C. R.: The Chemistry of Slags. Proc.: Second international symposium on metallurgical slags and fluxes. 1984, 3 - 44
- 35 Shiver D. F., P. W. Atkins und C. H. Langford: Anorganische Chemie. 2. Auflage, Wiley-Vch GmbH, Weinheim, 1997
- 36 Krüger J.: Metalle - Speisen - Steine - Schlacken; Grundlegende Eigenschaften und Reaktionen. Proc.: Schlacken in der Metallurgie, Aachen 1999, 9 - 38
- 37 Seetharaman S., K. Mukai und D. Sichen: Viscosities of slags - an overview. Proc.: International conference on molten slags fluxes and salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004, 31 - 42
- 38 Froberg M. G.: Thermodynamik für Metallurgen und Werkstofftechniker. 2. Ausgabe, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1994
- 39 Hering E., R. Martin und M. Stohrer: Physik für Ingenieure. 6. Auflage, Springer, Berlin, 1997

7 Anhang

7.1 Analysen von Schlacken und Eisensammlern

V01	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	4,7	0,39	34,5	0,40	0,65	0,04	0,14	0,004	0,8	1,80	19,9	6,7	3,8	1,9	6,5
05	1,4	0,05	33,8	0,14	0,53	0,03	0,04	0,002	1,4	1,00	22,0	10,7	4,2	4,3	11,7
10	0,73	0,01	28,2	0,11	0,51	0,02	0,04	0,002	0,9	0,97	24,4	12,8	4,8	5,1	13,0
15	0,44	0,01	24,0	0,08	0,42	0,02	0,03	0,002	0,6	0,85	26,3	14,8	5,1	7,1	13,0
20	0,23	<0,01	21,4	0,06	0,37	0,02	0,03	0,002	0,4	0,75	27,6	16,3	5,6	8,6	12,2
30	0,22	<0,01	17,3	0,03	0,28	0,02	0,01	0,001	0,2	0,72	28,2	17,7	5,8	10,0	12,1
40	0,22	<0,01	10,4	0,02	0,17	<0,02	<0,01	<0,001	0,2	0,73	31,1	20,9	6,3	12,3	12,8

Tabelle 47: Analysen der Schlacken von Versuch 01

V01	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
RE	3,535	0,10	0,758	0,0920	0,091	0,0012	0,0058	0,023	0,025	0,013	0,004	0,0020	0,005
ES	3,288	0,02	0,589	0,0800	0,154	0,0005	0,0067	0,044	0,042	0,019	0,001	0,0033	0,004

Tabelle 48: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 01

V02	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	4,7	0,39	34,5	0,40	0,65	0,04	0,14	0,004	0,8	1,80	19,9	6,7	3,8	1,9	6,5
05	3,0	0,12	26,8	0,15	0,47	0,03	0,07	0,003	1,7	0,96	22,7	13,8	4,3	3,8	12,7
10	1,1	0,03	25,7	0,13	0,45	0,03	0,04	0,002	1,6	0,88	23,2	16,1	4,8	4,9	13,2
15	0,36	<0,01	12,2	0,05	0,26	<0,02	<0,01	0,002	1,1	0,76	28,0	24,0	5,7	8,8	14,1
20	0,16	<0,01	9,5	0,02	0,20	<0,02	0,03	<0,001	0,4	0,70	29,9	25,5	6,0	8,6	14,1
30	0,09	0,02	18,9	0,01	0,062	<0,02	<0,01	<0,001	1,5	0,50	26,3	23,6	5,3	10,1	9,7
40	0,02	<0,01	10,0	0,01	0,035	<0,02	<0,01	<0,001	1,3	0,49	28,6	26,6	5,9	14,2	8,7
50	0,02	<0,01	6,9	<0,01	0,030	<0,02	<0,01	<0,001	0,5	0,46	29,0	27,9	6,0	16,6	7,6

Tabelle 49: Analysen der Schlacken von Versuch 02

V02	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
RE	3,418	0,233	0,740	0,0890	0,070	0,0000	0,0006	0,005	0,016	0,008	0,008	0,0008	0,005
ES	3,478	0,028	0,717	0,0930	0,133	0,0018	0,0311	0,030	0,047	0,016	0,001	0,0027	0,006

Tabelle 50: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 02

V03	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	4,7	0,39	34,5	0,40	0,65	0,04	0,14	0,004	0,8	1,80	19,9	6,7	3,8	1,9	6,5
05	1,7	0,08	23,2	0,11	0,40	0,02	0,05	0,003	1,2	0,92	23,0	16,7	4,4	5,4	12,6
10	0,74	0,02	18,8	0,08	0,34	0,02	0,03	0,004	1,1	0,76	24,3	20,2	4,9	7,3	14,2
15	0,32	0,01	11,3	0,03	0,19	0,01	0,13	0,002	0,7	0,69	26,9	24,6	5,3	8,6	15,0
20	0,13	0,02	32,5	0,02	0,12	0,01	<0,01	0,002	1,2	0,41	19,5	18,7	4,0	7,4	10,6
30	0,06	0,03	64,5	0,02	0,056	<0,01	0,02	0,002	2,3	0,24	9,9	10,2	2,0	4,5	5,5
40	0,06	<0,01	5,7	<0,01	0,043	<0,01	<0,01	0,001	0,2	0,49	27,5	30,0	5,5	13,8	12,5

Tabelle 51: Analysen der Schlacken von Versuch 03

V03	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
RE	3,722	0,274	0,800	0,0900	0,065	0,0004	0,0002	0,003	0,011	0,006	0,009	0,0025	0,004
ES	3,505	0,033	0,522	0,0890	0,140	0,0005	0,0130	0,024	0,033	0,013	0,002	0,0034	0,004

Tabelle 52: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 03

V04	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	4,7	0,39	34,5	0,40	0,65	0,04	0,14	0,004	0,8	1,80	19,9	6,7	3,8	1,9	6,5
05	1,0	0,03	26,6	0,10	0,35	0,02	0,06	0,003	1,0	0,78	21,5	17,1	4,3	7,8	12,0
10	0,52	0,02	20,8	0,06	0,26	0,02	0,03	0,002	0,7	0,68	23,2	19,9	4,8	10,4	12,8
15	0,29	<0,01	14,2	0,04	0,20	0,01	0,03	0,002	0,8	0,61	24,7	22,6	5,1	12,8	13,0
20	0,11	<0,01	6,4	0,01	0,13	<0,01	<0,01	<0,001	0,6	0,54	27,1	25,6	5,6	15,7	13,5
30	0,05	0,01	4,3	<0,01	0,052	<0,01	0,01	0,001	0,2	0,42	27,6	27,0	5,7	18,0	12,5
40	0,03	<0,01	4,8	<0,01	0,044	<0,01	0,01	<0,001	0,3	0,35	26,4	27,0	5,5	20,1	10,4
50	0,05	<0,01	11,9	<0,01	0,060	<0,01	0,01	<0,001	0,3	0,30	23,6	24,6	5,0	20,0	8,8

Tabelle 53: Analysen der Schlacken von Versuch 04

V04	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
ES	3,383	0,015	0,629	0,1030	0,162	0,0005	0,0145	0,028	0,041	0,014	0,001	0,0038	0,006

Tabelle 54: Analyse des Eisensammlers von Versuch 04

V06	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	4,7	0,39	34,5	0,40	0,65	0,04	0,14	0,004	0,8	1,80	19,9	6,7	3,8	1,9	6,5
20	0,15	0,02	15,8	0,05	0,33	0,01	0,03	0,001	0,2	0,52	27,9	20,4	11,0	3,4	13,1
40	0,26	0,01	16,0	0,03	0,28	0,01	0,02	0,002	0,1	0,32	25,4	19,8	15,2	2,8	11,7

Tabelle 55: Analysen der Schlacken von Versuch 06

V07	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	4,5	0,4	32,8	0,4	0,62	0,04	0,13	0,004	0,8	1,7	18,9	6,4	3,6	6,7	6,2
05	1,8	0,15	50,8	0,12	0,34	0,01	0,04	0,003	3,8	0,58	14,0	8,4	3,5	3,5	8,3
10	0,46	0,05	41,2	0,09	0,33	0,01	0,03	0,003	3,3	0,54	17,9	12,1	6,0	4,9	10,4
15	0,24	0,19	20,0	0,07	0,34	0,01	0,02	0,003	0,7	0,67	24,8	17,9	9,7	6,6	12,9
20	0,22	0,02	15,8	0,06	0,31	0,01	0,02	0,002	0,4	0,69	26,0	18,7	10,8	7,1	13,5
30	0,22	0,01	19,8	0,05	0,28	0,01	0,03	0,002	0,4	0,58	24,3	18,3	11,7	6,7	12,1
40	0,21	<0,01	18,8	0,02	0,13	0,01	<0,01	0,002	1,7	0,39	22,5	18,9	16,3	6,1	9,4
50	0,14	<0,01	15,5	0,02	0,42	0,01	0,03	0,003	0,3	0,33	21,7	18,5	21,1	6,2	10,3

Tabelle 56: Analysen der Schlacken von Versuch 07

V07	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
RE	3,425	0,179	0,652	0,0747	0,066	<0,0003	<0,0003	0,009	0,011	0,007	0,005	0,001	0,003
ES	3,329	0,008	0,554	0,0748	0,132	<0,0003	<0,0003	0,040	0,033	0,016	0,001	0,003	0,004

Tabelle 57: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 07

V08	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	3,97	0,33	29,16	0,34	0,55	0,04	0,12	0,003	0,68	1,52	16,82	16,82	3,21	5,94	5,49
05	1,60	0,08	29,90	0,11	0,40	0,01	0,12	0,003	5,20	0,68	16,10	18,00	4,20	4,20	10,70
10	1,70	0,08	34,00	0,14	0,15	0,01	<0,01	0,001	0,10	0,80	15,90	18,90	5,00	4,20	9,90
15	0,73	0,01	26,70	0,07	0,38	0,01	0,03	0,002	4,00	0,53	17,20	20,40	5,80	4,50	12,00
20	0,29	<0,01	13,30	0,03	0,33	0,01	<0,01	0,001	0,40	0,51	21,90	26,70	8,00	5,70	15,30
30	0,12	<0,01	8,00	0,01	0,14	<0,01	<0,01	<0,001	0,30	0,35	23,30	29,20	10,90	6,40	13,90
40	0,09	<0,01	21,60	0,02	0,090	<0,01	<0,01	<0,001	0,60	0,27	19,00	24,00	12,00	5,60	10,70
50	0,08	<0,01	10,40	0,01	0,11	0,01	<0,01	<0,001	0,30	0,30	20,70	26,60	15,10	6,20	12,50

