

DIPLOMARBEIT

Thema:

Charakterisierung und Untersuchung des Schmelzverhaltens von komplexen Sekundärrohstoffen aus der Stahlmetallurgie



Ersteller:

Thomas Griessacher

Betreuer:

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

Leoben, Oktober 08

NICHTEISENMETALLURGIE
MONTANUNIVERSITÄT
A-8700 LEOBEN

Thomas Griessacher

Jänner 2008

Charakterisierung und Untersuchung des Schmelzverhaltens von komplexen Sekundärrohstoffen aus der Stahlmetallurgie

Die Aufarbeitung komplexer Reststoffe aus der Metallurgie wurde in den letzten Jahrzehnten ständig intensiviert, um einer immer strenger werdenden Umweltgesetzgebung gerecht zu werden, aber auch um Ressourcen schonend Wertmetallinhalte wirtschaftlich rückzugewinnen. Zumeist erfolgte dabei jedoch lediglich die Gewinnung eines Metalls, was erneut zur Bildung großer Rückstandsmengen führte, die wiederum einer gesonderten Deponierung bedurften. Ebenfalls wurde wenig in entsprechende Optimierungsmaßnahmen der angewendeten Verfahren investiert. Durch weiter verschärfte Umweltauflagen sowie gestiegene Metallpreise besteht heute mehr denn je der Wunsch, komplexe Reststoffe wie Stäube, Schlämme und Schlacken so zu recyceln, dass mehrere Wertmetalle zurück gewonnen und lediglich minimale Rückstandsmengen generiert werden können. Ein erster Schritt hierzu ist ein detailliertes Verständnis des genauen Aufbaus sowie des Schmelz- und Reduktionsverhaltens dieser Materialien.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, am Beispiel von Stahlwerksstäuben, die Morphologie, sowie das Sinter- und Schmelzverhalten bei unterschiedlichen Bedingungen zu studieren, um damit eine entsprechende Basis hinsichtlich Verfahrensentwicklung und Optimierung zu schaffen. Dazu sind Stahlwerksstäube aus dem Bereich der Massenstahl- sowie Edelstahlherstellung heranzuziehen. Neben einer ausführlichen Studie der bereits in der Literatur vorhandenen Informationen, sind Untersuchungen der Stäube mittels Rasterelektronen-mikroskopie, Mikrosonde sowie chemischer und thermischer Analyse durchzuführen. Das Schmelzverhalten ist in Kleinversuchen sowie im Detail in einem Hochtemperatur-Schmelzmikroskop zu untersuchen. Um einen Vergleich mit einer alternativen Deponierung zu ermöglichen, sind die Eluatwerte der betrachteten Reststoffe zu ermitteln und zu beurteilen. Ein weiterer Inhalt der Arbeit liegt im Vergleich der Untersuchungsergebnisse hinsichtlich Schmelzbarkeit mit synthetisch hergestellten Materialien, um so die Basis für eine detaillierte Studie der Beeinflussung des Schmelz- und Reduktionsverhaltens sowie die Möglichkeit einer Modellbildung zu schaffen.

Leoben, im Jänner 2008

Eidesstattliche Erklärung

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

.....
Datum

.....
Thomas Griessacher

Danksagung

Für die Themenstellung und fachliche Betreuung möchte ich mich besonderes bei Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch bedanken, der mir mit seinem Fachwissen, aber auch durch seine Menschlichkeit, immer mit Rat und Tat zur Seite stand.

Bedanken möchte ich mich auch für die ausgezeichnete Betreuung bei Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Jürgen Antrekowitsch und Herrn Dipl.-Ing. Holger Schnideritsch, welche durch häufige Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen einen wesentlichen Beitrag zu dieser Diplomarbeit leisteten.

Zugleich gilt allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Arbeitsbereiches Nichteisenmetallurgie, die mich bei der Durchführung der Diplomarbeit unterstützt haben, ein herzlicher Dank.

Schließlich möchte ich diese Zeilen nutzen, um meiner Familie zu danken, die mir das Studium an der Montanuniversität ermöglichten und deren Unterstützung ich mir jederzeit sicher sein dürfte. Ein Dankeschön auch an meine Freundin für die Motivation und große Geduld während des Entstehens dieser Arbeit.

Charakterisierung und Untersuchung des Schmelzverhaltens von komplexen Sekundärrohstoffen aus der Stahlmetallurgie

Die in den letzten 20 Jahren betriebene Forschung auf dem Gebiet der Aufarbeitung komplexer Reststoffe, im Speziellen zinkhaltiger Stahlwerksstäube, war durch eine rasche Entwicklung neuer Verfahren mit einer Spezialisierung auf zumeist einen bestimmten Sekundärrohstoff geprägt. Trotz der großen anfallenden Mengen an Stahlwerksstäuben und deren durch den Zn-Gehalt von bis zu 40 % hohen Wertinhalt, wurden diese Stäube in den letzten Jahren zum Teil deponiert oder nur mittels wenig zukunftsweisenden Prozessen aufgearbeitet. Jedoch stieg zuletzt der Druck seitens der Behörden mit verstärkten Umweltauflagen, welche eine Deponierung nur noch unter verschärften Bedingungen erlauben. Deshalb war es Ziel dieser Arbeit, Grundlagenforschung auf diesem Gebiet, im Speziellen im Bereich der Charakterisierung sowie der Bestimmung des Schmelzverhaltens dieser Sekundärrohstoffe zu betreiben, um in weiterer Folge aus diesen Erkenntnissen neue und vor allem verbesserte Aufbereitungsverfahren zu entwickeln. Die in der Literatur erfassten Angaben bezüglich der hochkomplexen Morphologie konnten untermauert werden, indem die Stahlwerksstäube mittels Korngrößenanalyse sowie Rasterelektronenmikroskopie analysiert wurden. Zusätzlich kamen ein Hochtemperaturmikroskop bis zu einer Temperatur von 1650 °C sowie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen nach einer Glühung bei Temperaturen bis 1500 °C zum Einsatz, welche das Schmelz- bzw. Erweichungsverhalten genau analysierten. Dabei zeigte sich das komplexe Schmelzverhalten mit Schmelzpunkten von teilweise über 1650 °C. Die Betrachtung der Mikrostruktur nach einem Aufheizen auf bis zu 1500 °C ergab eine Phasentmischung in eine niedrigschmelzende Calciumsilikatschlacke und in hochschmelzende Fe-Cr-Mn-Oxide. Weitere Ergebnisse aus dem Rasterelektronenmikroskop, der Korngrößenanalyse sowie der thermischen Analyse vervollständigen die Charakterisierung dieser komplexen Sekundärrohstoffe.

Characterisation and investigation of the fusion behaviour of complex secondary raw materials from steel industry

The research on the area of recycling of complex residues, especially zinc containing steel mill dusts, in the last 20 years was characterised by the development of new process routes to enable an economical recycling of such waste materials, mainly focussing on one special residue. In spite of the huge amount of steel mill dusts with a zinc content up to 40 %, the dusts were partly land filled or treated by processes that do not offer an environmental solution for the future. But environmental legislation in most countries makes a direct landfill only under strict conditions possible. Therefore in this thesis fundamental research concerning characterisation and melting behaviour of the used materials was realised. The results should enable the development of new or the improvement of existing recycling techniques. By means of granulometric analysis and scanning electron microscopy the bibliographical references regarding the extensive morphology of steel mill dusts were verified. The fusion and softening behaviour were analysed by a smelting microscope with a maximum temperature of 1650 °C as well as with scanning electron microscope analysis after an annealing up to 1500 °C. With this verification the complex fusion behaviour with melting points of some materials beyond 1650 °C was shown. The microstructure at these temperatures results in a segregation of a low melting calcium-silicate-slag and a high melting Fe-Cr-Mn-oxide. Further results were obtained from scanning electron microscopy, granulometric and thermal analysis, which complete the characterisation of these complex secondary raw materials.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
2.	ENTSTEHUNG VON STAHLWERKSSTÄUBEN	7
3.	METHODEN DER CHARAKTERISIERUNG SOWIE UNTERSUCHUNG DES SCHMELZVERHALTENS	11
3.1	Chemische Analyse.....	11
3.1.1	Grundlagen.....	11
3.1.2	Ergebnisse der chemischen Analyse der Reststoffproben.....	13
3.2	Korngrößenbestimmung.....	15
3.2.1	Prinzip der Lasergranulometrie	15
3.2.2	Ergebnisse der Korngrößenanalyse	17
3.3	Schüttdichtenbestimmung	21
3.3.1	Grundlagen.....	21
3.3.2	Versuchsbeschreibung	21
3.3.3	Versuchsdurchführung	22
3.4	Ermittlung des Schmelzverhaltens mittels Erhitzungsmikroskop nach DIN 51730 ..	23
3.4.1	Aufbau eines Erhitzungsmikroskops	23
3.4.2	Versuchsdurchführung	24
3.4.3	Ergebnisse und Diskussion der Untersuchungen am Erhitzungsmikroskop	25
3.4.3.1	Ergebnisse unter oxidierenden Bedingungen	26
3.4.3.2	Ergebnisse unter reduzierenden Bedingungen	31
3.5	Elektronenmikroskopie	35
3.5.1	Grundlagen der Elektronenmikroskopie	35
3.5.2	Aufbau von Rasterelektronenmikroskop und Mikrosonde	37
3.5.3	Funktionsweisen von EDX und WDX	38
3.5.4	Probenvorbereitung.....	39
3.5.5	Ergebnisse der Untersuchungen am Elektronenmikroskop	40
3.6	Erhitzungsversuche im Röhren- bzw. Muffelofen.....	53
3.6.1	Versuchsbeschreibung und -durchführung	53
3.6.2	Versuchsauswertung.....	55
3.6.3	REM-Untersuchungen der Proben nach den Glühversuchen zur genaueren Erfassung des Aufschmelzverhaltens	59
3.6.4	Abschließende Betrachtung der REM-Untersuchungen im Hochtemperaturbereich	74
3.7	DTA/TG-Untersuchungen.....	75
3.7.1	Grundlagen.....	75
3.7.2	Auswertung der DTA/TG-Messungen	77
3.8	Eluiversuche nach DIN EN 12457-4	80
3.8.1	Grundlagen.....	80
3.8.2	Versuchsdurchführung	80
3.8.3	Untersuchungsergebnisse.....	81
3.8.4	Abschließende Betrachtung der Eluattests	82

4.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	84
5.	LITERATUR	87
6.	TABELLEN- UND ABBILDUNGSVERZEICHNIS	90
7.	ANHANG.....	I

1. Einleitung

Von den jährlich rund 11 Mio. t erzeugtem Zink werden ca. 30 % aus sekundären Rohstoffen hergestellt. Rund 60 % der Gesamtmenge finden Anwendung in der Oberflächenveredelung zur Verzinkung von Stahlteilen wie etwa Bändern. Nach Ende der Lebensdauer der Bauteile werden diese verzinkten Stahlteile im Elektrolichtbogenofen rezykliert, um daraus wiederum Stahl herzustellen. Aufgrund der bei diesem Prozess vorherrschenden hohen Temperaturen verdampfen leicht flüchtige Stoffe bzw. Verbindungen von Zn, Pb, Cd, F, Cl usw. im Ofen und verlassen diesen mit dem Abgas, wo sie wieder oxidiert werden. Diese in den Elektro- bzw. Tuchfiltern aufgefangenen Stahlwerksstäube enthalten neben dem gesamten Zn und Pb auch Fe sowie F und Cl, welche sich negativ in der Primärmetallurgie von Zink auswirken. Hierbei führen die Elemente F und Cl bei einer Zinkgewinnungselektrolyse zu einem verstärkten Anhaften der Niederschläge sowie vermehrter Korrosion der Elektroden. Die genauen Mechanismen der Staubentstehung werden in den nachfolgenden Kapiteln erläutert ^[1].

Geht man von einem durchschnittlichen Staubanfall von rund 15 bis 25 kg pro t Stahl aus, so ergeben sich bei einer Jahresproduktion von über 1,2 Milliarden t Stahl enorme Mengen dieses Reststoffes. Bei Betrachtung der Weltrohstahlproduktion der letzten 56 Jahre in Abbildung 1 muss von einer weiteren Steigerung der Stahlproduktion ausgegangen werden, was auch eine ansteigende Menge an Stahlwerkstaub zur Folge hat ^{[1], [2]}.

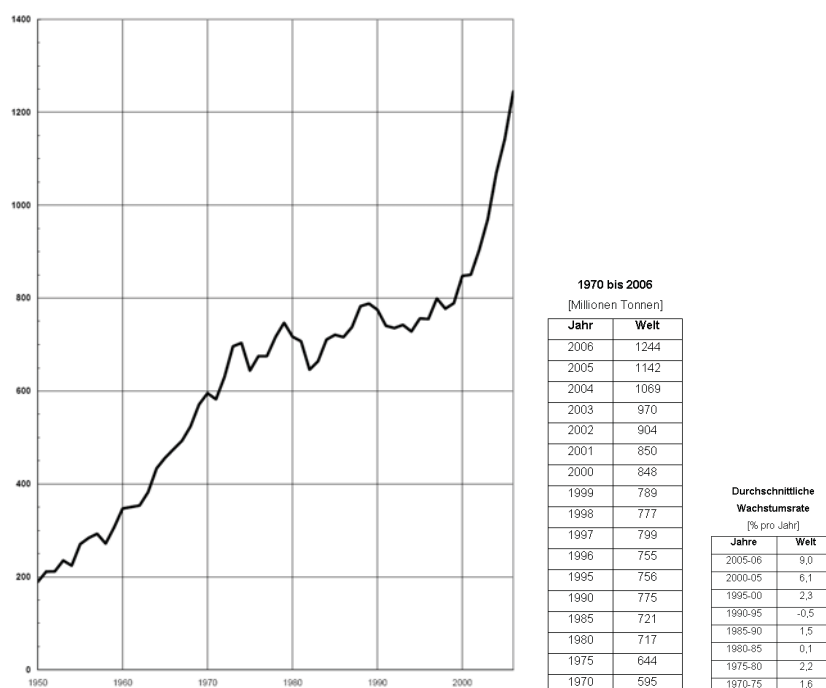


Abbildung 1: Rohstahlproduktion von 1950 bis 2006 ^[2]

Grundsätzlich ist bei Stahlwerkstäuben zwischen jenen die beim Sauerstoffblaskonverter (LD-Verfahren) und den Stäuben des Elektrolichtbogenofens (EAF) zu unterscheiden, da diese in ihrer chemischen Zusammensetzung sowie in ihrer Morphologie sehr große Unterschiede aufweisen. Während die Stäube aus dem Konverterbereich je nach Einsatzmenge von Fremdschrott nur Zn-Gehalte von 0,1 bis 8 % aufweisen, besitzen die Elektrolichtbogenofenstäube Zn-Inhalte von 10 bis 40 %. Da wegen des Wertinhaltes aufgrund der hohen Zn-Gehalte zur Zeit nur Stahlwerkstäube aus den Elektrostahlwerken für eine ökonomische Aufarbeitung interessant erscheinen, wird nachfolgend speziell auf diese Reststoffe näher eingegangen. Dazu ist in Tabelle 1 ein Vergleich der Primärstahlproduktion mit jener der Elektrostahlroute wiedergegeben. Auch hier ist ein starker Anstieg in den letzten Jahren zu verzeichnen, wobei etwa 32 % der Weltstahlproduktion in Elektrostahlwerken erzeugt wird ^[1].

Tabelle 1: Primär- sowie Elektrostahlproduktion der letzten 4 Jahre ^[2]

Rohstahlproduktion [Mio. t]				
	2003	2004	2005	2006
Welt	970	1069	1142	1244
Stahlproduktion über die Elektroroute [Mio. t]				
	2003	2004	2005	2006
Nafta	61,2	70,6	70,3	74,7
Europa	74,6	76,7	77,3	86,1
Asien	70,4	75,1	91,9	124,3
Welt	324	359	358	397

Die in Tabelle 1 veranschaulichte, ständig steigende Stahlproduktion, sowie ständig zunehmende Verzinkungsraten dieser Stahlmengen, als auch eine wachsende Zahl der Recyclingrate für Stahl, führt zu einer fortlaufenden Zunahme der Mengen an Stahlwerkststäuben sowie einer Steigerung der Zinkinhalte.

Tabelle 2 gibt zur Veranschaulichung eine Übersicht betreffend weltweit anfallender Mengen an Elektrolichtbogenofenstäuben wieder.

Tabelle 2: Staubanfall im Elektrolichtbogenofen ^[2]

	Nafta	Asien	Europa	Andere	Welt
Elektrostahlproduktion 2006 [t]	74.660.000	124.260.000	86.050.000	112.370.000	397.340.000
Anfall an Stäuben im Lichtbogenofen [t]	1.120.000	2.236.680	1.290.750	2.247.400	6.894.730

Die genaue Situation in Österreich stellt Tabelle 3 dar, wobei hier neben der Stahlproduktion und der Staubmenge auch das eingesetzte Verfahren jedes Werkes angegeben ist. Die Mengen errechnen sich zum Teil, wie zuvor erwähnt, über die 15 bis 25 kg Staub pro Tonne produziertem Stahl.

Tabelle 3: Übersicht über die österreichischen Stahlwerke

Stahlproduktion [t/a]	Staubmenge [t/a]	Verfahren
Marienhütte Stahl- und Walzwerk Ges.m.b.H, Graz		
365.000	7.000	ELBO
Böhler Edelstahl Ges.m.b.H		
170.000	3.200	ELBO
voest Linz Ges.m.b.H		
5.800.000	110.000	BOF
voest Donawitz Ges.m.b.H		
1.500.000	26.000	BOF
Breitenfeld Edelstahl AG		
180.000	3.500	ELBO

Die aktuelle Situation der Stahlwerksstäube in Bezug auf die jährlich anfallenden Mengen und deren hohen Zn-Inhalten lässt eine ideale Recyclingsituation vermuten. Jedoch sieht die Lage bei der Aufarbeitung dieser Reststoffe komplett konträr aus. Die Gründe dafür sind mannigfaltig und werden nachfolgend erläutert.

Zurzeit bestehen im Prinzip zwei Lösungsvarianten für diese komplexen Reststoffe. Zum einen ist dies die Deponierung, welche mit über 60 % der anfallenden Elektrolichtbogenofenstäube (siehe Abbildung 2) und über 90 % der Stäube aus Blasstahlwerken den Großteil der Mengen aufnimmt. Eine Deponierung dieser Reststoffe ohne Nachbehandlung wird jedoch aufgrund verschärfter Umwelt- und Behördenauflagen immer schwieriger und ist zum Teil schon verboten. Grund dafür sind die Schwermetallgehalte der Stäube und deren Auslaugbarkeit, sowie die sehr feinkörnige Struktur. Weltweit erfolgt deshalb die Einstufung der Stahlwerksstäube als gefährliche Reststoffe und dementsprechend dürfen diese nur noch unter besonderen Umständen auf Sondermülldeponien, welche als Untertagedeponien zu führen sind, abgelagert werden. Eine Alternative stellt eine kostenintensive Inertisierung mittels Bindemitteln dar, um die Grenzwerte zu unterschreiten und somit die Stäube auf Deponien für nicht gefährliche Reststoffe ablagern zu können. Eine Inertisierung stellt jedoch eine ökologisch wenig sinnvolle Variante dar ^[1].

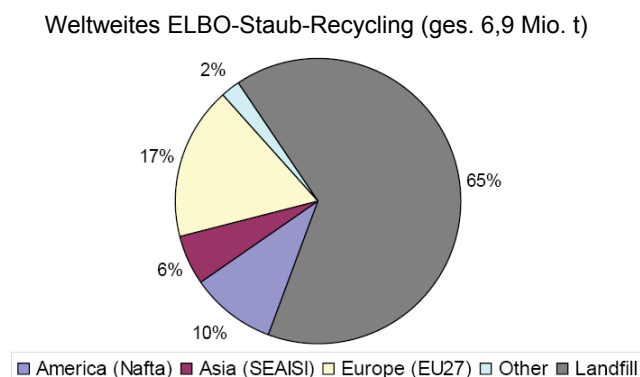


Abbildung 2: Stahlwerksstaubreycling ^[2]

Die zweite Variante, die eine Aufarbeitungsrouten darstellt, ist das Recycling der Stahlwerksstäube über das Wälzverfahren, welches weltweit etwa 82 % aller einem Recycling zugeführten Elektrolichtbogenofenstäube aufarbeitet. Bei dieser Technologie wird pelletierter bzw. nicht pelletierter Staub unter Zusatz von Kohlenstoff bei ca. 1200 °C im Drehrohr aufgegeben, wobei Zinkoxid und teilweise Eisenoxid über Kohlenstoff und das sich bildende CO reduziert werden. Das gebildete und flüchtige Zink verdampft und wird in der über der Schüttung herrschenden oxidierenden Atmosphäre rückoxidiert und mit dem Abgas wieder ausgetragen. Das so gebildete Wälzoxid enthält neben dem Zink noch flüchtige Verbindungen aus Blei, Alkalien, Fluoriden und Chloriden. Dieses Wälzoxid mit einem Zinkgehalt von 54 – 60 % findet in weiterer Folge Anwendung in der Zink-Primärindustrie. Das Wälzverfahren besitzt jedoch folgende entscheidende Nachteile:

- Hohe Menge an Wälschlacke von bis zu 700 kg/t Einsatz, welche kaum Einsatz findet und zumeist teuer deponiert werden muss, wobei das komplette Eisen verloren geht.
- Notwendige Mindestgehalte an Zink im Stahlwerksstaub von 15 – 20 %.
- Hohe Halogengehalte im Wälzoxid, die zu enormen Problemen in der Hydrometallurgie des Zinks führen und somit aufwendig zu entfernen sind, was jedoch nur für Chloride erfolgreich durchgeführt werden kann.
- Große Jahrestonnagen für den wirtschaftlichen Betrieb notwendig.
- Hohe Abgasmengen und somit eine große Abgasreinigungsanlage nötig.

Neben dem beschriebenen Wälzverfahren bestehen noch einige weitere Verfahren zur Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben. Diese sind:

- Drehherdofen
- Etagenofen
- Schachtofen
- Schmelzzyklon
- Plasmaofen

Mit Ausnahme des Drehherdofens, welcher 3 bis 5 % der einem Recycling zugeführten Lichtbogenofenstäube verarbeitet, handelt es sich bei oben angeführten Technologien zumeist um Pilot- bzw. Demonstrationsanlagen. Abbildung 3 stellt die Anteile der Verfahren am Stahlwerksstaubreycling in den einzelnen Gebieten der Welt dar ^{[1], [2]}.

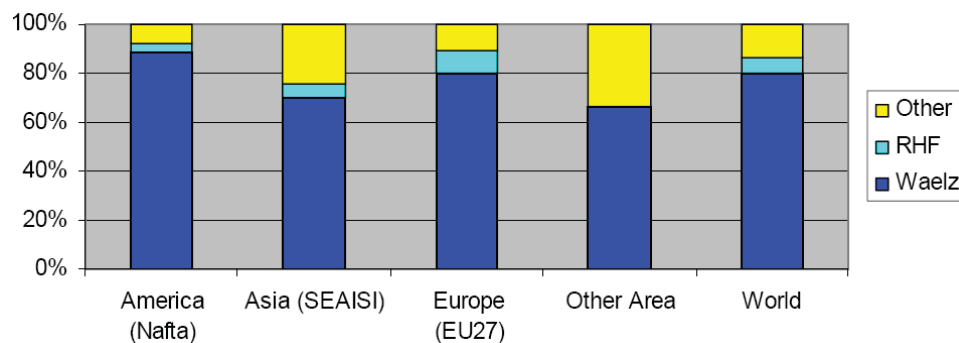


Abbildung 3: Verfahren zur Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben mit ihren Anteilen ^[2]

Bei Betrachtung der Recyclingraten in den verschiedenen Teilen der Welt in Abbildung 4 fallen die hohen Werte in Europa und den USA auf. Diese Recyclingraten sind sicherlich teilweise auf ein verstärktes Umweltbewusstsein bzw. Umdenken der Industrie zurückzuführen, jedoch sind zum Großteil die sehr strengen Umweltauflagen hinsichtlich einer Deponierung ausschlaggebend. In Asien und anderen Teilen der Welt, wo der Recyclinggedanke noch nicht so stark verankert ist und keine bzw. nur eine mäßige Gesetzgebung vorhanden ist, liegen die Recyclingraten unter 20 %.

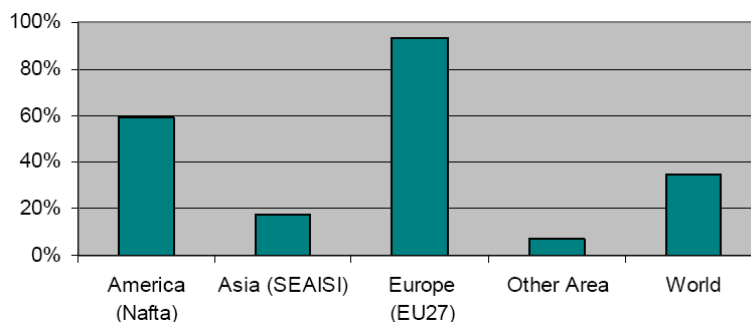


Abbildung 4: Recyclingraten von Elektrolichtbogenofenstäuben ^[2]

Wie schon zuvor erwähnt, spielt nicht nur die Umweltgesetzgebung eine Rolle bezüglich des Recyclings. Auch die Einstellung der Industrie in Bezug auf Aufarbeitung ist entscheidend, wobei die Stahlindustrie die ökologische Notwendigkeit sowie ökonomische Sinnhaftigkeit eines Recyclings häufig noch nicht erkennt und somit oft der bequemere Weg einer Deponierung der aufwendigen Aufarbeitung vorgezogen wird. Jedoch gestalten auch viele prozesstechnische Probleme der bereits bestehenden sowie neu entwickelten Verfahren ein weit reichendes Recycling schwierig.

Allerdings fand in den letzten beiden Jahrzehnten ein Umdenken statt, was in zahlreichen Forschungsbemühungen auf diesem Gebiet resultierte. Diese waren jedoch häufig durch eine rasche Verfahrensentwicklung geprägt, um möglichst schnell wirtschaftliche Aufarbeitungswege anbieten zu können. Die Charakterisierung und Untersuchung des Schmelz- und Reduktionsverhaltens der Stäube wurde jedoch kaum untersucht, was häufig zu einem deutlichen Mangel an Grundlageninformationen bei Optimierungsfragen bzw. der Entwicklung neuer Verfahrenswege führte.

In der vorliegenden Arbeit werden diese komplexen Reststoffe mithilfe von Rasterelektronenmikroskop, Mikrosonde, Schmelzmikroskop u.ä. hinreichend bezüglich ihres Aufbaus und deren Schmelzverhalten charakterisiert und diese Ergebnisse mit den Daten aus der Literatur verglichen. Die so erhaltenen Ergebnisse dienen der Grundlagenforschung und sollen helfen, alternative Methoden des Recyclings, vor allem für Stäube mit niedrigem Zinkgehalt aus dem LD-Verfahren, zu entwickeln.

2. Entstehung von Stahlwerksstäuben

Zur besseren Verständlichkeit der gesamten Thematik werden in diesem Kapitel die Entstehungsmechanismen der Stahlwerkstäube näher beschrieben, um dadurch die Ergebnisse in den nachfolgenden Kapiteln besser beurteilen zu können.

Obwohl grundsätzlich zwischen Stahlwerksstäuben aus integrierten Hüttenwerken, Elektrolichtbogenöfen zur Massenstahlherstellung und jenen zur Edeltahlerzeugung zu unterscheiden ist, gelten für all diese Stäube ähnliche Entstehungsmechanismen. Die durchschnittlich pro Tonne erzeugtem Stahl anfallende Staubmenge beträgt etwa 15 bis 25 kg, wobei die tatsächliche Menge und Zusammensetzung von folgenden Punkten abhängen:

- Chargierpraxis
- Stahlgüte
- Ofengröße
- Schrottart
- Absaugsystem
- verwendeten Schlackenbildnern

Die anfallende Staubmenge und deren Zusammensetzung variieren auch deutlich mit der Zeit, da es sich bei der Stahlherstellung um einen diskontinuierlichen Prozess handelt ^{[3], [4]}.

Bei genauerer Betrachtung des Stahlherstellungsprozesses im Elektrolichtbogenofen lässt sich dieser in fünf wesentliche Schritte unterteilen:

- Chargierung des Ofens
- Aufschmelzen der Einsatzstoffe
- Frischphase, wobei Sauerstoff auf das Stahlbad aufgeblasen wird
- Bildung von Schaumslagge
- Abgießen des Stahls

In all diesen Teilschritten kann die Bildung und der Abtransport von Staubpartikeln erfolgen. Vor allem leicht flüchtige Substanzen in den Einsatzstoffen neigen bei den vorherrschenden hohen Temperaturen dazu, abzdampfen und feine Partikel auszubilden, welche über die Ofenhaube abgesaugt werden. Das Abgas wird anschließend nachverbrannt, gekühlt und vom enthaltenen Staub gereinigt. Der in Schlauchfiltern gesammelte Staub enthält alle toxikologisch bedenklichen Elemente, wie Blei und Cadmium, und muss somit als

gefährlicher Reststoff behandelt werden. Um nun eine ökologisch sowie ökonomisch sinnvolle Lösung für das Recycling bzw. die Reduktion des Staubanfalls im Elektrolichtbogenofen zu finden, ist es zunächst notwendig, die verschiedenen Entstehungsmechanismen der Stäube direkt im Ofen zu verifizieren.

Allerdings darf dabei nicht vergessen werden, dass der am Ende des Abgassystems in den Filtern aufgefangene Staub nur das Endprodukt einer Reihe von Vorgängen, wie Emission von Partikeln aus der Schmelze, Abtransport dieser Partikel mit dem Gasstrom durch das Abgassystem, physikalisch-chemische Umwandlungen im Abgassystem, usw. ist. Aus detaillierteren morphologischen Untersuchungen geht die Staubentstehung als zweiteiliger Prozess hervor. Zunächst erfolgt die Bildung bzw. der Austrag von so genannten „Precursors“ z.B. Dämpfe, Metalltropfen und feste Partikel im Ofen. Diese „Precursor“ bilden dann durch Agglomeration und physikalisch-chemische Umwandlungen den eigentlichen Stahlwerksstaub^[5].

Als wahrscheinlichste Mechanismen der Entstehung der „Precursor“ sind die folgenden fünf Vorgänge, welche in Abbildung 5 dargestellt sind, zu sehen:

- Verdampfung flüchtiger Komponenten und Verbindungen (Zn, Pb, Mg, Cl), speziell im Bereich des Lichtbogens (1) und der Aufblasstelle des Sauerstoffs (1')
- Auswurf von Tropfen im Bereich des Lichtbogens (2) und der Aufblasstelle des Sauerstoffs (2')
- Bildung von feinen Tröpfchen durch das Platzen von CO-Blasen (3) bei der Entkohlung
- Platzen von Tropfen (4) bei Kontakt der Oberflächen mit der oxidierenden Atmosphäre (sehr unwahrscheinlich im Lichtbogenofen)
- Mechanischer Übertrag fester Partikel (5) beim Chargieren

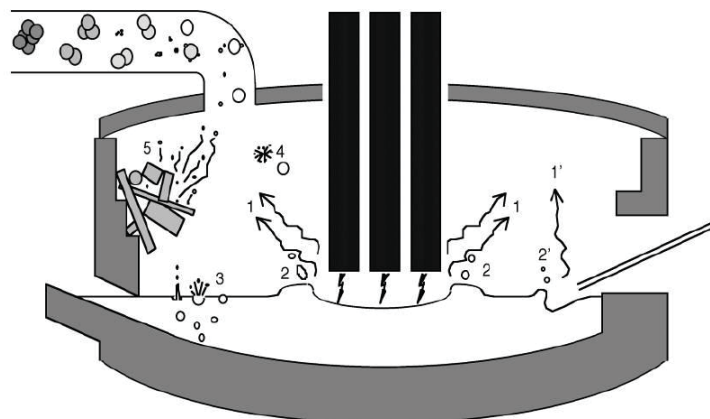


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Staubentstehungsmechanismen im Elektrolichtbogenofen^[5]

Von den fünf zuvor erwähnten Mechanismen der Entstehung der „Precursor“ sind nur die Verdampfung mit 27 %, das CO-bursting mit 60 % und in geringen Mengen der mechanische Übertrag fester Partikel erwähnenswert. Die an den Brennflecken des Lichtbogens und des Sauerstoffstrahls gebildeten „Precursor“ werden aufgrund ihrer Größe nicht vom Gasstrom mitgerissen, sondern fallen zurück in die Schmelze.

Wie zuvor beschrieben, erwies sich in den letzten Jahren das „bubble bursting“ als wichtigster Mechanismus der Staubentstehung. Die einzelnen Teilschritte des „bubble bursting“ sind in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

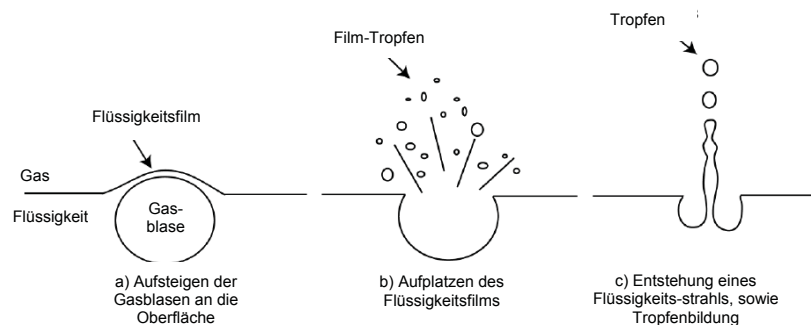


Abbildung 6: Stufen des CO-burstings (bubble bursting) ^[5]

Beim Erreichen der Grenzfläche Schmelze-Atmosphäre bilden die in der Schlacke bzw. im Metallbad aufsteigenden Gasblasen einen dünnen Flüssigkeitsfilm an der Blasenoberfläche, welcher bei dessen Aufplatzen in feine Teilchen zerstäubt, die anschließend vom Abgasstrom mitgerissen werden können. Während des Schließens des durch die Blase entstandenen Hohlraums bildet sich im Zentrum eine Rayleigh-Aufwärtsströmung, wobei es wie im Teilbild c der Abbildung 6 erkennbar, aufgrund ihrer Instabilität erneut zur Tröpfchenbildung kommt. Jedoch sind laut neueren Untersuchungen die daraus gebildeten Partikel im Schnitt zu groß, um vom Abgasstrom mitgerissen zu werden. Somit trägt lediglich der im Teilbild b dargestellte Mechanismus maßgeblich zur Staubentstehung bei. Die Anzahl dieser Tropfen ist proportional zur Blasenoberfläche, während die Größe der Tropfen im Bereich von 0,3 bis 500 μm variiert.

Wie bereits angedeutet, gelangt vor allem Zink aufgrund seiner niedrigen Siedetemperatur von 906 °C über die Verdampfung und anschließende Oxidation im Abgasstrom in den Staub. Bei den im Lichtbogenofen vorherrschenden Temperaturen haben Metalle wie Blei und Cadmium sowohl in oxidischer als auch in metallischer Form bereits sehr hohe Dampfdrücke, sodass diese verflüchtigen und im Staub anfallen. Ebenso gelangen durch Kunststoffe und andere Verunreinigungen im Schrott eingebrachte Halogenverbindungen über die Verdampfung in den Staub.

Alle diese bisher beschriebenen Partikel durchschreiten anschließend den gesamten Weg von deren Anfallstelle im Ofen durch das Abgassystem bis hin zu den Filtern. Hierbei können

noch einige physikalische bzw. chemische Umwandlungen erfolgen. Physikalische Umwandlungen können sein:

- Kondensation des Dampfes
- Schnelle Erstarrung der feinen Teilchen beim Kontakt mit der kühleren Atmosphäre
- Agglomeration bzw. Zusammenschluss von Staubteilchen während des Transports durch das Abgassystem

Es ist auch eine Umwandlung der Teilchen durch eine chemische Reaktion (z.B. Oxidation) mit dem Abgas oder anderen Staubpartikeln denkbar.

Aus den bisher durchgeführten Untersuchungen in diesem Bereich geht eindeutig hervor, dass es sich bei der Bildung von Stahlwerksstäuben um hochkomplexe Vorgänge handelt, deren Verständnis allerdings ein sehr wichtiger Faktor für die Aufarbeitung dieser Reststoffe ist ^[5].

3. Methoden der Charakterisierung sowie Untersuchung des Schmelzverhaltens

Die in dieser Arbeit untersuchten Stahlwerksstäube sind eine Auswahl aus 22 unterschiedlichen Reststoffen aus verschiedensten Bereichen der Stahlindustrie. Die drei ausgewählten Stäube stellen einen repräsentativen Querschnitt hinsichtlich verschiedener Bereiche der Stahlherstellung, wie Massenstahl-, Qualitäts- sowie Edelstahlproduktion dar, wobei die Auswahl aufgrund der chemischen Analyse erfolgte. Zur Untersuchung dieser Reststoffe bezüglich ihrer Charakterisierung sowie deren Schmelzverhalten wurden folgende Methoden herangezogen:

- Chemische Analyse
- Korngrößenanalyse
- Schüttdichtenbestimmung
- Elektronenmikroskopie (Rasterelektronenmikroskop sowie Mikrosonde)
- Erhitzungsmikroskopie
- Thermische Analyse

Des Weiteren erfolgte die Ermittlung des Eluierverhaltens der Stahlwerksstäube, um mögliche Aussagen über eine Deponierung treffen zu können. In den nachfolgenden Kapiteln werden die zuvor erwähnten Untersuchungsmethoden kurz beschrieben sowie deren Ergebnisse mit jenen aus der Literatur verglichen.

3.1 Chemische Analyse

Bevor die chemischen Analysen der in dieser Arbeit betrachteten Reststoffe besprochen werden, soll zuerst überblicksmäßig auf verschiedene Ergebnisse unterschiedlicher Untersuchungen in der Literatur eingegangen werden.

3.1.1 Grundlagen

Die in der Fachliteratur dargestellten Angaben hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung von Stahlwerksstäuben unterliegen einer großen Schwankungsbreite, da diese vom eingesetzten Schrott, vom produzierten Stahltyp, von den Verfahrensbedingungen sowie vom Grad der Staubrückführung abhängig sind. Deshalb ist es sinnvoll, grundsätzlich zwischen Stäuben aus dem Konverterbereich (LD) und jenen aus der

Elektrolichtbogenofenroute (EAF) zu unterscheiden. Tabelle 4 gibt die wichtigsten Elemente unterschiedlichster Stahlwerksstäube mit den jeweiligen Schwankungsbreiten an.