Tabelle 58: Analysen der Schlacken von Versuch 08

V08	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
RE	3,329	0,008	0,554	0,0748	0,132	<0,0003	<0,0003	0,040	0,033	0,016	0,001	0,003	0,004
ES	2,876	0,007	0,394	0,0870	0,199	<0,0003	<0,0003	0,068	0,059	0,024	0,001	0,005	0,004

Tabelle 59: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 08

V09	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	4,47	0,37	32,82	0,38	0,62	0,04	0,13	0,004	0,76	1,71	18,93	6,37	3,61	6,68	6,18
05	1,40	0,06	31,50	0,12	0,40	0,01	0,17	0,003	3,70	1,00	18,60	12,60	5,30	5,60	11,80
10	0,74	0,01	24,30	0,08	0,35	0,01	0,05	0,003	2,00	0,86	20,50	14,90	7,50	6,40	13,40
15	0,33	0,01	19,50	0,06	0,28	0,01	0,04	0,001	1,30	0,76	21,70	18,50	10,90	6,80	13,80
20	0,17	<0,01	12,50	0,03	0,18	0,01	0,04	<0,001	2,70	0,74	22,20	21,10	15,40	7,00	12,80
30	0,20	<0,01	11,10	0,01	0,14	<0,01	0,01	<0,001	0,40	0,51	21,60	21,30	20,30	6,80	12,10
40	0,22	<0,01	10,00	0,01	0,11	0,01	0,04	<0,001	0,20	0,34	19,90	20,40	25,50	6,30	11,20
50	0,22	<0,01	12,50	<0,01	0,091	<0,01	0,05	<0,001	0,20	0,35	19,50	20,80	21,80	6,30	11,30
60	0,23	<0,01	13,60	0,01	0,15	0,01	0,03	<0,001	<0,1	0,33	16,40	17,10	27,40	5,30	11,80

Tabelle 60: Analysen der Schlacken von Versuch 09

V09	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
RE	3,308	0,200	0,680	0,081	0,0697	<0,0003	<0,0003	0,012	0,013	0,008	0,0058	0,0017	0,0036
ES	3,183	0,005	0,484	0,081	0,1704	<0,0003	<0,0003	0,042	0,036	0,017	0,0006	0,0035	0,0041

Tabelle 61: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 09

V10	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	3,97	0,33	29,16	0,34	0,55	0,04	0,12	0,003	0,68	1,52	16,82	16,82	3,21	5,94	5,49
05	1,70	0,05	31,30	0,11	0,45	0,01	0,08	0,002	0,90	0,78	14,40	18,90	5,10	8,30	8,70
10	1,30	0,02	31,80	0,09	0,43	0,01	0,05	0,002	0,70	0,69	14,60	20,20	4,40	8,80	9,70
15	0,98	0,01	30,60	0,07	0,42	0,01	0,02	0,002	0,40	0,53	14,70	20,60	5,70	9,20	10,40
20	0,77	<0,01	29,10	0,05	0,40	0,01	0,04	0,001	0,40	0,46	15,00	20,80	7,80	9,40	10,90
25	0,63	0,01	24,90	0,03	0,38	0,01	0,01	<0,001	0,30	0,41	15,60	21,80	9,10	9,70	11,50
35	0,32	<0,01	13,00	0,01	0,33	0,01	0,06	<0,001	0,10	0,31	17,90	25,90	14,00	11,00	12,80
45	0,14	<0,01	16,00	0,01	0,24	0,01	0,01	<0,001	0,30	0,28	16,50	23,70	18,00	9,90	11,30

Tabelle 62: Analysen der Schlacken von Versuch 10

V10	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
RE	3,183	0,005	0,484	0,081	0,1704	<0,0003	<0,0003	0,042	0,036	0,017	0,0006	0,0035	0,0041
ES	2,850	0,004	0,269	0,081	0,2550	<0,0003	<0,0003	0,068	0,050	0,024	0,0009	0,0046	0,0035

Tabelle 63: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 10

V11	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	3,97	0,33	29,16	0,34	0,55	0,04	0,12	0,003	0,68	1,52	16,82	16,82	3,21	5,94	5,49
05	2,1	0,10	26,3	0,11	0,47	0,01	0,04	0,003	1,2	0,71	16,6	18,2	6,2	5,5	11,1
10	1,3	0,01	17,3	0,06	0,39	0,01	0,03	0,002	3,4	0,67	17,6	22,1	8,1	5,9	13,6
15	0,80	<0,01	16,7	0,03	0,30	0,01	<0,01	0,002	0,7	0,41	17,8	24,0	10,5	6,2	14,6
20	0,70	<0,01	11,7	0,03	0,26	0,01	0,02	0,001	0,9	0,42	18,8	25,8	12,6	6,5	15,2
30	0,23	<0,01	18,5	0,01	0,11	<0,01	<0,01	0,002	0,6	0,25	16,0	23,9	15,2	6,1	12,5
40	0,27	<0,01	18,8	0,01	0,082	<0,01	<0,01	0,002	0,6	0,21	15,3	23,1	19,0	5,9	11,2
50	0,13	<0,01	5,3	<0,01	0,080	<0,01	<0,01	0,001	0,2	0,23	16,4	25,5	29,0	6,1	11,9
60	0,15	<0,01	9,1	<0,01	0,087	<0,01	<0,01	0,001	0,1	0,17	14,6	22,2	28,8	5,7	11,6

Tabelle 64: Analysen der Schlacken von Versuch 11

V11	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
RE	3,760	0,216	0,739	0,105	0,060	0,0005	0,0013	0,008	0,012	0,006	0,0066	0,001	0,005
ES	3,166	0,010	0,371	0,102	0,160	0,0005	0,0131	0,043	0,037	0,018	0,0004	0,002	0,004

Tabelle 65: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 11

V12	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	3,97	0,33	29,16	0,34	0,55	0,04	0,12	0,003	0,68	1,52	16,82	16,82	3,21	5,94	5,49
05	1,8	0,05	35,6	0,10	0,48	0,01	0,02	0,004	1,3	0,85	15,6	15,5	4,3	4,5	8,9
10	1,6	<0,01	34,7	0,09	0,53	0,01	0,03	0,003	1,2	0,69	15,6	16,0	5,3	4,7	9,9
15	0,68	<0,01	28,6	0,05	0,53	<0,01	<0,01	0,002	0,8	0,52	17,4	17,5	8,6	5,2	11,5
20	0,60	<0,01	21,0	0,03	0,47	<0,01	0,01	0,002	0,4	0,49	18,3	18,9	11,0	5,7	12,1
30	0,37	<0,01	13,2	0,01	0,26	<0,01	<0,01	0,001	0,1	0,27	20,1	22,4	15,8	6,6	11,9

Tabelle 66: Analysen der Schlacken von Versuch 12

V12	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
RE	3,166	0,010	0,371	0,102	0,160	0,0005	0,0131	0,043	0,037	0,018	0,0004	0,002	0,004
ES	2,868	0,004	0,220	0,082	0,242	0,0010	0,0094	0,049	0,035	0,019	0,0002	0,003	0,002

Tabelle 67: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 12

V13	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	3,97	0,33	29,16	0,34	0,55	0,04	0,12	0,003	0,68	1,52	16,82	16,82	3,21	5,94	5,49
05	2,00	0,06	20,0	0,09	0,36	0,01	0,08	0,003	0,7	0,64	19,1	23,1	5,9	5,0	13,2
10	0,72	0,01	18,9	0,06	0,23	0,01	0,04	0,002	0,5	0,42	18,3	25,3	9,8	5,4	13,5
15	0,36	<0,01	8,1	0,02	0,14	<0,01	0,08	0,002	1,6	0,34	19,5	29,1	15,5	5,7	14,0
20	0,08	<0,01	6,6	<0,01	0,069	0,01	0,03	0,001	0,5	0,34	20,1	31,0	17,1	5,9	13,4
25	0,23	0,01	8,9	0,02	0,059	<0,01	0,06	0,001	0,3	0,32	19,5	31,2	16,8	6,1	10,6

Tabelle 68: Analysen der Schlacken von Versuch 13

V13	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
RE	3,649	0,201	0,765	0,101	0,073	<0,0003	0,0023	0,019	0,015	0,011	0,0050	<0,0005	0,004
ES	3,663	0,030	0,476	0,103	0,127	<0,0003	0,0107	0,042	0,035	0,019	0,0004	0,0015	0,004

Tabelle 69 Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 13

V18	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	3,97	0,33	29,16	0,34	0,55	0,04	0,12	0,003	0,68	1,52	16,82	16,82	3,21	5,94	5,49
05	2,1	0,10	23,8	0,13	0,36	0,02	0,05	0,004	1,9	0,67	17,5	22,9	3,7	5,4	12,6
10	1,1	0,06	27,5	0,070	0,20	0,02	<0,01	0,003	6,8	0,51	15,5	22,2	3,6	5,7	12,3
15	0,42	0,02	5,1	0,017	0,087	<0,01	<0,01	0,001	12,1	0,59	18,8	30,0	4,5	7,3	15,9
20	0,17	<0,01	5,6	0,005	0,058	<0,01	<0,01	0,001	0,7	0,32	21,6	34,9	5,5	9,0	17,4

Tabelle 70: Analysen der Schlacken von Versuch 18

V18	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
RE	3,7	0,267	0,8	0,095	0,06	0,0036	0,001	0,004	0,009	0,004	0,0075	<0,0010	0,0043
ES	3,6	0,077	0,59	0,095	0,11	0,011	0,0539	0,019	0,029	0,007	0,002	<0,0010	0,0057

Tabelle 71: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 18

V19	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	3,97	0,33	29,16	0,34	0,55	0,04	0,12	0,003	0,68	1,52	16,82	16,82	3,21	5,94	5,49
05	1,7	0,05	25,8	0,13	0,38	0,03	0,05	0,003	0,9	0,77	17,7	20,9	4,9	8,1	11,2
10	0,43	0,02	49,6	0,13	0,19	0,02	0,03	0,004	1,3	0,39	12,0	15,0	3,7	6,5	8,0
15	0,26	<0,01	14,3	0,021	0,16	0,02	0,01	0,001	0,8	0,41	20,8	27,1	6,4	11,3	13,9
20	0,12	<0,01	6,9	0,005	0,10	0,02	<0,01	<0,001	0,4	0,36	22,1	29,2	7,4	13,9	14,4

Tabelle 72: Analysen der Schlacken von Versuch 19

V19	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
RE	3,35	0,069	0,63	0,09	0,099	0,008	0,002	0,018	0,029	0,008	0,001	<0,0010	0,0053
ES	3,22	0,005	0,46	0,091	0,132	0,0084	0,022	0,032	0,044	0,011	<0,0005	<0,0010	0,0053

Tabelle 73: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 19

V20	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	3,97	0,33	29,16	0,34	0,55	0,04	0,12	0,003	0,68	1,52	16,82	16,82	3,21	5,94	5,49
05	1,4	0,07	41,3	0,13	0,40	0,02	0,04	0,004	1,2	0,77	15,2	16,1	3,2	4,6	8,8
10	1,1	0,03	30,8	0,10	0,47	0,02	<0,01	0,002	1,0	0,71	18,0	19,0	4,3	6,3	11,0
15	0,34	<0,01	17,6	0,041	0,32	0,02	<0,01	0,001	1,0	0,56	21,5	23,5	5,7	9,3	12,7
20	0,17	<0,01	13,1	0,012	0,19	0,02	<0,01	0,001	0,3	0,40	23,3	26,1	6,4	10,9	13,0

Tabelle 74: Analysen der Schlacken von Versuch 20

V20	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
RE	2,94	0,002	0,48	0,095	0,14	0,0074	0,002	0,032	0,057	0,022	<0,0005	<0,0010	0,0056
ES	2,83	<0,001	0,35	0,093	0,176	0,008	0,02	0,043	0,069	0,029	<0,0005	0,0017	0,0047

Tabelle 75: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 20

V21	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	3,97	0,33	29,16	0,34	0,55	0,04	0,12	0,003	0,68	1,52	16,82	16,82	3,21	5,94	5,49
05	1,4	0,06	45,3	0,11	0,49	0,02	0,02	0,003	1,1	0,84	14,6	14,7	3,0	4,6	7,6
10	1,1	0,03	32,9	0,10	0,51	0,02	0,02	0,002	1,1	0,81	18,1	18,4	3,9	6,2	9,5
15	0,50	0,01	34,9	0,064	0,39	0,02	0,02	0,002	0,5	0,59	18,7	19,0	4,2	6,7	9,7
20	0,12	<0,01	11,9	0,012	0,21	0,02	<0,01	<0,001	0,2	0,46	25,0	25,8	6,6	12,3	12,0

Tabelle 76: Analysen der Schlacken von Versuch 21

V21	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	V
RE	2,67	<0,001	0,35	0,087	0,168	0,0069	0,007	0,044	0,077	0,033	<0,0005	0,0018	0,0049
ES	2,58	<0,001	0,28	0,087	0,216	0,0073	0,017	0,054	0,086	0,038	<0,0005	0,0029	0,0044

Tabelle 77: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 21

V17	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	C	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	3,97	0,33	29,16	0,34	0,55	0,04	0,12	0,003	0,68	1,52	16,82	16,82	3,21	5,94	5,49
08	0,46	0,04	24,4	0,12	0,19	0,03	0,11	0,005	1,7	0,59	18,0	27,6	3,6	5,8	12,8
24	0,49	0,01	9,7	0,042	0,14	0,02	0,01	0,001	0,6	0,61	22,8	34,7	4,6	7,8	12,4
44	0,95	0,04	12,9	0,14	0,22	0,02	0,03	0,003	1,7	0,77	21,2	31,0	4,4	7,4	12,6
50	0,94	0,05	12,7	0,082	0,22	0,02	0,02	0,002	1,4	0,70	21,3	30,1	4,4	7,3	13,8
55	0,47	0,02	16,2	0,069	0,16	0,02	0,06	0,003	0,8	0,53	20,6	30,0	4,3	7,3	14,3
60	0,21	0,01	4,5	0,010	0,12	0,02	<0,01	0,001	0,3	0,50	23,8	34,9	5,0	8,7	16,8
65	0,10	<0,01	6,3	0,018	0,087	0,02	<0,01	0,001	0,8	0,50	22,9	34,4	4,9	8,7	16,1
70	0,11	<0,01	3,3	0,038	0,070	<0,01	<0,01	0,001	0,3	0,47	24,1	36,4	5,3	9,2	16,5

Tabelle 78: Analysen der Schlacken von Versuch 17

V17	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	Sn	Co
0	3,6	0,346	0,8	0,083	0,052	<0,0010	<0,001	0,004	0,034	0,017	0,01	0,0016	0,0029	0,0024
5	3,36	0,284	0,73	0,082	0,067	0,0029	0,021	0,01	0,039	0,018	0,0083	0,0023	0,0038	0,0036
13	3,34	0,246	0,75	0,089	0,074	0,0032	~0,029	0,014	0,042	0,021	0,0074	0,0028	0,0041	0,0039
18	3,35	0,225	0,74	0,09	0,079	0,0036	>0,032	0,014	0,043	0,021	0,0068	0,0025	0,0044	0,0037
23	3,32	0,198	0,75	0,09	0,081	0,0099	>0,032	0,014	0,047	0,02	0,0062	<0,0010	0,0043	0,0038
28	3,3	0,19	0,72	0,088	0,084	0,0036	>0,032	0,015	0,046	0,02	0,005	0,0023	0,0045	0,0036
33	3,32	0,172	0,71	0,088	0,094	0,0059	>0,032	0,016	0,05	0,02	0,005	<0,0010	0,0046	0,0037
38	3,36	0,155	0,7	0,093	0,102	0,0038	>0,032	0,017	0,05	0,02	0,0041	0,0027	0,0044	0,0036
43	3,33	0,136	0,67	0,093	0,112	0,004	>0,032	0,018	0,052	0,022	0,0035	0,003	0,0045	0,0036
48	3,35	0,116	0,63	0,095	0,122	0,004	>0,032	0,02	0,054	0,023	0,0029	0,0032	0,0048	0,0035
53	3,3	0,104	0,59	0,092	0,126	0,0039	0,0529	0,021	0,055	0,022	0,0023	0,0033	0,005	0,0035
58	3,3	0,089	0,57	0,093	0,124	0,0035	>0,032	0,022	0,057	0,022	0,0019	0,0035	0,0051	0,0035
63	3,29	0,084	0,56	0,096	0,123	0,0033	>0,032	0,023	0,057	0,023	0,0016	0,0037	0,0052	0,0035
68	3,27	0,077	0,57	0,093	0,123	0,0032	>0,032	0,023	0,058	0,021	0,0013	0,004	0,0055	0,0035
73	3,3	0,073	0,58	0,095	0,127	0,0031	0,0435	0,022	0,059	0,024	0,0012	0,0044	0,0052	0,0036

Tabelle 79: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 17

V24	Zn	Pb	Fe	Cu	Cr	Mo	Ni	Co	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
0	4,0	0,33	29,16	0,34	0,55	0,04	0,12	0,003	16,8	16,8	3,21	6,0	5,50
40	0,11	<0,01	3,6	0,003	0,049	0,02	<0,01	0,001	19,9	30,7	8,0	17,6	15,2

Tabelle 80: Analysen der Schlacken von Versuch 24

V24	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Mo	Sn	Co
RE	3,58	0,197	0,730	0,093	0,066	0,0031	0,001	0,006	0,026	0,004	0,002	0,002	0,003
ES	3,45	0,030	0,472	0,094	0,131	0,0043	0,0478	0,023	0,051	0,008	0,025	0,0044	0,022

Tabelle 81: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 24

V25	C	Si	Mn	P	S	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Mo	Sn	Co
0	3,37	0,254	0,71	0,075	0,054	0,0028	0,006	0,009	0,01	0,007	<0,0010	0,0026	<0,0010
5	3,31	0,253	0,72	0,075	0,057	0,031	0,003	0,009	0,014	0,008	<0,0010	0,003	0,001
10	3,28	0,241	0,71	0,077	0,059	0,025	0,008	0,008	0,014	0,008	<0,0010	0,0027	0,0011
20	3,14	0,249	0,71	0,076	0,056	0,013	0,006	0,009	0,015	0,009	<0,0010	0,0045	0,0013
30	3,03	0,249	0,71	0,074	0,058	0,0075	0,005	0,009	0,014	0,009	<0,0010	0,0028	0,0014
40	2,87	0,254	0,71	0,077	0,053	0,0046	0,001	0,009	0,014	0,009	<0,0010	0,0043	0,0011
50	2,75	0,247	0,72	0,088	0,097	0,0026	<0,001	0,01	0,014	0,008	<0,0010	0,0048	<0,0010
60	2,67	0,254	0,71	0,072	0,055	0,0024	<0,001	0,009	0,014	0,007	<0,0010	0,0033	0,0014
70	2,56	0,25	0,71	0,072	0,054	0,0018	<0,001	0,009	0,014	0,007	<0,0010	0,004	0,0011

Tabelle 82: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 25

7.2 Schlacken

Schlacken entstehen bei der Erzverhüttung aus der Gangart der Erze und den Zuschlägen oder auch bei der Metallraffination neben dem Metallkonzentrat. Sie sind meist kalk- oder silikatreich und werden je nach Zusammensetzung zu Bau- und Isoliermaterialien verarbeitet oder kommen in der Zementindustrie zum Einsatz. [30]

7.2.1 Der Aufbau der Schlacken

Der Aufbau der Schlacken bestimmt ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die Molekulartheorie und die Ionentheorie erklären diesen Zusammenhang auf unterschiedliche Art und Weise. [31]

7.2.1.1 Molekulartheorie

Die Molekulartheorie geht davon aus, dass flüssige Schlacken aus verschiedenen

- Oxiden, wie zum Beispiel FeO , CaO , MnO , SiO_2 , P_2O_5 , Fe_2O_3 ,
- Sulfiden, wie FeS , MnS , und
- Fluoriden, wie CaF_2 aufgebaut sind.