Tabelle 4: Literaturangaben zur chemischen Zusammensetzung von LD- und EAF-Stäuben ^{[6], [7]}

Element	LD-Konverter [%]	Elektrolichtbogenofen [%]
C	0,5 – 2,0	0,3 – 1,5
Fe	55 – 65	25 – 40
Zn	0,1 – 8	10 – 50
Pb	0,5 – 1,5	2 – 6
Cu	0,01	0,1 – 0,3
Cl	n.a.	0,5 – 3,0
F	n.a.	0,1 – 0,5

Für eine ökonomische Aufarbeitung erweisen sich nur Stäube aus dem Elektrolichtbogenofen als sinnvoll, da hier ein entsprechend hoher Zn-Inhalt vorhanden ist. In dieser Arbeit wird daher auch nur diese Art von Reststoffen näher betrachtet. Eine detaillierte Aufschlüsselung der chemischen Zusammensetzung für Stäube aus Elektrostahlwerken aus der Literatur ist in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Literaturangaben der Schwankungsbreiten der Elementgehalte in Stahlwerksstäuben ^{[8]–[14]}

Element	Gehalt in %	Element	Gehalt in %
Fe	10 – 54	Mg	0,04 – 12,00
Zn	2 – 46	Al	0,1 – 1,5
Pb	0,03 – 5,20	Cu	< 3
Cr	0,2 – 16,5	C	0,11 – 2,90
Ni	0,5 – 3,6	S	0,2 – 2,5
Cd	0,01 – 0,30	Na	0,4 – 4,6
Mn	0,2 – 5,0	K	0,35 – 5,10
Si	0,1 – 5,0	Cl	0,5 – 3,0
Ca	1 – 25	F	0,01 – 4,80

Während sich die in Tabelle 5 aufgeschlüsselten Werte auf weltweite Angaben beziehen, stammen die Zahlen in Tabelle 6 aus einer Studie, welche die typischen Zusammensetzungen von Stahlwerksstäuben aus der Edelstahlproduktion in Brasilien und den USA vergleicht.

Tabelle 6: Vergleich der Gehalte der Elemente in Elektrolichtbogenofenstäuben in brasilianischen und amerikanischen Edelstahlwerken in Gew.% ^[11]

	Ca	Cl	Cr	F	Fe_{total}	K	Mg
Brasilianische Werke	0,82 – 12,84	0,50 – 1,10	7,00 – 16,5	0,012 – 0,016	19,10 – 53,50	1,40 – 3,20	0,042 – 1,15
Amerikanische Werke	1,76 – 6,93	0,47 – 1,17	2,01 – 10,1	1,36 – 4,83	22,2 – 35,9	0,80 – 5,07	1,70 – 4,74
	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Zn	
Brasilianische Werke	0,24 – 3,00	0,89 – 1,86	1,22 – 3,58	0,03 – 0,60	0,13 – 2,48	0,06 – 0,90	
Amerikanische Werke	2,36 – 4,59	0,47 – 4,60	0,5 – 3,34	0,23 – 0,78	1,36 – 4,83	1,77 – 6,22	

Bei den in Tabelle 6 veranschaulichten Werten ist bei einigen Elementen ein deutlicher Unterschied zwischen den Stäuben aus Brasilien und den USA zu erkennen. Dies hat mehrere Gründe: Zum einen sind die verwendeten Technologien der Stahlherstellung in diesen Ländern sehr verschieden, zum anderen zeigt Brasilien deutliche Unterschiede im Schrottaufkommen und der Verzinkungsrate verglichen mit den USA. Auch die mit den Kunststoffen und/oder anderen Verunreinigungen eingebrachten unerwünschten Elemente weisen differierende Werte auf. Dieses Beispiel zeigt sehr deutlich die Situation der Stahlwerksstäube weltweit und erklärt warum sich keine Pauschalisierung über die Zusammensetzung dieser Reststoffe treffen lässt. Selbst stabil laufende Prozesse liefern keine Reststoffe mit konstanten Zusammensetzungen, und jede zusätzliche Veränderung seitens der Prozessführung bzw. -umgebung führt zu weiteren Abweichungen.

3.1.2 Ergebnisse der chemischen Analyse der Reststoffproben

Die chemischen Analysen der in dieser Arbeit betrachteten Reststoffe wurden von der Firma amco united samplers and assayers GmbH durchgeführt, wobei wie bereits erwähnt drei charakteristischste Proben ausgewählt wurden, um diese einer genauen Untersuchung zuzuführen. Die Ergebnisse der chemischen Analyse der untersuchten Stahlwerksstäube sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7: Chemische Analysen der ausgewählten Proben 2, 5 und 17

Element/Phase	Probennummer		
	2 [%]	5 [%]	17 [%]
Fe _{ges.}	27,3	14,0	19,5
Fe _{met.}	3,24	0,86	0,88
Fe ²⁺	6,01	0,64	0,48
Fe ³⁺	18,0	12,5	18,2
Zn	3,3	15,1	30,5
Pb	0,62	0,15	2,1
SiO ₂	3,5	8,5	3,1
CaO	16,8	18,1	11,1
MgO	2,65	7,7	1,87
MnO	2,75	0,44	3,2
Al ₂ O ₃	0,28	0,23	0,70
Cr ₂ O ₃	16,8	19,3	0,36
Ni	2,9	0,1	0,014
Mo	1,55	< 0,01	0,02
K	0,76	0,35	0,80
Na	0,26	0,15	0,70
Cd	< 0,001	0,14	0,14
As	0,01	< 0,001	0,01
ZnO	4,48	21,51	33,79
F	1,2	0,11	0,07
Cl	< 0,1	< 0,1	2,42
C	0,37	1,18	1,19

Die in Tabelle 7 aufgelisteten Zusammensetzungen der Proben zeigt sehr deutlich die besprochene Diskrepanz hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der Reststoffe. Dies ist auf die unterschiedliche Herkunft sowie auf eine ungleiche Entstehungsgeschichte zurückzuführen. Bei den ersten beiden betrachteten Reststoffen (Probe 2 und Probe 5) handelt es sich um Stahlwerksstäube aus der Edelstahlindustrie. Dies ist an den erhöhten Gehalten von Chrom, Nickel und Molybdän, welche im Staub in oxidischer Form vorliegen, erkennbar. Bei der Stahlherstellung dienen diese Elemente zur Stahlveredelung, um die Materialeigenschaften wie z.B. die Korrosionsbeständigkeit, die Hochtemperaturfestigkeit, usw. zu verbessern. Probe 5 weist im Vergleich zu Probe 2 höhere Gehalte an Chrom auf, jedoch geringere Werte an Molybdän und Nickel. Auffällig sind auch die sehr unterschiedlichen Gehalt an Zn im Staub. Bei Probe 2 ist dieser mit rund 3,3 % relativ gering, was auf den vermehrten Einsatz von Eigenschrott bzw. unverzinktem Schrott bei der

Stahlherstellung schließen lässt. Der Edelstahlproduzent, bei welchem der Stahlwerksstaub von Probe 5 anfällt, setzt, wie man am Zn-Gehalt des Staubes von über 15 % erkennen kann, auch zusätzlich verzinkten Fremd- bzw. Altschrott ein. Weiters fällt bei Probe 2 der hohe Gehalt des Elementes F auf, welcher auf den Einsatz von Flussmitteln (meist CaF_2) zur besseren Schlackenbildung zurückzuführen ist.

Probe 17 stellt einen typischen Vertreter eines Massenstahlproduzenten dar. Durch den Einsatz von großen Mengen an verzinktem Schrott bei der Stahlproduktion findet sich auch im Stahlwerkstaub verhältnismäßig viel Zn. Der Zn-Gehalt von Probe 17 liegt über 30 %, was als eher durchschnittlicher Wert einzustufen ist. Durch den Einsatz von Fremdschrott werden auch viele Kunststoffe in den Lichtbogenofen eingeschleust, was den Cl-Gehalt von 2,42 % erklärt.

Weiters auffällig ist, dass bei allen drei Proben Fe nicht nur in 3-wertiger Form, sondern auch ein Teil in 2-wertiger sowie metallischer Form vorliegt. Im Besonderen trifft dies auf Probe 2 zu.

Die CaO-Gehalte aller drei Proben liegen im gleichen Bereich zwischen 11 und 18 %. Dennoch sind die Basizitäten der einzelnen Reststoffe, obwohl alle drei Stäube einen basischen Charakter aufweisen, sehr unterschiedlich. Die Erklärung dafür liegt in den sehr stark unterschiedlichen SiO_2 -Gehalten. Dies lässt sich wiederum in einer komplett differierten Schlackenfahrweise in den einzelnen Stahlwerken begründen. Tabelle 8 zeigt die Basizitäten der Stahlwerksstäube, welche in einem Bereich von 2,13 bis 4,80 schwanken.

Tabelle 8: Basizitäten der Proben 2, 5 und 17

Probennummer	2	5	17
Basizität (CaO/SiO_2)	4,80	2,13	3,58

3.2 Korngrößenbestimmung

Die Ermittlung der Korngrößenverteilung der Proben erfolgte bei der ARP/ECV Aufbereitung-Recycling-Prüftechnik-GesmbH Leoben-Donawitz. Aufgrund der geringen Korngröße dieser Reststoffe fand die Bestimmung der Korngrößenverteilung mit Hilfe einer Lasergranulometrie Anwendung. Somit wurde der Lasergranulometer CILAS 715, welcher einen Korngrößenbereich von 0,5 – 192 μm ermöglicht, zur Messung herangezogen. Als Suspensionsmittel diente Methanol.

3.2.1 Prinzip der Lasergranulometrie

Die Laserdiffraktometrie bzw. Lasergranulometrie ist ein Verfahren zur Bestimmung der Partikelgröße, welches auf dem Prinzip der Beugung des Lichtes an dispergierten Teilchen

beruht. Die dabei entstehenden Beugungsmuster sind charakteristisch für die Größe der Partikel. Kleine Teilchen führen aufgrund ihrer stark gekrümmten Oberfläche zu einem großen Beugungswinkel, während große Partikel mit kleinem Winkel beugen.

Als Lichtquelle dient Laserlicht, welches durch ein optisches System aufgeweitet und durch die Messzelle geleitet wird. Beim Auftreffen des Lichts auf die dispergierten Teilchen kommt es zu Wechselwirkungen wie Beugung, Brechung, Reflexion und Absorption, wobei die für die Partikelgröße charakteristischen radialsymmetrischen Streulichtmuster entstehen. Abbildung 7 zeigt die einzelnen Wechselwirkungsphänomene.

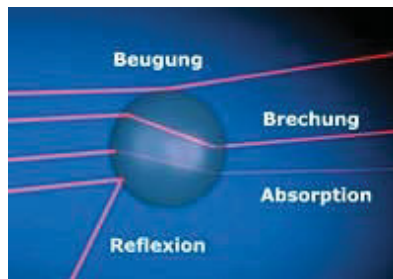


Abbildung 7: Wechselwirkung des Laserlichts mit den Partikeln ^[15]

Bei Partikeln, welche deutlich größer als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts sind (Partikelgrößen ab mehreren Mikrometern), entstehen bevorzugt Streulichtmuster, die durch Beugung verursacht werden. Somit resultieren bei großen Partikeln kleine Beugungswinkel. Dieses Phänomen wird durch die Fraunhofer-Theorie beschrieben und daher auch als Fraunhofer-Beugung bezeichnet. Anfänglich nutzten Lasergranulometer dieses Modell, indem Detektoren in Vorwärtsrichtung und in kleinen Winkeln ($< 35^\circ$) die Intensitätsverteilung maßen, und somit die Partikelgrößenverteilung berechnet wurde.

Bei Teilchen, deren Größe ähnlich oder kleiner als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts ist, wird das Licht an den Partikeln hingegen zunehmend in großen Winkeln in Seitwärts- und Rückwärtsrichtung gestreut. Für die Beschreibung dieses Phänomens unter Berücksichtigung der optischen Eigenschaften (Brechung und Absorption) der Partikel ist die Mie-Theorie erforderlich. Je kleiner die Partikel, desto größer ist der Beitrag von Brechung und Adsorption am Streulichtmuster. Um derartige Partikelgrößenverteilungen messen zu können, ist es notwendig, das Streumuster über den gesamten Winkelbereich zu detektieren. Die Interpretation von Streulichtmustern mittels der Mie-Theorie ist für alle Partikelgrößenverteilungen zutreffend. Die Fraunhofer-Beugung ist als Spezialfall in der Mie-Theorie enthalten. Bei Messungen von Proben, deren Partikel alle größer als die Wellenlänge des eingestreuten Lichtes sind, steht der in der Mie-Theorie enthaltene Fraunhofer Anteil im Vordergrund für die Ermittlung der Partikelgrößenverteilung. Die Berechnung nach Mie erlaubt also die Verwendung von nur einer Auswertemethode für das gesamte Größenspektrum ^{[15], [16]}.

In Abbildung 8 ist eine schematische Darstellung eines Lasergranulometers mit charakteristischem Beugungsmuster sowie einer Intensitätsverteilung veranschaulicht.

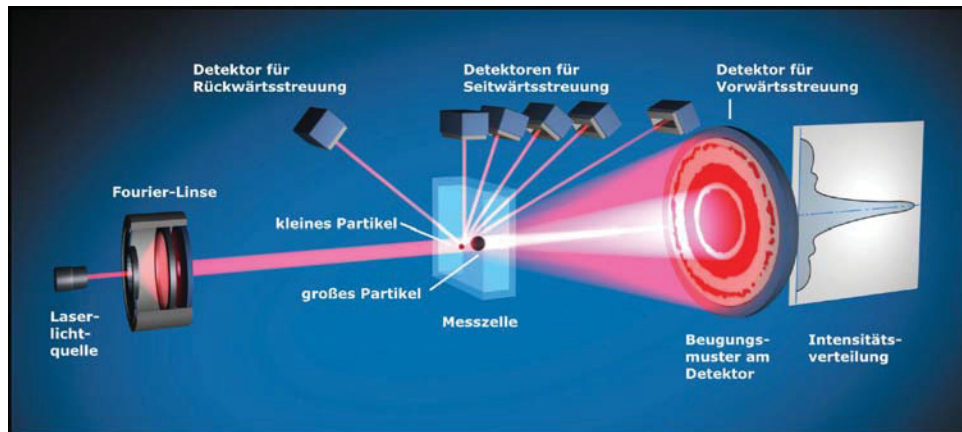


Abbildung 8: Aufbau und Funktionsweise eines Lasergranulometers ^[15]

Wie in Abbildung 8 dargestellt, befindet sich die in einem Suspensionsmittel dispergierte Probe während der Analyse in der Messzelle. Diese wird von einem monochromatischen Laserstrahl durchdrungen, wobei dieser durch die einzelnen Teilchen der Suspension unterschiedlich gebeugt wird. Ergebnis ist eine Intensitätsverteilung des Streulichtes in Abhängigkeit vom Streuwinkel für alle Wellenlängen und Teilchengrößen. Die granulometrische Verteilung wird mit Hilfe von Photodetektoren aus der Energieverteilung der unterschiedlichen Beugungsmuster bestimmt ^[16].

3.2.2 Ergebnisse der Korngrößenanalyse

Die Ergebnisse aus den lasergranulometrischen Korngrößenuntersuchungen sind in Tabelle 9 bis Tabelle 11 sowie in Abbildung 9 bis Abbildung 11 dargestellt.

Tabelle 9: Messwerte der Korngrößenanalyse von Probe 2

Korngröße [µm]	Fraktion [%]	Durchgang [%]	Rückstand [%]
0,1 - 1,0	45,60	45,60	54,40
1,0 - 1,5	15,90	61,50	38,50
1,5 - 2,0	18,00	79,50	20,50
2,0 - 3,0	18,90	98,40	1,60
3,0 - 4,0	1,60	100,00	0,00
4,0 - 6,0	0,00	100,00	0,00
6,0 - 8,0	0,00	100,00	0,00
8,0 - 12,0	0,00	100,00	0,00
12,0 - 16,0	0,00	100,00	0,00
16,0 - 24,0	0,00	100,00	0,00
24,0 - 32,0	0,00	100,00	0,00
32,0 - 48,0	0,00	100,00	0,00
48,0 - 64,0	0,00	100,00	0,00
64,0 - 96,0	0,00	100,00	0,00
96,0 - 128,0	0,00	100,00	0,00
128,0 - 192,0	0,00	100,00	0,00

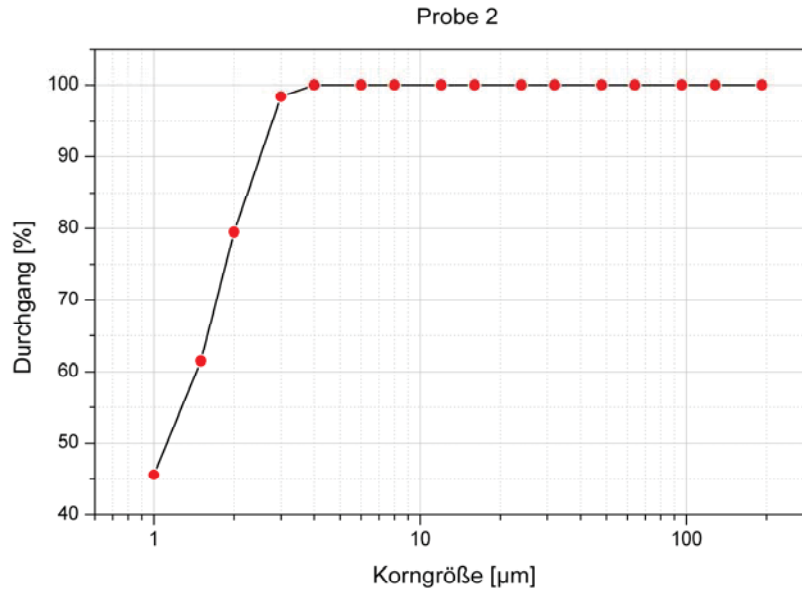


Abbildung 9: Lasergranulometrische Korngrößenverteilung von Probe 2

Wie aus Tabelle 9 und Abbildung 9 hervorgeht, besteht der Stahlwerksstaub von Probe 2 aus Partikeln mit einer Korngröße von unter 4 µm. Zusätzlich ist erwähnenswert, dass im ultrafeinen Bereich mit einer Korngröße von weniger als 1 µm über 45 % aller Teilchen detektiert wurden. Diese sehr feine Kornstruktur wird auch in den nachfolgenden rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigt. Die Tatsache, dass dieser Staub eine sehr kleine Korngröße aufweist, erschwert die Charakterisierung und wirkt sich zum Teil negativ auf die Aufarbeitung der Reststoffe aus.

Tabelle 10: Messwerte der Korngrößenanalyse von Probe 5

Korngröße [µm]	Fraktion [%]	Durchgang [%]	Rückstand [%]
0,1 - 1,0	44,20	44,20	55,80
1,0 - 1,5	13,20	57,40	42,60
1,5 - 2,0	11,30	68,70	31,30
2,0 - 3,0	12,30	81,00	19,00
3,0 - 4,0	3,80	84,80	15,20
4,0 - 6,0	4,90	89,70	10,30
6,0 - 8,0	2,40	92,10	7,90
8,0 - 12,0	7,40	99,50	0,50
12,0 - 16,0	0,50	100,00	0,00
16,0 - 24,0	0,00	100,00	0,00
24,0 - 32,0	0,00	100,00	0,00
32,0 - 48,0	0,00	100,00	0,00
48,0 - 64,0	0,00	100,00	0,00
64,0 - 96,0	0,00	100,00	0,00
96,0 - 128,0	0,00	100,00	0,00
128,0 - 192,0	0,00	100,00	0,00

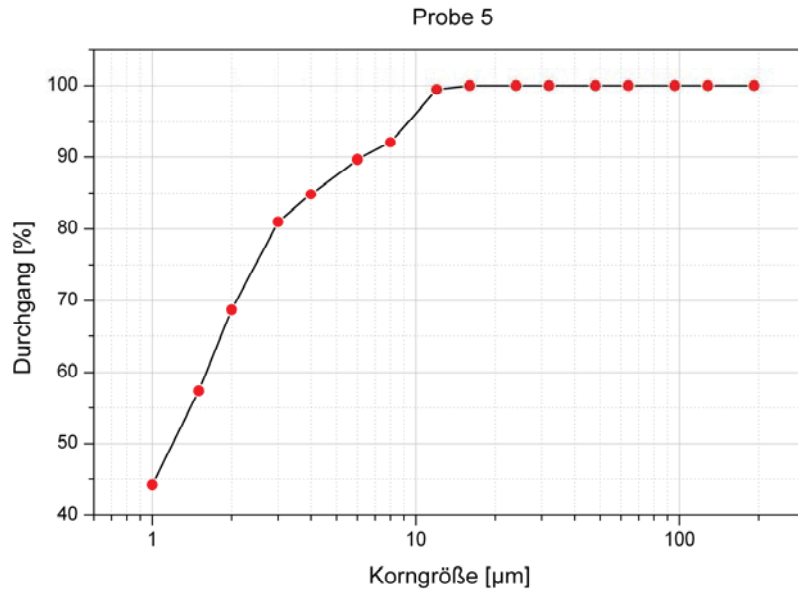


Abbildung 10: Lasergranulometrische Korngrößenverteilung von Probe 5

Probe 5 weist, wie in Tabelle 10 und Abbildung 10 ersichtlich, ebenfalls einen feinen Kornaufbau aus. Die gesamte Kornfraktion besitzt eine Größe von kleiner 16 µm, wobei knapp 85 % davon kleiner als 4 µm sind. Der Bereich der ultrafeinen Körner (< 1 µm) umfasst 44,2 % der Partikel.

Tabelle 11: Messwerte der Korngrößenanalyse von Probe 17

Korngröße [µm]	Fraktion [%]	Durchgang [%]	Rückstand [%]
0,1 - 1,0	55,10	55,10	44,90
1,0 - 1,5	14,70	69,80	30,20
1,5 - 2,0	11,20	81,00	19,00
2,0 - 3,0	12,00	93,00	7,00
3,0 - 4,0	5,40	98,40	1,60
4,0 - 6,0	1,60	100,00	0,00
6,0 - 8,0	0,00	100,00	0,00
8,0 - 12,0	0,00	100,00	0,00
12,0 - 16,0	0,00	100,00	0,00
16,0 - 24,0	0,00	100,00	0,00
24,0 - 32,0	0,00	100,00	0,00
32,0 - 48,0	0,00	100,00	0,00
48,0 - 64,0	0,00	100,00	0,00
64,0 - 96,0	0,00	100,00	0,00
96,0 - 128,0	0,00	100,00	0,00
128,0 - 192,0	0,00	100,00	0,00

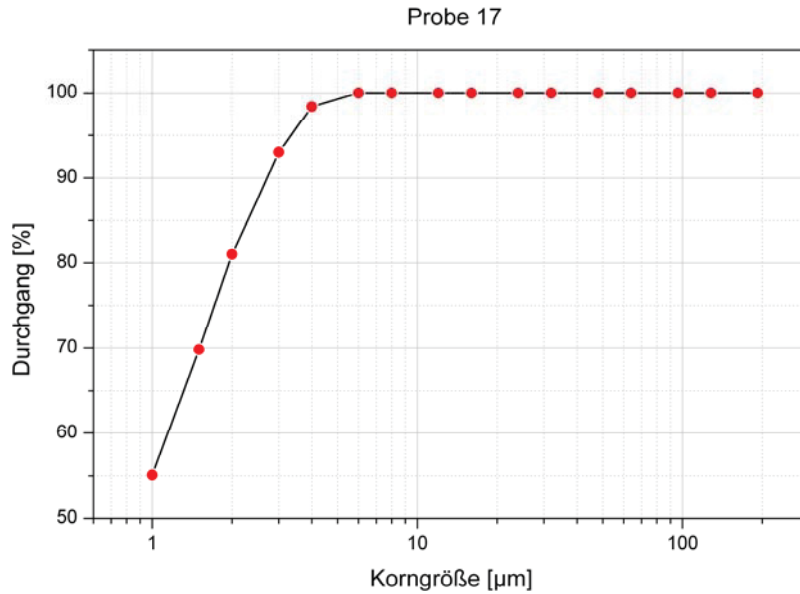


Abbildung 11: Lasergranulometrische Korngrößenverteilung von Probe 17

Die in Tabelle 11 und Abbildung 11 dargestellten Ergebnisse zeigen ebenso, wie für Probe 2 und 5, auch bei Probe 17 eine sehr feine Korngrößenverteilung. Die gesamte Kornfraktion liegt hier in einem Bereich von weniger als 6 µm. 55,1 % der Partikel finden sich im ultrafeinen Bereich von kleiner 1 µm.

Bei allen drei Proben liegt ein Großteil der Partikel im ultrafeinen Bereich < 1 µm. Zusätzlich sind keine Körner mit einer Größe von über 16 µm zu detektieren. Probe 5 besitzt von den drei untersuchten Proben die etwas gröbere Kornstruktur, wobei diese jedoch immer noch als sehr fein einzustufen ist. Zwischen 44 bis 55 % der Teilchen liegen sogar in einem Korngrößenbereich von kleiner 1 µm. Die durchschnittlichen Korngrößen für die Proben 2, 5 und 17 betragen 1,27 µm, 2,25 µm bzw. 1,22 µm.

In der Literatur sind sehr differierende Angaben bezüglich der Korngröße zu finden. Die Prozentangaben der einzelnen Fraktionen schwanken sehr deutlich. Grundsätzlich liegen Werte von Korngrößen zwischen unter 1 µm und 300 µm vor. Übereinstimmende Angaben lassen sich jedoch bezüglich der Tatsache, dass sich Stahlwerksstäube überwiegend aus sehr feinen Partikeln mit einer Korngröße von kleiner 1 µm zusammensetzen, finden. Diese können jedoch zu Partikeln mit einem größeren Korndurchmesser agglomerieren. Die Angaben über die einzelnen Kornfraktionen variieren zwischen mehr als 90 % mit einer Korngröße von kleiner 10 µm, über 85 % der Partikel mit einem Korndurchmesser kleiner 40 µm, bis hin zu einer Kornfraktion von 92 % mit größer 100 µm ^{[8], [9]}. Aber auch Werte wie 94 % kleiner 5,5 µm oder 53 % kleiner 10 µm sind zu finden ^{[8], [17]}. Laut Literatur und den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind 70 bis 90 % der Körner in einem Bereich kleiner als 10 µm zu finden ^{[8], [9], [11], [14], [17]}. Es ist deutlich zu sehen, dass hinsichtlich der Korngrößenverteilung nur schwierig eine Aussage, welche für alle Stäube Gültigkeit besitzt,

getroffen werden kann. Hier spielen sehr viele Einflussfaktoren, vor allem aber der Entstehungsmechanismus eine Rolle, womit in diesem Bereich auf jeden Reststoff individuell eingegangen werden muss. Allerdings besteht der Gedanke, wie in der Literatur angegeben, den Staub in drei Fraktionen (grob, mittel und fein) zu teilen und jeweils diese einzelnen Fraktionen genauer zu untersuchen. Solch eine Einteilung scheint aufgrund der verschiedenen Zusammensetzungen der unterschiedlichen Teilchen in den einzelnen Fraktionen als sinnvoll.

3.3 Schüttdichtenbestimmung

Die Schüttdichte stellt einen wichtigen Parameter hinsichtlich der Auslegung und Dimensionierung von Laborversuchen und Industrieanlagen dar. Vor allem bei der detaillierten Betrachtung von Prozessströmen sowie Reaktionsprozessen hat die Dichte des Aufgabematerials einen entscheidenden Einfluss auf den jeweiligen Ablauf.

3.3.1 Grundlagen

Bei pulver- und granulatformigen Stoffen ist die Schüttdichte das Verhältnis aus der Masse zu dem eingenommenen Volumen. Zur Bestimmung wird der betreffende Stoff in einen Messbecher mit bekanntem Volumen geschüttet und das Gewicht ermittelt. Das vom Schüttgut eingenommene Volumen schließt Hohlräume (Poren in den Körnern) und Haufwerksporen (Zwischenräume zwischen einzelnen Körnern) mit ein. Die Schüttdichte hängt von der Partikelrohichte, der Partikelform, der Stoffzusammensetzung und der Lagerform ab. Gerundete, gedrungene Partikel lagern sich beim Schütten dichter zusammen als kantige, splitterige Partikel. Da die Schüttdichte eine wichtige physikalische und prozessbezogene Angabe ist, sollte die Bestimmung reproduzierbar erfolgen ^{[18], [19]}.

3.3.2 Versuchsbeschreibung

In diesem Fall diente die Dichtemessung für Metallpulver nach EN 23923-1 zur Ermittlung der Probenschüttdichte bei genormten Messbedingungen. Der hierfür benötigte Messapparat, welcher in Abbildung 12 dargestellt ist, wurde eigens für diese Analyse im Technikum der Nichteisenmetallurgie/MUL angefertigt. Weitere Normen zur Bestimmung der Schüttdichte sind DIN ISO 697 und DIN 53466, wobei DIN ISO 697 für alle frei fließenden Substanzen und DIN 53466 für rieselfähige, d. h. pulverförmige, körnige oder kurzfasrige Formmassen anzuwenden ist.



Abbildung 12: Schüttdichtemessgerät nach EN 23923-1

3.3.3 Versuchsdurchführung

Zunächst wird eine definierte Menge an zu untersuchenden Material in den Aufgabetrichter chargiert. Beim anschließenden Öffnen des Auslaufs rieselt der Stoff in den darunter liegenden Messzylinder. Nach dem Herunterrieseln wird das überstehende Material abgezogen und der Messzylinder rückgewogen. Die Schüttdichte lässt sich nun mittels Division der Probenmenge mit dem Zylindervolumen bestimmen. Die Angabe erfolgt in kg/m^3 bzw. g/cm^3 . Diese Messungen wurden für jede Probe je dreimal wiederholt, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten. Die Resultate der Schüttdichtenbestimmung für die Proben sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Gemessene Schüttdichten der Proben 2, 5 und 17

Probe	2	5	17
Schüttdichte [g/cm^3]	$0,68 \pm 0,007$	$0,53 \pm 0,013$	$0,63 \pm 0,004$

Die in Tabelle 12 angeführten Werte der Schüttdichten weisen eine sehr enge Schwankungsbreite auf. Eine ähnliche Schüttdichte, wie dies bei den drei Proben der Fall ist, deutet auch auf eine ähnliche Kornstruktur hin. Jedoch sind, um solche Aussagen treffen zu können, zusätzlich andere Einflussparameter auf die Schüttdichte, wie Porosität bzw. Dichte der Materialien zu berücksichtigen. Die an den drei untersuchten Stäuben gemessene Schüttdichte ist mit $0,53 - 0,68 \text{ g/cm}^3$ eher gering. Die Literaturangaben über diese physikalische Eigenschaft belaufen sich auf $0,7 - 2,5 \text{ g/cm}^3$ ^[11]. Die geringeren gemessenen Werte deuten somit auf eine gröbere Kornstruktur hin, da dadurch das Lückenvolumen steigt

und die Schüttdichte geringer wird. Im Vergleich dazu liegen die wahren Dichten von Stahlwerksstäuben im Bereich von $3,0 - 5,2 \text{ g/cm}^3$ [11], [12], [20], [21], [22].

3.4 Ermittlung des Schmelzverhaltens mittels Erhitzungsmikroskop nach DIN 51730

Mit Hilfe des Erhitzungsmikroskops kann das Erweichungs- bzw. Schmelzverhalten von Proben ohne eindeutigen Schmelzpunkt im Hochtemperaturbereich (bis $1650 \text{ }^\circ\text{C}$) ermittelt werden. Der Schmelzvorgang umfasst entsprechend der chemischen Zusammensetzung einen mehr oder weniger großen Temperaturbereich, wobei bis zum vollständigen Fließen der Probe die verschiedensten Plastizitäts- und Viskositätszustände auftreten können. Die dabei ablaufenden physikalischen und chemischen Vorgänge sind nicht bekannt und werden bei der Bestimmung nicht erfasst. Es ist lediglich möglich, Rückschlüsse hinsichtlich chemisch-physikalischer Eigenschaften der Reststoffe in den Aufarbeitungsprozessen zu ziehen. Unter praktischen Bedingungen hängt das Schmelzverhalten nicht nur von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von den technischen Bedingungen, wie Temperaturführung und Korngrößenverteilung des Materials ab.

Grundsätzlich werden mit dem Erhitzungsmikroskop charakteristische Temperaturen des Probenmaterials während des Erweichungs- bzw. Schmelzvorganges bestimmt [23], [24].

Diese sind:

- Erweichungstemperatur: Temperatur, bei der erste Anzeichen des Erweichens vorliegen (z.B.: Rundwerden der Kanten).
- Sphärischtemperatur: Temperatur, bei der der Probekörper eine kugelähnliche Form hat und der geschmolzene Probekörper so hoch ist wie seine Grundlinie.
- Halbkugeltemperatur: Temperatur, bei der der Probekörper angenähert die Form einer Halbkugel hat und der geschmolzene Probekörper halb so hoch ist wie seine Grundlinie.
- Fließtemperatur: Temperatur, bei der der Probekörper auf ein Drittel der Höhe, die er bei der Halbkugeltemperatur hatte, auseinander geflossen ist.

3.4.1 Aufbau eines Erhitzungsmikroskops

Die Messapparatur, welche in Abbildung 13 dargestellt ist, besteht im Wesentlichen aus einem Ofen, einer Lichtquelle und einem Mikroskop mit angekoppelter CCD-Kamera. Alle Teile sind auf einer optischen Bank angeordnet. Der verwendete Rohrofen, welcher Temperaturen bis $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht, ist zentrierbar und besitzt ein Steuergerät zur automatischen Temperaturregelung. Der Ofenraum hat an Stirn- und Rückseite

auswechselbare Quarzplatten, sowie ein Gaszu- und Gasableitungsrohr. Die Beobachtungs- und Aufnahmeeinrichtung besteht aus einem Mikroskop mit fest eingebautem Okular einschließlich Koordinaten-Strichplatte, Umlenkspiegel, Mattscheibe, Einstelllupe und Kamera. Somit können Verformungen der Schattenbilder der von hinten beleuchteten Probenkörper ideal beobachtet werden. Als Leuchtkörper dient eine lichtstarke Halogenlampe. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Pt-Rh-Pt-Thermoelement, welches direkt im Probenhalter angebracht ist, um eine möglichst reale Temperatur zu messen ^{[23], [24]}.

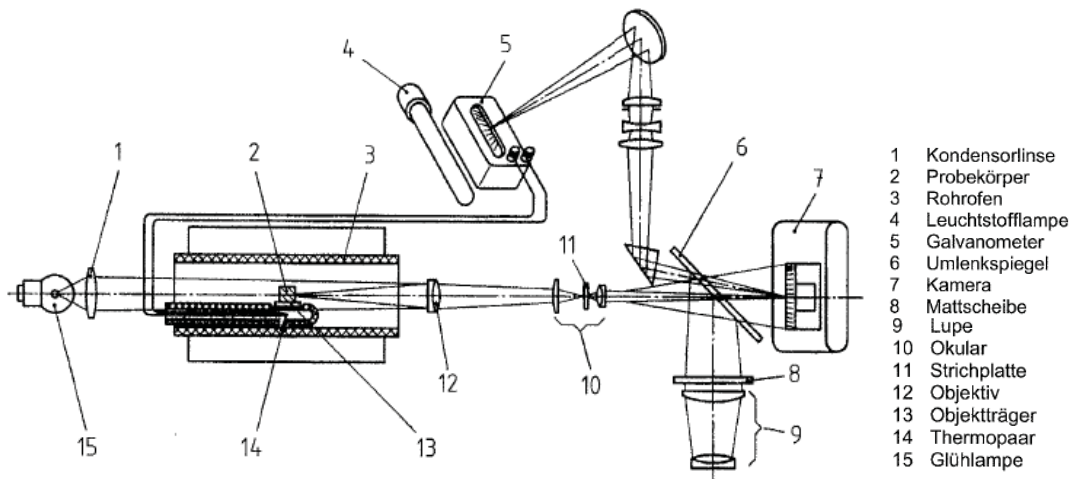


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Hochtemperaturmikroskops ^[23]

3.4.2 Versuchsdurchführung

Zuerst ist aus dem zu untersuchenden Material ein Probenkörper mit genormten Abmessungen herzustellen. Für die Versuche in dieser Arbeit wurde ein Zylinder mit 3 mm Kantenlänge sowie 3 mm Durchmesser mittels einer Handpresse mit einem Federdruck von etwa $1,5 \text{ N/mm}^2$ produziert. Zuvor muss das Probenmaterial zerkleinert und mit etwas destilliertem Wasser angefeuchtet werden. Der so hergestellte Probekörper ist mit einem Al_2O_3 -Plättchen, das als Objektträger dient, auf den Probenhalter zu legen. Die Haltevorrichtung wird in den Ofen eingeschoben, und die Beleuchtung eingeschaltet. Abschließend muss der Ofen mithilfe von Justiereinrichtungen noch so verstellt werden, dass das Schattenbild des Probekörpers in der Mitte des Bildausschnittes erscheint und die Kanten mit den Linien der Koordinaten-Strichplatte parallel verlaufen. Die Aufheizrate des Ofens beträgt 10 K/min . Der Zustand des Probekörpers ist zumindest in Temperaturabständen von 20 K zu beobachten, während die charakteristischen Temperaturen fotografisch festgehalten werden. Zusätzlich erfolgt die Dokumentation von Unregelmäßigkeiten im Erweichungsverhalten ^[23].

Die Bestimmung des Aufschmelzverhaltens der Reststoffe wurde unter oxidierenden sowie reduzierenden Bedingungen durchgeführt, um den realen Verhältnissen bei den Aufarbeitungsverfahren möglichst nahe zu kommen. Dazu blieb der Ofenraum bei oxidierender Fahrweise offen, wodurch die Luft ungehindert Zutritt hatte, während bei reduzierenden Bedingungen mit Wasserstoff gespült wurde. In Zukunft kommen vermutlich verstärkt oxidative Aufarbeitungsverfahren verstärkt zum Einsatz, um die F- und Cl- Problematik besser in den Griff zu bekommen, indem diese Halogene unter oxidierenden Bedingungen entfernt werden. Deshalb ist in dieser Arbeit im Besonderen das Aufschmelzverhalten unter oxidierender Atmosphäre untersucht worden. Zum Vergleich fanden allerdings auch Versuche im Erhitzungsmikroskop unter Wasserstoff-Atmosphäre statt.