Diese ladungsfreien Moleküle gehen chemische Verbindungen, wie z.B. $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, ein, welche mit ihren entsprechenden Bestandteilen in einem Dissoziationsgleichgewicht stehen. Jedoch ist die Existenz definierter Kristallzusammensetzungen in erstarrten Schlacken noch kein Beweis für das Vorhandensein dieser Molekülverbände in der Schmelze. [31, 32]

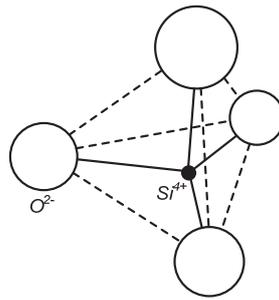
7.2.1.2 Ionentheorie

Da flüssige Schlacken, sofern sie nicht hohe Anteile an FeO oder MnO aufweisen, Ionenleiter sind, geht die Ionentheorie davon aus, dass die einzelnen Bestandteile in flüssigen Schlacken dissoziieren. Es liegen also nicht elektrisch neutrale Moleküle sondern

- Kationen wie Ca^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} ,
- Anionen wie O^{2-} , F^- , S^{2-} und
- Anionenkomplexe wie SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} und AlO_3^{3-} vor. [31, 32]

7.2.2 Silikatschlacken

Nachdem praktisch alle metallurgischen Schlacken Silikate enthalten, sollen die Eigenschaften der oxidischen Schlacken anhand der Silikatschlacken erklärt werden. In diesen ist, wie in Abbildung 75 gezeigt, ein Siliziumkation von vier Sauerstoffanionen in Form eines Tetraeders umgeben.

Abbildung 75: $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder [31]

Diese Sauerstoffatome verbinden die SiO_4^{4-} -Tetraeder zu einem dreidimensionalen Netzwerk aus Ketten und Ringen und bilden so Polymere. In Abbildung 76 ist so ein Silikatnetzwerk schematisch dargestellt.

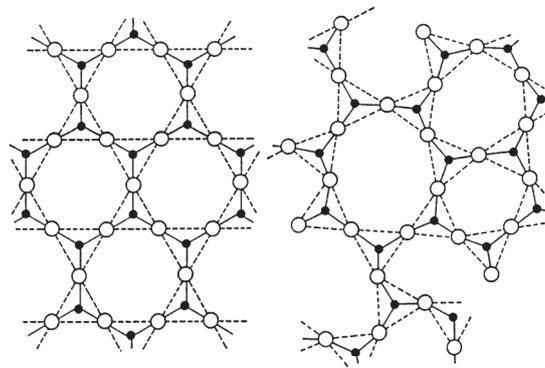


Abbildung 76: Ein kristallines und ein geschmolzenes Silikatnetzwerk [33]

Im Unterschied zum festen Zustand, in dem sich die dreidimensionale Silikatstruktur regelmäßig wiederholt, sind die SiO_4^{4-} -Tetraeder im flüssigen Zustand unregelmäßig angeordnet. Kationen, wie z. B. Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} und Fe^{2+} neigen dazu, die Sauerstoffbrücken nach dem in Abbildung 77 dargestellten Mechanismus aufzubrechen. Durch diese Störung des Netzwerkes entstehen aus einigen Sauerstoffatomen, die ursprünglich eine Brücke zwischen zwei Siliziumatomen bildeten, negativ geladene Eckatome.

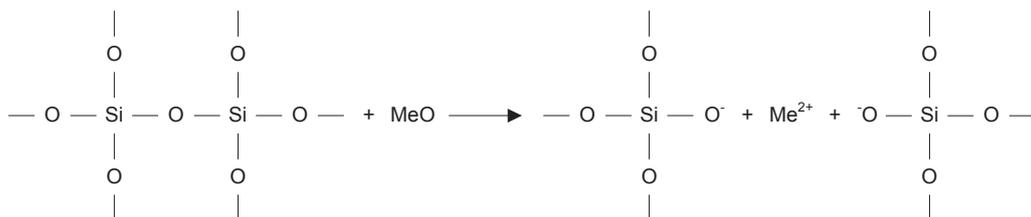


Abbildung 77: Aufbrechen einer Sauerstoffbrücke in einem Silikatnetzwerk durch ein Metalloxid [31]

Der Dissoziationsgrad der Silikatschmelze kann durch das Verhältnis von Sauerstoff-Eckatomen, der auch Trennstellensauerstoff genannt wird (non-bridging oxygen, NBO), zur Anzahl der in Tetraedern angeordneten Atome (T, z.B. Si), ausgedrückt werden. Die

Gleichungen 7.1 bis 7.4 geben an, wie dieser Wert, bezeichnet als NBO/T, für Oxidschlacken zu berechnen ist.

$$Y_{\text{NB}} = \Sigma 2[x(\text{CaO}) + x(\text{MgO}) + x(\text{FeO}) + x(\text{MnO}) + x(\text{Na}_2\text{O}) + x(\text{K}_2\text{O}) + 6(1-f)x(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2x(\text{Al}_2\text{O}_3) - 2fx(\text{Fe}_2\text{O}_3)] \quad 7.1$$

$$x_{\text{T}} = \Sigma x(\text{SiO}_2) + 2x(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2fx(\text{Fe}_2\text{O}_3) + x(\text{TiO}_2) + 2x(\text{P}_2\text{O}_5) \quad 7.2$$

$$\left(\frac{\text{NBO}}{\text{T}}\right) = \left(\frac{Y_{\text{NB}}}{x_{\text{T}}}\right) \quad 7.3$$

$$f = \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}} \quad 7.4$$

In den Gleichungen 7.1 bis 7.3 steht x für den Molenbruch der einzelnen Komponenten, während f jenes Verhältnis beschreibt, von dem die Wirkung der Fe^{3+} -Ionen abhängt. Deren netzwerkbildende Tendenz ist umso größer, je größer der für f berechnete Wert ist. Ergibt sich ein kleines Verhältnis, wirken die Fe^{3+} -Ionen netzwerkbrechend.

In Silikatschmelzen liegen gleichzeitig verschiedene, dreidimensional vernetzte Anionenkomplexe, wie $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$, $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ und SiO_4^{4-} , vor. Enthält die Schmelze Kationen, so hängt der Anteil der unterschiedlichen Anionenkomplexe von der Art des Kations ab. Kleine Kationen hoher Ladung, wie Mg^{2+} , begünstigen kleinste Einheiten wie SiO_4^{4-} . Dieser Trend nimmt ausgehend von Mg^{2+} über Ca^{2+} , Li^{2+} und Na^{2+} bis zu K^+ ab.

Neben Si^{4+} können auch Ti^{4+} , P^{5+} , Al^{3+} und Fe^{3+} in Form von Tetraedern nämlich als TiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_4^{5-} und FeO_4^{5-} in das Silikatnetzwerk eingegliedert werden. Jedoch ist ein Ladungsausgleich mit Kationen nach dem in Gleichung 7.5 dargestellten Mechanismus notwendig.



Ein zweiwertiges Kation gleicht die Ladung von zwei AlO_4^{5-} -Komplexen aus und führt so zu einer Anordnung der Tetraeder in der Schmelze. Jene Kationen, die in den Ladungsausgleich involviert sind, scheinen sich nicht am Aufbrechen des Silikatnetzwerkes zu beteiligen.

Da die Struktur die physikalischen Eigenschaften, wie die Viskosität oder die thermische Leitfähigkeit der Schlacken, weitestgehend bestimmt, ist ein Abschätzen dieser durch das Verhältnis NBO/T und die Wertigkeit und Größe der in der Schlackenschmelze enthaltenen Kationen möglich. [31, 32, 33, 34]

7.2.3 Die Basizität

Die Schlackenbasizität stellt ein Maß für die Reaktionsfähigkeit einer Schlacke dar. In den Gleichungen 7.6 bis 7.9 sind Beispiele für jene Oxide angegeben, die, wie die Ionentheorie besagt, dissoziieren und dabei Kationen und freien Sauerstoff bilden.



Zur Bildung der einfachen Anionenkomplexe werden diese freien Sauerstoffionen gemäß den Gleichungen 7.10 bis 7.14 verbraucht.



Eine Säure ist nach Lewis als ein Elektronenpaarakzeptor, eine Base als ein Elektronenpaardonator definiert. Das freie O^{2-} -Ion, das durch die Dissoziation der Kationen bildenden Oxide entsteht, besitzt ein freies Elektronenpaar. Nach der Reaktion mit einem Sauerstoff verbrauchenden Oxid, zum Beispiel SiO_2 , teilt der Sauerstoff dieses mit einem Siliziumatom und liegt als O^- vor. Der Sauerstoff ist also die Lewis-Base und ein Oxid, das durch Dissoziation O^{2-} -Ionen bildet, ein basisches Oxid. Das Oxid, an das sich der Sauerstoff anlagert, ist die Lewis-Säure und wird als saures Oxid bezeichnet.

Die Basizität durch Aufstellen einer Sauerstoffbilanz anhand der obigen Gleichungen auszudrücken, ist eigentlich nur für basische Schlacken ($\text{MeO}/\text{SiO}_2 > 2$), in denen kein Silikatnetzwerk sondern nur einzelne SiO_4^{4-} -Tetraeder, Metallkationen und freie Sauerstoffionen vorliegen, zulässig. Bei höheren Gehalten saurer Oxide kommt es zur Polymerisation und Dissoziation von komplizierteren Anionenkomplexen, an denen der Sauerstoff teilnimmt. Abbildung 78 und Abbildung 79 und die Gleichungen 7.15 und 7.16 zeigen je ein Beispiel für solche Reaktionen.

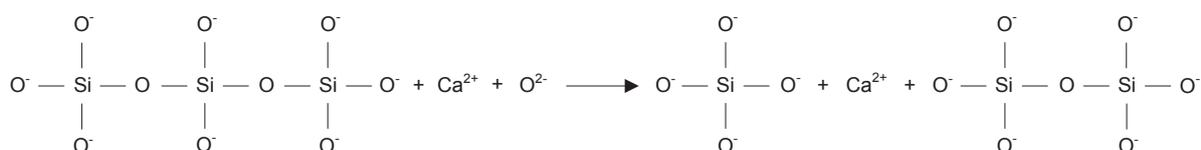


Abbildung 78.: Dissoziation eines Anionenkomplexes durch freien Sauerstoff und Bildung zweier einfacherer Silikate [31]

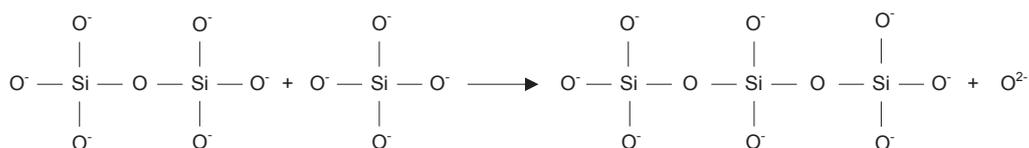


Abbildung 79: Polymerisation eines Anionenkomplexes unter Freisetzung eines Sauerstoffions [31]

Unter den neutralen (im Kettenverband eingebauten), den zweifach negativ geladenen (freier Sauerstoff) und den einfach negativ geladenen (Eckatome) Sauerstoffatomen stellt sich das in Gleichung 7.17 angeschriebene Gleichgewicht ein, das die Wechselwirkung der sauren und basischen Komponenten zum Ausdruck bringt.



Eine basische Schlacke ist also eine Schlacke, in der die freien Sauerstoffionen eine hohe Aktivität aufweisen. Nachdem die thermodynamische Aktivität eines Ions nicht messbar ist, erfolgt die Bestimmung für das in der Schlacke gelöste Oxid und über dessen Dissoziationsgleichgewicht eine Berechnung der Aktivität des Sauerstoffs. In der Praxis ergeben sich allerdings Probleme mit der Messung der Aktivitäten einzelner Oxide in Vielkomponentensystemen. Daher wird oft auf die Basizitätsbegriffe der Molekulartheorie zurückgegriffen. Ein einfacher Index berechnet sich aus dem Verhältnis von basischen zu sauren Bestandteilen der Schlacke. Die Gleichungen 7.18 bis 7.20 geben die gängigsten Ausdrücke dieser Art wieder.

$$B_1 = \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2} \quad 7.18$$

$$B_2 = \frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2} \quad 7.19$$

$$B_3 = \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3} \quad 7.20$$

Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die verschiedenen Oxide unterschiedlich stark sauer bzw. basisch im Vergleich zu CaO bzw. SiO₂ reagieren. [31, 32, 33, 34, 35, 18]

Um die physikalischen und chemischen Eigenschaften oxidischer Schlacken mit grundlegend unterschiedlicher Zusammensetzung, wie z. B. Silikate und Aluminate es sind, vergleichen zu können, wurde die so genannte optische Basizität Λ eingeführt.

Wie bereits erwähnt, stellt in oxidischen Schlacken das O²⁻-Ion die Lewis-Base dar. Die Stärke dieser Base hängt von der Polarisierung des Sauerstoffions ab. Bei basischen Oxiden, die einen hohen ionogenen Bindungsanteil aufweisen, beeinflussen die umliegenden Kationen das 2-fach negativ geladene Sauerstoffion am geringsten. Saure Oxide haben einen hohen kovalenten Bindungsanteil, wodurch der Sauerstoff weit weniger polarisiert

vorliegt. Die amphoteren Oxide stellen den Übergangsbereich zwischen diesen beiden Grenzfällen dar.

Die optische Basizität kann für glasige und kristalline Materialien durch Lösen von bestimmten Metallionen (Tl^+ , Pb^{2+}) bestimmt werden. Beim Durchleuchten von Schlackenproben mit UV-Licht bewirken diese Testionen, in Abhängigkeit der Polarisierung des Sauerstoffs, eine Verschiebung der Absorptionsfrequenz in den längerwelligen Bereich des Spektrums. Diese Rotverschiebung des Absorptionsbandes wird vermessen und mit der Absorptionsfrequenz des Testions im Referenzmaterial, kristallinem Kalziumoxid, verglichen. Schlacken, die Übergangsmetalloxide enthalten, absorbieren das UV-Licht jedoch zu stark, um experimentelle Werte zu bestimmen. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle nicht näher auf diese Form der Bestimmung der Basizität eingegangen. [31, 33, 34, 35]

7.2.4 Die physikalischen Eigenschaften der Schlacken

Die physikalischen Eigenschaften der Schlacken spielen eine wichtige Rolle in schmelzmetallurgischen Prozessen. Ihr Zusammenhang mit der Struktur der Schlacken und ihre Bedeutung in der Praxis sind im Folgenden zusammengefasst. [31, 34]

7.2.4.1 Viskosität

Die Viskosität ist ein Maß für die Fähigkeit einer Schicht von Molekülen über eine benachbarte zu gleiten und hat in flüssigen Schlacken einen wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Stoffumsatzes zwischen Metall- und Schlackenschmelzen (siehe Kapitel 3). Eine niedrige Viskosität der Schlacke erleichtert den Massentransport und die konvektive Durchmischung von Schlacke und Metall, begünstigt aber auch den Angriff feuerfester Auskleidungen bei korrosiven Schlacken. Eine hohe Viskosität behindert die Ionendiffusion in der Schlacke und erniedrigt die elektrische Leitfähigkeit.

Die Viskosität flüssiger Schlacken wird mit der Struktur der Schmelze in Verbindung gebracht. Die zunehmende Düninflüssigkeit der Silikate mit steigender Temperatur beruht auf der zunehmenden Zahl thermischer Bindungsbrüche in der Netzwerkstruktur. Die Zugabe von Metalloxiden führt ebenfalls zur Auflösung der dreidimensionalen Vernetzung und resultiert in einer niedrigeren Schmelzenviskosität. So wirken CaO , MgO und FeO viskositätserniedrigend, während SiO_2 und Al_2O_3 die Viskosität erhöhen (Abbildung 80).

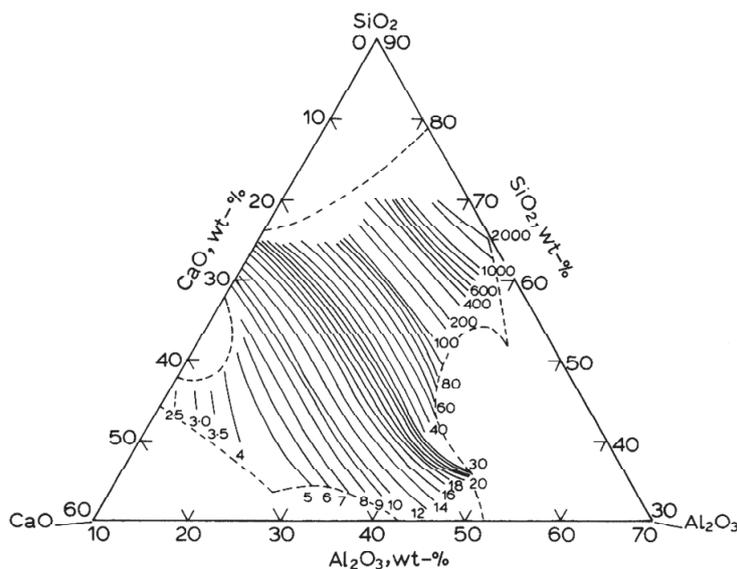


Abbildung 80: Isokomen ($0,1 \text{ Nsm}^{-2}$) im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 1500 °C [33]

Ergibt sich eine Schlackenzusammensetzung in einem Gebiet mit heterogenem Phasengleichgewicht, kommt eine scheinbar erhöhte Viskosität durch zusätzliche Reibungskräfte zwischen flüssigen und festen Teilchen zustande (vgl. Kapitel 3.2). [31, 33, 34, 18, 36, 37]

7.2.4.2 Oberflächen- und Grenzflächenspannung

Die Bezeichnung Grenzflächenspannung ist im Fall zweier kondensierter Phasen gebräuchlich, während der Begriff Oberflächenspannung die Grenzfläche einer Flüssigkeit mit einer Gasphase bezeichnet. Die Grenzflächenspannung zweier Fluide kann nur gemessen werden, wenn sich diese im Gleichgewicht befinden. Laufen Reaktionen ab oder kommt es zu Massentransport durch die Grenzschicht, sinkt der Wert der wirkenden Spannung ab und nähert sich bei starkem Stofftransport durch die Phasengrenzfläche dem Wert Null an.

Zwei Parameter beeinflussen die Größe der Oberflächen- und Grenzflächenspannung:

- a) die Zusammensetzung und
- b) die Temperatur der Phasen.

Ad a) Die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit hängt von der relativen Stärke der intermolekularen Kräfte ab, die an der Oberfläche wirken, welche wiederum von der chemischen Zusammensetzung abhängen. Oberflächenaktive Stoffe können die Oberflächenspannung eines Fluids schon in geringen Konzentrationen merklich herabsetzen, wie zum Beispiel Schwefel oder Phosphor in Schlacken (siehe Kapitel 3). Diese Oberflächenaktivität ist als die Änderung der Oberflächenspannung pro gelöster Einheit des oberflächenaktiven Stoffes definiert.

Ad b) Die Oberflächenspannung der meisten Fluide sinkt mit steigender Temperatur. Beim kritischen Punktes sinkt sie immer bis auf Null ab. Die Silikatschmelzen stellen in gewissen Temperaturbereichen eine Ausnahme dar. Ihre komplexen molekularen Strukturen dissoziieren bei höheren Temperaturen verstärkt und sorgen durch dabei entstehende, ungesättigte Molekülbindungen an der Oberfläche für einen Anstieg der Oberflächenenergie. Existiert entlang der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten ein Oberflächenspannungsgradient (d. h. ein Temperatur- oder Konzentrationsgradient), bildet sich von der Oberfläche des Fluides ausgehend eine kovalente Strömung aus. Aufgrund dieses so genannten Marangoni-Effektes kommt es an der Grenzfläche der Flüssigkeiten zu einem Stofftransport zwischen den zwei Phasen. Die Marangoni-Konvektion ist eine Funktion des Oberflächenspannungsgradienten und der Viskosität und läuft immer in Richtung höherer Grenzflächenspannung.