3.4.3 Ergebnisse und Diskussion der Untersuchungen am Erhitzungsmikroskop

Die Untersuchungen des Erweichungs- bzw. Schmelzverhaltens der Reststoffe wurden an einem Erhitzungsmikroskop EM201 der Fa. Hesse Instruments an der Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Dieses Erhitzungsmikroskop, welches in Abbildung 14 dargestellt ist, ist mit der Ofenanlage HR 18 ausgestattet, wodurch eine Probertemperatur von 1650 °C (Wendeltemperatur von 1750 °C) erreicht werden kann.

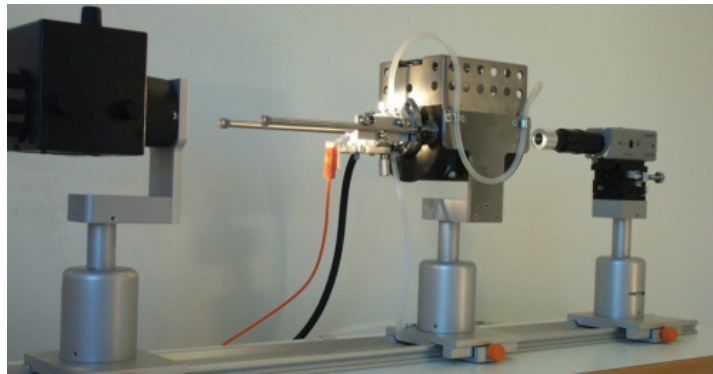


Abbildung 14: Versuchsanlage zur Bestimmung der charakteristischen Temperaturen ^[24]

Das bei den Untersuchungen eingesetzte Heizprogramm verwendete zunächst eine Heizrate von 60 K/min bis zu einer Heizwendeltemperatur von 1100 °C. Anschließend erfolgte die weitere Aufheizung mit einer Heizrate von 10 K/min bis zur Endtemperatur von 1650 °C, welche zum Temperatenausgleich der Probe für 5 Minuten gehalten wurde. Die verschiedenen Heizraten dienten dazu, um einerseits die Probe schnell auf Temperatur zu bringen, aber andererseits durch zu schnelles Aufheizen im oberen Temperaturbereich keine Verfälschungen der Ergebnisse zu erhalten. Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden alle

Stäube je zweimal im Erhitzungsmikroskop untersucht, wobei die gemessenen Resultate nahezu keine Abweichungen aufwiesen.

3.4.3.1 Ergebnisse unter oxidierenden Bedingungen

Die Resultate der Erhitzungsmikroskopie unter oxidierender Atmosphäre sind in Abbildung 15 bis Abbildung 17 dargestellt. Die charakteristischen Temperaturen mit Ausnahme der Sintertemperatur ermittelte die Bildauswertesoftware automatisch, wobei der Erweichungspunkt auch vom Anwender händisch korrigiert werden kann. Die Sintertemperatur wird bestimmt, indem die Fläche über der Temperatur aufgetragen wird, wobei dann von Hand jener Punkt einzutragen ist, wo die Flächenkurven merklich abzufallen beginnt.

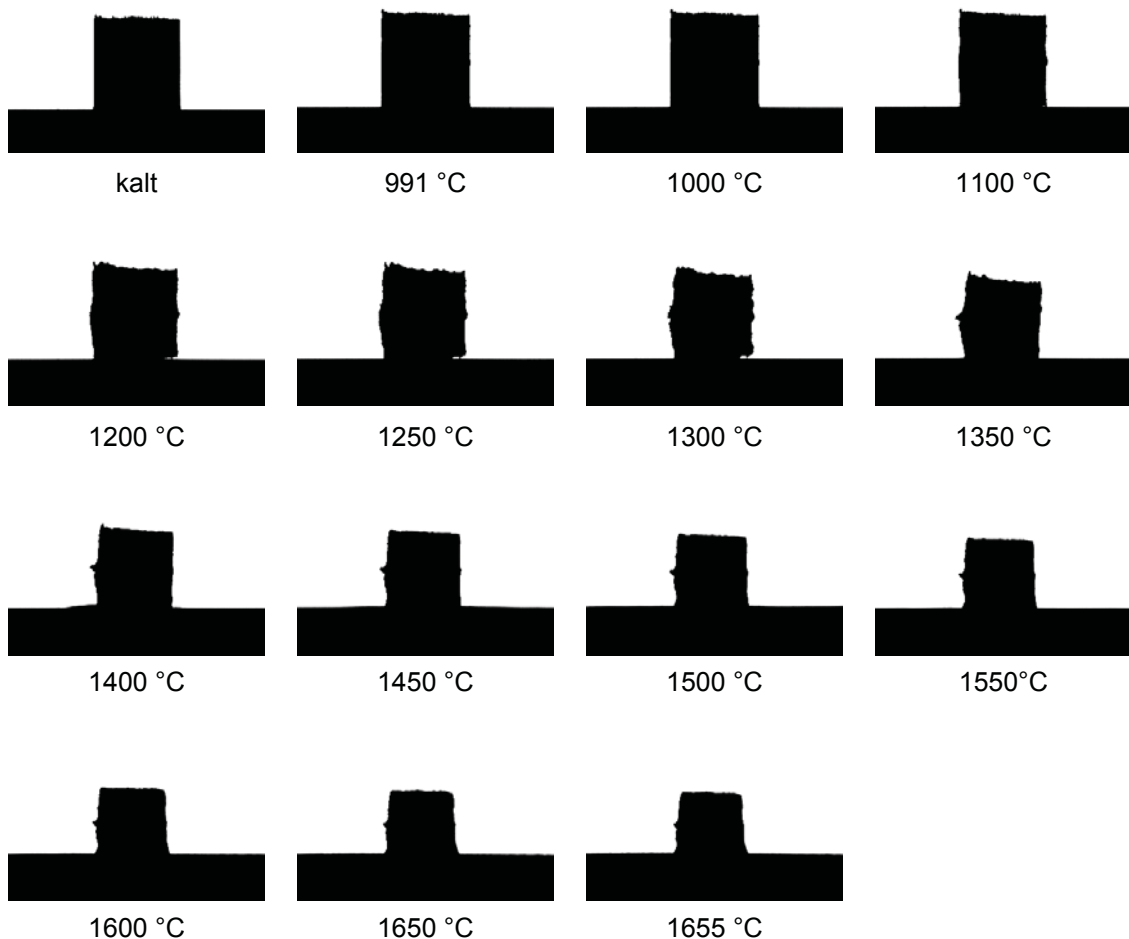


Abbildung 15: Probe 2 mit einer Sintertemperatur von 991 °C und einer Erweichungstemperatur von 1250 °C unter Luft

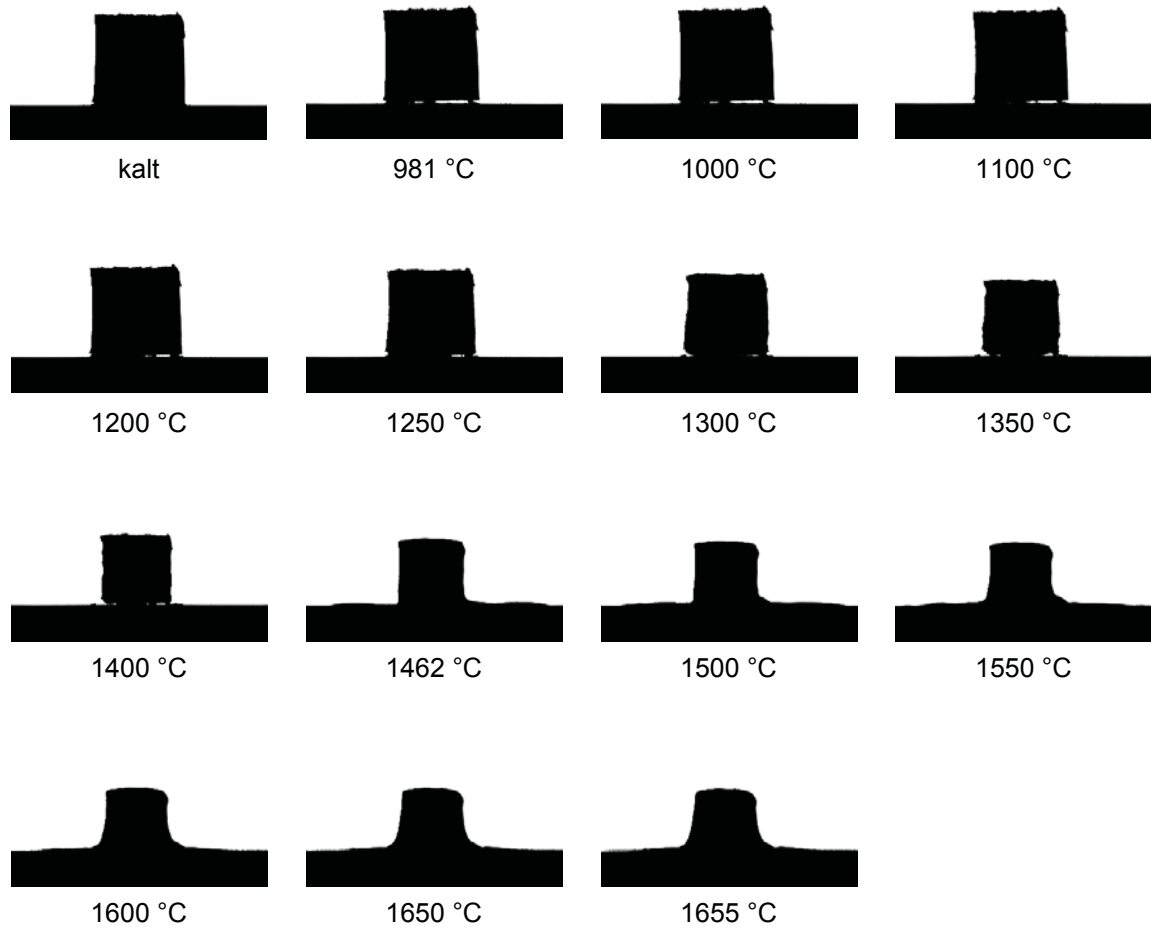


Abbildung 16: Probe 5 mit einer Sintertemperatur von 981 °C sowie einer Erweichungstemperatur von 1462 °C unter Luft

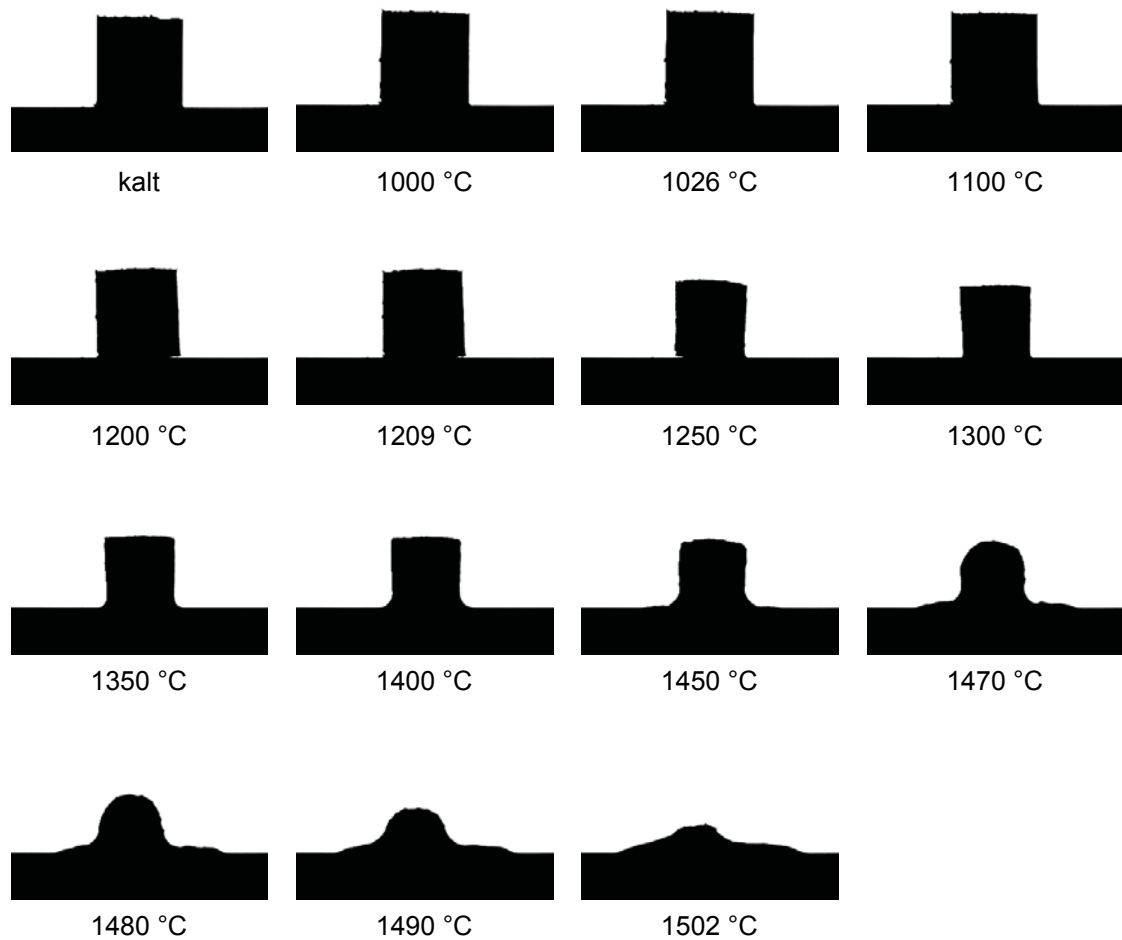


Abbildung 17: Probe 17 mit einer Sintertemperatur von 1026 °C, einer Erweichungstemperatur von 1209 °C und einer Fließtemperatur von 1502 °C unter Luft

Die in Abbildung 15 bis Abbildung 17 dargestellten Ergebnisse des Aufschmelzverhaltens der untersuchten Reststoffe unter Luft zeigen ein sehr unterschiedliches Bild. Bei Probe 2, welche in Abbildung 15 dargestellt ist, lassen sich zwar der Sinterbeginn mit 991 °C sowie der Erweichungsbeginn mit 1250 °C festlegen, jedoch ist es aufgrund des Verhaltens der Probe in weiterer Folge nicht möglich andere charakteristische Temperaturen festzustellen. Bis zu einer Temperatur von 1000 °C ändert sich die Probe grundsätzlich nicht. Ab dieser Temperatur beginnt ein Volumenschwund einzusetzen, was auch durch den Sinterbeginn bei 991 °C charakterisiert wird. Ab dem Erreichen der Erweichungstemperatur von 1250 °C beginnt sich die Gestalt des Probekörpers leicht zu ändern und die Kanten runden ab. Jedoch erreicht bei einer Temperatur zwischen 1400 und 1450 °C der Probekörper wieder seine ursprüngliche Form und behält diese bis zur Endtemperatur von 1655 °C. Einzig das Volumen verringert sich ständig, wodurch sich der Probekörper nach dem Versuch im Erhitzungsmikroskop ähnlich darstellt wie vor dem Versuch, nur in der Größe reduziert. Der Halbkugel- sowie der Fließpunkt werden bei dieser Probe nicht erreicht, und liegen somit

über 1655 °C, was für eine oxidative, pyrometallurgische Aufarbeitung ein großes Hindernis bedeutet. Um einen derartigen Reststoff in einem pyrometallurgischen Aufarbeitungsprozess einzusetzen, sollte die Fließtemperatur in etwa 1500 °C unterschreiten, was in diesem Fall eventuell durch Zumischen von Flussmitteln bzw. Reduktionsmitteln bewerkstelligt werden kann.

Das in Abbildung 16 gezeigte Aufschmelzverhalten von Probe 5 weist ein ähnliches Bild wie jenes von Probe 2 auf. Die Sintertemperatur liegt mit 981 °C im gleichen Bereich wie bei Probe 2, jedoch ist der Erweichungsbeginn mit 1462 °C um einiges höher. Bis zur Erweichungstemperatur weist die Probe keinerlei Veränderungen der Gestalt auf, lediglich das Volumen nimmt sehr stark ab, was auf ein sehr starkes Zusammensintern schließen lässt. Ab 1462 °C beginnen die Kanten abzurunden, und der Probekörper scheint mit dem Unterlageblättchen zu reagieren und dieses zu benetzen. Dies zeigt sich verstärkt bei Temperaturen ab 1600 °C, wodurch sich eine Trapezform des Probekörpers einstellt. Auch bei Probe 5 kann von einer Fließtemperatur von weit über 1600 °C ausgegangen werden. Wie schon zuvor besprochen, scheint somit ein direkter Einsatz dieses Reststoffes in einem pyrometallurgischen Recycling unter diesen atmosphärischen Bedingungen nicht sinnvoll.

Das Ergebnis des Aufschmelzverhaltens von Probe 17, welches in Abbildung 17 dargestellt ist, zeigt gegenüber den vorherigen Proben insofern ein konträres Bild, als dass dieser Staub im Temperaturbereich bis 1500 °C zu fließen beginnt. Jedoch sind auch hier bis zu einer Temperatur von knapp über 1209 °C keine Veränderungen am Probenkörper zu erkennen. Lediglich das Volumen nimmt mit dem Sinterbeginn von 1026 °C leicht ab. Ein verstärkter Volumenschwund setzt jedoch erst nach dem Erweichungsbeginn von 1209 °C ein. Bis zu einer Temperatur von 1450 °C bleibt die Form des Probekörpers nahezu unverändert. Nur im unteren Bereich benetzt die Probe das Unterlageplättchen, was, wie schon zuvor beschrieben, auf eine mögliche Reaktion zwischen Probe und Plättchen zurückzuführen ist. Bei einer Temperatur von 1470 °C nimmt der Probekörper nahezu Halbkugelform ein und benetzt zusätzlich sehr stark das Unterlagematerial. Ab 1490 °C beginnt die Probe merklich zu fließen, wobei der Fließpunkt bei einer Temperatur von 1502 °C liegt.

Trotz Erreichen der Fließtemperatur dieser Probe ist grundsätzlich zu sagen, dass alle untersuchten Reststoffe erst bei sehr hohen Temperaturen zu fließen beginnen, was bei der Aufarbeitung unter oxidierenden Bedingungen zu großen technischen Problemen führen kann. Vor allem Stäube aus der Edelstahlproduktion, wie Probe 2 und Probe 5, weisen Schmelzpunkte weit über 1650 °C auf, was durch den hohen Cr_2O_3 -Gehalt dieser Reststoffe zu erklären ist, welcher unter oxidierender Atmosphäre durch die Bildung von Chromit hauptsächlich den Schmelzpunkt bestimmt. In diesem Bereich der Untersuchungen können keine Vergleiche mit Werten und Angaben aus der Literatur gezogen werden, da diese

Methode der Untersuchung, als auch andere Angaben bezüglich des Erweichungs- bzw. Aufschmelzverhaltens solcher Reststoffe in keiner Literaturstelle zu finden ist.

Um eventuell Zusammenhänge bezüglich des Einflusses der Zusammensetzung der Stäube ziehen zu können, verglich man die zuvor beschriebenen Ergebnisse aus den Erhitzungsmikroskopversuchen mit denen von synthetisch hergestellten Stäuben. Hierzu erfolgte die Simulation der realen Stahlwerksstäube mittels künstlich erzeugten Mischungen, wozu jeweils die 7 bzw. 8 häufigsten oxidischen Phasen zusammengemischt und miteinander vermahlen wurden. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Zusammensetzung der synthetischen Mischungen

Element/Phase	Probennummer		
	2 synthetisch [%]	5 synthetisch [%]	17 synthetisch [%]
Fe ₂ O ₃	45,34	21,89	38,27
Cr ₂ O ₃	18,74	21,88	0,00
CaO	15,16	16,84	15,23
MnO	6,49	1,22	4,88
ZnO	4,84	21,85	35,72
NiO	3,73	0,00	0,00
SiO ₂	3,35	10,78	2,69
MgO	2,35	5,54	0,00
PbO	0,00	0,00	2,30
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,91

Der Vergleich der Untersuchungen im Erhitzungsmikroskop zeigt gewisse Zusammenhänge zwischen dem Aufschmelzverhalten der realen Stahlwerksstäube und den künstlich erzeugten Mischungen. Zum Teil ergeben sich, wie in Tabelle 14 angeführt, sogar sehr ähnliche Bilder.

Tabelle 14: Vergleich der charakteristischen Temperaturen der realen und der synthetischen Stäube unter oxidierender Atmosphäre

Probe		synthetisch	real
2	Sinterpunkt	911 °C	991 °C
	Erweichungspunkt	1320 °C	1250 °C
	Fließpunkt	> 1650 °C	> 1650 °C
5	Sinterpunkt	1053 °C	981 °C
	Erweichungspunkt	1260 °C	1462 °C
	Fließpunkt	> 1650 °C	> 1650 °C
17	Sinterpunkt	821 °C	1026 °C
	Erweichungspunkt	1209 °C	1209 °C
	Fließpunkt	1436 °C	1502 °C

Bei Probe 2 ist ein ähnliches Verhalten im Erhitzungsmikroskop festzustellen, wobei der Sinterpunkt des synthetischen Materials 80 K über und der Erweichungspunkt 70 K unter jener der realen Probe liegt. Als gute Näherung stellen diese Werte ein recht brauchbares Resultat dar, vor allem wenn man bedenkt, dass selbst die Ergebnisse zweier identer Staubproben einen Unterschied von 20 – 30 K aufweisen können. Ein ähnliches Ergebnis zeigen die Proben 5 und 17. Auch hier stimmen die Werte der Sinter-, Erweichungs- und Fließtemperatur der synthetischen Mischung mit jenen der realen Probe annäherungsweise überein. Der Temperaturunterschied der charakteristischen Punkte differiert zum Teil zwar um 200 K, jedoch stimmt in allen Fällen die Tendenz. Der Erweichungspunkt des realen Staubes und der synthetischen Mischung von Probe 17 ist sogar auf den Grad genau ident. Aus diesen vergleichenden Messungen geht somit hervor, dass es mithilfe von synthetisch gemischten Proben möglich ist, das Aufschmelzverhalten von Stahlwerksstäuben in gewisser Hinsicht zu simulieren. Die dadurch erhaltenen Ergebnisse können jedoch nur als Richtwerte dienen und dürfen nicht für genaue Berechnungen herangezogen werden. Allerdings scheint es möglich, den Erweichungs- bzw. den Fließpunkt abzuschätzen und somit zu sehen, in welchen Bereichen gewisse Stahlwerksstäube mit verschiedenen Zusammensetzungen zu schmelzen beginnen. Auch der Einfluss gewisser Phasen bzw. bestimmter Zusatzstoff kann dadurch mithilfe von definierten Versuchsreihen abgeschätzt werden. Allerdings ist nicht zu vergessen, dass die vorliegenden Phasen in den Stäuben sehr komplex sind, und nicht immer einfache oxidische Verbindungen darstellen. Die vorliegenden Phasen entstehen durch Reaktionen der einzelnen Bestandteile während der Entstehung des Staubes.

3.4.3.2 Ergebnisse unter reduzierenden Bedingungen

Wie bei den Untersuchungen der Proben unter oxidierenden Bedingungen, ermittelte auch hier die Bildauswertesoftware automatisch die charakteristischen Temperaturen mit Ausnahme der Sintertemperatur. Diese wird wiederum bestimmt, indem die Fläche über der Temperatur aufgetragen wird, wobei dann von Hand jener Punkt einzutragen ist, wo die Flächenkurven merklich abzufallen beginnen. Die Resultate der Erhitzungsmikroskopie unter reduzierender Atmosphäre sind in Abbildung 18 bis Abbildung 20 dargestellt.

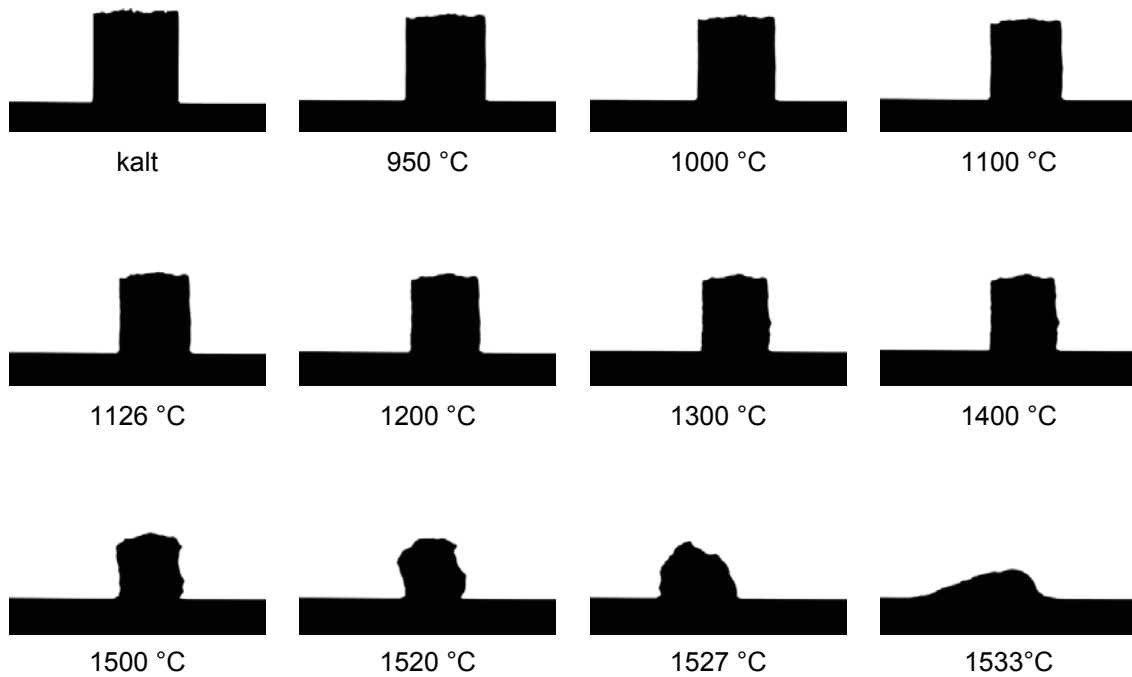


Abbildung 18: Probe 2 mit einer Sintertemperatur von 955 °C, einer Erweichungstemperatur von 1126 °C sowie einer Fließtemperatur von 1533 °C unter H₂-Atmosphäre

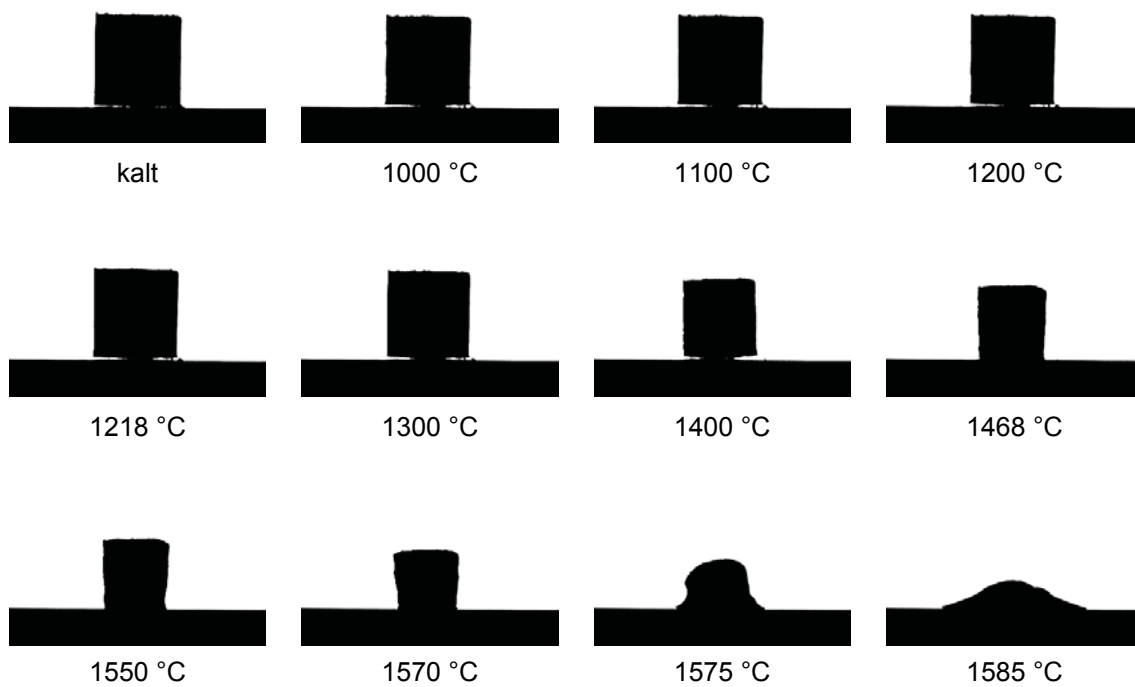


Abbildung 19: Probe 5 mit einer Sintertemperatur von 1218 °C einer Erweichungstemperatur von 1468 °C sowie einer Fließtemperatur von 1585 °C unter H₂-Atmosphäre

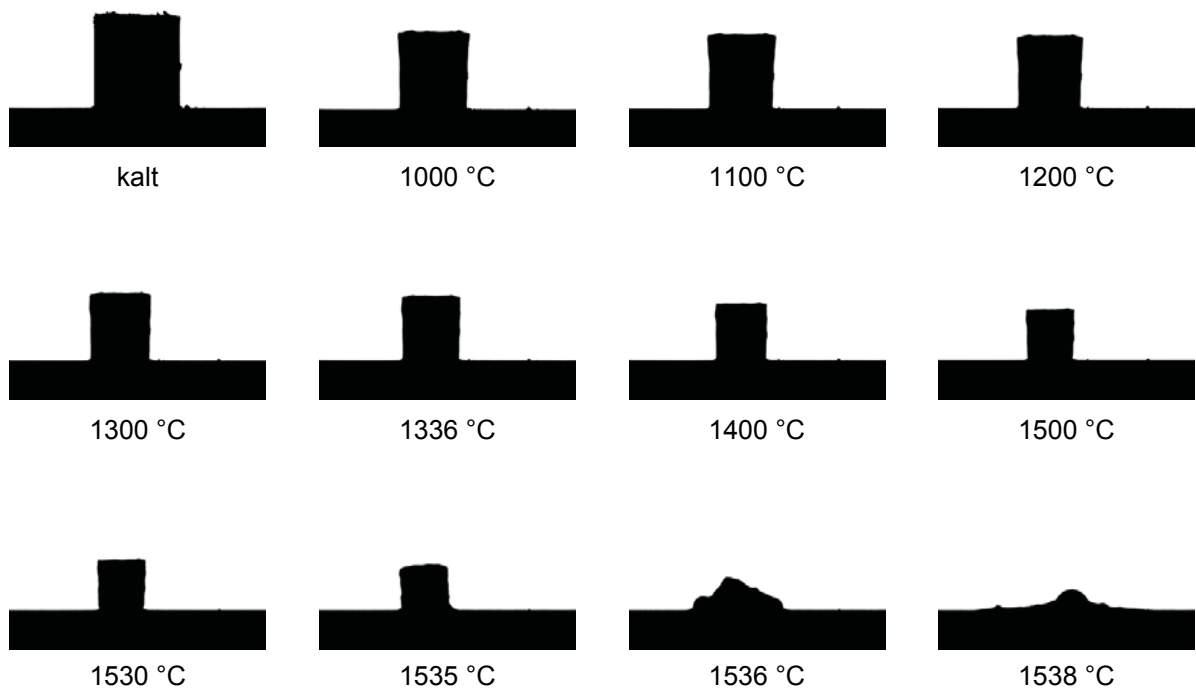


Abbildung 20: Probe 17 mit einer Sintertemperatur von 747 °C, einer Erweichungstemperatur von 1336 °C und einer Fließtemperatur von 1538 °C unter H₂-Atmosphäre

Die Ergebnisse der Untersuchungen am Erhitzungsmikroskop unter H₂-Atmosphäre ergeben für alle drei Proben ein sehr ähnliches Verhalten. Obwohl die Stäube unter reduzierenden Bedingungen deutliche Unterschiede in den Sinter- sowie Erweichungstemperaturen aufweisen, sind die ermittelten Fließpunkte immer im Bereich zwischen 1530 und 1590 °C. Probe 2, welche eine Sintertemperatur von 955 °C und eine Erweichungstemperatur von 1126 °C aufweist, besitzt die geringste Fließtemperatur von 1533 °C. Der Sinter- und Erweichungspunkt von Probe 5 liegt mit 1218 °C und 1468 °C deutlich höher als jener von Probe 2. Auch der Fließpunkt ist mit 1585 °C über jenem von Probe 2 angesiedelt. Dies liegt vermutlich wiederum am höheren Cr-Gehalt von Probe 5, welcher die durch den Eisenschmelzpunkt dominierte Fließtemperatur ansteigen lässt. Rasterelektronische Untersuchungen der Schmelzmikroskop-Proben bestätigen die Ausbildung einer Fe-Cr-Legierungen sowie einer Calciumsilikat-Phase während der reduzierenden Versuche. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Fließtemperatur unter reduzierender Atmosphäre grundsätzlich vom Schmelzpunkt des Eisens abhängt, wobei erhöhte Cr-Gehalte zu einem leichten Anstieg führen können. Der Einfluss des Eisenschmelzpunktes wird auch bei Probe 17 mit einem Fließpunkt von 1538 °C deutlich, welcher genau jenem des Reineisens entspricht. Der hohe Zn-Inhalt dieses Staubes spielt keine Rolle, da aufgrund der stark reduzierenden Bedingungen das ZnO sowie der Zinkferrit reduziert werden und das Zn verdampft. Weiters weist Probe 17 einen sehr niedrigen Sinterpunkt von 747 °C sowie

einen Erweichungspunkt von 1336 °C auf. Tabelle 15 gibt einen Vergleich der Ergebnisse unter den verschiedenen Atmosphären.

Tabelle 15: Gegenüberstellung der Ergebnisse unter reduzierender sowie oxidierender Atmosphäre

Probe		reduzierend	oxidierend
2	Sinterpunkt	955 °C	991 °C
	Erweichungspunkt	1126 °C	1250 °C
	Fließpunkt	1533 °C	> 1650 °C
5	Sinterpunkt	1218 °C	981 °C
	Erweichungspunkt	1468 °C	1462 °C
	Fließpunkt	1585 °C	> 1650 °C
17	Sinterpunkt	747 °C	1026 °C
	Erweichungspunkt	1336 °C	1209 °C
	Fließpunkt	1538 °C	1502 °C

Die Ergebnisse in Tabelle 15 zeigen, dass die Sinter- und Erweichungstemperaturen relativ unabhängig von der vorherrschenden Atmosphäre sind, jedoch die Fließpunkte deutlich voneinander differieren. Somit ist es möglich die Fließtemperaturen von hochschmelzenden Stäuben mithilfe einer stark reduzierenden Atmosphäre deutlich herabzusetzen. Jedoch besteht auch die Möglichkeit, dass, wie bei Probe 17, die Fließtemperatur unter reduzierender Atmosphäre sogar höher liegt als unter oxidierender. Die Begründung dafür ist im Einfluss des Eisenschmelzpunktes unter reduzierenden Bedingungen auf die Fließtemperatur zu sehen, welcher unter oxidierenden Bedingungen nicht vorliegt. Vor allem bei Stäuben aus den Massenstahlwerken kann so der Fließpunkt unter reduzierender Atmosphäre sogar höher liegen.

Daraus resultiert, dass unter stark reduzierender Atmosphäre selbst hochchromhaltige Stahlwerksstäube bei Temperaturen unter 1600 °C aufgeschmolzen werden können und somit eine pyrometallurgische Aufarbeitung dieser unter derartigen Bedingungen möglich erscheint. Bei Stäuben aus Massenstahlwerken erweist sich eine Aufarbeitung unter oxidierenden Bedingungen bezüglich des Schmelzpunktes als sinnvoll.

Ebenso wie schon zuvor beschrieben, wurden auch unter reduzierenden Bedingungen vergleichende Messungen zwischen den realen Stäuben und synthetischen Mischungen durchgeführt. Die Ergebnisse dazu zeigt Tabelle 16.

Tabelle 16: Vergleich der charakteristischen Temperaturen der realen und der synthetischen Stäube unter reduzierender Atmosphere

Probe		synthetisch	real
2	Sinterpunkt	622 °C	955 °C
	Erweichungspunkt	1210 °C	1126 °C
	Fließpunkt	1534 °C	1533 °C
5	Sinterpunkt	1264 °C	1218 °C
	Erweichungspunkt	1480 °C	1468 °C
	Fließpunkt	1588 °C	1585 °C
17	Sinterpunkt	791 °C	747 °C
	Erweichungspunkt	1433 °C	1336 °C
	Fließpunkt	1548 °C	1538 °C

Wie aus Tabelle 16 hervorgeht, weisen die charakteristischen Punkte der realen Stäube und deren synthetischer Mischung wiederum einen eindeutigen Zusammenhang auf. Die Unterschiede sind mit Ausnahme des Sinterpunktes von Probe 2 relativ gering, und die Tendenz der Ergebnisse stimmt überall überein. Somit ist es auch unter reduzierenden Bedingungen möglich die charakteristischen Punkte mithilfe von synthetischen Mischungen abzuschatzen und definierte Versuchsreihen zu untersuchen.

3.5 Elektronenmikroskopie

In dieser Arbeit kam zur chemischen Charakterisierung der Reststoffe ein Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energiedispersivem Röntgenspektrometer (EDX) zum Einsatz, womit rasche qualitative bzw. semi-quantitative Analysen ohne vergleichende Standards durchgeführt wurden. Zusätzlich bot sich die Möglichkeit der Nutzung einer Elektronenstrahl-Mikrosonde, wobei mithilfe der vorliegenden Standards über das angeschlossene wellendispersive Röntgenspektrometer (WDX) nun auch quantitative Analysen durchgeführt werden konnten. Die extreme Auslastung sowie die sehr aufwendige Probenuntersuchung an der Mikrosonde erlaubte es nur eine Probe mit der Mikrosonde zu betrachten. Deshalb stützen sich die Aussagen in dieser Arbeit auf die Ergebnisse der REM-Untersuchungen, welche durch das Mikrosondenergebnis untermauert werden.

3.5.1 Grundlagen der Elektronenmikroskopie

Die technische Funktionsweise sowie die physikalischen Grundlagen eines Rasterelektronenmikroskops und einer Elektronenstrahl-Mikrosonde sind ähnlich. Beide Messgerate sind auf die Analytik von Festkörpern ausgelegt, mit deren Hilfe chemische, physikalische sowie morphologische Informationen kleinster Probenbereiche ermittelt

werden können. Im Folgenden soll daher, neben der Erläuterung zu den physikalischen Grundlagen, ein kurzer Überblick zum Geräteaufbau des Rasterelektronenmikroskops und der Mikrosonde gegeben werden.

Die physikalische Grundlage der Rasterelektronenmikroskopie und der Elektronenstrahlmikroanalyse beruht auf Wechselwirkungen zwischen den Elektronen eines hochenergetischen primären Elektronenstrahls mit der zu untersuchenden Probe. Dies führt einerseits zur Anregung der Atome in der Probe, und andererseits erfahren die Primärelektronen unterschiedlich starke Energie- und Richtungsänderungen. Daraus resultieren unterschiedliche Signale, die im REM bzw. der Mikrosonde detektiert werden und verschiedene Informationen über eine Probe liefern können. Die wichtigsten davon sind Rückstreuielektronen, Sekundärelektronen, sowie Röntgenstrahlen.

Aus der Kollision der Primärelektronen mit den Atomkernen im Probenmaterial resultieren die Rückstreuielektronen. Dabei werden sie umgelenkt bzw. elastisch reflektiert und treten mit einer Energie, welche im Bereich der eingestrahnten Primärelektronen liegt, wieder an der Probenoberfläche aus. Da das Auftreten von Rückstreuielektronen mit steigender Ordnungszahl zunimmt, gibt deren Anzahl Auskunft über die Zusammensetzung einer Probe. Mit Hilfe von Rückstreuielektronen-Detektoren kann also der Materialkontrast einer Probe dargestellt werden. Je höher die Ordnungszahl desto heller erscheinen diese Bereiche im Rückstreuielektronenbild.

Die Sekundärelektronen entstehen durch Wechselwirkung von Primärelektronen und Rückstreuielektronen mit den schwach gebundenen Elektronen in der Probe. Da die Sekundärelektronen eine sehr geringe Energie besitzen, können diese nur aus oberflächennahen Bereichen der Probe austreten. Ihr Anteil ist vom Material und der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängig. Da Sekundärelektronen vermehrt an Kanten entstehen und dadurch die helleren Bereiche bilden, kann mit ihnen die Topographie einer Probe abgebildet werden.

Ein weiteres wichtiges Phänomen während der Wechselwirkung zwischen Primärelektronen und Probe ist die Erzeugung hochenergetischer Röntgenstrahlen. Dabei kann zwischen beiden folgenden Arten unterschieden werden:

Die kontinuierliche Röntgenstrahlung, auch als Bremsstrahlung bezeichnet, entsteht durch Ablenkung der Primärelektronen durch elektromagnetische Felder in den Elektronenhüllen der Probenatome. Dabei findet eine Abbremsung der Primärelektronen statt, wobei ein Teil ihrer kinetischen Energie verloren geht, welche in Röntgenstrahlung umgesetzt wird. Dieser Energieverlust kann jeden beliebigen Wert, jedoch maximal den Wert der kinetischen Energie der Primärelektronen (Grenzenergie), annehmen. Aus diesem Grund charakterisiert dieses Röntgenspektrum kein bestimmtes Element, sondern ist kontinuierlich in jedem durch

Elektronen erzeugten Röntgenspektrum vorhanden, man spricht daher auch von der so genannten Untergrundstrahlung.

Die charakteristische Röntgenstrahlung entsteht durch Ionisation innerer Elektronenschalen (K- oder L-Schale) der Probenatome. Bei diesem Prozess findet eine Anregung der Elektronen dieser Schalen durch die Primärelektronen statt, wodurch diese auf ein höheres Energieniveau gehoben oder gänzlich aus der Elektronenhülle herausgeschlagen werden. In die dabei entstandenen „Löcher“ springen Elektronen der äußeren Schalen und geben dabei Energie in Form von Röntgenstrahlung ab, welche für das jeweilige Element bzw. Atom charakteristisch ist. Diese charakteristische Röntgenstrahlung wird zur qualitativen Analyse genutzt ^{[25], [26], [27], [28]}.

3.5.2 Aufbau von Rasterelektronenmikroskop und Mikrosonde

Rasterelektronenmikroskop und Mikrosonde sind vielseitig anwendbare Geräte zur Untersuchung von Feststoffproben im hochauflösenden Bereich (derzeit 0,1 nm). Diese bestehen aus folgenden Komponenten (siehe Abbildung 21):

- Elektronenkanone, die die freien Elektronen in einer Elektronenquelle erzeugt und in Richtung Anode beschleunigt
- Elektronenlinsen, welche die Flugbahnen der Elektronen ablenken können, wobei zumeist magnetische teilweise auch elektrostatische Linsen Anwendung finden
- Vakuumsystem, um eine Kollision der Elektronen mit Gasmolekülen oder Schwebeteilchen (Staub) zu verhindern
- Probenkammer mit Probenhalter
- Verschiedene Spektrometer und Detektoren zur Aufzeichnung unterschiedlicher Impuls-Signale

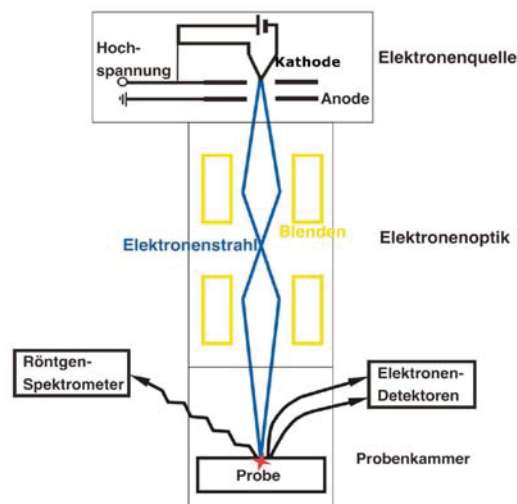


Abbildung 21: Schematischer Aufbau eines Elektronenmikroskops ^[28]

Die von der Elektronenquelle emittierten Elektronen werden durch Anlegen einer Hochspannung beschleunigt und erhalten dadurch die notwendige Energie, um die Probenatome entsprechend anzuregen. Mit Hilfe von mehreren Blenden und Magnetspulen werden die Primärelektronen gebündelt und treffen in der Probenkammer als Elektronenstrahl auf die Probe, wobei eine Abrasterung der Objekt Oberfläche stattfindet. Zur Vermeidung von Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit Atomen und Molekülen in der Luft wird ein Hochvakuum benötigt. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf das Objekt finden verschiedene Wechselwirkungen statt, deren Detektion Informationen über die Probenbeschaffenheit liefert. Die Bilddarstellung erfolgt anhand der Primär- und Sekundärelektronen, die Röntgenstrahlung wird mit Hilfe von Spektrometern erfasst ^{[25], [26], [27], [28]}.

3.5.3 Funktionsweisen von EDX und WDX

Das Rasterelektronenmikroskop dient zur Abbildung von Oberflächen bzw. oberflächennahen Strukturen und kann darüber hinaus an eine EDX zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung gekoppelt werden. In der EDX-Einheit treffen die Röntgenstrahlen auf einen Siliziumhalbleiter und erzeugen je nach Höhe ihrer Energien eine bestimmte Anzahl von Elektronen-Loch-Paaren. Beim Anlegen einer Spannung am Halbleiter fließt aufgrund der erzeugten Elektronen ein Strom, dessen Stärke proportional der Röntgenstrahlen ist. Anschließend ist es möglich, die Energien aller einfallenden Röntgenstrahlen mit Hilfe eines Vielkanal-Analysators als Kurvenspektrum darzustellen. Gleichzeitig erfolgt die Detektion der Energien, sodass innerhalb kurzer Zeit ein vollständiges Spektrum erscheint, welches einen Überblick zur chemischen Zusammensetzung der Probe gibt. Neben der charakteristischen Röntgenstrahlung wird auch die gesamte kontinuierliche Röntgenstrahlung erfasst, wodurch es nicht möglich ist, dicht nebeneinander liegende Linien scharf zu trennen. Dies stellt eines der wesentlichsten Probleme bei der quantitativen Analyse mittels einer EDX-Einheit dar. Eine zusätzlich sinnvolle Ausgabeart einer EDX-Einrichtung ist das sogenannte „Dot-Mapping“ bzw. Punktedichtebild. Hierbei ist ein gewisser Bereich ROI (region of interest) im Rückstreuelektronen-Bild zu definieren, welcher auf die relativen Konzentrationen bestimmter Elemente untersucht wird. Beim Nachweis eines Röntgenquants innerhalb eines eingerichteten ROI erscheint am Bildschirm ein Punkt. Gebiete mit einer größeren Anzahl von Punkten zeigen eine größere Konzentration des Elements an. Somit lässt sich die Elementverteilung in einem bestimmten Bereich der Probe sehr anschaulich darstellen.

Elektronenstrahl-Mikrosonden ermöglichen dagegen die Aufzeichnung der absoluten Intensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlung, da vor jeder Messung die Intensität des primären Elektronenstrahls (Strahlstrom) gemessen wird, denn die Anzahl der

emittierten Röntgenquanten ist abhängig von der Anzahl der Primärelektronen. Weiters verfügt die Mikrosonde über mehrere wellenlängendispersive Spektrometer (WDS), die die Wellenlängen der gebeugten Röntgenstrahlung bestimmter Elemente abfährt, weshalb es auch möglich ist, dicht nebeneinander liegende Röntgenstrahlungen sehr gut aufzulösen und abzubilden. Die in eine WDX-Einheit eingehenden Röntgenstrahlen werden zunächst gefiltert, so dass der Detektor nicht mehr zwischen Röntgenstrahlen unterschiedlicher Energien unterscheiden muss. Es treffen nur die charakteristischen Röntgenstrahlen bestimmter Wellenlänge auf den Detektor auf. Damit wird eine hohe Zählgeschwindigkeit für das Signal eines einzelnen Elements ermöglicht. Für jedes Element ist ein spezifischer Winkel zwischen Kristall und Detektor einzustellen, weshalb schon vor Beginn der Messung festzulegen ist, welches Element analysiert werden sollen.

Die angeführten Punkte zur Funktionsweise von EDX und WDX zeigen, dass für einen schnellen Überblick zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Probe dem EDX der Vorzug zu geben ist. Sind jedoch genauere quantitative Informationen bzw. die absoluten Intensitäten der in der Probe enthaltenen Elemente erforderlich, so ist die Anwendung einer Mikrosonde mit WDX als sinnvoll zu betrachten ^{[25], [26], [27], [28]}.

3.5.4 Probenvorbereitung

Zur quantitativen Analyse mit Elektronensonden müssen die Feststoffproben eine glatte ebene Oberfläche aufweisen, damit möglichst die gesamten emittierten Röntgenstrahlen erfasst werden können. Andernfalls kann es zu Fehlinterpretationen der Analysenergebnisse kommen, weshalb hinsichtlich der rasterelektronenmikroskopischen Auswertung eine vorhergehende metallografische Präparation der Staubprobe erforderlich ist.

Dazu war es jedoch nötig, die Proben zuvor entsprechend einzubetten. Um Temperatur- und Druckeinflüsse während des Einbettvorganges ausschließen zu können, ist die Kalteinbettmethode mittels 2-Komponenten-Harz zu bevorzugen. Hierzu wurde jeweils eine geringe Menge des zu untersuchenden Materials in eine Silikonform vorgelegt und mittels eines Zweikomponenten-Harzes eingebettet, wozu eine spezielle Probenform die Präparation mehrerer Proben gleichzeitig ermöglichte. Nach dem Aushärten erfolgte das Anschleifen und Polieren der Proben.

Alle in dieser Arbeit zu untersuchenden Reststoffe weisen aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung (Oxide) eine geringe Leitfähigkeit auf. Um Aufladungserscheinungen an der Probenoberfläche während der Messungen zu verhindern, wird normalerweise die Probe mit Kohlenstoff oder Gold beschichtet, oder, wie in diesem Fall, mit Hilfe einer leitfähigen Einbettmasse eingebettet.

3.5.5 Ergebnisse der Untersuchungen am Elektronenmikroskop

Die qualitativen sowie semi-quantitativen Untersuchungen der Reststoffe wurden an einem Quanta 200 MK2 der Firma FEI Company mit integrierter EDX-Einheit INCA Energy 200 der Firma Oxford am Lehrstuhl für Metallurgie der Montanuniversität Leoben durchgeführt. An jeder Probe erfolgte die Erstellung mehrerer EDX-Spektren sowie Rückstreuielektronen-Bilder. Zusätzlich wurden für verschiedene Bereiche der Proben Dot-Mappings mit den häufigsten Elementen in der Probe erstellt. Bei der Mikrosonde handelt es sich um das Modell JXA 8200 der Firma JEOL, welche sich im Universitätszentrum für angewandte Geowissenschaften Steiermark (UZAG) am Institut für Mineralogie und Petrologie der Montanuniversität Leoben befindet. Diese ist mit 5 WDX-Einheiten ausgestattet.

Probe 2:

Wie die chemische Analyse im Kapitel 3.1 zeigt, handelt es sich bei der Probe 2 um einen Stahlwerksstaub eines Edelstahlproduzenten. Dies lässt sich neben dem Hauptelement Fe anhand der erhöhten Cr- und Ni-Inhalte des Staubes im Elementarspektrum der REM-Aufnahme in Abbildung 22 erkennen. Weiters sind noch Peaks der Elemente Mn, Si, Cl, Mg, Ca, usw. zu sehen. Anhand dieses Summenspektrums ist zu erkennen, wie komplex diese Art von Reststoffen aufgebaut ist und wie kompliziert sich eine Charakterisierung dieser gestaltet. Ferner besteht ein Staubkorn, wie zu sehen ist, nicht nur aus einer Phase oder einem Element, vielmehr weisen alle Staubpartikel eine mehrschichtige Schalenstruktur auf bzw. stellen diese ein Konglomerat aus verschiedenen, kleinen Partikel dar. Dabei kann die Partikelgröße, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, äußerst fein ausfallen und somit das optische Auflösungsvermögen aus technischen und metallographischen Gründen (geringe Korngröße, Oberflächenaufładungen, Elektronenstrahlwanderung etc.) übersteigen. Zur Charakterisierung der Staubproben und den darin vorliegenden Elementverteilungen wurde als Bezugsgröße immer eine 800-fache Vergrößerung gewählt und eine Kornregion genauer betrachtet. Dadurch liegen die feinen Partikel im Staub weit über dem Auflösungsvermögen des Rasterelektronenmikroskops. Das entsprechende Elektronenbild sowie die zugehörige Elementverteilung von Probe 2 ist in Abbildung 23 dargestellt. Zusätzlich ist im Elektronenbild die Kugelform bzw. kugelähnliche Form der Körner ersichtlich. Diese beruht auf der Entstehung der Stäube im Stahlwerk, welche in Kapitel 2 erläutert wird.

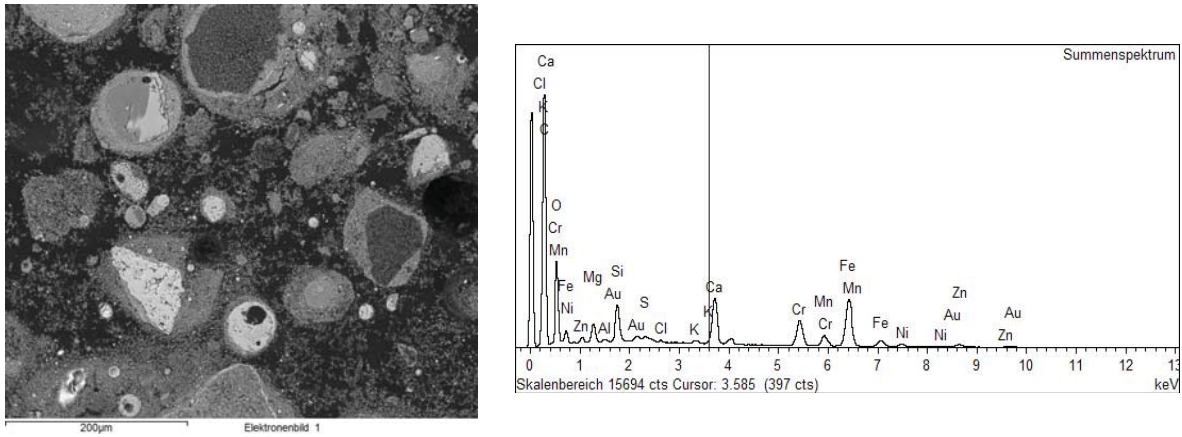


Abbildung 22: Spot-Scan von Probe 2, Elektronenbild (links), Elementarspektrum (rechts)

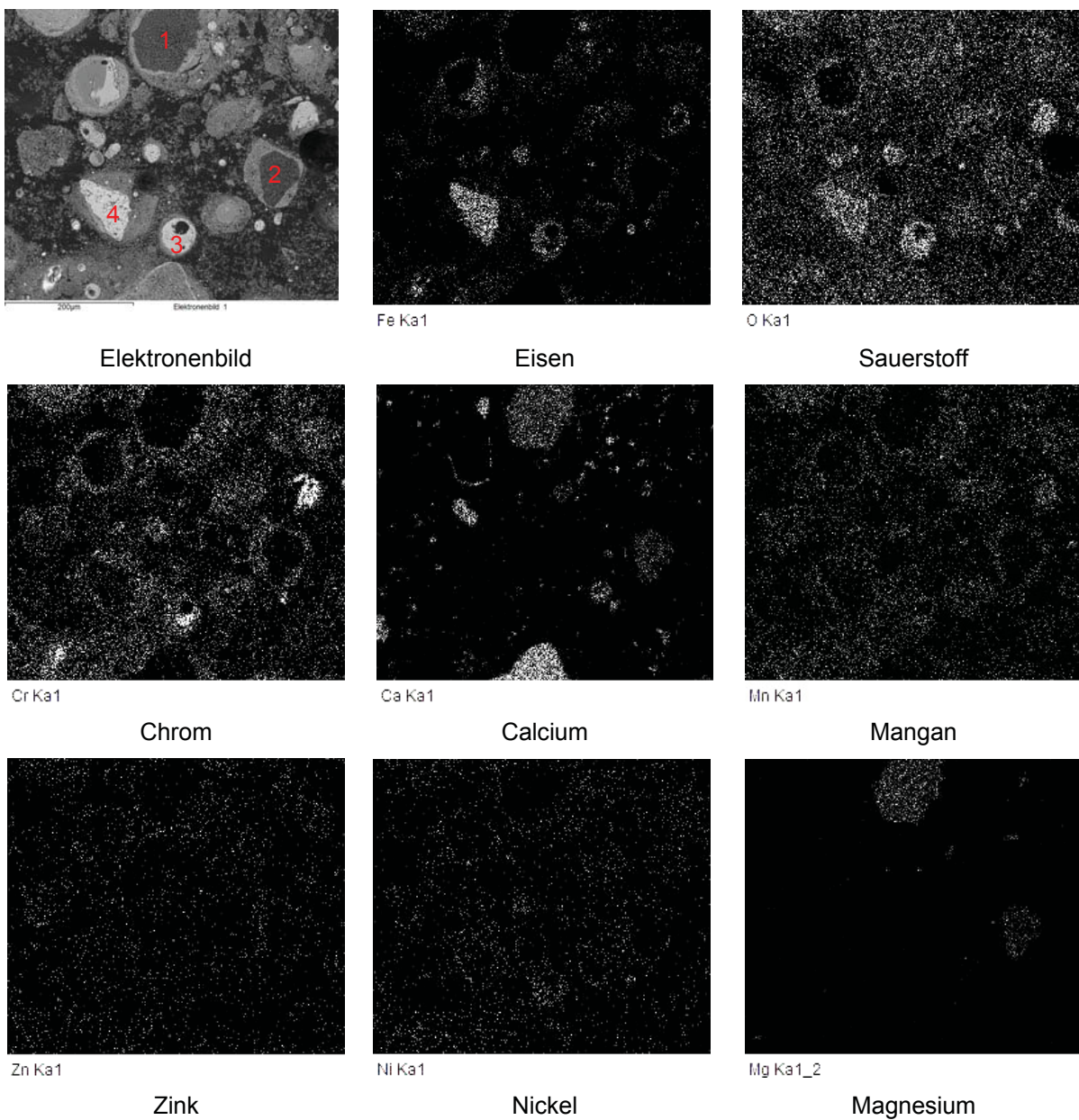


Abbildung 23: Elementarverteilung von Probe 2 bei Raumtemperatur

Das Elektronenbild in Abbildung 23 zeigt sehr deutlich die verschiedenen Korntypen, sowie deren schalenartigen Aufbau. Betrachtet man Partikel 1 oben mittig, so besteht dessen Kern vorwiegend aus MgO und CaO. Um dieses Zentrum liegt eine erste Schale aus Fe-Mn-Oxid vor, welche wiederum von einer Cr-Ni-Oxid-Schale umschlossen ist. Solch ein Korntyp ist ebenso in der mittleren rechten Bildhälfte (Korn 2) zu sehen, wobei hier der Fe-Mn-Oxid-Saum nicht so deutlich ausgeprägt ist.

Die zwei Teilchen im unteren Bereich des Bildes (Korn 3 und 4), welche einen hellen inneren Bereich besitzen, bestehen in der Kernzone aus einem Eisen-Chrom-Oxid mit etwas Nickeloxid. Dessen Umhüllung setzt sich wiederum aus Chromoxid mit etwas Nickel- und Mangan-Oxid zusammen. Silizium ist mit wenigen Ausnahmen sehr gleichmäßig über die gesamte Probe verteilt. Auch die Elemente Chlor, Zink und Aluminium besitzen eine regelmäßige Verteilung über den gesamten Probenbereich.

Aus dem Einzelbild für Sauerstoff geht hervor, dass bis auf sehr wenige Ausnahmen, wo Eisen bzw. geringe Anteile anderer Elemente in metallischer Form vorliegen, der gesamte Reststoff oxidisch aufgebaut ist. Weiters kann die Aussage getroffen werden, dass Ca und Mg nie zugleich mit Fe, Cr und Ni vorliegen, sondern die drei letztgenannten Elemente in oxidischer Form des Zentralpartikel aus MgO und CaO umschließen. Das Element Mangan ist vorwiegend in den eisen-, chrom- und nickelreichen Phasen zu finden.

Da mittels der Mapping-Methode nur die Elementverteilung in der Probe ermittelbar ist, lassen sich keine Aussagen über die Phasenverteilung im untersuchten Reststoff treffen. Es können lediglich Vermutungen darüber angestellt werden, welche Phasen in welchen Bereichen vorliegen. Die Untersuchungen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops liefern einen wichtigen Überblick über die Elementverteilung, Korntypen sowie deren Aufbau innerhalb der Probe.

Probe 5:

Ebenso wie bei Probe 2 handelt es sich bei Probe 5 um einen Stahlwerksstaub eines Edelstahlherstellers. Erkennen lässt sich dies an der chemischen Analyse im Kapitel 3.1, bzw. an dem relativ starken Peak für Chrom im Elementarspektrum in Abbildung 24. Auch der im Kapitel 3.2 beschriebene feine Kornaufbau des Staubes mit einigen größeren Partikeln wird im Elektronenbild in Abbildung 24 bestätigt. Das Elektronenbild zeigt wiederum bei einigen Körnern den schalenartigen Aufbau, andere hingegen bestehen aus einem Konglomerat vieler kleiner Partikel. Abbildung 25 veranschaulicht die Verteilung der Elemente in Probe 5.

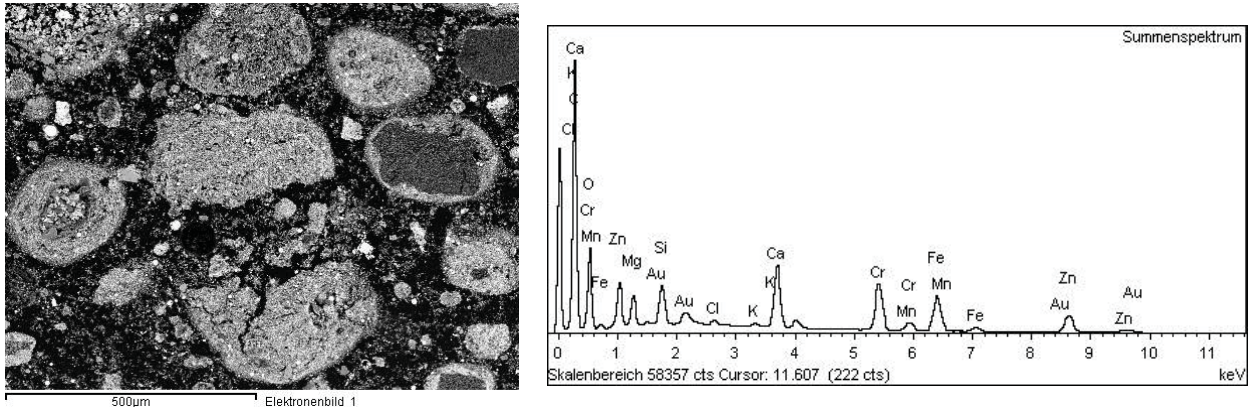


Abbildung 24: Spot-Scan von Probe 5, Elektronenbild (links), Elementarspektrum (rechts)

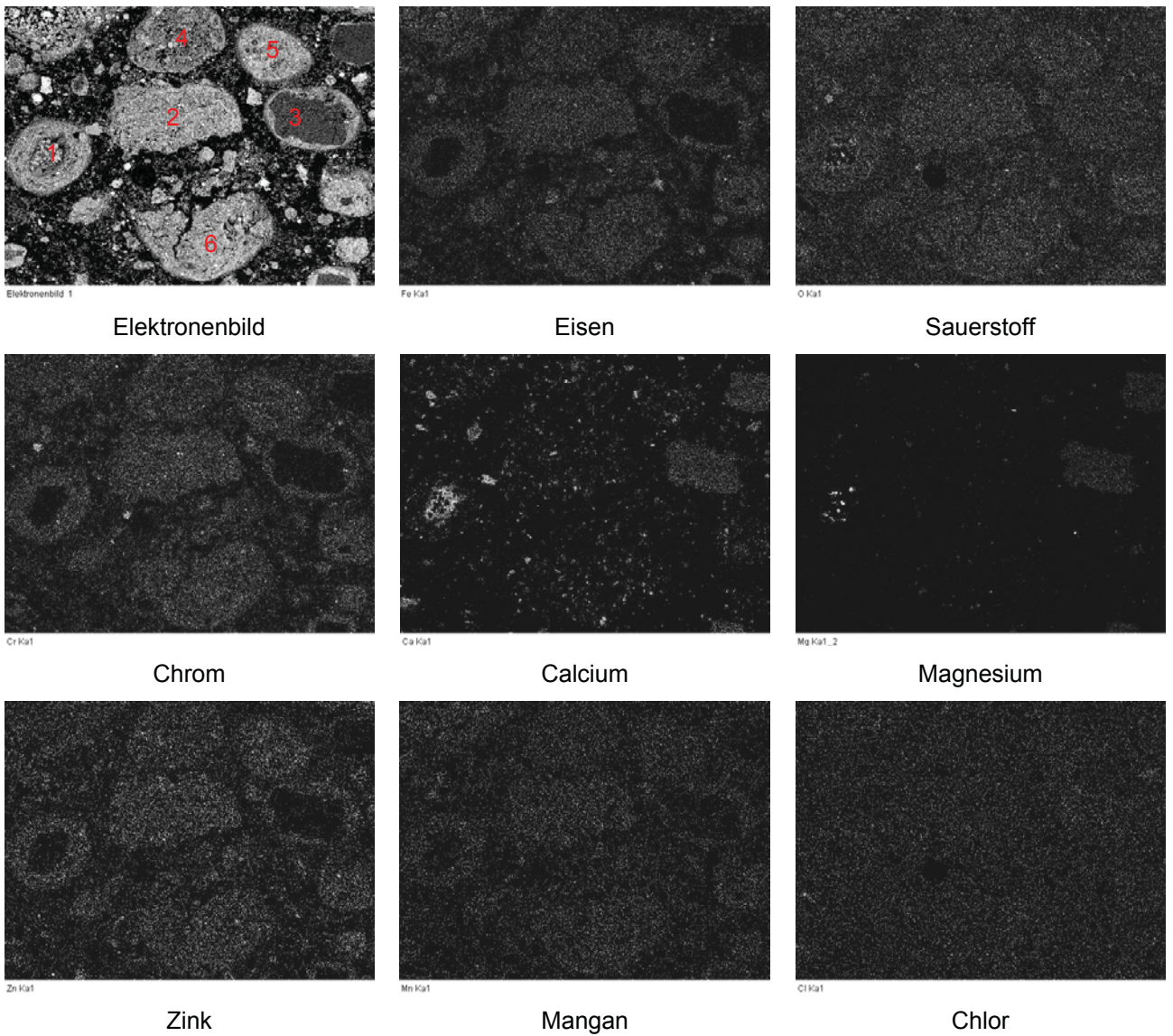


Abbildung 25: Elementarverteilung von Probe 5 bei Raumtemperatur

Wird zunächst der kugelförmige Partikel 1 auf der linken Seite betrachtet, so weist dieser einen CaO-MgO-Kern auf, welcher von einer Fe-Cr-Zn-Mn-Oxid-Struktur umgeben ist. Hierbei könnte es sich um Zinkferrit (ZnFe_2O_4) und Chromit (FeCr_2O_4) handeln, in denen Mn in den Mischkristall eingebaut ist. Das große Korn 2 im Zentrum des Bildes besteht ebenfalls aus diesen beiden Phasen, wobei zusätzlich noch CaO fein verteilt im Korn auftritt. Das Korn auf der rechten Seite des Bildes (Korn 3) besitzt, wie Partikel Nr. 1, einen schalenartigen Aufbau. Dabei bildet eine CaO-MgO-Phase das Zentrum, welches wiederum von Zinkferrit und Chromit mit eingebautem Mn umschlossen ist. Die zwei Teilchen in der oberen Bildhälfte (Korn 4 und 5) und der große Partikel Nr. 6 ganz unten sind komplett gleich aufgebaut, wie Korn Nr. 2 in der Bildmitte. Fragmente um Teilchen Nr. 6 lassen vermuten, dass das Hauptkorn wesentlich größer ausgebildet war, jedoch dieses bei der Schliﬀpräparation zerbrochen ist.

Des Weiteren fällt bei der Betrachtung der Elemente die gleichmäßige Verteilung des Chlors über die gesamte Probe auf, wobei keine Anhäufung in bestimmten Bereich bzw. Phasen des Probenmaterials vorliegt. Beim Bereich, in dem keinerlei Konzentration zu verzeichnen ist, handelt es sich um einen Ausbruch aus dem Probenschliﬀ. Die Betrachtung des Sauerstoffteilbildes lässt erkennen, dass der gesamte Staub eine oxidische Struktur aufweist und keinerlei metallischen Anteile auftreten.

Probe 17:

Probe 17 repräsentiert einen Stahlwerksstaub eines Massenstahlherstellers. Aus der chemischen Analyse in Kapitel 3.1 sowie aus dem Elementarspektrum in Abbildung 26 geht ein relativ hoher Zink- und Chlorgehalt hervor. Die sonstigen detektierten Elemente sind Eisen, Mangan, Calcium, Silizium und Magnesium.

Das Elektronenbild in Abbildung 26 zeigt wiederum den schalenartigen und kugelförmigen Aufbau der einzelnen Körner. Der Analysenbereich wurde so gewählt, dass ein repräsentativer Mittelwert aller Körner und Korngrößenbereiche vorlag. Allerdings begrenzt das Auflösungsvermögen des Rasterelektronenmikroskops die ausreichende Darstellung der Grundmatrix. Die Elementverteilung der Probe 17 ist in Abbildung 27 dargestellt.

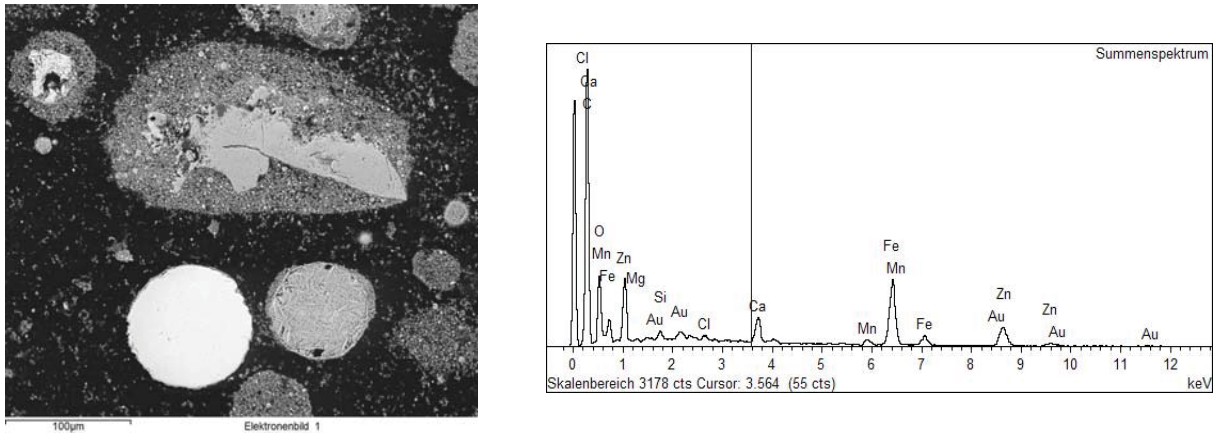


Abbildung 26: Spot-Scan von Probe 17, Elektronenbild (links), Elementarspektrum (rechts)

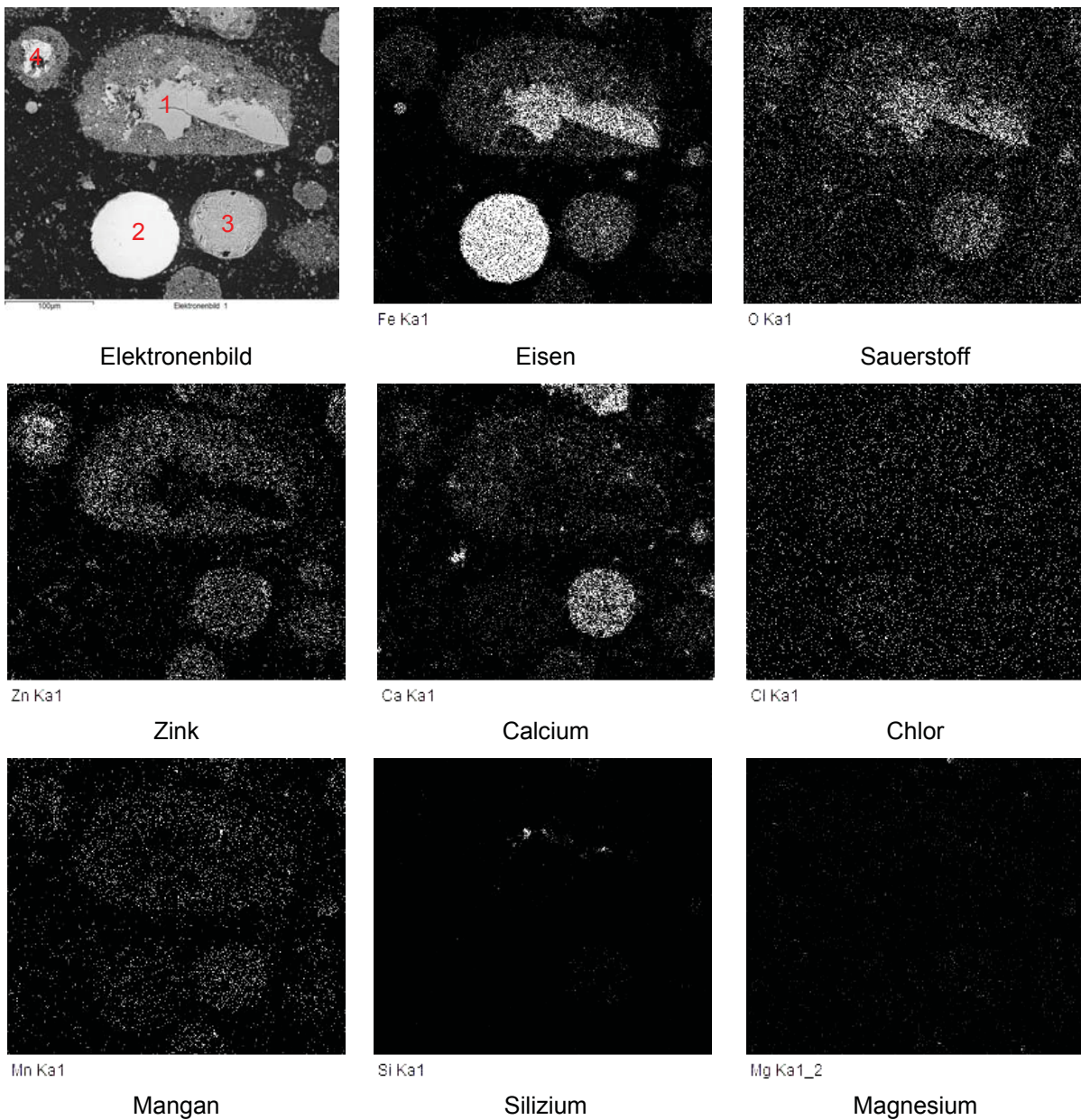


Abbildung 27: Elementarverteilung von Probe 17 bei Raumtemperatur

Das im Elektronenbild der Abbildung 27 auffallende große Korn 1 weist eine deutlich ersichtliche Schalenstruktur auf. Aus den Bildern der Elementverteilung geht hervor, dass das Innere dieses Kornes Eisen und Anteile an Mangan in oxidischer Form enthält. Die Anwesenheit von Zink, Eisen und Sauerstoff lässt vermuten, dass in der äußeren Hülle des Kornes Zinkferrit (ZnFe_2O_4) vorliegt, welcher geringe Anteile an Mangan und Calcium beinhaltet. Zwischen diesen beiden Schichten finden sich noch Bereiche in denen Si-Oxid auftritt. Der untere helle und kugelförmige Partikel Nr. 2 besteht aus metallischem Eisen mit etwas Mangan, welcher von einem Saum aus Eisenoxid umhüllt ist. Das Element Chlor ist regelmäßig über den gesamten Bereich der Probe verteilt. Wahrscheinlich liegt es gebunden in Form von Chloriden, wie Zink-, Eisen-, Blei- oder Calciumchlorid im Staub vor. Beim unteren rechten kugeligen Teilchen Nr. 3 sind die Elemente Eisen, Zink, Calcium und Sauerstoff sowie Spuren von Mangan detektierbar. Hierbei könnte es sich um einen Ca-Fe-Oxid-Spinell handeln, welcher mit ZnO vermengt vorliegt. Korn 4 im linken oberen Bildbereich setzt sich vorwiegend aus Zinkoxid zusammen.