Der Phasengrenzwinkel θ ist jener Winkel, den ein ruhender Tropfen im Gleichgewicht mit einer festen Unterlage einschließt. Die Abbildung 81 a und b stellen folgende Grenzfälle dar:

- vollkommene Benetzung: Die Adhäsionskräfte sind größer als die Kohäsionskräfte, weshalb sich die Flüssigkeit auf der festen Oberfläche ausbreitet. Der Winkel θ , den die Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gasphase, σ_{LG} , und die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Feststoff, σ_{LS} , einschließt, ist kleiner als 90° .
- unvollkommene Benetzung: Die Adhäsionskräfte sind wesentlich kleiner als die Kohäsionskräfte. Der Flüssigkeitstropfen zieht sich daher zusammen und $\theta > 90^\circ$.

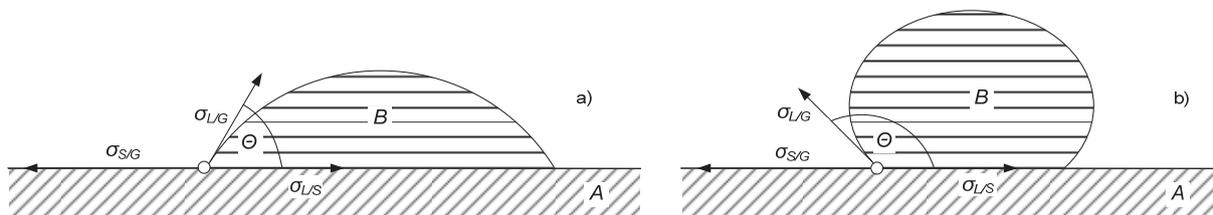
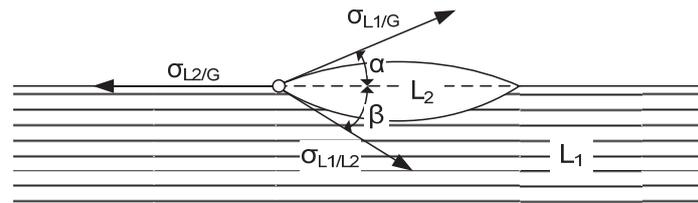


Abbildung 81: a) gute Benetzbarkeit, b) schlechte Benetzbarkeit [31]

Youngs Gleichung 7.21 stellt in jenem Punkt, in dem die drei Phasen aneinander grenzen, eine Beziehung zwischen dem Phasengrenzwinkel und den waagrechten Kraftkomponenten her.

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{S/G} - \sigma_{L/S}}{\sigma_{L/G}} \quad 7.21$$

Ruht ein Tropfen in gasförmiger Umgebung auf einer Flüssigkeit, deren Ausdehnung groß genug ist, um als vollständig horizontal zu gelten, ergibt sich aus der Darstellung in Abbildung 82 das horizontale Kräftegleichgewicht in Gleichung 7.22. Der Phasengrenzwinkel θ entspricht der Summe aus $\alpha + \beta$.

Abbildung 82: Ein Flüssigkeitstropfen L_2 schwimmt auf der Flüssigkeit L_1 [31]

$$\sigma_{L_2/G} \cos\Theta = \sigma_{L_1/G} \cos\alpha + \sigma_{L_1/L_2} \cos\beta \quad 7.22$$

Ist L_2 ein Schlackentropfen, der auf der Metallschmelze L_1 schwimmt, ergibt sich aus den Grenzflächenspannungen der einzelnen Phasen untereinander (Metall-Schlacke-Gasphase) nach Gleichung 7.23 der Spreitkoeffizient S_p . Dieser lässt eine Aussage darüber zu, wie gut sich die Schlacke auf der Metallschmelze ausbreitet.

$$S_p = \sigma_{L_2/G} - \sigma_{L_1/G} - \sigma_{L_1/L_2} \quad 7.23$$

Je positiver dieser Wert ist, umso besser findet dies statt. Im Allgemeinen sind die Oberflächenspannungen der Schlacken niedriger als jene der Metalle, aus diesem Grund spreiten Schlackenschmelzen auf Metallen.

Ist die Grenzflächenspannung zwischen einer Schlacke und einem Metallbad hoch, so liegt keine Benetzbarkeit vor. Die beiden Phasen lassen sich gut trennen und Koagulationsvorgänge flüssiger und fester Reaktionsprodukte werden erleichtert. Ist die Grenzflächenspannung zwischen Schlacke und Metallschmelze klein, ist diese gut benetzbar. Reaktionsprodukte, wie zum Beispiel Oxide, werden von der Schlackenphase gut aufgenommen. Allerdings ist in diesem Fall die physikalische Trennung der beiden Phasen schwer zu erzielen, was in weiterer Folge die Wahrscheinlichkeit, Schlackentropfen in der Metallschmelze und umgekehrt, Metalltropfen in der Schlacke, permanent einzuschließen, erhöht.

Abbildung 83 zeigt, wie die Grenzflächenspannung zwischen einer Schlacke, auf Basis der vier Oxide CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 und einer Eisenschmelze in Abhängigkeit des Eisenoxidgehalts der Schlacke sinkt.

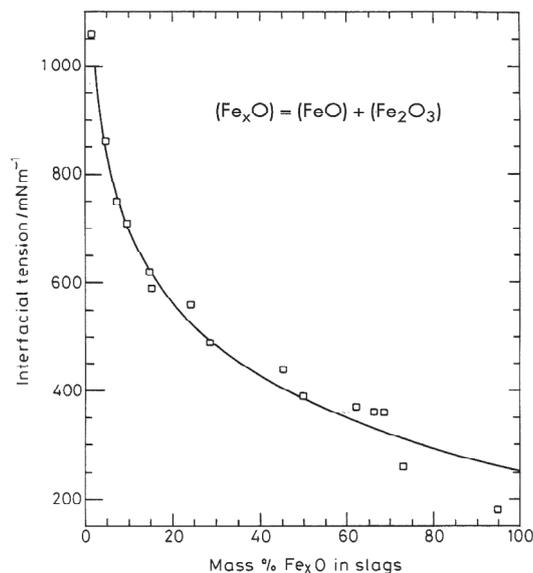


Abbildung 83: Grenzflächenspannung zwischen Eisen und einer CASM-Schlacke in Abhängigkeit des Eisenoxidgehalts bei 1560 °C [31]

Eine niedrige Grenzflächenspannung zwischen Schlacke und Feuerfestausmauerung geht im Fall von aggressiven Schlacken mit einem verstärkten Angriff der Feuerfestauskleidung einher. [31, 38, 39]

7.2.4.3 Diffusion

Grundsätzlich werden in Schmelzen drei verschiedene Formen der Diffusion unterschieden.

- Selbstdiffusion: Darunter versteht man die zufällige Bewegung einzelner Teilchen in der Schmelze. Durch diese Art der Diffusion kommt jedoch kein makroskopischer Stofftransport zustande.
- Chemische Diffusion: Kommt es aufgrund der Existenz eines Gradienten des chemischen Potentials, der entweder von einem Konzentrations- oder Temperaturgradienten herrührt, innerhalb der Schmelze zu Diffusion, so wird diese als chemische Diffusion bezeichnet. Sie wirkt dem verursachenden Gradienten entgegen.
- Interdiffusion: Diffundieren in einer Schlackenschmelze ein Kation und ein Anion gemeinsam, so ist es möglich, dass zum Beispiel das Kation mobiler ist als das Anion. Es bildet sich ein elektrisches Feld aus, welches einerseits die Bewegung des Kations bremst und andererseits, die des Anions erleichtert.

Das erste und das zweite Fick'sche Gesetz beschreiben die Diffusion in einem isotropen Medium nach den Gleichungen 7.24 und 7.25. In den Gleichungen steht J [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] für den Fluss einer Spezies durch eine Fläche pro Zeiteinheit, dC/dy ist der Konzentrationsgradient normal zu dieser Fläche, D ist der Diffusionskoeffizient und t steht für die Zeit.

$$J = -D \left(\frac{dC}{dy} \right) \quad 7.24$$

$$\left(\frac{dC}{dt} \right) = D \left(\frac{d^2C}{dy^2} \right) \quad 7.25$$

Folgende Faktoren beeinflussen den Diffusionskoeffizienten in Schlackenschmelzen:

- die Temperatur
- die Schlackenzusammensetzung und
- der Radius und die Wertigkeit der in der Schlacke enthaltenen Ionen.

Ad a) Der Diffusionskoeffizient erhöht sich mit der Temperatur, da die Teilchenwanderung ein aktivierter Prozess ist. Ein der Arrheniusgleichung ähnlicher Ausdruck 7.26 beschreibt diese Temperaturabhängigkeit:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad 7.26$$

D_0 ist der Frequenzfaktor, E_D die für die Diffusion notwendige Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T ist die absolute Temperatur.

Ad b) Die Diffusionskoeffizienten der Schlackenbestandteile sinken allgemein mit steigendem SiO_2 -Gehalt. Dieser Zusammenhang verdeutlicht, dass die Struktur der Schlacke die Diffusion in bedeutendem Maße beeinflusst. In Abbildung 84 sind die Koeffizienten der Eigendiffusion von Si und Ca in CaO-SiO_2 -Schmelzen über den SiO_2 -Gehalt der Schlacke bzw. das Verhältnis NBO/T in der Schmelze aufgetragen.