Zusätzlich zu den Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop wurde für Probe 2 auch eine Untersuchung an der Mikrosonde mittels WDX durchgeführt. Dadurch war es möglich, für Probe 2 eine hochauflösendere Elementverteilung zu erhalten, welche mittels farblicher Abstufung auch eine ansehnlichere Form besitzt. Diese Elementverteilung zeigt Abbildung 28.

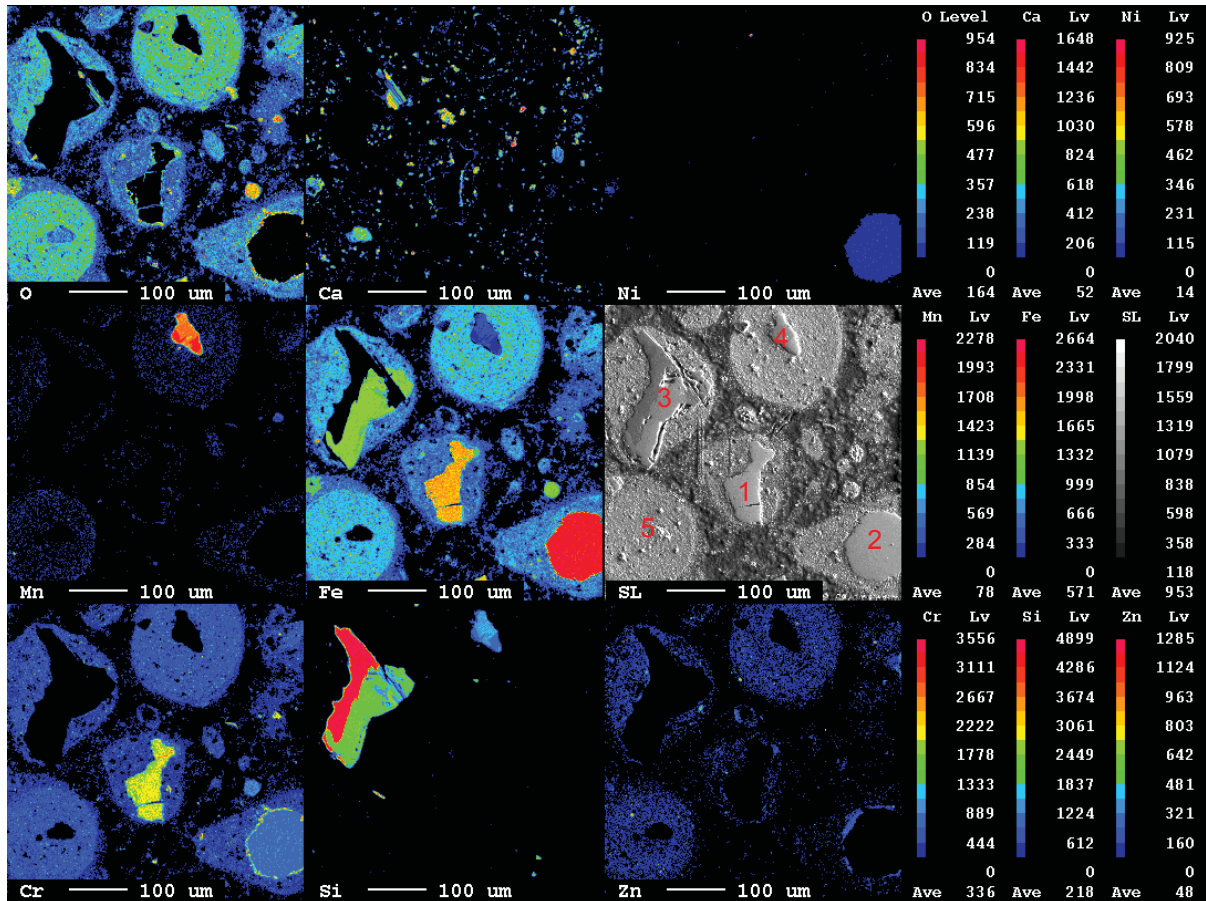


Abbildung 28: Ergebnis der Mikrosondenanalyse an Probe 2

Das zentrale Partikel (Nr. 1) in den Aufnahmen der Abbildung 28 besteht im Kern aus einer metallischen Fe-Cr-Verbindung, die von einem Fe-Cr-Zn-Oxid umgeben ist. Bei der Hülle dieses Partikels könnte es sich um die Phasen Chromit (FeCr_2O_4) und Zinkferrit (ZnFe_2O_4) handeln. Kern und Zentrum des Kornes 2 im rechten unteren Eck, welches aus einer metallischen Fe-Cr-Ni-Legierung aufgebaut ist, sind repräsentativ für die Zusammensetzung des Stahles, bei dessen Produktion dieser Staub entstanden ist. Die innere Hülle dieser Fe-Cr-Ni-Legierung (Teilchen Nr. 2) setzt sich aus einem Fe-Cr-Oxid zusammen, welche wiederum von einer Schicht aus Fe, Cr, Zn, Mn, Ca und O umgeben ist. Das Zink in dieser Schicht konzentriert sich allerdings in Zentrumsnähe. Bei der äußersten Hülle dieses Kornes mit den Elementen Fe, Cr, Zn, Mn, Ca und O könnte es sich um einen komplex aufgebauten Spinell handeln.

Das im linken oberen Bildrand befindliche Korn Nr. 3, dessen Zentrum aus metallischem Eisen bzw. einer Fe-Si-Legierung besteht, wird von einem Fe-Cr-Zn-Oxid, welches wahrscheinlich wieder als Chromit und Zinkferrit vorliegt, umgeben. Weiters befinden sich Anteile von Calcium und Mangan in der Hülle.

Teilchen Nr. 4 oben in der Bildmitte besteht aus einem Kern einer Mn-Si-Legierung und einer Schale aus Fe, Cr, Zn, Mn, Ca in oxidischer Form. Das unten auf der linken Bildseite situierte

Korn Nr. 5 besitzt eine CaO-Phase, welche das Zentrum bildet. Die Schale ist gleich aufgebaut wie die des zuvor beschriebenen Teilchens Nr. 4.

Bei Betrachtung der Calcium-Verteilung dieser Probe fällt die punktweise Konzentration auf. Im Gegensatz dazu liegen die meisten anderen Elemente gleichmäßig über die Probe verstreut vor.

Aufgrund der vorher angeführten Bilder und Aussagen lässt sich sehr gut der komplexe sowie vielseitige Aufbau solcher Reststoffe aufzeigen. Alleine die fünf hier betrachteten Partikel besitzen fünf verschiedene Arten des Aufbaus mit unterschiedlich vorliegenden Elementverteilungen. Die Tatsache, dass sechs und mehr Elemente bestimmte Bereiche im Staub bilden, lässt eine Aussage über die auftretenden Phasen als fast unmöglich erscheinen. Hier können nur Vermutungen angestellt und Vergleiche mit Angaben aus der Literatur gezogen werden.

Beim Vergleich der ermittelten und zuvor beschriebenen Ergebnisse über den Kornaufbau bzw. die Kornstruktur mit den in der Literatur vorhandenen Angaben zeigen sich sehr viele Parallelen. Tabelle 17 stellt die wichtigsten in der Literatur angegebenen im Staub auftretenden Phasen dar. Anhand dieser ist schon zu erkennen, welche enorme Vielfalt an Phasen in diesen Reststoffen vorliegen können und wie schwierig sich somit eine genaue und ausreichende Charakterisierung gestaltet. In Tabelle 18 sind die wichtigsten bzw. am häufigsten auftretenden Phasen angeführt.

Tabelle 17: Ergebnis der Phasenanalyse einiger Stahlwerksstäube [8]

Basic element	Identified phases	Sample											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe	Fe ₃ O ₄	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	α-Fe ₂ O ₃	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	FeO	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	Fe-met.	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	2FeOSiO ₂	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	FeS	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	Fe ₉ S ₈	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	FeSO ₄ ·4H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
Zn	ZnO	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	3(Cu,Zn)SO ₄ ·4H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	ZnS ₂ O ₄ ·Na ₂ S ₂ O ₄ ·nH ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	3(Zn,Mg)O·4(Si,Al)O ₂ ·H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
Cu	CuO	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	Cu _{1,96} S	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	5CuO·2As ₂ O ₃ ·10H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	Cu ₂ O·2Fe ₂ O ₃	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
Cd	3CdSO ₄ ·2H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	Cd ₃ Zn(SO ₃) ₄	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	4PbO·PbSO ₄	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
Pb	PbO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	NiS ₂	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
Ni	Ni ₇ S ₆	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	Cr ₂ O ₃	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
Cr	α-CaO·Cr ₂ O ₃	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	MnO	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	ρMnO ₂	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
Mn	Mn _x O _y	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	γMnS	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	MnSO ₄	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	αMnO·SiO ₂	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
Si	MnS ₂	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	SiO ₂ quartz	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	SiO ₂ cristobalite	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
Mg	SiO ₂ tridimite	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	3MgO·2SiO ₂ ·2H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	3CaO·2SiO ₂	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	CaO·2SiO ₂ ·1/2H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	CaO·SiO ₂ ·yH ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
Ca	α ₂ CaO·SiO ₂	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	γ ₂ CaO·SiO ₂	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	CaO·Al ₂ O ₃ ·10H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
Al	αAl ₂ O ₃	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
Na	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·12H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·12H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
Ba	Na ₂ O·4SiO ₂	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·H ₂ O	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
S	BaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○
S	S	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○

(●) Identified phases in average samples; (○) identified phases in each separated fraction.

Tabelle 18: Hauptphasen in Stahlwerksstäuben [8], [9], [10], [11], [12], [14], [17], [20], [29], [30], [31]

Zinkferrit	ZnFe ₂ O ₄	Hämatit	Fe ₂ O ₃
Magnetit	Fe ₃ O ₄	Wüstit	FeO
Chromit	FeCr ₂ O ₄	metallisches Eisen	Fe _{met}
Calcium-Magnetit	Ca _{0,15} Fe _{2,85} O ₄	Eisensilikat	2FeO·SiO ₂
Periklas	MgO	Calciumsilikat	3CaO·2SiO ₂
Manganoxid	Mn ₃ O ₄	Natriumchlorid	NaCl
Quarz	SiO ₂	Kaliumchlorid	KCl
Zinkoxid	ZnO		

Grundsätzlich geht die Literatur von einer oxidischen Grundstruktur bei Stahlwerksstäuben aus. Zusätzlich sind auch Silikate, Sulfate und Chloride anzufinden. Die wichtigste und auch häufigste Phase in den untersuchten Stäuben stellt der Magnetit in Form von Eisenspinell dar, welcher jedoch selten in reiner Form vorliegt. Meist findet eine partielle Substitution des Eisens durch andere Kationen statt, wodurch sich ein unterschiedlicher Eisengehalt, sowie unterschiedliche magnetische Eigenschaften in den so entstehenden Phasen ergeben. Diese Eisenspinelle besitzen die Grundform $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni})^{2+}[\text{((Fe}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{V})_2)^{3+}]_2\text{O}_4$. Daraus bilden sich auch die wichtigsten Phasen, wie Zinkferrit, Chromit, Manganferrit und ähnliche (siehe Tabelle 18). Aber auch andere Elemente, die diese Spinelle so zu sagen „verunreinigen“ können eingebaut werden, was bei Untersuchungen der Phasen mittels EDX bzw. WDX zu Fehlinterpretationen führen kann. Deswegen ist bei solchen Untersuchungen immer eine partielle Substitution zu beachten, wodurch zusätzliche Elemente in Phasen vorliegen können, welche im Normalfall dort nicht aufscheinen dürften [8], [9], [10], [11], [12], [14], [17], [20], [29], [30], [31].

Weitere Literaturangaben beziehen sich auf eine gewisse Einteilung der Partikel in Stahlwerksstäuben, wobei generell zwei Kategorien definiert werden können:

- Grobe Partikel mit einer Größe von 20 bis ein paar Tausend μm .
- Feine Teilchen mit einer Korngröße von kleiner als 20 μm .

Bei den groben Partikeln ist zwischen drei morphologische Typen zu unterscheiden:

- Teilchen aus Kohle und Kalk, welche eine unregelmäßige Form besitzen und eine Größe von 20 bis 500 μm aufweisen.
- Kugelförmige Partikel zwischen 20 und 200 μm , deren chemische Zusammensetzung mit jener der Schlacke übereinstimmt.
- Agglomerate von feinen Teilchen, welche nachfolgend beschrieben werden. Ihre Größe liegt bei 20 bis 1000 μm .

Im Gegensatz zu den feinen Partikeln sind die ersten beiden beschriebenen Typen kaum im Staub vorhanden. Ihre Anwesenheit deutet auf eine schlechte Prozessführung bzw. enorme Rauchaustragsrate hin.

Die zweite große Gruppe der Teilchen bilden die feinen Partikel mit einer Korngröße von kleiner 20 μm . Diese repräsentieren mengenmäßig den größten Teil im Stahlwerksstaub. Ein kleiner Anteil dieser Partikel sind Monokristalle von Zinkoxid, welche aufgrund ihrer facettierten Struktur leicht zu erkennen sind. Abbildung 29 zeigt einen Zinkoxidkristall mit einer Größe von wenigen hundert Nanometern [5], [21].

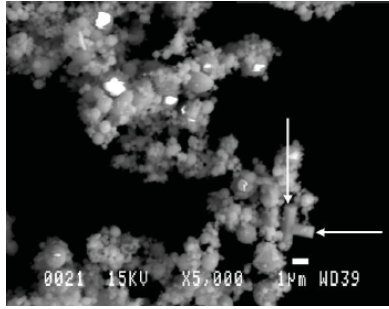


Abbildung 29: REM-Aufnahme eines Zinkoxid-Monokristalls ^[5]

Die weiteren Partikel dieser Gruppe, welche kugelförmig sind, unterschiedliche mineralogische Zusammensetzung haben und eine Korngröße von 0,2 bis 20 µm besitzen, können wie folgt unterteilt werden:

- Homogene Kugeln mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie die Schlacke oder der Stahl mit zusätzlich erhöhtem Zinkgehalt. Diese sind oft hohl, wenn eine Größe von 2 – 3 µm überschritten wird.
- Heterogene Kugeln, welche aus einer Schlackenphase und einer Stahlphase mit erhöhtem Zn-Gehalt bestehen. Einige zeigen eine eisenreiche dendritische Struktur, die von einer glasigen Schlackenphase umschlossen ist.
- Submikroskopische Kugeln aus reinem Zinkoxid.

Zusätzlich zu den zuvor aufgezählten Korntypen lassen sich noch weitere interessante Angaben sowie Einteilungen in der Literatur finden. So wird die Gestalt der Staubpartikel größtenteils als Kugelform angegeben. Jedoch sind auch Hohlkugeln, gebrochene Kugeln und eckige Partikel zu finden. Die Hohlkugeln entstehen durch Austreten von Gas aus dem Partikel während dessen Erstarrung, unförmige Teilchen sind auf das Zerbrechen von agglomerierten Partikeln zurückzuführen. Der kristalline Aufbau ist abhängig von der Kühlrate und reicht von einer dendritischen bis hin zu einer rhomboedrischen Struktur. Die fünf auftretenden Mikrostrukturen sind in Abbildung 30 dargestellt ^{[5], [8], [9], [11], [12], [14], [17], [31]}.

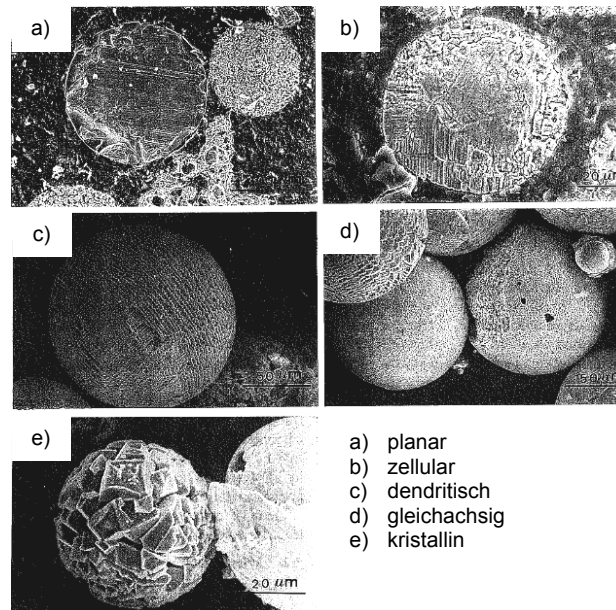


Abbildung 30: REM-Aufnahmen von Eisenspinell-Körnern mit unterschiedlichen Kristallisationsarten ^[31]

Auffällig bei diesen Eisenspinellen in Abbildung 30 scheint, dass bei allen Strukturen Fe, Zn und Mn anzufinden ist, außer bei der planaren Struktur, welche lediglich Fe enthält. Somit liegt bei einem planaren Auskristallisieren eines Fe-Spinells immer ausschließlich Magnetit vor. Bezüglich dieser Spinelle sind folgende weitere Angaben in der Literatur zu finden. Zumeist bilden Fe-Spinelle in der Form von Fe-Cr-Mn-Oxid, Fe-Cr-Ni-Oxid, Fe-Cr-Oxid oder Fe-Ni-Oxid das Zentrum von kugelförmigen Partikeln. Für das Aussehen eines solchen Kerns bestehen nun wiederum unterschiedliche Möglichkeiten. Dieser kann primär aus nur einer Art des Fe-Spinells bestehen oder auch mehrere Schichten verschiedener Fe-Spinelle mit unterschiedlicher Zusammensetzung aufweisen. Der Fe-Spinell-Kern ist zumeist von einer Schlackenschicht variierender Zusammensetzung umschlossen. Diese entsteht vermutlich beim Durchtreten der Teilchen durch die Schlacke während des Verlassens der Stahlphase und kann die Elemente Si, Cr, Ca, Fe, Al, Mn und Mg enthalten. Si, Ca und Fe bilden die wichtigsten Elemente in der skelettartig aufgebauten Hülle ^{[5], [11], [12], [14], [17], [31]}.

Im Gegensatz zu den Fe-Spinellen tritt metallisches Eisen in den Stahlwerksstäuben nur selten auf. Wenn überhaupt ist es in komplex aufgebauten mehrschichtigen Teilchen im Zentrum anzufinden. Dies beruht auf der Tatsache, dass der Staub in der Entstehungsgeschichte ausreichend Zeit zur vollständigen Oxidation besitzt ^{[11], [12], [14]}.

Die in den Literaturstellen zu findenden Angaben bezüglich der Elemente Ca und Mg besagen, dass Magnesium im Staub in Gebieten zu finden ist, wo kein Eisen auftritt, jedoch meist vergesellschaftet mit Ca und Si vorliegt. Während dessen tritt Ca in zwei verschiedenen Regionen auf. Im ersten Bereich mit Eisen ist Calcium nur in geringen Gehalten vertreten, was auf die vorliegende Phase $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ schließen lässt. In Gebieten in denen Calcium unter Ausschluss von Eisen auftritt, besitzt es eine hohe

Konzentration, wobei zusätzlich die Elemente Magnesium und Silizium detektierbar sind. Auch in Bezug auf das Vorliegen von Zink sind einige aufschlussreiche Details angegeben. Mit sinkendem Zn-Gehalt im Staub nimmt auch der Gehalt an ZnO ab, während der Anteil an Zinkferrit steigt. Teilweise ist auch eine direkte Proportionalität zwischen dem Gehalt an Zinkferrit und dem Fe/Zn-Verhältnis zu finden. Weiters sollen in der feinen Fraktion um 10 % höhere Zn- und um 10 % geringere Fe-Gehalte vorliegen als in der groben ^{[9], [10], [12]}. Weitere Literaturangaben sprechen auch von einer magnetischen bzw. elektrostatischen Anziehung der Teilchen, wodurch sich um größere Partikel eine Art Vorhof aus feinen Teilchen bildet. In diesem Vorhof ist wiederum vermehrt ZnO anzufinden ^[12].

3.6 Erhitzungsversuche im Röhren- bzw. Muffelofen

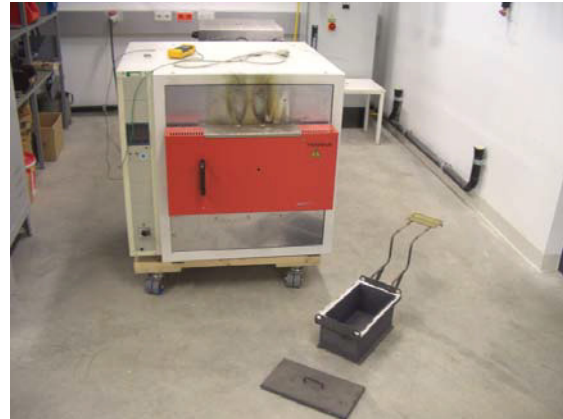
Um weitere Erkenntnisse über das Aufschmelzverhalten der einzelnen Reststoffe zu erhalten, wurden Versuche bei verschiedenen Temperaturen im Röhren- bzw. Muffelofen gefahren. Hierzu erfolgte die Glühung einer gewissen Menge an Reststoff bei Temperaturen zwischen 700 und 1500 °C in jeweils 100 °C-Schritten. Aus diesen Versuchen können Erkenntnisse über Massenänderungen, Verfärbungen der Substanzen, was auf Reduktion bzw. Oxidation oder Phasenänderungen schließen lässt, sowie das Sinter- und Aufschmelzverhalten gewonnen werden. Weiters war es möglich, die so thermisch behandelten Proben im Rasterelektronenmikroskop bzw. der Mikrosonde näher auf die Änderungen der Phasenzusammensetzung bei den jeweiligen Temperaturen zu untersuchen.

3.6.1 Versuchsbeschreibung und -durchführung

Zuerst wurde eine definierte Menge an Probenmaterial in einer Präzisionswaage eingewogen. Anschließend erfolgte die Chargierung des Probenmaterials in ein Keramikschißchen, so dass dieses ungefähr bis zum Rand mit Material gefüllt ist. Das Probenmaterial liegt in einer Art Schüttung in den Schißen vor, was reale Bedingungen in Verarbeitungsprozessen simulieren soll. Diese Schißen mit den verschiedenen Reststoffen bringt man nach einem bestimmten Belegungsplan in den Ofen ein. Bis zu einer Temperatur von 1100 °C erfolgte die Durchführung der Versuche im Muffelofen (siehe Abbildung 31 links), da dieser mit einer Maximaltemperatur von 1150 °C limitiert ist. Bei den Glühversuchen ab 1200 °C kam ein Röhrenofen (siehe Abbildung 31 rechts) zum Einsatz, wobei hier die Anzahl der einsetzbaren Glüh-schißen begrenzt war.



Röhrenofen (Carbolite STF 15/450)



Muffelofen (Fa. Heraeus) mit einsetzbarer Muffel

Abbildung 31: Anlagen für die Schmelzversuche

Nach dem Einbringen der Schiffchen wurde der Ofen auf Versuchstemperatur (700 bis 1500 °C) erhitzt und anschließend zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten, ehe er wieder langsam abkühlte. Die Aufheizrate betrug etwa 10 K/min. Zusätzlich erfolgte eine Begasung des Ofenraums mit Luft, um eine oxidierende Atmosphäre zu schaffen. Nachdem der Ofen abgekühlt war, wog man die Proben wiederum, um auf den Massenverlust schließen zu können. Allerdings ist diese Bestimmung des Massenverlustes nicht sehr genau und sollte nur einem ungefähren Abschätzen der Veränderung der Probe dienen. Die genauere Bestimmung der Änderung der Masse bei der jeweiligen Temperatur erfolgte mit der DTA/TG-Messung. Jedoch deutet ein Gewichtsverlust auf das Abdampfen eines gewissen Teiles der Probe, bzw. eine Gewichtszunahme auf ein Oxidieren des Materials hin. Es können hier aber noch sehr viele weitere Aspekte mit einfließen. Abbildung 32 gibt ein Bild über die Änderung der Masse in Abhängigkeit der Temperatur der drei genauer untersuchten Reststoffe (Probe 2, Probe 5 und Probe 17).

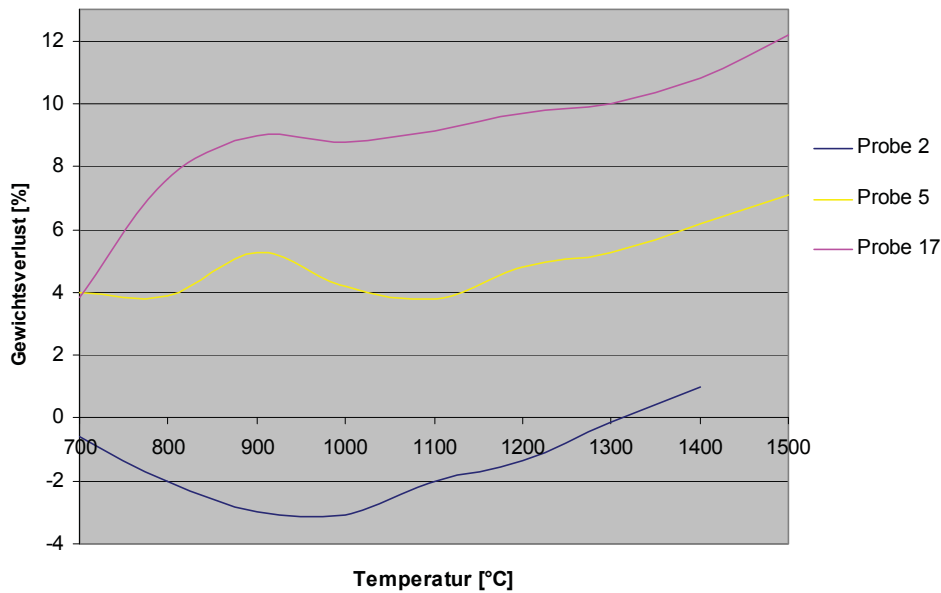


Abbildung 32: Massenänderung der Proben über den Temperaturbereich

Die letzten zwei Punkte der Versuchsdurchführung waren die optische Kontrolle des Probenmaterials auf etwaige Sinterstellen bzw. erste schmelzflüssige Phasen, sowie die fotografische Dokumentation der Proben. Anhand der einzelnen Photos sind die Farbveränderungen sehr klar zu ersehen.

3.6.2 Versuchsauswertung

Die Aussagen über den Gewichtsverlust dieses Versuches dienen lediglich dazu, einen groben Überblick hinsichtlich des Verhaltens mit der Temperaturänderung zu bekommen. Genauere Aussagen lassen sich mittels DTA/TG-Messung, welche in Kapitel 3.7 beschrieben wird, treffen.

Betrachtet man zunächst die in Abbildung 32 dargestellten Kurven des Gewichtsverlustes über die Temperatur, so sind doch deutlich voneinander verschiedene Kurven zu erkennen. Während bei den Proben 5 und 17 mit zunehmender Temperatur auch der Gewichtsverlust ansteigt, was auch zu erwarten wäre, so zeigt die Kurve bei Probe 2 in weiten Bereichen ein unterschiedliches Verhalten. Hier tritt bis zu einer Temperatur von 1000 °C sogar eine leicht steigende Gewichtszunahme auf, welche sich dann ab knapp über 1300 °C in einen Gewichtsverlust umwandelt. Diese anfängliche Gewichtszunahme deutet wahrscheinlich auf eine Oxidation des Materials bis zu einer Temperatur von 900 bis 1000 °C hin, was auch mit den erhöhten Anteilen an 2-wertigem und metallischem Eisen dieser Probe, welche wahrscheinlich zu dreiwertigem Eisen aufoxidiert werden, übereinstimmt. Ab einer Temperatur von 1000 °C, wo dann ein verstärkter Gewichtsverlust der Probe auftritt, dürfte die Verflüchtigung bestimmter Phasen eintreten, bzw. die Verflüchtigung gewisser Phasen der Oxidation überwiegen.

Die Schwankungen der Kurve bei Probe 5 lassen mehrere Interpretationen zu. Zum einen ist es möglich, dass hier verschiedene Reaktionen, wie Oxidation, Verflüchtigung oder ähnliches konkurrieren und so ein Schwanken der Kurve zu erklären ist. Zum anderen könnten auch Ungleichmäßigkeiten in der Messung zu diesem Ergebnis führen. Ab 1100 °C tritt jedoch auch bei Probe 5 ein stetig steigender Gewichtsverlust ein.

Probe 17 zeigt bis 900 °C eine stark steigende Gewichtsabnahme des Probematerials beim Glühen, welche anschließend stark abflacht, aber immer noch bis zur Endversuchstemperatur von 1500 °C ansteigt. Diese anfänglich starke Gewichtsabnahme korreliert mit den hohen C- sowie Cl-Werten von Probe 17. Vermutlich verbrennt der C und chloridische Verbindungen verflüchtigen, wodurch der Gewichtsverlust bei niedrigeren Temperaturen zu erklären ist.

In einem nächsten Schritt sollen die Änderung der Farbschattierungen über die Temperatur betrachtet werden, um Rückschlüsse auf eventuell stattgefundenene Phasenänderungen bzw. Oxidationen zu ziehen. Hierzu ist in Abbildung 33 bis Abbildung 35 eine fotografische Dokumentation der Veränderungen der jeweiligen Probe über die Temperatur dargestellt. Zusätzlich sind in Abbildung 33 bis Abbildung 35 Angaben über das Sinter- bzw. Schmelzverhalten der Reststoffe enthalten.

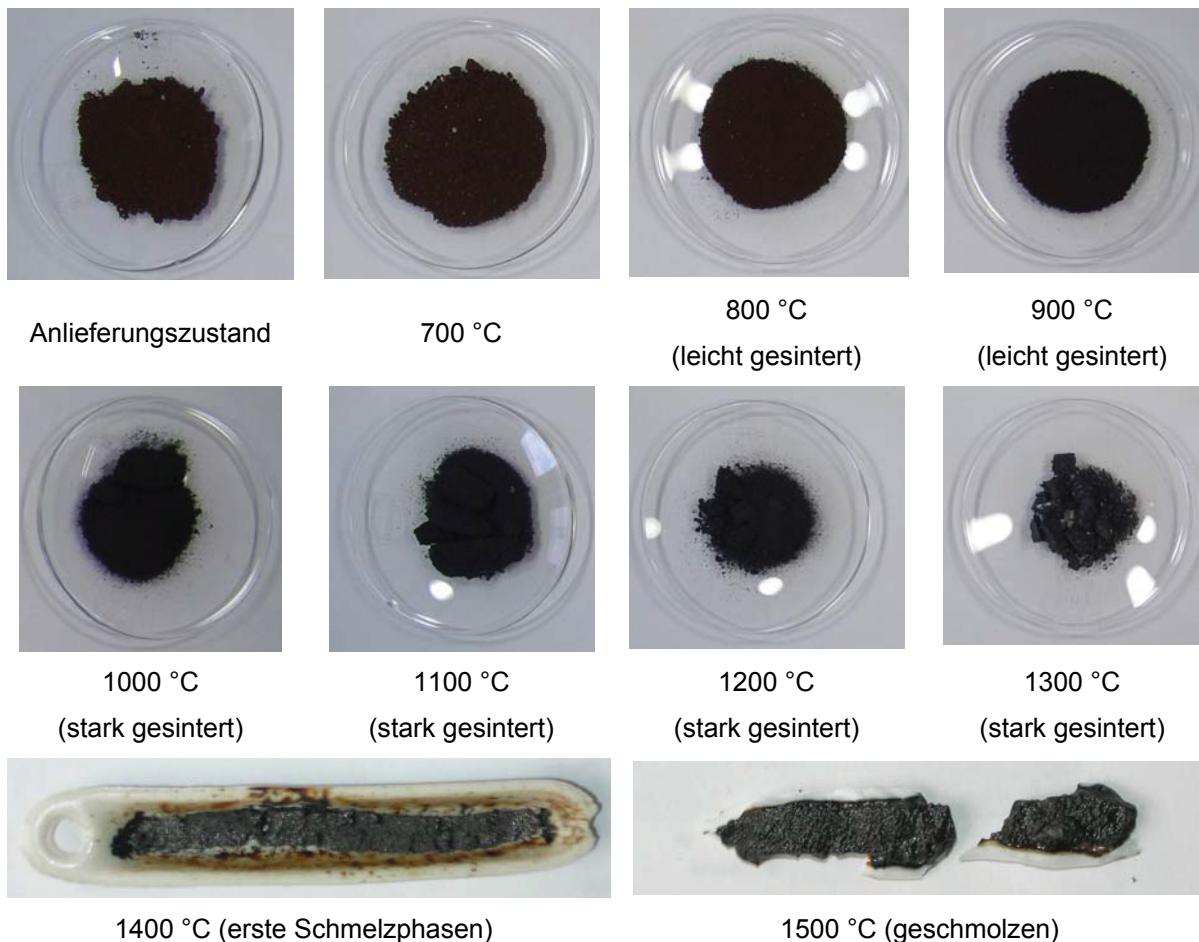


Abbildung 33: Fotografische Dokumentation der Probe 2

Das in Abbildung 33 dargestellte Ergebnis des Erhitzungsversuches von Probe 2 zeigt, dass bei 800 °C bereits ein leichtes Zusammenlagern von Teilchen in der Schüttung beginnt. In den Abbildungen wird dies als leicht gesintert definiert. Ab einer Temperatur von 1000 °C packen die Körner stärker zusammen (stark gesintert), was auch mit der im Erhitzungsmikroskop bestimmten und in Kapitel 3.4 beschriebenen Sintertemperatur von 991 °C übereinstimmt. Nach dem Versuch bei 1400 °C treten erste Schmelzphasen auf, und bei 1500 °C kann von einem nahezu geschmolzenen Staub gesprochen werden. Diese Ergebnisse stimmen mit jenen aus dem Erhitzungsmikroskop jedoch nicht mehr überein, welche eine Erweichungstemperatur von 1250 °C ermittelten. Mögliche Gründe könnten hier die Reaktion des Staubes mit dem Al_2O_3 -Schiffchen bei höheren Temperaturen sein, wodurch es zu einer Senkung der Schmelztemperatur gewisser Phasen kommt. Alternativ fällt aufgrund der längeren Haltetemperatur von 2 Stunden bei der jeweiligen Temperatur die Erweichungs- bzw. Schmelztemperatur scheinbar ab. Die farbliche Änderung des Staubes bei den Versuchen mit Probe 2 ist nur marginal. Eine leichte Aufhellung vom Schwarzen ins Dunkelgraue tritt bei höheren Temperaturen ein.

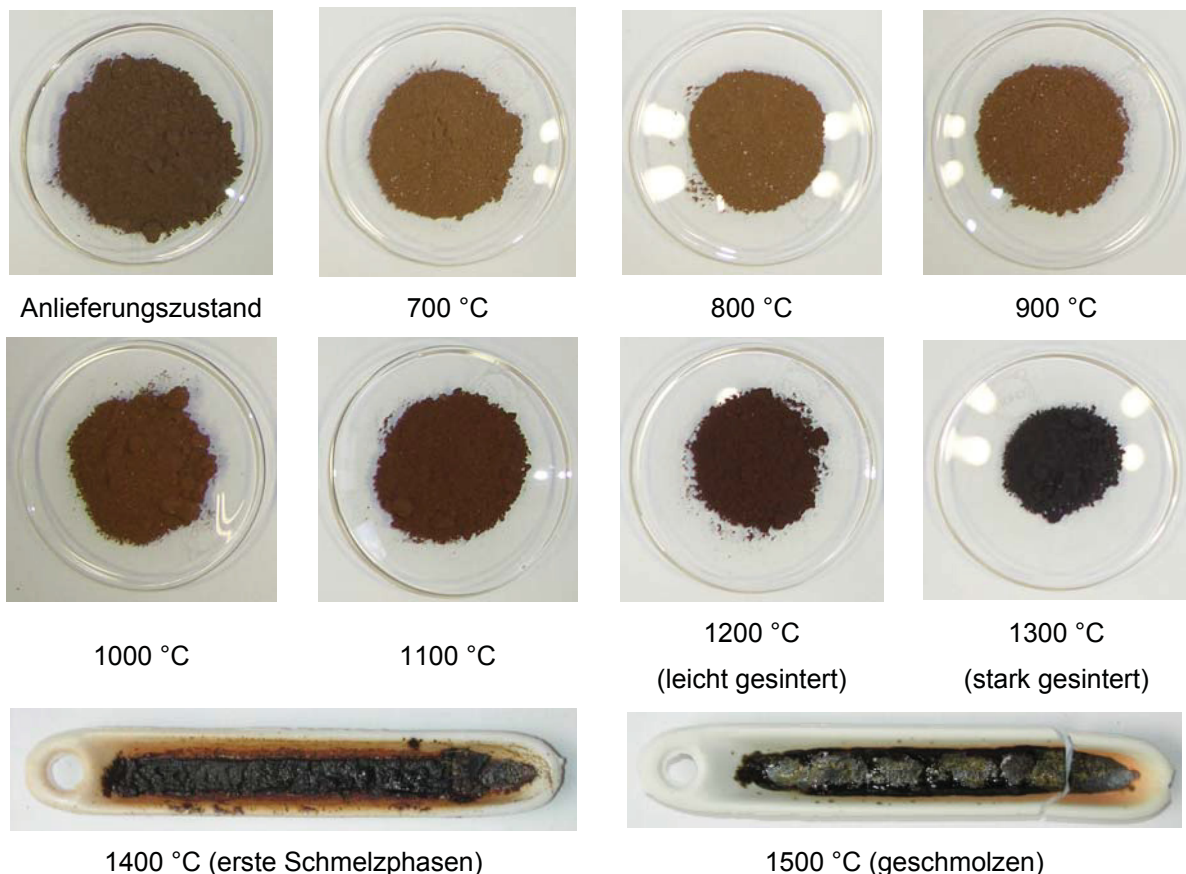


Abbildung 34: Photographische Dokumentation der Probe 5

Bei den Erhitzungsversuchen von Probe 5 (siehe Abbildung 34) treten bis zu einer Temperatur von 1100 °C keine Auffälligkeiten auf. Dies ist ein Widerspruch zu dem im

Erhitzungsmikroskop bestimmten Sinterbeginn von 981 °C, wobei der genaue Grund dafür unbekannt ist. Beim Versuch bei 1200 °C sind erstmals leichte Sintererscheinungen zu erkennen, welche sich ab 1300 °C stärker ausprägen. Die ersten Schmelzphasen lassen sich ab einer Temperatur von 1400 °C erkennen, und beim Versuch bei 1500 °C ist der Reststoff geschmolzen. Hierbei tritt auch wie bei Probe 2 ein Widerspruch zu den Ergebnissen im Erhitzungsmikroskop auf, wo eine Erweichungstemperatur von 1462 °C festgestellt wurde. Die Ursachen dafür sind gleich wie zuvor zu begründen. Die Farbe der untersuchten Stäube ändert sich von einem anfänglichen hellbraun über ein rotbraun bis zu einem dunkelbraun beim Versuch bei 1200 °C, was auf die Aufoxidation des metallischen Eisens sowie zweiwertigen Eisens zu Fe_2O_3 zurückzuführen ist. Bei den anschließenden Versuchen bei 1300 und 1400 °C zeigt der Staub eine dunkelgraue Farbe, was auf einen thermisch bedingten Zerfall von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 , welches eine schwarze Färbung besitzt, schließen lässt. Im geschmolzenen Zustand weist die Oberfläche einen schimmernden Glanz auf.

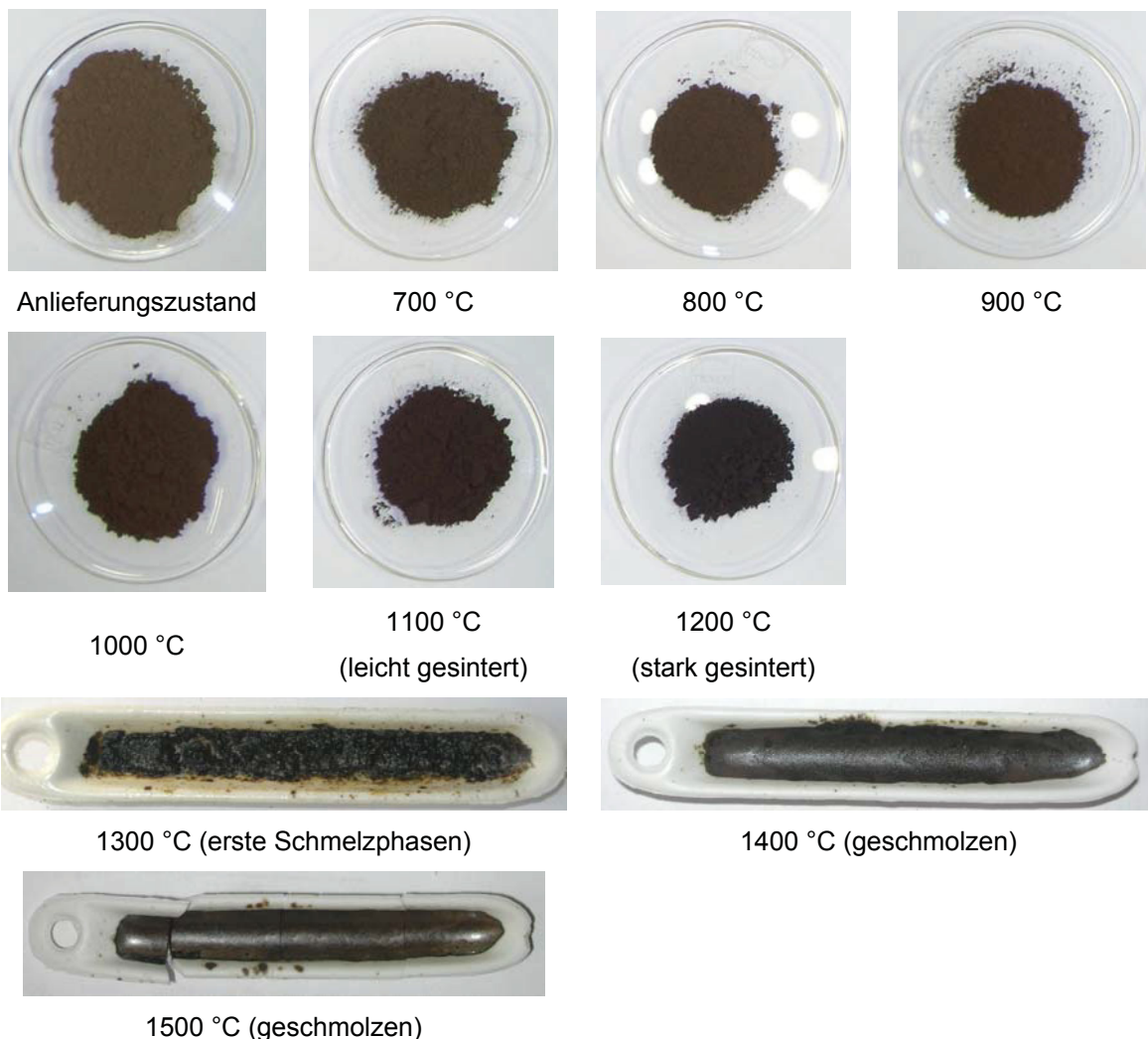


Abbildung 35: Photographische Dokumentation der Probe 17

Abbildung 35 zeigt die Aufnahmen von Probe 17 nach den Glühversuchen. Hier kann das erste leichte Zusammenpacken der Teilchen in der Schüttung bei 1100 °C erkannt werden. Somit ist der Zusammenhang mit dem Sinterbeginn von 1026 °C aus dem Erhitzungsmikroskop gegeben. Ab einer Versuchstemperatur von 1200 °C ist von einem starken Sintern zu sprechen. Die ersten schmelzflüssigen Phasen treten dann bei 1300 °C auf, was den im Erhitzungsmikroskop ermittelten Erweichungspunkt von 1209 °C bestätigt. Oberhalb einer Temperatur von 1400 °C wurde der Staub im Röhren- bzw. Muffelofen vollkommen aufgeschmolzen. Hier stimmt die im Erhitzungsmikroskop ermittelte Fließtemperatur nicht mit den hier durchgeführten Glühversuchen überein. Ein Schmelzen tritt schon bei 1400 °C ein, wobei die Fließtemperatur für diesen Staub bei 1502 °C liegt, wofür zuvor genannte Gründe heranzuziehen sind. Wie bei Probe 5 ändert sich die Farbe des Staubes während der Versuche von einem hell- über ein rot- bis hin zu einem dunkelbraun. Nach den Versuchen bei 1200 und 1300 °C zeigt sich eine dunkelgraue Färbung. Das geschmolzene Material von Probe 17 weist eine dunkelgraue Farbe mit braunen Flecken auf.

Generell ist zu sagen, dass ein Vergleich der oben beschriebenen Versuche mit jenen aus dem Erhitzungsmikroskop nur schwer durchzuführen ist, da die Deklarationen des Zustandes der Stäube nach dem Glühen sehr subjektiv ist. Denn wann von einem leichten bzw. starken Sintern zu sprechen ist, bzw. wann wirklich erste Schmelzphasen auftreten, ist nicht eindeutig definiert. Deshalb erfolgte für diese Stäube aus den Glühversuchen im Rasterelektronenmikroskop eine genauere Untersuchung. Weiters konnten dadurch die Phasenverteilungen nach Behandlungen bei hohen Temperaturen, wie sie bei einer pyrometallurgischen Aufarbeitung auftreten, untersucht werden.

3.6.3 REM-Untersuchungen der Proben nach den Glühversuchen zur genaueren Erfassung des Aufschmelzverhaltens

Ergänzend zu den Untersuchungen am Erhitzungsmikroskop hinsichtlich des Aufschmelzverhaltens erfolgten am REM weitere Untersuchungen zur Erforschung von Strukturveränderungen der Reststoffproben nach einer thermischen Behandlung. Hierzu wurden Proben aus den Glühversuchen im Röhren- und Muffelofen herangezogen und metallographisch präpariert. Aus diesen Untersuchungen sollen Phasenveränderungen im Hochtemperaturbereich, genaue Abläufe während des Sinterns und Schmelzens sowie Änderungen der Elementverteilung über den Temperaturbereich hervorgehen, um daraus Rückschlüsse auf das Schmelzverhalten und in weiterer Folge Möglichkeiten einer verbesserten Aufarbeitung zu erhalten. Dazu wurden am Rasterelektronenmikroskop wiederum Spot-Scans sowie Mappings für alle drei untersuchten Reststoffe im Temperaturbereich zwischen 700 und 1500 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in

Abbildung 36 bis Abbildung 47 dargestellt, wobei zuerst die Elektronenbilder der 100 °C-Schritte zusammengefasst wurden, um anschließend die Mappings der interessanten Temperaturen anzuführen.

Probe 2:

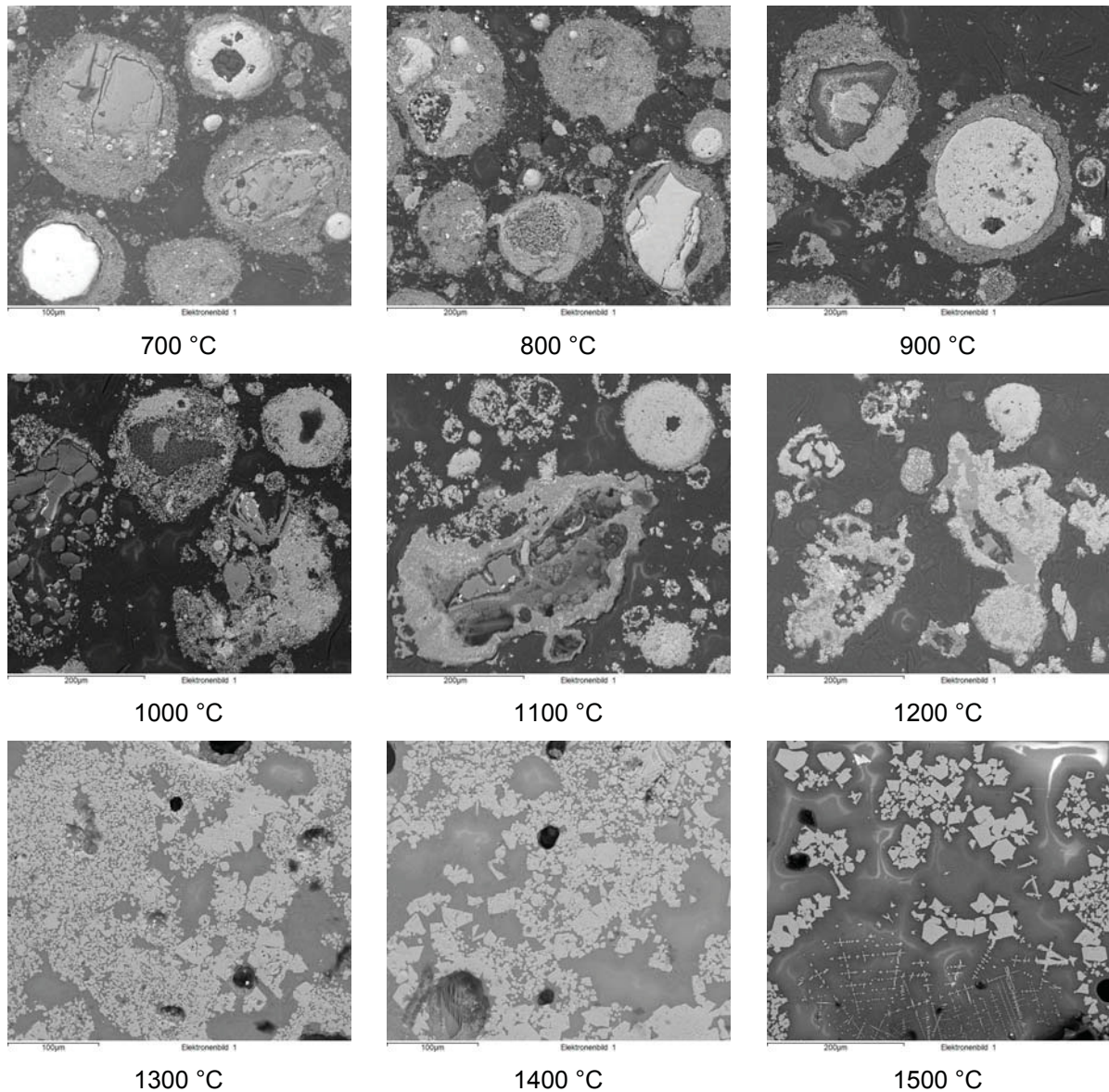


Abbildung 36: Elektronenbilder der Probe 2 im Temperaturbereich von 700 – 1500 °C

Aus Abbildung 36 geht hervor, dass der Staub von Probe 2 bis zu einer Temperatur von 1000 °C keinerlei Veränderung in der Struktur, sowie dem Kornaufbau zeigt. Ab 1000 °C beginnen sich erste Sinterbrücken zu bilden, was sich auch in den Versuchsschiffchen beim Glühen zeigt. Diese verstärken sich bis zu einer Temperatur von 1200 °C, wo sie auch im Elektronenbild eindeutig zu erkennen sind. Bei einer Temperatur von 1300 °C treten dann erste Schmelzphasen neben den zusammengebackenen Körnern auf. Bei 1500 °C ist der Staub nahezu vollständig aufgeschmolzen, und das Elektronenbild zeigt

neben den aus der Schmelzphase beim Erstarren entstandenen Dendriten auch noch feste, nicht aufgeschmolzene Bereiche.

Zur genaueren Untersuchung der Veränderungen der Phasen über den Temperaturbereich sind in Abbildung 37 bis Abbildung 39 die Mappings der Proben der Versuchstemperaturen 1200, 1300 und 1500 °C dargestellt. Die Mappings der restlichen Versuchstemperaturen befinden sich im Anhang.

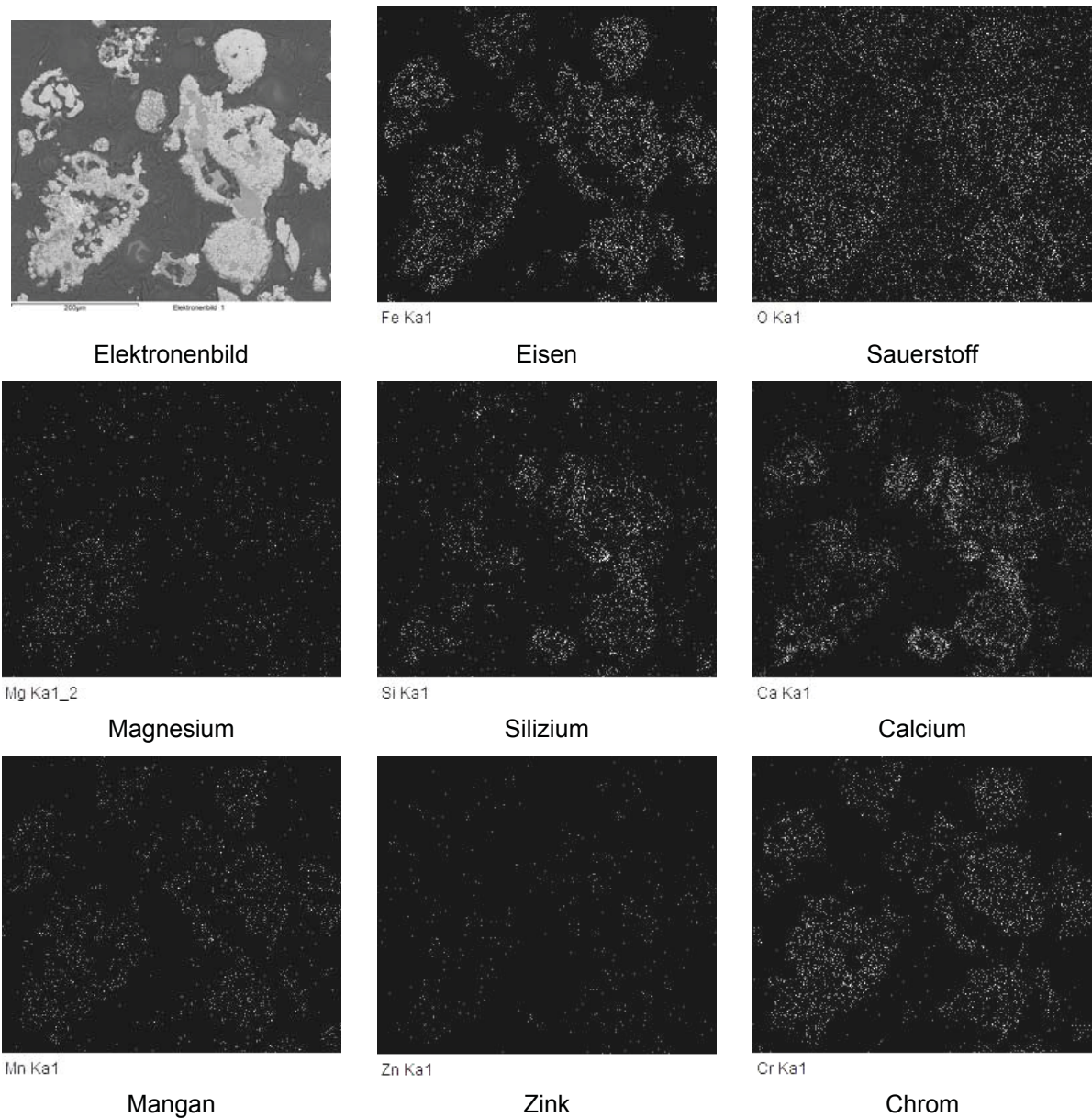


Abbildung 37: Probe 2 bei 1200 °C

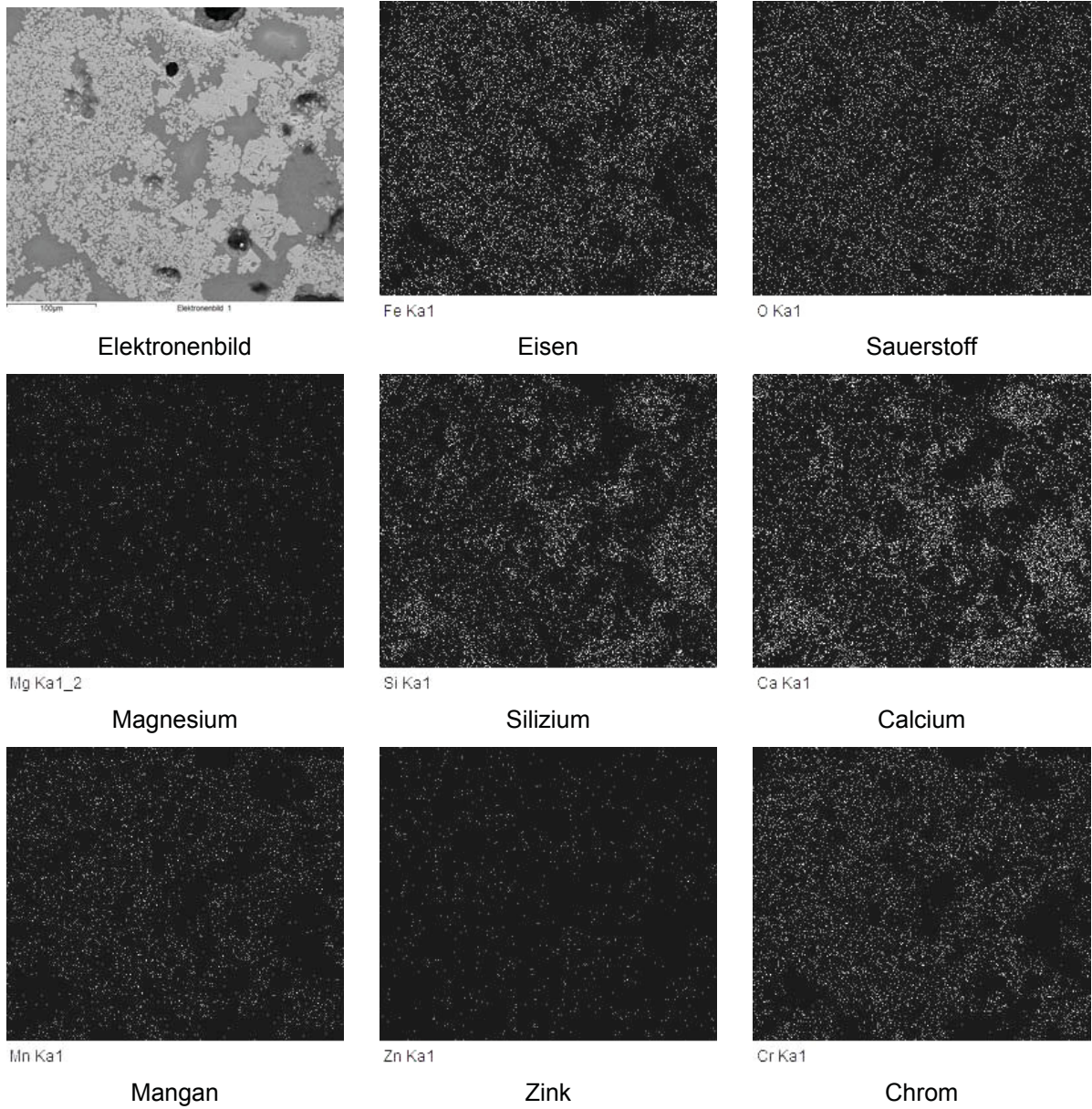


Abbildung 38: Probe 2 bei 1300 °C

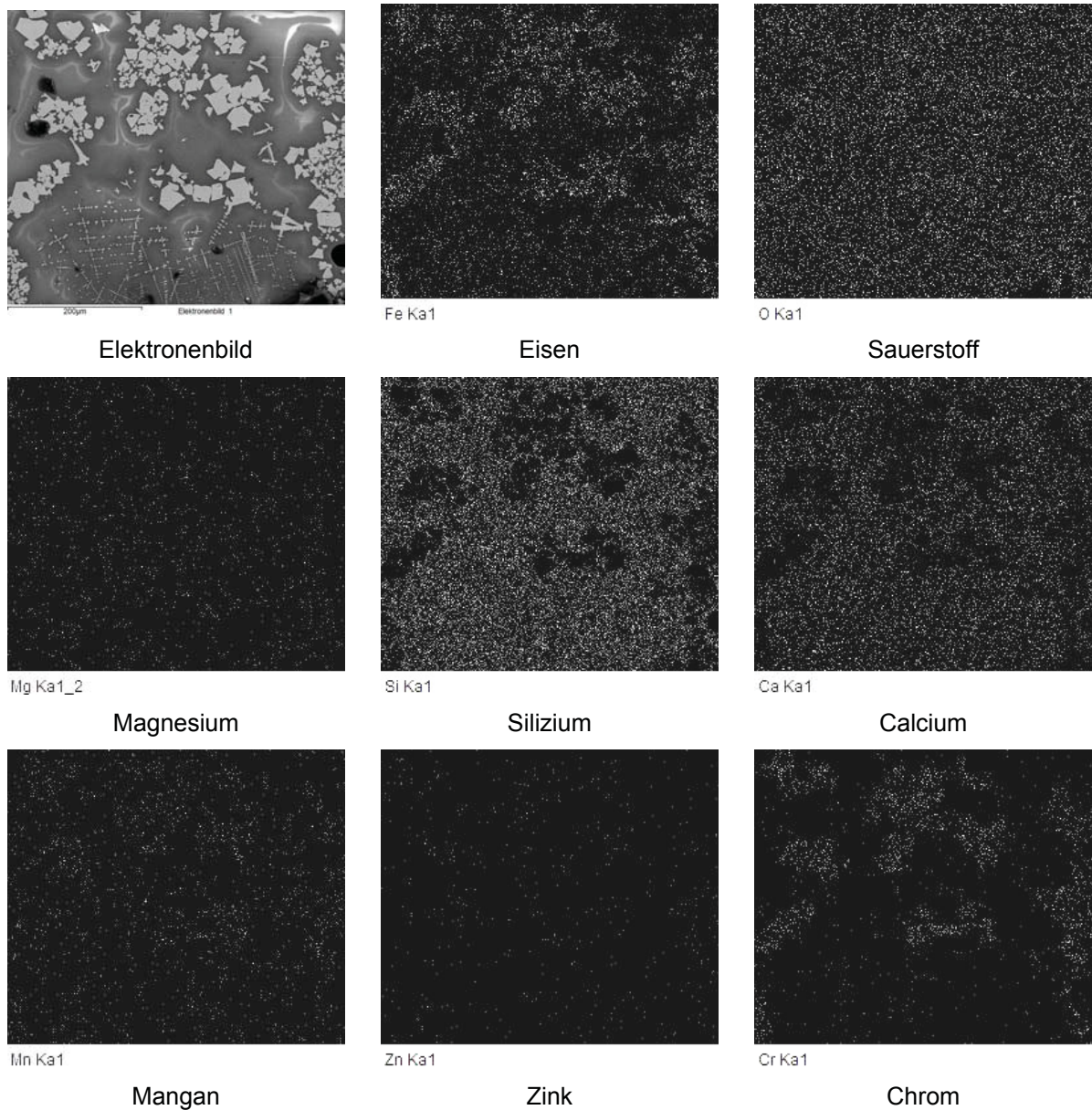


Abbildung 39: Probe 2 bei 1500 °C

Das in Abbildung 37 gezeigte Mapping der Probe 2 nach dem Versuch bei 1200 °C zeigt sehr deutlich die Veränderungen der Phasen im höheren Temperaturbereich. Im Gegensatz zur Untersuchung des Staubes im Originalzustand, wo teilweise Elemente separiert voneinander vorliegen, sind hier alle Elemente in den Körnern homogener verteilt, wobei teilweise auch starke Aufkonzentrierungen von Elementen zu finden sind. Weiters ist auffällig, dass die Elemente Ca und Si sowie Fe und Cr immer zusammen auftreten, wodurch sich eine Auftrennung in zwei Bereiche abzeichnet. Mg ist eher im Ca-Si Gebiet zu finden, während Mn mit Fe und Cr vergesellschaftet ist. Die Sinterbrücke im rechten Bereich des Bildes besteht relativ eindeutig aus einer Ca-Si-Schlackenphase, welche von einer Fe-Cr-Mn-Oxid-Phase umschlossen ist. Ebenfalls ist bei höheren Temperaturen zu erkennen, dass die Körner vergrößern oder auch teilweise zerfallen.

Bei der Versuchstemperatur von 1300 °C und den ersten auftretenden Schmelzphasen zeigt das Mapping in Abbildung 38 deutlich die Separation in zwei Bereiche. Zum einen liegt eine glasige Schmelz- bzw. Schlackenphase aus Ca- und Si-Oxid vor und zum anderen ist eine feine aber in großen Bereichen und zusammenhängend vorliegende Fe-Cr-Mn-Oxid-Phase anzufinden. Das Element Zn befindet sich ebenfalls nur in der Fe-Cr-Mn-Oxid-Phase. Im Gegensatz zur glasigen Schlackenphase, wo ausschließlich Ca- und Si-Oxid vorliegt, befindet sich in und zwischen der Fe-Cr-Mn-Oxid-Phase auch etwas Ca- und Si-Oxid.

Der Versuch bei 1400 °C ergibt nahezu das gleiche Ergebnis, wie jener bei 1300 °C, mit dem Unterschied, dass die Separation der beiden Phasen weiters verstärkt wird, die Fe-Cr-Mn-Oxid-Phase etwas vergrößert und die Ca-Si-Schmelzphase in größeren Bereichen vorliegt.

Abbildung 39 gibt das Mapping der geschmolzenen Probe bei der Versuchstemperatur von 1500 °C wieder. Hier lässt sich eindeutig die verstärkt vorliegende Schmelzphase erkennen, welche bei der Erstarrung auch Dendriten ausbildet. Die restlichen Bereiche, welche bei der vorherrschenden Versuchstemperatur noch nicht aufgeschmolzen sind, bestehen wiederum aus Fe- und Cr-Oxid. Mn ist nicht mehr auf diese Phase beschränkt, sondern ist gleichmäßig über die Probe verteilt, was bedeutet, dass Mn bei diesen Temperaturen aus der Fe-Cr-Mn-Oxid-Phase in die Schlackenphase übergeht. Ähnliches gilt für Fe, welches ebenfalls zum Teil in der Schlackenphase anzufinden ist. Weiters erkennt man die Clusterbildung der Fe-Cr-Oxid-Phase in bestimmten Bereichen, wobei sich dazwischen die glasartige Schlackenphase befindet. Interessanterweise bestehen die Dendriten, welche bei der Erstarrung der geschmolzenen Phase entstehen, aus Fe- und Cr-Oxid, Ca- und Si-Oxid liegt nur zwischen den Dendriten vor.

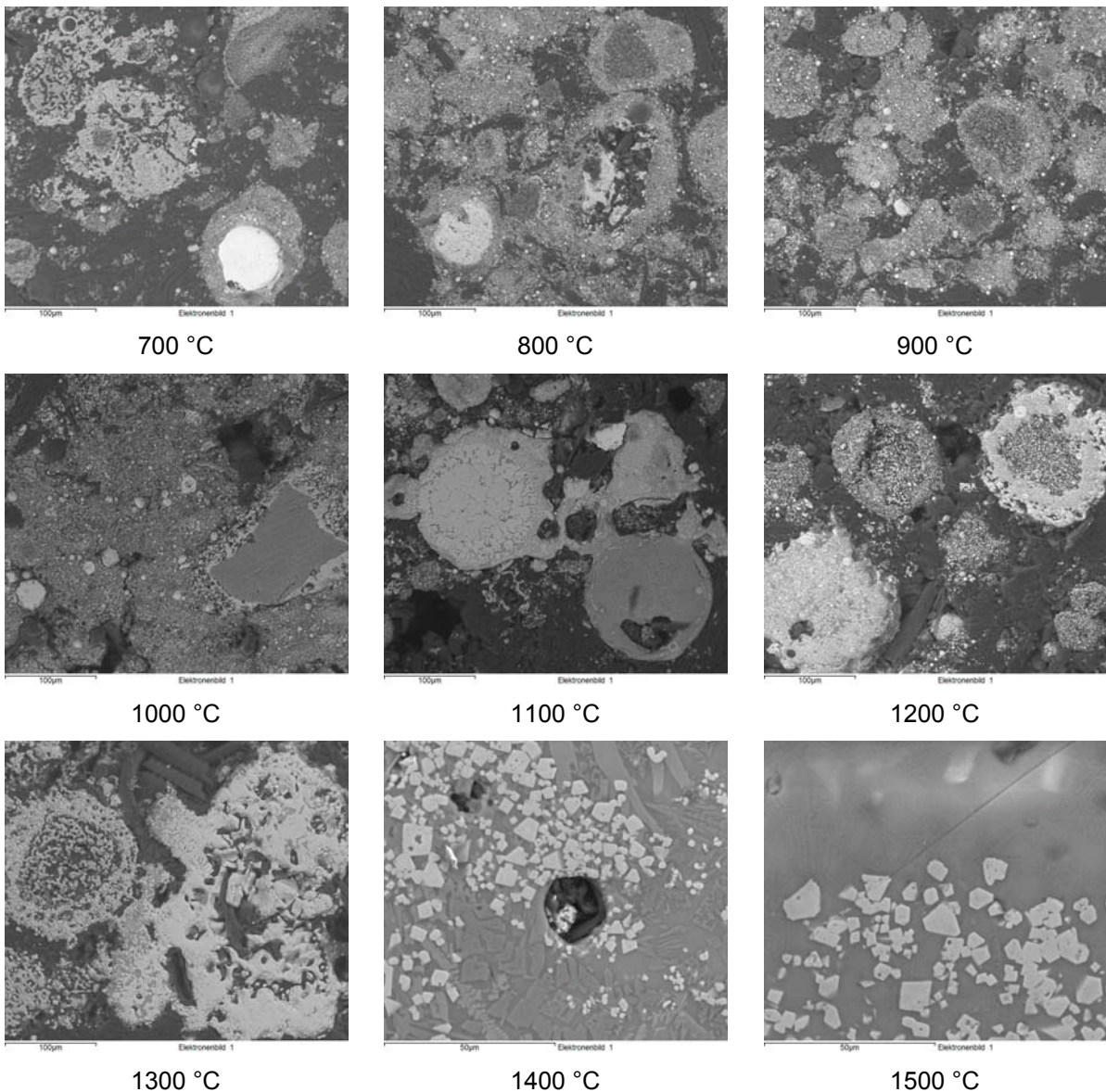
Probe 5:

Abbildung 40: Elektronenbilder der Probe 5 im Temperaturbereich von 700 – 1500 °C

Die in Abbildung 40 dargestellten Elektronenbilder der Probe 5 nach den Glühversuchen bei den verschiedenen Temperaturen zeigen, dass bis zu einer Temperatur von 1100 °C keine Veränderungen am Probenmaterial zu erkennen sind und erst ab 1100 °C erste Sinterphasen auftreten. Bei 1300 °C ist ein verstärktes Zusammensintern zu sehen, wobei auch die Struktur des Staubes eine Abwandlung erfährt. Ab einer Versuchstemperatur von 1400 °C treten schon Schmelzphasen auf und bei 1500 °C ist der Staub von Probe 5 bis auf wenige Bereiche vollständig geschmolzen.

Nachfolgende Abbildung 41 bis Abbildung 43 zeigen die Mappings von Probe 5 bei den Versuchstemperaturen 1100, 1300 und 1500 °C. Anhand dieser Abbildungen wird versucht, die Phasen- sowie die Strukturveränderung des Staubes zu erläutern, um das Schmelzverhalten besser zu verstehen.