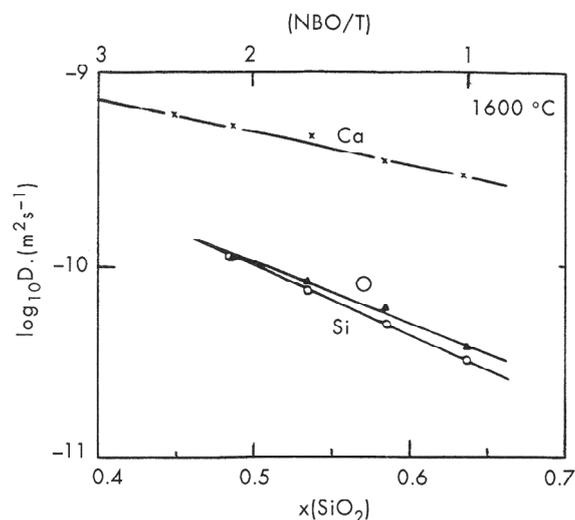


Abbildung 84: Diffusionskoeffizienten von Si, O und Ca in Abhängigkeit des SiO_2 -Gehaltes bzw. des Verhältnisses NBO/T in CaO-SiO_2 -Schlacken bei 1600 °C [33]

Ad c) Die Diffusionskoeffizienten der Kationen sinken mit steigender Ladungszahl und größer werdendem Radius. Dass jene von Si und O viel kleiner sind, als jene der Kationen, wie zum Beispiel Ca (vgl. Abbildung 84), ist auf die Unbeweglichkeit der großen Moleküle, die diese Elemente bilden, in der Schlacke zurückzuführen. [31, 34, 35]

7.2.4.4 Elektrische Leitfähigkeit

Als elektrische Ladungsträger kommen in Schlackenschmelzen Kationen, Anionen und/oder Elektronen in Frage. Silikat-, Phosphat- und Aluminatschmelzen gelten als überwiegend ionenleitend. Da die großen Silikatanionen im elektrischen Feld praktisch unbeweglich sind, sind in diesen Schmelzen jene Kationen mit kleinerem Radius für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich. Insbesondere Alkali- und Erdalkali-Metallionen sorgen durch ihre hohe Beweglichkeit in den Lücken des Silikatnetzwerkes für Ionenleitung. Nachdem Al^{3+} -Ionen mit in das Silikatnetzwerk eingebaut werden, liegt die elektrische Leitfähigkeit von Al_2O_3 - SiO_2 -Schmelzen weit unter jener von Al_2O_3 - CaO - SiO_2 -Schlacken. Die Leitfähigkeit ionenleitender Schlacken nimmt mit steigender Basizität und Temperatur zu und kann durch den Zusatz von Metallfluoriden noch einmal merklich erhöht werden.

Die Kationen der Übergangsmetalle unterliegen leicht Wertigkeitswechseln und ermöglichen bei höheren Gehalten (70 %) Elektronenleitung in Schlackenschmelzen. Allerdings nimmt der Anteil an Elektronenleitung in den Schlacken mit der Temperatur ab. Prinzipiell verhalten sich die elektrische Leitfähigkeit und die Viskosität gegenläufig. [31, 34, 36]

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Eingliederung einer Schlackenreduktion in eine bestehende Anlage	2
Abbildung 2: Fließbild einer Wälzanlage [14, 11]	8
Abbildung 3: Querschnitt und Reaktionen eines Wälzrohres in der Reaktionszone [13]	9
Abbildung 4: Dampfdruckkurven relevanter Elemente und Verbindungen [15].....	10
Abbildung 5: Darstellung der zweistufigen Laugung von Wälzoxid [13]	15
Abbildung 6: Darstellung der dreistufigen Laugung von Wälzoxid [13]	16
Abbildung 7: Richardson-Ellingham-Diagramm für Metall-Metalloxid-Reaktionen [38].....	23
Abbildung 8: Reaktionsmechanismen der Zinkreduktion in flüssiger Schlacke [22]	25
Abbildung 9: Reduktion von in Schlacke gelöstem FeO mit festem Kohlenstoff [24].....	28
Abbildung 10: Flüssiger Eisentropfen in einer FeO-hältigen Schlacke [29]	30
Abbildung 11: Reaktionen und Stofftransport an der Grenzfläche Schlacke/Metall. Die mit einem Sternchen gekennzeichneten Reaktionen laufen schnell ab und die Gleichgewichte werden erreicht [29].....	30
Abbildung 12: Darstellung des Induktionstiegelofens 1	37
Abbildung 13: Darstellung des Induktionstiegelofens 2.....	37
Abbildung 14: Verlauf der Zink-, Blei-, Kupfer-, Chrom- und Eisengehalte der Schlacke des Vorversuchs in Abhängigkeit von der Zeit	39
Abbildung 15: Verlauf der CaO-, SiO ₂ -, MgO- und Al ₂ O ₃ -Gehalte sowie der Basizität der Schlacke des Vorversuchs in Abhängigkeit von der Zeit	40
Abbildung 16: Schematische Darstellung der Reaktionen an der Oberfläche des Roheisenbades	41
Abbildung 17: Schematische Darstellung des Versuchsaufbau	44
Abbildung 18: Flammenbildung während der ersten Versuchsminuten	46
Abbildung 19: Auftreten des Zinkrauchs	46
Abbildung 20: Verlauf der Zinkgehalte in den Schlacken von Versuch 01 bis 04 als Funktion der Zeit.....	49
Abbildung 21: Verlauf der Eisengehalte in den Schlacken von Versuch 01 bis 04 in Abhängigkeit von der Zeit	49
Abbildung 22: Verlauf der Bleigehalte der Schlacken von Versuch 01 bis 04 als Funktion der Zeit.....	50
Abbildung 23: Verlauf der Kupfergehalte der Schlacken von Versuch 01 bis 04 in Abhängigkeit von der Zeit	50
Abbildung 24: Verlauf der Chromgehalte der Schlacken von Versuch 01 bis 04 als Funktion der Zeit.....	51

Abbildung 25: Verlauf der Nickelgehalte der Schlacken von Versuch 01 bis 04 in Abhängigkeit von der Zeit	51
Abbildung 26: Phasendiagramm $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{MgO}$, Versuche 01 bis 04	52
Abbildung 27: Phasendiagramm $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$	53
Abbildung 28: Schnitt durch die Feuerfestausmauerung auf Höhe der Schlackenlinie.....	54
Abbildung 29: Draufsicht auf die durch die Schlacke angegriffene Fläche in das Feuerfestmaterials	54
Abbildung 30: Flüssigphasenbereiche im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ bei 1300 bis 1700 $^\circ\text{C}$	55
Abbildung 31: Phasensystem CaO-SiO_2 , Basizitäten 1 und 3	56
Abbildung 32: Verlauf der Zink-, Eisen-, Blei-, Kupfer- und Chromgehalte in den Schlackenproben von Versuch 06 in Abhängigkeit von der Zeit	58
Abbildung 33: Phasendiagramm $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO} + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$, Versuch 06	59
Abbildung 34: Flüssigphasenbereiche im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 1350, 1400, 1450 und 1500 $^\circ\text{C}$, die Schlackenproben von V06 sowie die Zielzusammensetzung der Schlacke	60
Abbildung 35: Verlauf der Zinkgehalte in den Schlacken von Versuch 07 bis 10 als Funktion der Zeit.....	63
Abbildung 36: Verlauf der Eisengehalte in den Schlacken von Versuch 07 bis 10 als Funktion der Zeit.....	63
Abbildung 37: Verlauf der Bleigehalte in den Schlacken von Versuch 07 bis 10 in Abhängigkeit von der Zeit	64
Abbildung 38: Verlauf der Kupfergehalte in den Schlacken von Versuch 07 bis 10 in Abhängigkeit von der Zeit	64
Abbildung 39: Verlauf der Chromgehalte in den Schlacken von Versuch 07 bis 10 als Funktion der Zeit.....	65
Abbildung 40: Verlauf der Nickelgehalte in den Schlacken von Versuch 07 bis 10 in Abhängigkeit von der Zeit	65
Abbildung 41: Phasendiagramm $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO} + 10\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$, Versuche 07 bis 10	67
Abbildung 42: Verlauf der Zinkgehalte in den Schlacken von Versuch 11 bis 13 in Abhängigkeit von der Zeit	70
Abbildung 43: Verlauf der Eisengehalte in den Schlacken von Versuch 11 bis 13 als Funktion der Zeit.....	71
Abbildung 44: Verlauf der Bleigehalte in den Schlacken von Versuch 11 bis 13 in Abhängigkeit von der Zeit	71
Abbildung 45: Verlauf der Kupfergehalte in den Schlacken von Versuch 11 bis 13 als Funktion der Zeit.....	72

Abbildung 46: Verlauf der Chromgehalte in den Schlacken von Versuch 11 bis 13 in Abhängigkeit von der Zeit	72
Abbildung 47: Verlauf der Nickelgehalte in den Schlacken von Versuch 11 bis 13 als Funktion der Zeit.....	73
Abbildung 48: Phasendiagramm $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO} + 10 \% \text{Al}_2\text{O}_3$, $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$, Versuche 11 bis 13	74
Abbildung 49: Bruchfläche des Ansatzes aus Versuchsserie 2	75
Abbildung 50: Phasendiagramm $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO} + 10 \% \text{Al}_2\text{O}_3$, $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$, Ansatz	76
Abbildung 51: Kohlenstoff-, Silizium-, Mangan- und Schwefelgehalte im Eisensammler von Serie 3 in Abhängigkeit von der Zeit.....	80
Abbildung 52: Zink-, Blei-, Kupfer-, Chrom- und Nickelgehalte im Eisensammler von Serie 3 in Abhängigkeit von der Zeit	80
Abbildung 53: Titan-, Molybdän- und Zinngehalte im Eisensammler von Serie 3 in Abhängigkeit von der Zeit	82
Abbildung 54: Verlauf der Zinkgehalte in den Schlacken von Versuch 18 bis 21 in Abhängigkeit von der Zeit	83
Abbildung 55: Verlauf der Eisengehalte in den Schlacken von Versuch 18 bis 21 als Funktion der Zeit.....	84
Abbildung 56: Verlauf der Bleigehalte in den Schlacken von Versuch 18 bis 21 in Abhängigkeit von der Zeit	84
Abbildung 57: Verlauf der Kupfergehalte in den Schlacken von Versuch 18 bis 21 in Abhängigkeit von der Zeit	85
Abbildung 58: Verlauf der Chromgehalte in den Schlacken von Versuch 18 bis 21 in Abhängigkeit von der Zeit	85
Abbildung 59: Verlauf der Nickelgehalte in den Schlacken von Versuch 18 bis 21 in Abhängigkeit von der Zeit	86
Abbildung 60: Phasendiagramm $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 + 8 \% \text{MgO}$, $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$, Versuch 18 bis 21	87
Abbildung 61: Temperaturverlauf während der 3. Versuchsserie	88
Abbildung 62: Kupferkonzentrationen in den Endschlacken und den Eisensammlern der drei Serien	91
Abbildung 63: Chromkonzentrationen in den Endschlacken und den Eisensammlern der drei Serien	91
Abbildung 64: Massen der mit der Zeit zugegebenen Wälzschlackenchargen.....	94
Abbildung 65: Kohlenstoff-, Silizium-, Mangan- und Schwefelgehalte im Eisensammler von Versuch 17.....	95