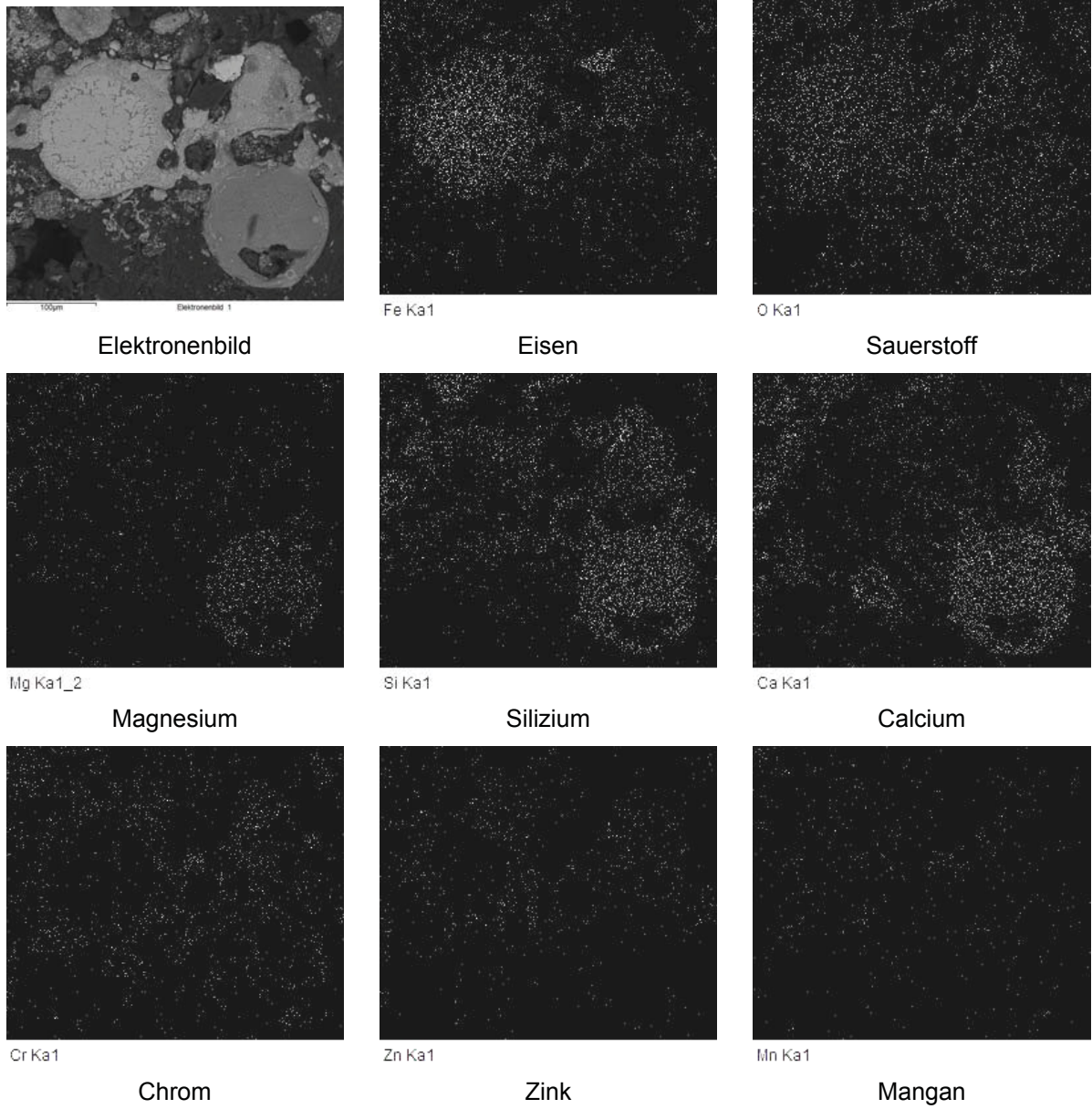


Abbildung 41: Probe 5 bei 1100 °C

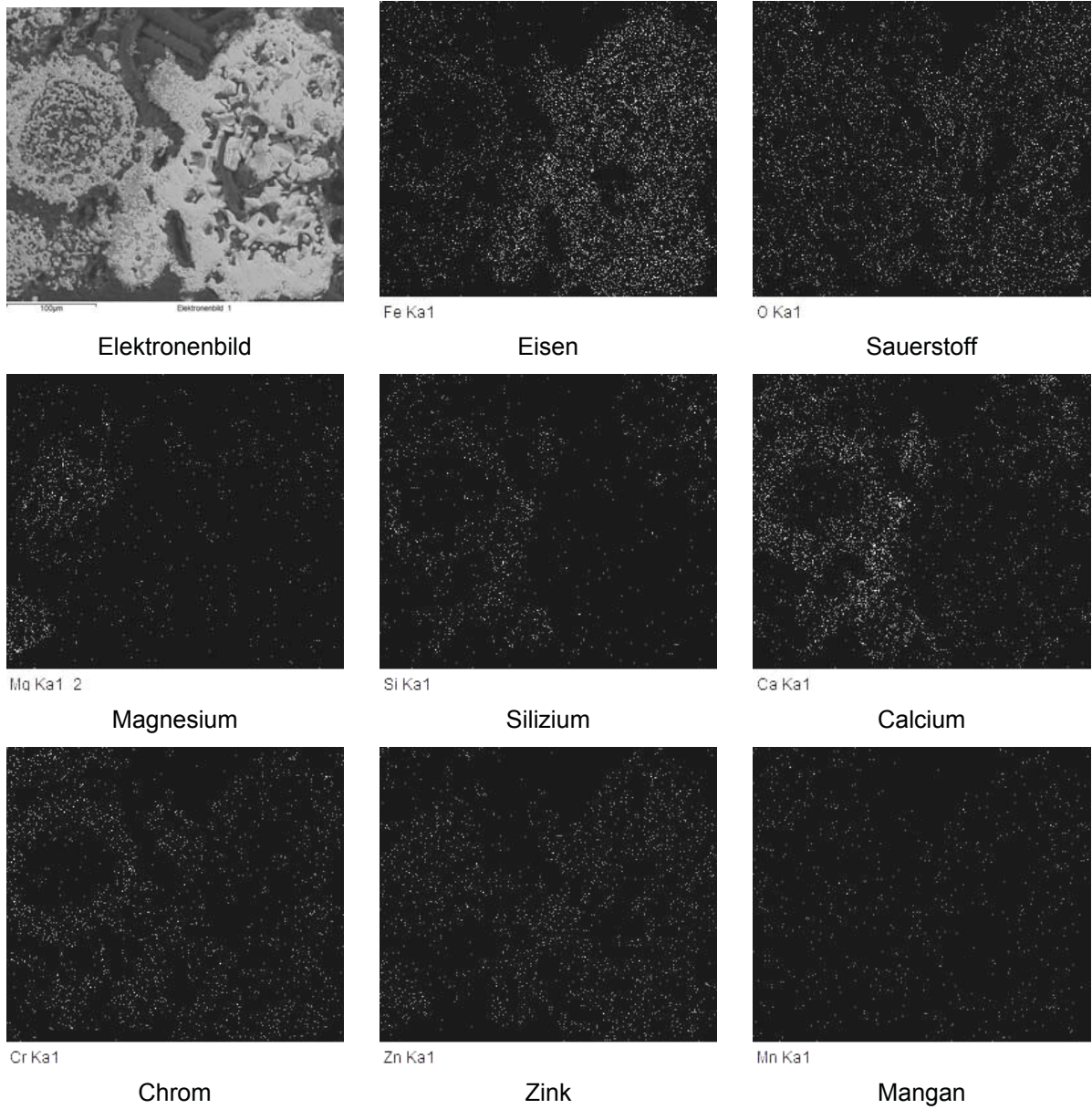


Abbildung 42: Probe 5 bei 1300 °C

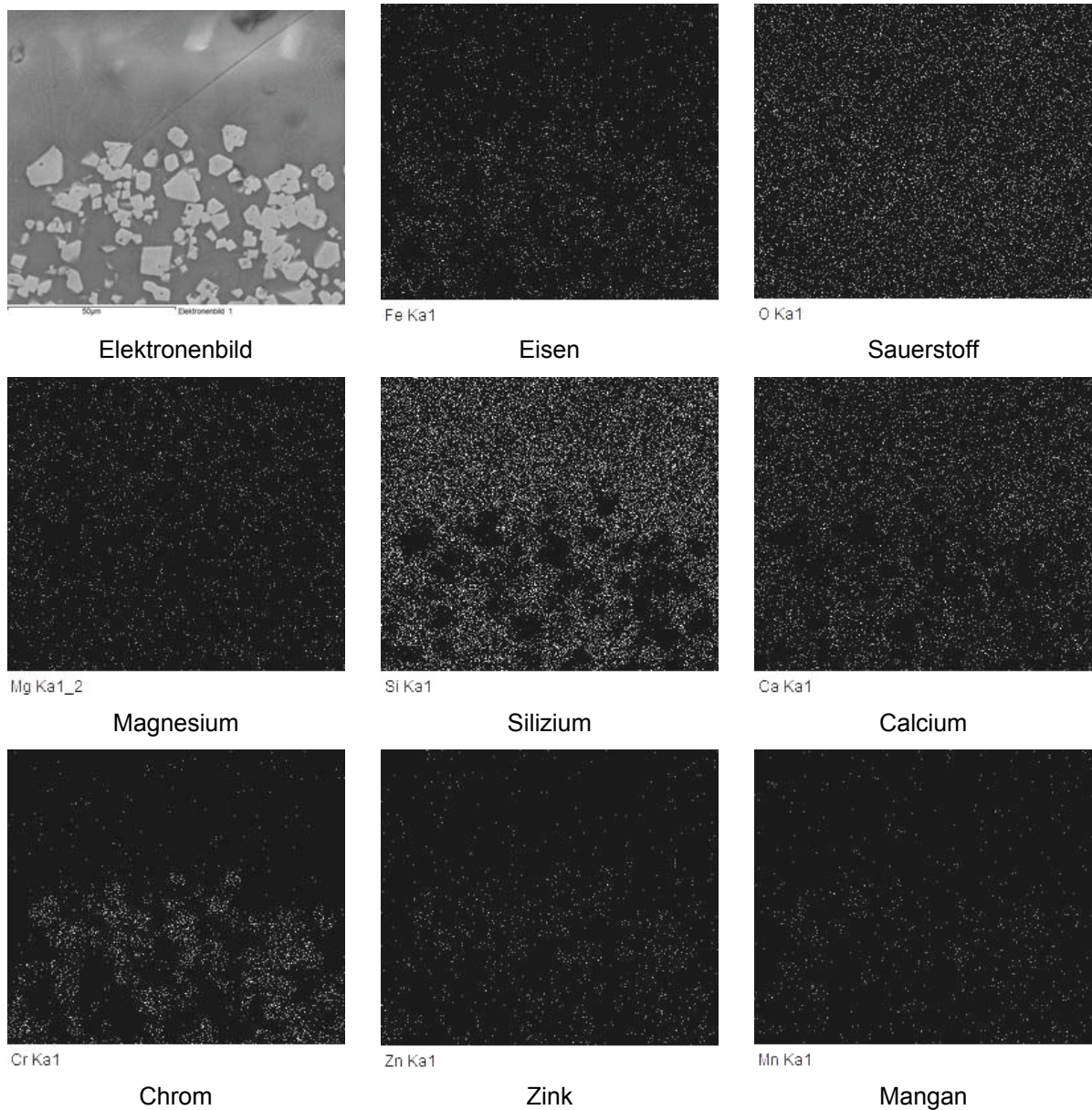


Abbildung 43: Probe 5 bei 1500 °C

Die in Abbildung 41 dargestellten Mappings von Probe 5 bei einer Versuchstemperatur von 1100 °C zeigen sehr deutlich die Strukturvergrößerung des Staubes bei erhöhten Temperaturen, sowie das Vorhandensein von ersten Sinterbrücken. Bei diesen ist nicht zu erkennen, um welche Phasen es sich handelt, da alle Elemente in diesen Bereichen detektiert wurden. Jedoch sind wie bei Probe 2 ebenfalls die Elemente Ca- und Si-Oxid vorherrschend. Die Elemente Zn und Cr befindet sich im Randbereich der Körner sowie auch im Bereich der Sinterbrücken, was einen Widerspruch zu der Probe bei Raumtemperatur darstellt, wo diese Elemente gleichmäßig im Korn verteilt vorlagen.

Bei einer Versuchstemperatur von 1300 °C ist, wie in dem in Abbildung 42 gezeigten Mapping, wiederum eine Zweiteilung der Phasenbereiche zu erkennen. Bei einem

Phasengebiet handelt es sich um eine Fe-Cr-Oxid-Verbindung. Den zweiten vorliegenden Phasenbereich stellt ein Ca-Si-Oxid dar. Im Gegensatz zu Probe 2 ist jedoch die Trennung der beiden Phasen nicht so scharf, da im Ca-Si-Oxid-Bereich etwas Fe und Cr vorliegt sowie im Fe-Cr-Oxid-Bereich etwas Ca. Mg bildet eigene oxidische Phasenbereiche, in denen nur zusätzlich etwas Zn anzufinden ist. Zn tritt auch noch in der Fe-Cr-Oxid-Phase auf, jedoch nicht im Gebiet von Ca- und Si-Oxid. Von der Struktur her ist ersichtlich, dass der Bereich von Ca- und Si-Oxid sowie von Fe- und Cr-Oxid durchgehende flächige Gebiete bilden, wobei hingegen der Bereich des MgO gepunktet marmoriert erscheint. Dies könnte auf das Ausgasen bzw. Verdampfen von flüchtigen Stoffen zurückzuführen sein.

Ab einer Temperatur von 1400 °C, wo die ersten Schmelzphasen auftreten, beginnt auch eine verstärkte Separation zwischen der Ca-Si-Oxid-Schlacke und dem Fe-Cr-Oxid. Diese nimmt mit steigender Temperatur zu, was auch das Mapping in Abbildung 43 veranschaulicht. Hier sind die beiden voneinander getrennt vorliegenden Phasen eindeutig zu erkennen, wobei wiederum das Fe-Cr-Oxid, welches etwas Mn enthält, sehr rein vorliegt, während in der Ca-Si-Oxid-Schlacke auch Fe und Mg detektiert werden kann. Das Element Cr sowie ein Großteil von Zn beschränken sich auf die Fe-Cr-Oxid-Phase. Vergleicht man die Elektronenbilder bei einer Versuchstemperatur von 1400 und 1500 °C in Abbildung 40, so ist zu sehen, dass die noch nicht geschmolzene Fe-Cr-Oxid-Phase mit steigender Temperatur vergrößert.

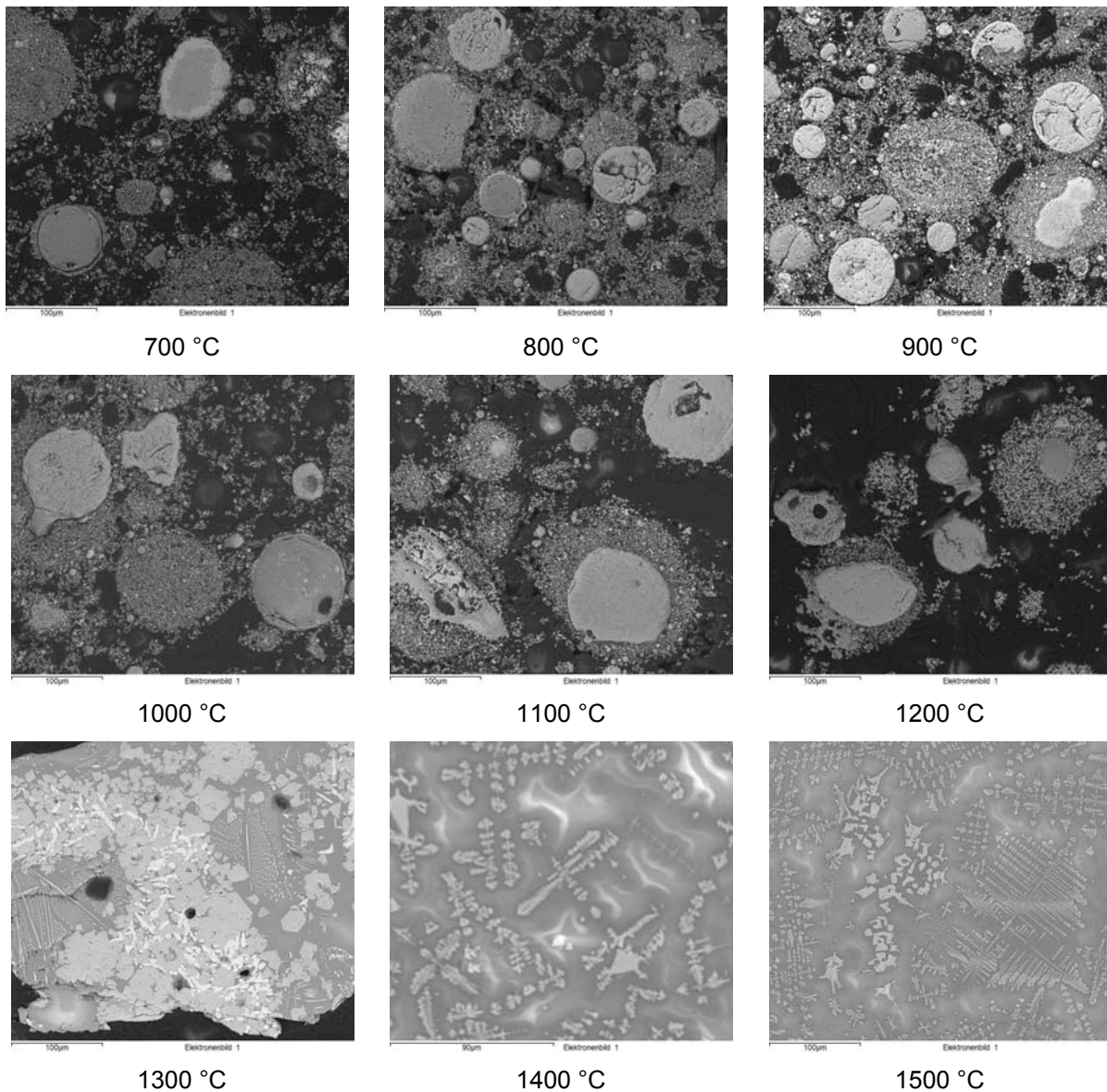
Probe 17:

Abbildung 44: Elektronenbilder der Probe 17 im Temperaturbereich von 700 – 1500 °C

Aus Abbildung 44, welche die Elektronenbilder der Glühversuche bei den verschiedenen Temperaturen von Probe 17 zeigt, geht hervor, dass dieser Staub im Temperaturbereich von 700 bis 1100 °C keine Veränderung der Kornstruktur aufweist. Ab etwa 1100 °C kommt es zu einer Vergrößerung der zinkhaltigen Phasensäume um die Körner. Bei einer Versuchstemperatur von 1300 °C sind die ersten Schmelzphasen zu detektieren. Das vollständige Aufschmelzen des Staubes tritt ab 1400 °C ein und ist durch die bei der Erstarrung entstehenden Dendriten gekennzeichnet. Jedoch bestehen immer noch gewisse Bereiche im Staub, welche auch bei 1500 °C nicht aufschmelzen.

Abbildung 45 bis Abbildung 47 veranschaulichen die Phasen- und Strukturveränderungen über den Temperaturbereich von 700 bis 1500 °C, wobei die aussagekräftigsten

Temperaturen 1100, 1300 und 1500 °C ausgewählt wurden. Die Mappings der restlichen Temperaturen finden sich im Anhang.

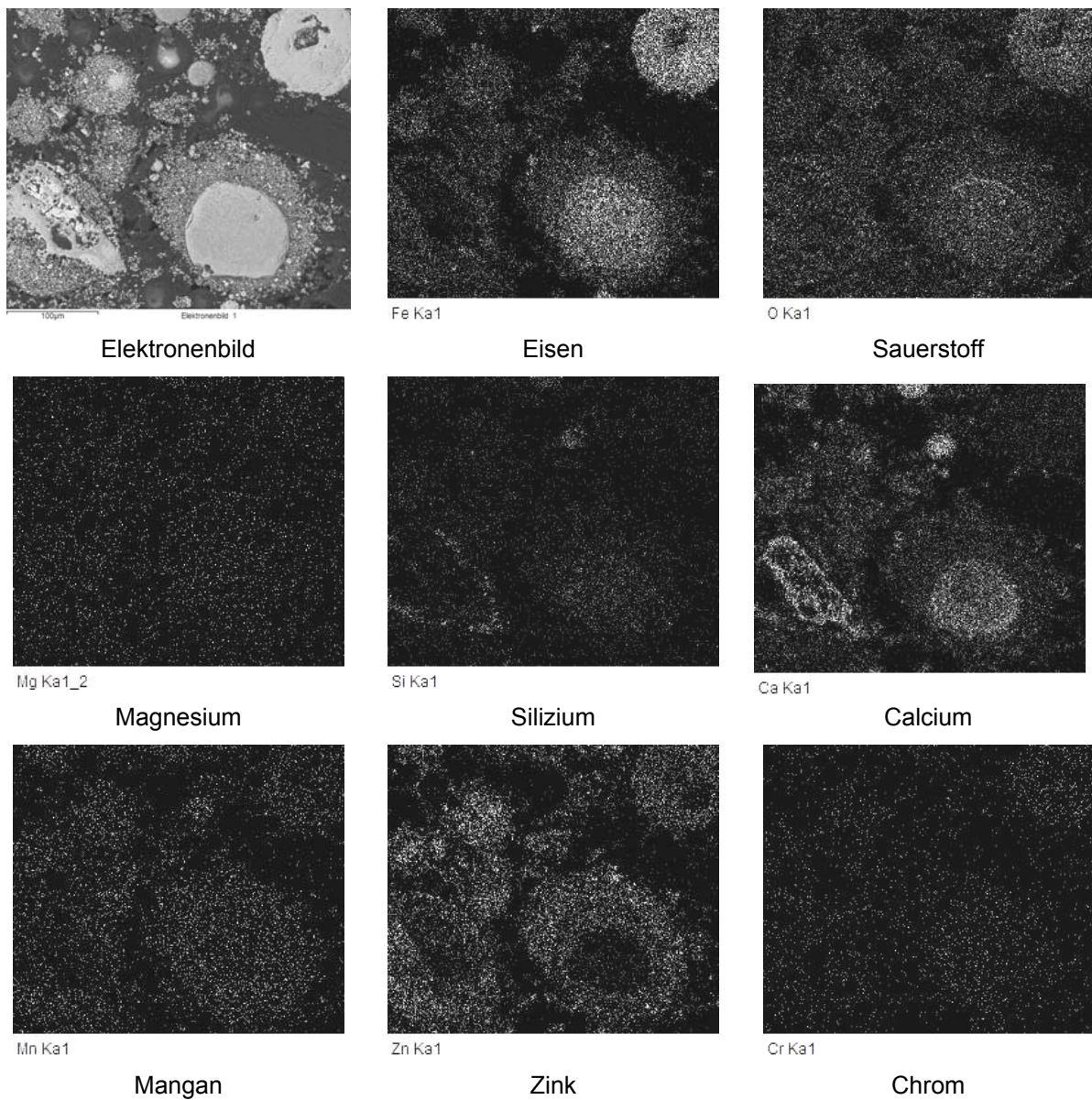


Abbildung 45: Probe 17 bei 1100 °C

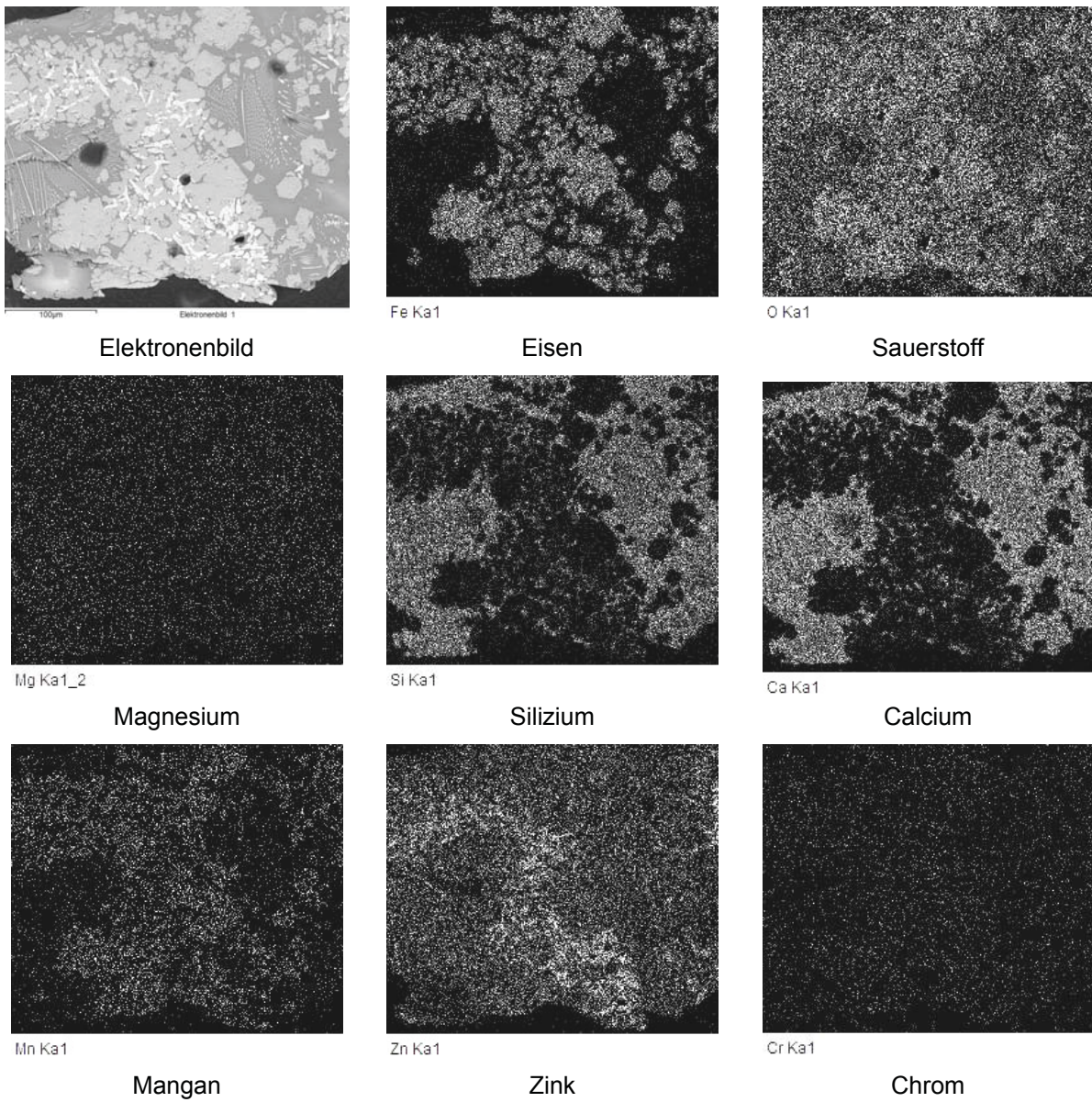


Abbildung 46: Probe 17 bei 1300 °C

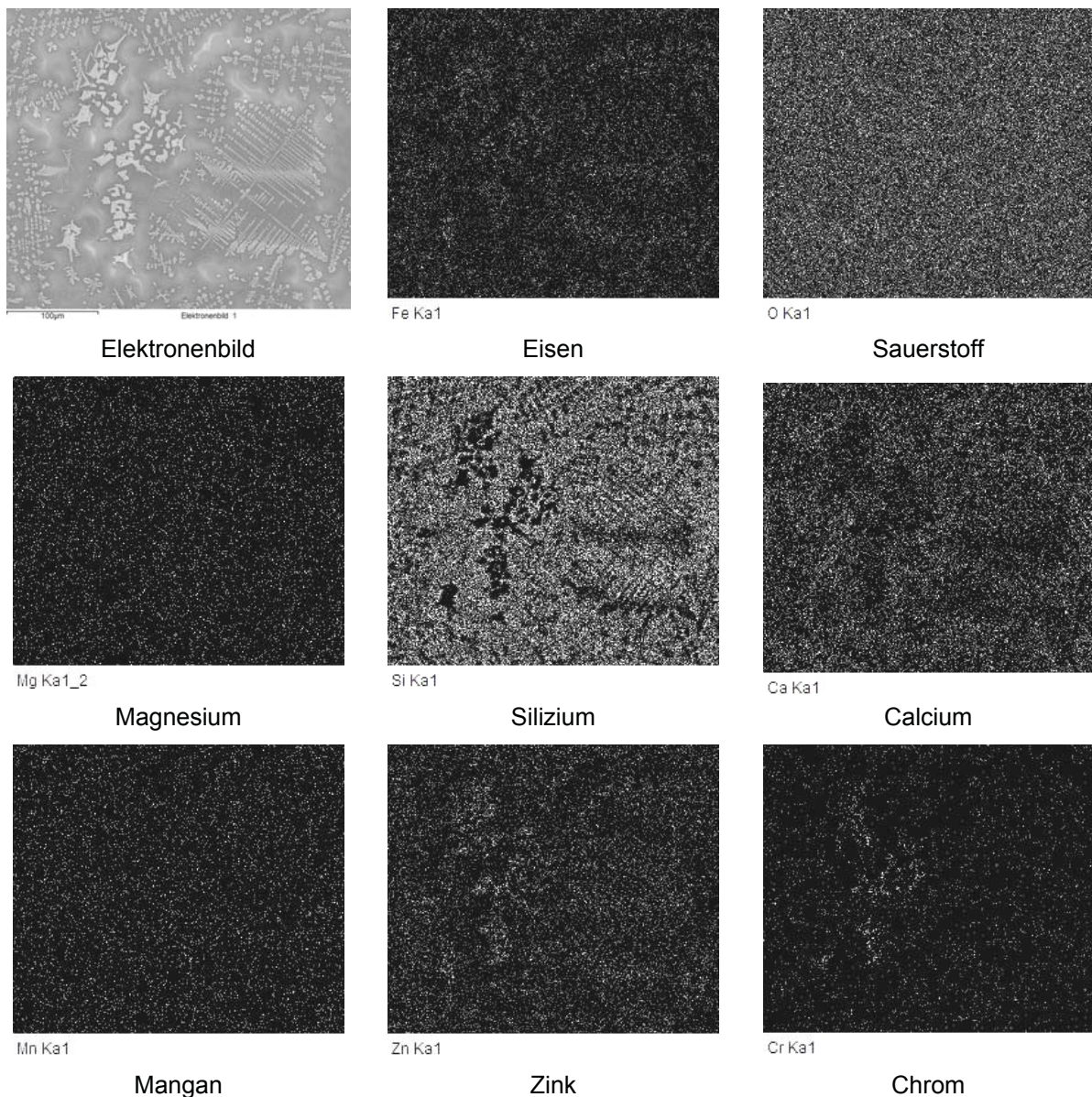


Abbildung 47: Probe 17 bei 1500 °C

Das in Abbildung 45 gezeigte Mapping von Probe 17 bei einer Versuchstemperatur von 1100 °C veranschaulicht die, im Gegensatz zur Probe bei Raumtemperatur, stark verbreiterten zinkhaltigen Phasensäume. Im Vergleich zu den beiden zuvor beschriebenen Proben 2 und 5 sind hier keine Sinterbrücken anzufinden und es liegen auch keine stark ausgebildeten Phasenentmischungen vor. Zusätzlich ist auch eine generelle Strukturvergrößerung bei höherer Temperatur feststellbar.

Erst bei dem in Abbildung 46 dargestellten Mapping, welches eine Versuchstemperatur von 1300 °C darstellt, sind derartige Entmischungen zu erkennen. Hierbei liegen drei voneinander verschiedene Phasen parallel nebeneinander vor. Eine davon ist wiederum eine Ca-Si-Oxid-Schlackenphase, welche etwas Zn, Mg, Mn und Cr eingebaut hat. Mn bildet jedoch hauptsächlich mit Fe gemeinsam eine zweite vorliegende Fe-Mn-Oxid-Phase, welche

ebenfalls etwas Zn und Cr eingebettet hat. Anders als die beiden zuvor beschriebenen Stäube, entsteht bei dieser Probe noch eine dritte Phase, welche aus Zinkferrit besteht. Die Calciumsilikatschlacke bildet größere flächige Bereiche, während die Fe-Mn-Oxid-Phase sich auf kleinere Gebiete verteilt und dabei von der Zinkferritphase durchzogen ist.

Ab einer Temperatur von 1400 °C verbinden sich die Fe-Mn-Oxid- sowie die $ZnFe_2O_4$ -Phase zu einer gemeinsamen, welche vorwiegend als Dendriten bzw. noch nicht geschmolzene Bereiche vorliegen. Abbildung 47 zeigt das Mapping bei einer Versuchstemperatur von 1500 °C, wo im Gegensatz zu 1400 °C eine feinere dendritische Struktur existiert. Wie schon erwähnt, bildet hier Ca- und Si-Oxid zusammen mit etwas MgO und MnO die bei 1500 °C schmelzflüssige Calciumsilikatschlacke, während die Dendriten sowie die noch nicht aufgeschmolzenen Bereiche aus einer Fe-Cr-Zn-Mn-Oxid-Phase bestehen. Bei 1500 °C sind jedoch nur mehr geringe Mengen an hochschmelzenden Phasen existent.

3.6.4 Abschließende Betrachtung der REM-Untersuchungen im Hochtemperaturbereich

Die prinzipiellen Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen zeigen, dass bei allen Stäuben bei erhöhter Temperatur eine generelle Strukturvergrößerung auftritt und es zusätzlich zu einer gewissen Phasentmischung kommt. Diese kann bereits in einem Stadium einsetzen, in dem noch keine schmelzflüssigen Teile existieren, aber auch erst mit Eintritt der Schmelzphasenbildung. Grundsätzlich liegt bei einer Phasentmischung eine Calciumsilikatschlacke neben einem Fe-Cr-Mn-Oxid vor. Lediglich bei der hoch zinkhaltigen Probe 17 ist zusätzlich noch eine dritte Zinkferrit-Phase ($ZnFe_2O_4$) existent. Die Calciumsilikatschlacke enthält zum Teil noch weitere Elemente wie Mg, Fe, Mn, usw. Die Zusammensetzung der Fe-Cr-Mn-Oxid-Phase ist von jener des Staubes abhängig, welche wiederum im Zusammenhang mit dem produzierten Stahl steht. So ist es möglich, dass teilweise nur Fe-Cr- bzw. Fe-Mn-Oxid-Phasen zu analysieren sind. Diese Fe-Cr-Mn-Oxide bilden bei hohen Temperaturen (1400 und 1500 °C) die noch nicht geschmolzenen Phasenbereiche sowie die bei der Erstarrung, der bei diesen Temperaturen schmelzflüssigen Calciumsilikatschlacke, entstehenden Dendriten. Die Feinheit sowie die Anzahl der Dendritenarme steigt mit zunehmender Temperatur. Im Bereich der Sinterphasen ist zu erwähnen, dass bei der Bildung dieser wiederum Calciumsilikatphasen beteiligt sind. Das für die Aufarbeitung interessante Zink ist eher im Fe-Cr-Mn-Oxid anzufinden, womit eine Aufkonzentrierung des Zinks in den Stahlwerksstäuben durch Entmischung denkbar wäre. Hinsichtlich des Aufschmelzverhaltens dieser Reststoffe ist zu erkennen, dass bis zu einer Temperatur von 1500 °C kein vollständiges Aufschmelzen des Staubes möglich ist, sondern immer noch Bereiche vorliegen, welche noch nicht schmelzflüssig sind. Somit erscheint ein Aufarbeitungsprozess nur bei höheren Temperaturen als 1500 °C sinnvoll, vor allem wenn

man bedenkt, dass das wertvolle Zink in den hochschmelzenden Phasen vorliegt und somit bei diesen Temperaturen einer Aufarbeitung entzogen ist.

3.7 DTA/TG-Untersuchungen

Der Begriff "Thermische Analyse" beinhaltet verschiedene Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist. Die Thermische Analyse besitzt in den Materialwissenschaften eine Vielzahl von Anwendungen und wird routinemäßig eingesetzt, um Materialien wie Metalle, Legierungen, Keramiken, Gläser, Polymere, Komposite usw. zu charakterisieren. Zu den wichtigsten thermoanalytischen Verfahren gehören die Differenzthermoanalyse (DTA) und die Thermogravimetrie (TG) ^{[32], [33], [34]}.

3.7.1 Grundlagen

Bei der Differenzthermoanalyse handelt es sich um eine Methode, bei der die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer Referenzsubstanz gemessen wird, während die Probe einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm unterworfen wird. Das Referenzmaterial soll gegenüber der Umgebung chemisch inert und im gesamten Temperaturmessbereich stabil sein. Als Referenz für keramische Proben wird zwischen Raumtemperatur und 1200 °C meist $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund) eingesetzt, für metallische Proben kann auch ein Stück reines festes Metall (z.B. Molybdän) verwendet werden, das eine ähnliche Masse wie die Probensubstanz aufweisen sollte. DTA-Messungen werden üblicherweise unter einer fließenden Inertgas-Atmosphäre (Ar, He, N₂) durchgeführt, es können jedoch auch chemische Reaktionen der Probe mit einem reaktiven Gas untersucht werden (z.B. Oxidation/Reduktion).

Durch zwei entgegengesetzt geschaltete Thermolemente (eines befindet sich bei oder in der Probe, das andere bei oder in der Referenzprobe) wird die Temperaturdifferenz gemessen, die in der Messkurve als Verlaufsänderung (Wärmetönung oder Wärmeeffekt) angezeigt wird. Die Messkurve gibt Auskunft über Reaktionstemperatur, Reaktionswärme (qualitativ-halbquantitativ) und gegebenenfalls den Reaktionsablauf. Wird bei der Reaktion Wärme verbraucht, erhält man einen endothermen Wärmeeffekt, falls Wärme freigesetzt wird, einen exothermen ^{[32], [33], [34]}.

Die Thermogravimetrie charakterisiert die Masseänderung einer Probe, die einer bestimmten Aufheiz- oder Abkühlrate unterworfen wird. Die Messung erfolgt unter definierten Gasatmosphären (inert/reaktiv) und Gasströmungsbedingungen (statisch/dynamisch) oder unter Vakuum. Oft wird die TG in Kombination mit der DTA eingesetzt, wie in Abbildung 48 dargestellt.

Zur Bestimmung von Masseänderungen werden in den TG-Apparaturen (Thermowaagen) verschiedene Waagenkonstruktionen mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten verwendet (z.B. analytische Waage mit Schneidenaufgabe der Probe; Elektrowaage), wobei die Massekalibrierung über eine Referenzsubstanz oder einen Standard erfolgt. Zusätzlich zur TG-Kurve wird oft die DTG-Kurve „ $dm(T)/dt$ “ aufgezeichnet, die aus dem Messsignal elektronisch gewonnen wird. Die DTG-Kurve ermöglicht eine bessere Trennung von Einzelschritten komplexer Reaktionen. Kleine oder schwer erkennbare Stufen in der TG-Kurve werden in der DTG-Kurve als Peaks abgebildet, aus denen die Anfangs- und Endtemperatur einer Stufe ermittelt werden kann. Die Temperatur des DTG-Peakmaximums entspricht der Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes $(dm/dt)_{max}$.

Eine exakte Bestimmung der Temperatur während einer TG-Messung ist schwierig, da sich das Thermoelement meist nicht im unmittelbaren thermischen Kontakt mit der Probe befindet. Zur Temperaturkalibrierung einer Thermowaage sind die Temperaturen chemischer Reaktionen ungeeignet, da diese zumeist von den selben Parametern (Gasart, Gasdruck, Heizrate, usw.) abhängen wie jene der Temperaturfühler. Stattdessen verwendet man ferromagnetische Legierungen, die am Curie-Punkt ihre magnetischen Eigenschaften reversibel und reproduzierbar ändern und deren Umwandlungstemperatur nicht vom Druck und der Gasatmosphäre beeinflusst wird. Bei simultanen DTA/TG-Geräten (siehe Abbildung 48) ist das Problem der Temperaturkalibrierung entschärft, da dann Substanzen benutzt werden können, die keine Gewichts-, sondern nur eine Enthalpieänderung liefern; die Kalibrierung gilt dann gleichermaßen für DTA- und TG-Messkurven ^{[32], [33], [34]}.

Zu den typischen Einsatzgebieten der Thermogravimetrie gehören beispielsweise Feuchtigkeitsbestimmungen, Untersuchungen von Trocknungs- und Verdampfungsvorgängen, Untersuchung der thermischen Stabilität sowie der thermischen Zersetzung von Stoffen usw.

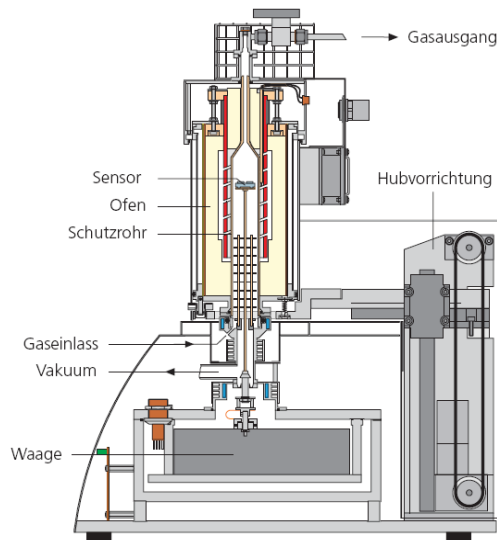


Abbildung 48: STA 409 PC Luxx der Fa. Netzsch (Kombination von DTA und TG) [35]

3.7.2 Auswertung der DTA/TG-Messungen

Die differenzthermischen Messungen der untersuchten Reststoffe erfolgten an der in Abbildung 48 dargestellten DTA/TG STA 409 PC Luxx der Fa. Netzsch am Institut für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben. Die durchgeführten Messungen fanden unter Luft statt, wobei die Durchflussrate 10 ml/min betrug. Als Tiegelmateriale kam Al_2O_3 zum Einsatz. Das verwendete Temperaturprogramm sah zuerst ein Erhitzen ausgehend von Raumtemperatur mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf eine Temperatur von 1400 °C vor, welche anschließend für eine Stunde gehalten wurde. Die dabei erhaltenen Ergebnisse der DTA- sowie TG-Messungen zeigen Abbildung 49 bis Abbildung 51.