Abbildung 66: Zink-, Blei-, Kupfer-, Chrom- und Nickelgehalte im Eisensammler von Versuch 17.....	96
Abbildung 67: Titan-, Molybdän- und Zinngehalte im Eisensammler von Versuch 17 in Abhängigkeit von der Zeit.....	97
Abbildung 68: Zink-, Eisen- und Manganoxidgehalte in der Schlacke von Versuch 17 in Abhängigkeit von der Zeit.....	98
Abbildung 69: Blei-, Kupfer-, und Chromgehalte in der Schlacke von Versuch 17 in Abhängigkeit von der Zeit.....	99
Abbildung 70: Phasendiagramm $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 + 8\% \text{ MgO}$, Versuch 17.....	100
Abbildung 71: Abnahme der Kohlenstoff- und Bleikonzentration im Eisenbad von Versuch 25 in Abhängigkeit von der Zeit.....	102
Abbildung 72: Legierung der aus der Wälzschlacke reduzierter Metalle.....	107
Abbildung 73: Zusammensetzung der Endschlacke ohne SiO_2 und MnO aus dem Roheisen.....	108
Abbildung 74: Energiebilanz für Versuch 24, Energieeinträge aus der Chargierung von heißer Wälzschlacke, aus der Nachverbrennung des Zinks und des Kohlenmonoxids und der Veränderung des Kohlenstoffträgersatzes.....	112
Abbildung 75: $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder [31].....	127
Abbildung 76: Ein kristallines und ein geschmolzenes Silikatnetzwerk [33].....	127
Abbildung 77: Aufbrechen einer Sauerstoffbrücke in einem Silikatnetzwerk durch ein Metalloxid [31].....	127
Abbildung 78: Dissoziation eines Anionenkomplexes durch freien Sauerstoff und Bildung zweier einfacherer Silikate [31].....	129
Abbildung 79: Polymerisation eines Anionenkomplexes unter Freisetzung eines Sauerstoffions [31].....	130
Abbildung 80: Isokomen ($0,1 \text{ Nsm}^{-2}$) im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 1500 °C [33].....	132
Abbildung 81: a) gute Benetzbarkeit, b) schlechte Benetzbarkeit [31].....	133
Abbildung 82: Ein Flüssigkeitstropfen L_2 schwimmt auf der Flüssigkeit L_1 [31].....	134
Abbildung 83: Grenzflächenspannung zwischen Eisen und einer CASM-Schlacke in Abhängigkeit des Eisenoxidgehalts bei 1560 °C [31].....	135
Abbildung 84: Diffusionskoeffizienten von Si, O und Ca in Abhängigkeit des SiO_2 -Gehaltes bzw. des Verhältnisses NBO/T in CaO-SiO_2 -Schlacken bei 1600 °C [33]....	136

9. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Typische Zusammensetzung von Stahlwerksflugstäuben [1, 5,, 10, 11].....	5
Tabelle 2: Verbräuche pro Tonne trockenem Stahlwerksstaub [1]	8
Tabelle 3: Vergleich von Prozesskennzahlen beim basischen Prozess, mit Pelletierung und Einsatz der SDHL-Technologie bei der Befesa Zinc Freiberg GmbH [7].....	13
Tabelle 4: Analyse von ungelautem und gelaugtem Wälzoxid, Angaben in % [1, 11]	15
Tabelle 5: Analysen verschiedener Wälzschlacken [19]	17
Tabelle 6: Grenz- und Richtwerte für wasserwirtschaftliche Merkmale [3].....	20
Tabelle 7: bautechnische Wertebereiche [3]	20
Tabelle 8: Analysen von sauren und basischen Wälzschlacken [3, 7, 1].....	21
Tabelle 9: Roheisenanalyse, Angaben in %.....	35
Tabelle 10: Analyse der Wälzschlacke, Angaben in %	35
Tabelle 11: Analyse der Kohlenstoffträger, Angaben in %	36
Tabelle 12: Technische Daten der zwei Induktionstiegelöfen	36
Tabelle 13: Versuchsparameter des beschriebenen Vorversuchs	38
Tabelle 14: Analysen der zu unterschiedlichen Zeiten gezogenen Schlackenproben des beschriebenen Vorversuches, Angaben in %	39
Tabelle 15: Versuchsplan.....	45
Tabelle 16: Plan für die erste Versuchsserie.....	45
Tabelle 17: Analysen der Roheisenbäder und der Eisensammler der Versuche 01 bis 04, Angaben in %	47
Tabelle 18: Plan für die Versuche 05 und 06	57
Tabelle 19: Zusammensetzung der Schlackenmischungen in den Versuchen 07 bis 10, Angaben in %	61
Tabelle 20: Plan für die Versuche 07 bis 10.....	61
Tabelle 21: Analysen der Roheisenbäder und Eisensammler der Versuche 07 bis 10, Angaben in %	62
Tabelle 22: Zusammensetzung der Schlackenmischungen für die Versuche 11 bis 16, Angaben in %	68
Tabelle 23: Plan für die Versuche 11 bis 16.....	68
Tabelle 24: Analysen der Roheisenbäder und der Eisensammler der Versuche 11 bis 14, Angaben in %	69
Tabelle 25: Analysen des Grob- und des Feinanteils eines Ansatzes aus Serie 2, Angaben in %	75
Tabelle 26: Plan für die Versuche 18 bis 21.....	77
Tabelle 27: Analysen der Eisenvorlagen und -sammler der Versuche 18 bis 21	78

Tabelle 28: Ausbringen der Elemente Zink, Eisen, Blei, Kupfer und Chrom aus der Schlacke, für die Serien 1 und 2 nach 40 Minuten, für Serie 3 nach 20 Minuten, Angaben in %	89
Tabelle 29: Versuchsbedingungen für V17	93
Tabelle 30: Analysen der Roheisenvorlage und des Eisensammlers von Versuch 17, Angaben in %	95
Tabelle 31: Analyse der Endschlacke von Versuch 17, Angaben in %	98
Tabelle 32: Versuchsplan Versuch 25.....	102
Tabelle 33: Plan für Versuch 24	103
Tabelle 34: Ablauf von Versuch 24	104
Tabelle 35: Analyse der Roheisenvorlage und des Eisensammlers von Versuch 24, Angaben in %	104
Tabelle 36: Analyse der Schlackenmischung und der Endschlacke von Versuch 24, Angaben in %	104
Tabelle 37: Ausbringen von Zink, Blei, Eisen, Kupfer und Chrom in Versuch 24, Angaben in %	105
Tabelle 38: Verteilung der Komponenten der Einsatzstoffe auf die drei Phasen Eisensammler, Schlacke und Abgas	105
Tabelle 39: Analyse des aus der Schlacke reduzierten metallischen Anteils, der sich im Eisensammler löst, Angaben in %	107
Tabelle 40: Zusammensetzung der Schlacke ohne SiO ₂ und MnO aus dem Roheisen, Angaben in %	108
Tabelle 41: Zusammensetzung des Abgases, Angaben in Vol-% bzw. g/Nm ³	108
Tabelle 42: Direkte und indirekte Reduktion von FeO und Regeneration von CO über die Boudouard-Reaktion	110
Tabelle 43: Errechnete Massen der Eisenlegierung und der Schlacke sowie das Volumen des Abgases	112
Tabelle 44: Errechnete Analyse der Eisenlegierung, Angaben in %	112
Tabelle 45: Errechnete Analyse der Schlacke, Angaben in %	112
Tabelle 46: Errechnete Analyse des Abgases je kg Wälzschlacke	112
Tabelle 47: Analysen der Schlacken von Versuch 01	119
Tabelle 48: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 01	119
Tabelle 49: Analysen der Schlacken von Versuch 02	119
Tabelle 50: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 02	119
Tabelle 51: Analysen der Schlacken von Versuch 03	119
Tabelle 52: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 03	120
Tabelle 53: Analysen der Schlacken von Versuch 04	120

Tabelle 54: Analyse des Eisensammlers von Versuch 04	120
Tabelle 55: Analysen der Schlacken von Versuch 06	120
Tabelle 56: Analysen der Schlacken von Versuch 07	120
Tabelle 57: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 07	120
Tabelle 58: Analysen der Schlacken von Versuch 08	121
Tabelle 59: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 08	121
Tabelle 60: Analysen der Schlacken von Versuch 09	121
Tabelle 61: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 09	121
Tabelle 62: Analysen der Schlacken von Versuch 10	121
Tabelle 63: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 10	121
Tabelle 64: Analysen der Schlacken von Versuch 11	122
Tabelle 65: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 11	122
Tabelle 66: Analysen der Schlacken von Versuch 12	122
Tabelle 67: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 12	122
Tabelle 68: Analysen der Schlacken von Versuch 13	122
Tabelle 69: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 13	122
Tabelle 70: Analysen der Schlacken von Versuch 18	123
Tabelle 71: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 18	123
Tabelle 72: Analysen der Schlacken von Versuch 19	123
Tabelle 73: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 19	123
Tabelle 74: Analysen der Schlacken von Versuch 20	123
Tabelle 75: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 20	123
Tabelle 76: Analysen der Schlacken von Versuch 21	123
Tabelle 77: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 21	124
Tabelle 78: Analysen der Schlacken von Versuch 17	124
Tabelle 79: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 17	124
Tabelle 80: Analysen der Schlacken von Versuch 24	124
Tabelle 81: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 24	124
Tabelle 82: Analysen der Eisenvorlage und des -sammlers von Versuch 25	125