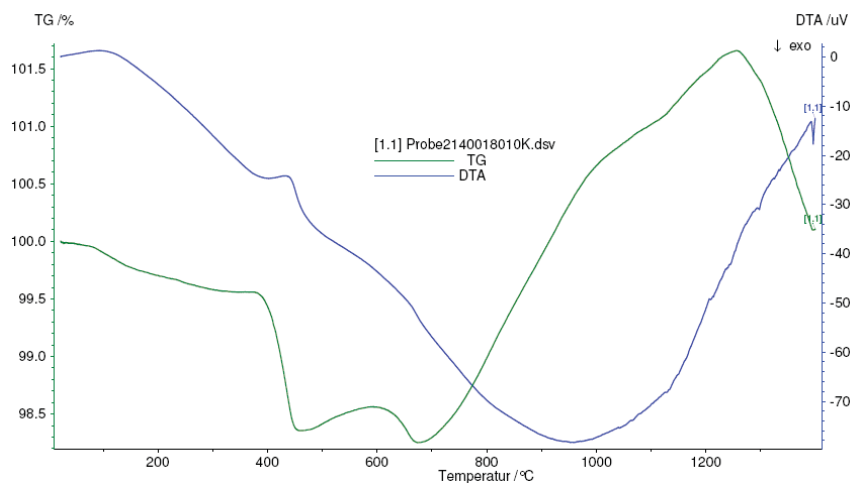


Abbildung 49: Thermische Analyse von Probe 2

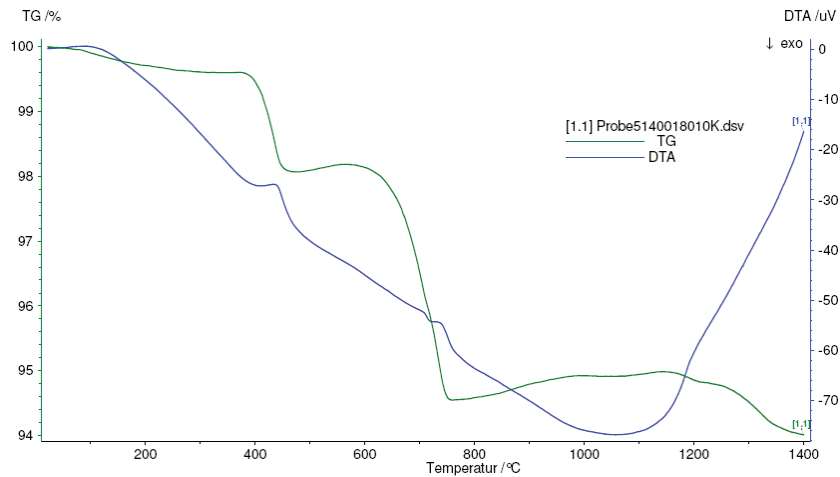


Abbildung 50: DTA- bzw. TG-Kurve von Probe 5

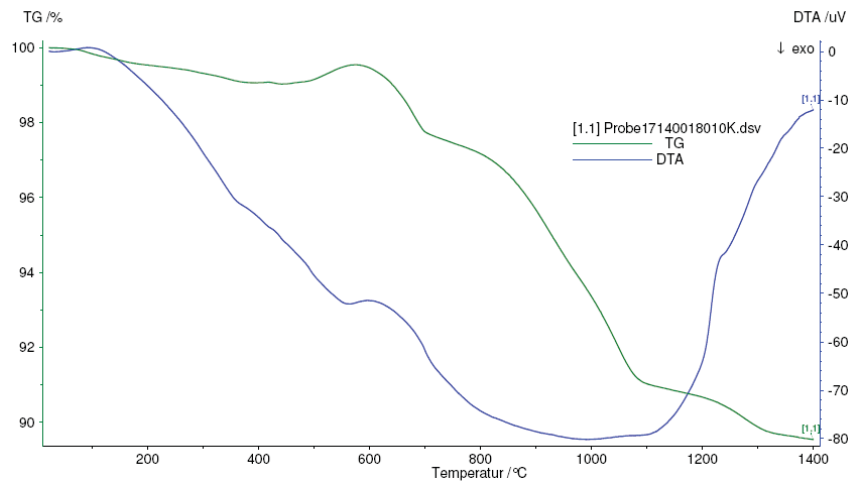


Abbildung 51: Ergebnis der Differentialthermoanalyse von Probe 17

Bei Betrachtung der DTA/TG-Kurve von Probe 2 (siehe Abbildung 49) ist bei ca. 400 °C ein leichter endothermer Peak der DTA-Kurve sowie ein relativ starker Gewichtsverlust in der TG-Kurve zu erkennen. Dies deutet auf das Verdampfen einer leicht flüchtigen Substanz hin, welche jedoch aufgrund eines fehlenden nachgeschalteten Massenspektrometers nicht genauer quantifiziert werden kann. Der leichte Massenverlust bleibt bis zu einer Temperatur von 700 °C aufrecht, ab welcher anschließend eine ständig steigende Gewichtszunahme zu verzeichnen ist, was auf eine verstärkte Oxidation hindeutet. Diese Gewichtszunahme hält bis ca. 1200 °C an und wechselt anschließend wiederum in einen leichten Gewichtsverlust. Zu erklären ist das durch die Oxidation des metallischen sowie 2-wertigen Eisens zu dreiwertigem Eisen im Bereich zwischen 700 und 1200 °C. Da in Summe nahezu 10 % der Gesamtmasse aus metallischem bzw. 2-wertigem Eisen besteht, kann auch die deutliche Gewichtszunahme durch Oxidation erklärt werden. Bei der Versuchsendtemperatur ist das Gewicht der Probe etwa gleich der des Ausgangsmaterials. Die Ergebnisse der TG-Kurve stimmen mit den Versuchen im Röhren- bzw. Muffelofen aus Kapitel 3.6 sehr gut überein. An der DTA-Kurve sind weiters keine Unregelmäßigkeiten zu erkennen. Grundsätzlich sind alle

gemessenen Vorgänge in der DTA exotherm, mit der Ausnahme bei ca. 400 °C, wobei bei einer Temperatur von 950 °C der exotherme Wert am größten ist. Wie schon zuvor erwähnt, wird diese Probe bei dem durchgeführten Versuch vermutlich großteils nur oxidiert, wobei in gewissen Bereichen eine Überlagerung mit einer Verflüchtigung vorliegt.

Die DTA/TG-Kurve von Probe 5 in Abbildung 50 weist ebenso wie jene von Probe 2 bei 400 °C einen endothermen Peak mit zusätzlichem Gewichtsverlust auf. Zusätzlich ist bei dieser Probe ein zweiter endothermer Peak knapp über 700 °C festzustellen. Somit tritt bei Probe 2 bei 400 °C sowie knapp über 700 °C eine Verflüchtigung gewisser Substanzen auf. Im Gegensatz zu Probe 2 weist Probe 5 einen mit der Temperatur stetig steigenden Gewichtsverlust auf, welcher bei der Endtemperatur etwa 6 % beträgt. Ein möglicher Grund dafür liegt im Eisengehalt dieses Staubes, welcher fast ausschließlich in 3-wertiger Form auftritt und somit kaum mehr aufoxidiert werden kann, wodurch es zu keiner Gewichtszunahme im oberen Temperaturbereich kommt. Lediglich zwischen 750 und 1150 °C bleibt das Gewicht annähernd konstant und steigt sogar wieder leicht an. Die DTA-Kurve ist wiederum rein exotherm, wobei der höchste exotherme Wert bei ca. 1050 °C zu finden ist.

Die in Abbildung 51 dargestellte DTA/TG-Kurve von Probe 17 zeigt im Gegensatz zu den beiden anderen Proben keinen endothermen Peak bei 400 °C. Der erste und auch einzige endotherme Peak ist erst bei einer Temperatur von rund 500 °C zu detektieren, wobei zugleich an der TG-Kurve eine Gewichtszunahme zu verzeichnen ist. Hierbei dürfte es sich um eine Überlagerung aus Verflüchtigung und Oxidation gewisser Teile des Staubes handeln. Im Anschluss an diese leichte Gewichtszunahme nimmt die Masse mit steigender Versuchstemperatur stetig ab. Am Ende des Versuches ergibt sich ein Gewichtsverlust von in Summe knapp über 10 %. Diese starke Abnahme ist vermutlich auf den hohen Cl-Gehalt der Probe von 2,42 % zurückzuführen, wodurch es zu einer vermehrten Verflüchtigung von Chloriden ab einer Temperatur von 600 °C kommt. Wie bei den beiden zuvor untersuchten Stäuben zeigt die DTA-Kurve von Probe 17 ein leicht exothermes Verhalten, mit Ausnahme des endothermen Peaks bei ungefähr 500 °C. Der größte messbare endotherme Wert liegt bei einer Temperatur von ca. 1000 °C vor.

Abschließend betrachtet geht aus den thermischen Analysen der Stahlwerksstäube ein nicht sehr klares Bild hervor, was großteils an dem nicht vorhandenen Massenspektrometer liegt. Die Aussagen bezüglich der Wärmetönungen der auftretenden Veränderungen sowie die vorhandenen Gewichtsveränderungen lassen ausschließlich Vermutungen über die bei der jeweiligen Temperatur vorherrschenden Reaktionen zu. Die wirklich verflüchtigenden Phasen können nur mittels eines an die DTA/TG angeschlossenen Massenspektrometers detektiert werden. Somit stellt diese Untersuchungsmethode hinsichtlich der Charakterisierung der Stahlwerksstäube keine aussagereiche Variante dar.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Stäuben ergibt sich ein sehr ähnliches Bild, wobei das Verhalten durch Verflüchtigung gewisser Stoffe geprägt ist, was sich auch im Gewichtsverlust sowie den endothermen Peaks der Proben feststellen lässt. Jedoch tritt überlagert auch eine ständig geringe Oxidation in der Atmosphäre (Luft) auf, weswegen stets ein leicht exothermer Wert an der DTA festzustellen ist.

3.8 Eluierversuche nach DIN EN 12457-4

Das Eluieren von Feststoffen dient zur Ermittlung des Löseverhaltens von Schwermetallen und umweltschädlichen Stoffen aus der Probensubstanz. Damit soll möglichst realitätsnah die Auslaugung der mobilen Schadstoffe bei einer Deponierung von Reststoffen nachgestellt werden, da die Freisetzung von löslichen Bestandteilen nach Kontakt mit Wasser als Hauptmechanismus für eine potenzielle Gefährdung der Umwelt bei der Verwertung und Beseitigung solcher Reststoffe angesehen wird. Selbst auf die Gesetzgebung haben diese Mechanismen Einfluss, da in den Deponieverordnungen der einzelnen Länder Grenzwerte für die Eluatwerte der jeweiligen Abfallstoffen festgelegt sind.

3.8.1 Grundlagen

Zur Charakterisierung der Auslaugbarkeit der Stahlwerksstäube in dieser Arbeit wurde der Eluattest nach DIN EN 12457-4 herangezogen. Dieser stellt ein einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit einer Korngröße unter 10 mm dar. Nach der Theorie soll sich während der Versuchsdauer ein Gleichgewicht bzw. annäherndes Gleichgewicht zwischen der Probe und Laugungsmittel einstellen. Allerdings ist die Auslaugung von Schadstoffen von verschiedenen Parametern und äußeren Faktoren abhängig. Diese werden von der chemischen Beschaffenheit, insbesondere hinsichtlich pH-Wert, Redoxpotenzial, Art des Laugungsmittels sowie Dauer der Auslaugung bestimmt und des Weiteren davon, ob die Auslaugung von Löslichkeit oder Diffusion abhängt. In dem vorliegenden Fall wurde auf solche komplexen Untersuchungsreihen verzichtet ^[36].

3.8.2 Versuchsdurchführung

Zuerst wird die Messprobe mit einer Menge von ca. 100 g bezogen auf die Trockenmasse in eine Weithalsflasche eingebracht und mit 1 Liter destilliertem Wasser, welches als Auslaugemittel dient, versetzt. Somit ergibt sich ein Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg. Nach gründlicher Durchmischung des Feststoffs in der Flüssigkeit wird die verschlossene Flasche für 24 h in einen Schüttler (Überkopfschüttler bzw. Horizontalschüttelmaschine) gegeben. Die Probe soll in Bewegung bleiben, um ein Absetzen

des Feststoffs zu verhindern, jedoch ist ein Abrieb, welcher die Korngröße reduziert, zu vermeiden. Im Anschluss an das Schütteln lässt man den Feststoff für 15 Minuten sedimentieren. Danach wird das Eluat durch einen 0,45 µm Membranfilter unter Verwendung einer Vakuum- bzw. Druckfiltereinrichtung filtriert, wobei das Spülen des Filters mit Wasser nicht zulässig ist. Abschließend werden aus dem Eluat Proben gezogen, welche unter Verwendung von Verfahren zur Eluatuntersuchung, wie ICP (Inductively Coupled Plasma), AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) oder ähnlichen, auf enthaltene Elemente, wie Pb, Cr, Cd, F, Cl, usw., analysiert werden ^[36].

3.8.3 Untersuchungsergebnisse

Die zuvor beschriebenen Eluattests für die vorliegenden Stahlwerksstäube wurden vom Metalllabor der Fa. A.M.C.O. united samplers and assayers GmbH durchgeführt. Aufgrund der in fast allen Verordnungen der Aufbereitung bzw. Deponierung vorliegenden Grenzwerte der Schwermetalle Zn, Pb, Cr, Cd, As wurden diese sowie zusätzlich F und Cl, welche mit Wasser zu Säuren reagieren können, in den Eluaten analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Schwermetallgehalte der Eluate

Element	Probennummer		
	2 [mg/l]	5 [mg/l]	17 [mg/l]
Zn	1,79	1,64	1,94
Pb	3,38	0,26	333
Cd	-	-	< 0,01
As	-	< 0,05	< 0,05
Cr (VI)	58,2	25,9	0,39
F	2,91	-	3,7
Cl	61,9	140	2635

Beim Vergleich der Eluatwerte in Tabelle 19 mit der chemischen Analyse sind, wie vielleicht zu vermuten wäre, nur sehr wenige Zusammenhänge zu erkennen. Die Gehalte an Zink und Chrom im Eluat sind von den Gehalten im Ausgangsstoff unabhängig. Hingegen kann bei den Elementen Pb, Cd, F und Cl eine Abhängigkeit festgestellt werden, wenn auch zum Teil die Verhältnismäßigkeit nicht stimmt. Das Halogenid Chlor z.B. nimmt im Eluat mit steigendem Chlor-Gehalt des Staubes zu, was auf eine vollständige Lösung schließen lässt. Dies wird auch durch Angaben in der Literatur bestätigt, wo angeführt wird, dass 96 % des Chlors aus dem Staub ausgelaugt werden ^[8]. Bei Fluor hängt die Auslaugbarkeit von der Form, wie dieses Element im Staub vorliegt, ab. Ansonsten wäre die Tatsache, dass bei Probe 17, welche einen F-Gehalt von 0,07 % besitzt, 3,7 mg/l F im Eluat vorliegen, während

Probe 2 mit einem F-Gehalt von 1,2 % nur 2,91 mg/l im Eluat aufweist, nicht zu erklären. Die Literatur besagt, dass F zum Großteil als unlösliches CaF_2 vorliegt ^[29]. Der Zn-Gehalt in der ausgelaugten Lösung scheint unabhängig vom Zn-Gehalt des Reststoffes zu sein, während Pb sich bei höherem Gehalt auch verstärkt löst. Erklärbar könnte dies mit einer löslichen Form des Bleis im Staub sein, während sich bei Zink nur gewisse Zn-hältige Phasen, wie ZnO oder ZnCl_2 , auslaugen lassen. Ähnlich zeigt sich die Situation bei Chrom.

3.8.4 Abschließende Betrachtung der Eluattests

Wie schon zuvor erwähnt, sind die Eluatwerte für die Einteilung bzw. der Möglichkeit der Deponierung dieser Reststoffe wichtig. Dazu sind in Tabelle 20 die Grenzwerte für Abfälle, die auf Deponien für gefährliche Reststoffe abgelagert werden dürfen, verglichen. Die für Österreich und die EU geltenden Grenzwerte sind die gleichen, jedoch in unterschiedlicher Form angeführt. Bei der österreichischen Angabe ist der Gehalt im Eluat auf die Menge des Ausgangsstoffes bezogen, während das europäische Limit sich auf die Menge der Laugungsflüssigkeit bezieht.

Tabelle 20: Weltweite Grenzwerte für Deponien für gefährliche Reststoffe ^{[37], [38], [39]}

Element	Grenzwerte in Österreich [mg/kg]	Grenzwerte der EU [mg/l]	Grenzwerte in den USA [mg/l]
Zn	200	60	-
Pb	50	15	5
Cd	5	1,7	1
As	25	3	5
Cr	70	15	5
F	500	120	-
Cl	-	15.000	-

Vergleicht man nun die Eluatwerte aus Tabelle 19 mit den Grenzwerten aus Tabelle 20, so ist deutlich erkennbar, dass die drei untersuchten Reststoffe aufgrund der erhöhten Cr- und Pb-Gehalte nicht deponierfähig sind. Solche Reststoffe müssen entweder einer entsprechenden Vorbehandlung bzw. Inertisierung unterzogen oder einer Untertagedeponie zugeführt werden.

In der Literatur sind sehr unterschiedliche Angaben über die Eluierbarkeit von Stahlwerksstäuben zu finden, wobei hier vor allem auf die Art des Auslaugungsversuches zu achten ist. Während in Europa der Eluierversuch nach DIN EN 12457-4 Gültigkeit besitzt, wird in den USA der TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure) zur Charakterisierung der Löslichkeit der Schwermetalle angewandt. Dieser verwendet als Eluationsmittel eine

Essigsäurelösung mit einem Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis von 1/20, welche die Probe für 18 h auslaugt.

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass beim Eluiversuch nach DIN EN 12457-4 der Cr-Gehalt höher ist als beim TCLP, während sich die Situation bei Zn sowie Pb genau gegenläufig verhält ^[17]. Tabelle 21 gibt die in der Literatur gefundenen Werte für den TCLP sowie den Eluattest nach DIN EN 12457-4 wieder.

Tabelle 21: Schwankungsbreiten der Literaturangaben der verschiedenen Eluattests ^{[8], [17], [20], [22]}

Element	Werte des TCLP [mg/l]	Werte des Eluattests nach DIN EN 12457-4 [mg/l]
Zn	4 – 94	0,01 – 0,360
Pb	0,4 – 320	0,03 – 0,116
Cr	6,9 – 9,7	0,1 – 117

Die in Tabelle 21 aufgelisteten Werte zeigen die enorme Schwankungsbreite, welche bei der Eluierung von Stahlwerkstäuben auftreten kann. Die erhaltenen Daten hängen stark von der Form, wie die Metalle im Staub vorliegen, ab. Beispielsweise ist Blei in chloridischer Form (PbCl_2) viel besser löslich, als in gebundener Form. Ähnlich zeigt sich die Situation bei Zn sowie den Halogeniden F und Cl. Weitere Zusammenhänge sind die Abhängigkeit der Auslaugbarkeit des Chroms vom pH-Wert, wobei bei höherem pH-Wert mehr Chrom gelöst wird. Außerdem sinkt der pH-Wert mit zunehmender Laugungsdauer, während die Leitfähigkeit der Lösung abnimmt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung von Reststoffen aus der Stahlindustrie, sowie deren Untersuchung hinsichtlich des Schmelzverhaltens, um in Zukunft diesbezüglich Modelle auf Basis der chemischen Zusammensetzung erstellen zu können. Die Ergebnisse dienen der Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Aufarbeitung dieser Sekundärrohstoffe, da bezüglich dieser Thematik nur wenige Angaben in der Fachliteratur zu finden sind und die bisher bestehenden Verfahren des Recyclings von Stahlwerksstäuben starkes Verbesserungspotenzial aufweisen. Dazu wurden zwei Stahlwerksstäube eines Edelstahlproduzenten sowie ein Staub eines Massenstahlherstellers herangezogen. Diese Reststoffe stellen mit einer jährlich anfallenden Menge von rund 25 Mio. t ein noch nicht zufriedenstellend gelöstes Problem im Bereich des Recyclings dar. Aufgrund der zum Teil hohen Zn-Gehalte und dem damit verbunden Wertinhalt werden diese Sekundärrohstoffe der Zink-Sekundärmetallurgie zugeführt. Darauf ausgerichtet erfolgte auch die Charakterisierung sowie Ermittlung des Schmelzverhaltens, wobei oxidierende Bedingungen im Vordergrund standen.

Die Charakterisierung ergab wie erwartet eine sehr feine Kornstruktur mit großteils kugelförmigen Partikeln. Die untersuchten Stahlwerksstäube besaßen keine Teilchen mit einer Korngröße über 16 μm , wobei 40 – 55 % der Körner die Fraktion kleiner 1 μm bildeten. Hinsichtlich des Kornaufbaus selbst zeigte sich ein differenziertes Bild abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Staubes, wobei grundsätzlich ein schalenartiger Aufbau der großteils oxidischen Körner zu erkennen war. Die Zentren der Partikel bilden Schlackenphasen aus CaO und MgO, Stahlphasen, welche von der Zusammensetzung des produzierten Stahles abhängen, aus Fe-Oxid mit Cr-, Ni-, Mn- oder auch Zn-Oxid, sowie auch nur ZnO. Die Hüllen dieser Teilchen sind wiederum sehr vielfältig und bestehen bei Stäuben aus dem Edelstahlbereich hauptsächlich aus Chromit und Zinkferrit mit teilweise Mn, und in Massenstahlstäuben vorzugsweise aus Zinkferrit sowie einem Ca-Fe-Spinell.

Das Schmelzverhalten der Stahlwerksstäube ist sehr stark von der vorliegenden Atmosphäre und der chemischen Zusammensetzung abhängig. Die Untersuchung erfolgte unter reduzierenden sowie oxidierenden Bedingungen, wobei jeweils die drei charakteristischen Punkte Sinter-, Erweichungs- und Fließpunkt bestimmt wurden. Unter oxidierender Atmosphäre ist es nicht möglich, Stäube der Edelstahlproduzenten unter 1650 °C zu schmelzen, wobei der Massenstahlstaub bei etwa 1500 °C seinen Fließpunkt aufwies. Somit behindert der hohe Cr-Oxid-Gehalt ein vorzeitiges Schmelzen unter oxidierender Atmosphäre, was eine pyrometallurgische Aufarbeitung dieser Art der Stäube unter diesen Bedingungen ohne Zugabe schmelzpunktsenkender Stoffe ausschließt. Für

Massenstahlstäube mit einem hohen Zn-Gehalt treten keine Probleme auf. Unter H₂-Atmosphäre ergibt sich ein differenziertes Bild. Hier bestimmt rein der Schmelzpunkt des Eisens, welcher teilweise durch hohe Cr-Gehalte ansteigt, die Fließtemperatur der Stäube. Da Cr-, Fe- und Zn-Oxid vollständig reduziert werden und diese den Schmelzpunkt nicht mehr beeinflussen, schmelzen alle untersuchten Stäube bei etwa 1538 °C, was ein unter reduzierenden Bedingungen arbeitendes Aufarbeitsverfahren ermöglicht. Des Weiteren wurde versucht, das Schmelzverhalten der Stahlwerksstäube mithilfe von künstlich erzeugten Mischungen zu simulieren, wobei sich eine relativ gute Übereinstimmung der Werte zeigte. Somit ist es mittels synthetischen Mischungen möglich, Versuchsreihen über gewisse Konzentrationsbereiche von bestimmten Phasen zu durchlaufen, um eine Tendenz der Änderung des Schmelzverhaltens zu erhalten. Betrachtet man nun die Stahlwerksstäube nach einer Glühung unter oxidierender Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen (bis 1500 °C), welche den Aufarbeitungsprozess simulieren, so zeigen alle eine auftretende Phasentmischung. Bei den Edelstahlstäuben entstehen eine Calcium-Silikatschlacke mit teilweise MgO, sowie eine Fe-Cr-Oxid-Phase mit teilweise MnO. Das Fe-Cr-Oxid formt die bei 1500 °C noch nicht geschmolzenen Bereiche sowie die bei der Erstarrung aus der schmelzflüssigen Phasen (Calcium-Silikatschlacke) ausgeschiedenen Dendriten. Die auftretenden Sinterbrücken bilden sich aus Calciumsilikat. Das für die Aufarbeitung interessante Zn ist in der hochschmelzenden Fe-Cr-Oxid-Phase zu finden und somit schwierig zu separieren. Die Stäube von Massenstahlproduzenten weisen ein deutlich anderes Verhalten auf. Zwar tritt auch hier eine Phasentmischung ein, jedoch bilden sich zuerst drei Phasen, wobei bei höheren Temperaturen nur mehr zwei verschiedene zu finden sind. Die bei 1300 °C vorliegenden Phasen sind wiederum eine Calcium-Silikatschlacke, sowie ein Fe-Mn-Oxid und eine Zinkferrit. Bei höherer Temperatur verbindet sich die Fe-Mn-Oxid-Phase mit dem Zinkferrit und bildet wiederum die noch nicht geschmolzenen Bereiche im Staub sowie die aus der schmelzflüssigen Calcium-Silikatschlacke ausgeschiedenen Dendriten. Mit steigender Temperatur nimmt die Feinheit der Dendriten zu und die Bereiche der nicht schmelzflüssigen Phase ab. Bei diesen Stäuben sind keine Sinterbrücken zu erfassen, was auf die Ausbildung von vergrößertem Zinkferrit um die Zentralkörner mit steigender Temperatur zurückzuführen ist. Zusätzlich ergibt die thermische Analyse der Stäube unter Luft eine Oxidation des metallischen und 2-wertigen Eisens, was eine Gewichtszunahme im oberen Temperaturbereich zur Folge hat. Weiters weisen Stäube mit einem hohen Cl-Gehalt eine starke Verflüchtigung gewisser Chloride ab Temperaturen von 500 °C auf.

Um neben einer Aufarbeitung auch eine Deponierung dieser Reststoffe in Erwägung zu ziehen, wurden Eluiversuche mit den Reststoffen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Werte für Pb und Cl im Eluat im Gegensatz zu Zn, Cr und F von den Ausgangsgehalten im

Staub abhängen. Bei den Elementen Zn, Cr und F ist die vorliegende Form ausschlaggebend für das Eluierverhalten. Zum Beispiel ist das gesamte an Ca gebundene F in Form von CaF_2 nicht laugbar. Die untersuchten Stäube überschritten die Grenzwerte der EU sowie der USA hinsichtlich der Elemente Cr und Pb, wodurch diese Stäube ohne weitere Nachbehandlung nicht deponierfähig sind.

Abschließend ist zu sagen, dass die Ergebnisse aus den Untersuchungen dieser Arbeit eindeutig die Unterschiede zwischen den Stäuben von Edelstahlherstellern und Massenstahlproduzenten aufzeigen, weswegen eine gemeinsame Aufarbeitung dieser nicht anzudenken ist. In weiterer Folge wäre es sinnvoll, mittels synthetischer Mischungen aber auch über thermodynamische Berechnungen gewisse Schlackensysteme zu untersuchen und somit ideale Zusammensetzungen hinsichtlich eines niedrigen Schmelzpunktes zu finden. Dadurch können auch Einflüsse bestimmter Phasen auf das Schmelzverhalten bestimmt werden. Die in dieser Arbeit gewonnenen Resultate und jene aus weiterführenden Untersuchungen sollen entscheidend zu einer Optimierung bereits bestehender sowie der Entwicklung neuer Recyclingverfahren hinsichtlich erhöhter Produktqualität, verbessertem Ausbringen, vermindertem Energieverbrauch und geringeren Reststoffmengen beitragen.

5. Literatur

- [1] Rütten, J.: Application of the Waelz Technology on Resource-Resource-Recycling of Steel Mill Dust. SEAIQ Quarterly, 2006, Vol. 35, No. 4, 13 – 19.
- [2] Rütten, J.: Application of Pyrometallurgical Processes on Resource Recycling of Steel Mill Dust. Seminarunterlagen: GDMB – 55th Zinc Experts Committee Meeting, Balen, 2007.
- [3] Schmitt, R.J., C. Lembit Kusik, R. O'Neil, P.M. Cowx und C.T. Schade: Minimizing electric arc furnace dust generation. Proc.: 55th Electric Furnace Conference, Chicago, 1997, 567 – 581.
- [4] Huber, J.C., F. Patisson, P. Rocabois, J.-P. Birat und D. Ablitzer: Some means to reduce emissions and improve the recovery of electric arc furnace dust by controlling the formation mechanisms. Proc.: REWAS '99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, San Sebastian, 1999, 1483 – 1492.
- [5] Guezennec, J., et. al.: Dust formation in electric arc furnace: birth of the particles. Powder Technology, 2005, 2 – 11.
- [6] Piret, N.L. und D. Müller: Beurteilungskriterien der Verarbeitung von Reststoffen mit niedrigem Zinkgehalt aus der Eisen- und Stahlproduktion. Erzmetall 46, 1993, 364 – 368.
- [7] Harp, G., R. Klima und R. Steffen: Examination and assessment of application possibilities of various processes for treatment of iron and steelwork residual and waste materials. Commission of the European Communities, Final Report, 1990.
- [8] Soflic, T., A. Rastovcan-Mioc, S. Cerjan-Stefanovic, V. Novosel-Radovic und M. Jenko: Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. Journal of Hazardous Material B104, 2004, 59 – 70.
- [9] Machado, J.G.M.S., et. al.: Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. Journal of Hazardous Material B136, 2006, 953 – 960.
- [10] Machado, J.G.M.S., et. al.: Characterization Study of Electric Arc Furnace Dust Phases. Materials Research, 2006, Vol. 9, No. 1, 41 – 45.
- [11] Nolasco-Sobrinho, P.J., D.C.R. Espinosa und J.A.S. Tenorio: Characterisation of dusts and sludges generated during stainless steel production in Brazilian industries. Iron and Steelmaking, 2003, Vol. 30, No. 1, 11 – 17.
- [12] Mantovani, M.C., C. Takano und P.M. Büchler: EAF and secondary dust characterisation. Iron and Steelmaking, 2004, Vol. 31, No. 4, 325 – 332.
- [13] Goicoechea y Gandiaga, N. und B.G.E. Vergara: The Situation of EAF Dust in Europe and the Upgrading of the Waelz Process. Rewas 1999, 1511 – 1520.
- [14] Hagni, A.M., R.D. Hagni und C. Demars: Mineralogical Characteristics of Electric Arc Furnace Dusts. JOM, April 1991, 28 – 30.
- [15] Retsch Technology: Technische Grundlagen, Abgerufen am 21.5.2008, <http://www.retsch-technology.com/de/rt/support/applikationen/technische-grundlagen/statische-laserlichtstreuung/>
- [16] Buttle, I.: O/W-Emulsionen für die intravenöse Applikation von Arzneistoffen. Dissertation, FU Berlin, 2005.

-
- [17] Laforest, G. und J. Duchesne: Characterization and leachability of electric arc furnace dust made from remelting of stainless steel. *Journal of Hazardous Materials B135*, 2006, 156 – 164.
- [18] Powtec Maschinen und Engineering GmbH: Produkte, Abgerufen am 8.7.2008, http://www.powtec.de/products_de.htm.
- [19] EN 23923-1: Metallic powders - Determination of apparent density - Funnel method, 1993.
- [20] Pelino, M., A. Karamanov, P. Piscicella, S. Crisucci und D. Zonetti: Vitrification of electric arc furnace dusts, *Waste Management*, 2002, Vol. 22, 945 – 949.
- [21] Hagni, A.M. und R.D. Hagni: Significance of mineralogy of electric arc furnace (EAF) dust in pyrometallurgical treatment to render the dust non-hazardous. *Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes*, 1994, 1137 – 1148.
- [22] Barreiro, L., M. Cruells und A. Roca: Concentration of zinc and lead from electric arc furnace flue dusts. *Second International Conference on the Recycling of Metals*, 1994, 243 – 250.
- [23] DIN 51730: Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens, 1998.
- [24] Hesse Instruments: Produkte, Abgerufen am 16.6.2008, <http://hesse-instruments.de/Produkte/emi.htm>.
- [25] Reimer, L. und G. Pfefferkorn: *Rasterelektronenmikroskopie*. Springer-Verlag, 1977.
- [26] Alexander, H.: *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. Teubner Studienbücher, 1997.
- [27] Flegler, S.L., J.W. Heckman und K.L. Klomparens: *Elektronenmikroskopie*. Spektrum Akademischer Verlag, 1995.
- [28] Panwitz, C.: Provenienzanalyse an paläozoischen Metasedimenten der Ostalpen mit Schwerpunkt in der Nördlichen Grauwackenzone: Petrographie, Glimmerchemie, 40Ar/39Ar-Datierungen. Dissertation, MLU Halle, 2006.
- [29] Lindblom, B., C. Samuelsson, Å. Sandström und G. Ye: Fine-Particle Characterization - An Important Recycling Tool. *JOM*, Dezember 2002, 35 – 38.
- [30] Pickles, C.A.: Reaction of electric arc furnace dust with molten iron containing carbon. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C)*, 2003, Vol. 112, C83, 81 – 89.
- [31] Li, C.L. und M.S. Tsai: Mechanism of spinel ferrite dust formation in electric arc furnace steelmaking. *ISIJ International*, 1993, Vol. 33, No. 2, 284 – 290.
- [32] Schultze, D.: *Differentialthermoanalyse*. Verlag Chemie, 1972.
- [33] Hemminger, W.F. und G. Höhne: *Grundlagen der Kalorimetrie*; Verlag Chemie, 1979.
- [34] Hemminger, W.F. und H.K. Cammenga: *Methoden der Thermischen Analyse*. Springer Verlag, 1989.
- [35] Netzsch Thermal Analysis: Literatur, Abgerufen am 20.8.2008, <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/literatur/kategorie/lkid,1,t,1,archiv,0,pid,4.html>.
- [36] DIN EN 12457-4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit einer Korngröße unter 10 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung), 2002.
- [37] BGBl. II Nr. 39/2008: Deponieverordnung 2008, Österreich.

- [38] 2003/33/EG: Entscheidung des Rates vom 19. Dezember 2002 zur Festlegung von Kriterien und Verfahren für die Annahme von Abfällen auf Abfalldeponien gemäß Artikel 16 und Anhang II der Richtlinie 1999/31/EG.
- [39] Environmental protection agency: Wastes Home, Abgerufen am 6.6.2008, <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/id/char/scopingp.pdf>.

6. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 1: Primär- sowie Elektrostahlproduktion der letzten 4 Jahre ^[2]	2
Tabelle 2: Staubanfall im Elektrolichtbogenofen ^[2]	2
Tabelle 3: Übersicht über die österreichischen Stahlwerke	3
Tabelle 4: Literaturangaben zur chemischen Zusammensetzung von LD- und EAF-Stäuben ^{[6], [7]}	12
Tabelle 5: Literaturangaben der Schwankungsbreiten der Elementgehalte in Stahlwerksstäuben ^{[8]–[14]}	12
Tabelle 6: Vergleich der Gehalte der Elemente in Elektrolichtbogenofenstäuben in brasilianischen und amerikanischen Edelstahlwerken in Gew.% ^[11]	13
Tabelle 7: Chemische Analysen der ausgewählten Proben 2, 5 und 17	14
Tabelle 8: Basizitäten der Proben 2, 5 und 17	15
Tabelle 9: Messwerte der Korngrößenanalyse von Probe 2	17
Tabelle 10: Messwerte der Korngrößenanalyse von Probe 5	18
Tabelle 11: Messwerte der Korngrößenanalyse von Probe 17	19
Tabelle 12: Gemessene Schüttdichten der Proben 2, 5 und 17	22
Tabelle 13: Zusammensetzung der synthetischen Mischungen	30
Tabelle 14: Vergleich der charakteristischen Temperaturen der realen und der synthetischen Stäube unter oxidierender Atmosphäre	30
Tabelle 15: Gegenüberstellung der Ergebnisse unter reduzierender sowie oxidierender Atmosphäre	34
Tabelle 16: Vergleich der charakteristischen Temperaturen der realen und der synthetischen Stäube unter reduzierender Atmosphäre	35
Tabelle 17: Ergebnis der Phasenanalyse einiger Stahlwerksstäube ^[8]	49
Tabelle 18: Hauptphasen in Stahlwerksstäuben ^{[8], [9], [10], [11], [12], [14], [17], [20], [29], [30], [31]}	49
Tabelle 19: Schwermetallgehalte der Eluate	81
Tabelle 20: Weltweite Grenzwerte für Deponien für gefährliche Reststoffe ^{[37], [38], [39]}	82
Tabelle 21: Schwankungsbreiten der Literaturangaben der verschiedenen Eluattests ^{[8], [17], [20], [22]}	83
Abbildung 1: Rohstahlproduktion von 1950 bis 2006 ^[2]	1
Abbildung 2: Stahlwerksstaubrecycling ^[2]	4
Abbildung 3: Verfahren zur Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben mit ihren Anteilen ^[2]	5
Abbildung 4: Recyclingraten von Elektrolichtbogenofenstäuben ^[2]	6
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Staubentstehungsmechanismen im Elektrolichtbogenofen ^[5]	8
Abbildung 6: Stufen des CO-burstings (bubble bursting) ^[5]	9
Abbildung 7: Wechselwirkung des Laserlichts mit den Partikeln ^[15]	16
Abbildung 8: Aufbau und Funktionsweise eines Lasergranulometers ^[15]	17
Abbildung 9: Lasergranulometrische Korngrößenverteilung von Probe 2	18
Abbildung 10: Lasergranulometrische Korngrößenverteilung von Probe 5	19
Abbildung 11: Lasergranulometrische Korngrößenverteilung von Probe 17	20
Abbildung 12: Schüttdichtemessgerät nach EN 23923-1	22
Abbildung 13: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Hochtemperaturmikroskops ^[23]	24
Abbildung 14: Versuchsanlage zur Bestimmung der charakteristischen Temperaturen ^[24] ..	25
Abbildung 15: Probe 2 mit einer Sintertemperatur von 991 °C und einer Erweichungstemperatur von 1250 °C unter Luft	26
Abbildung 16: Probe 5 mit einer Sintertemperatur von 981 °C sowie einer Erweichungstemperatur von 1462 °C unter Luft	27

Abbildung 17: Probe 17 mit einer Sintertemperatur von 1026 °C, einer Erweichungstemperatur von 1209 °C und einer Fließtemperatur von 1502 °C unter Luft	28
Abbildung 18: Probe 2 mit einer Sintertemperatur von 955 °C, einer Erweichungstemperatur von 1126 °C sowie einer Fließtemperatur von 1533 °C unter H ₂ -Atmosphäre	32
Abbildung 19: Probe 5 mit einer Sintertemperatur von 1218 °C einer Erweichungstemperatur von 1468 °C sowie einer Fließtemperatur von 1585 °C unter H ₂ -Atmosphäre	32
Abbildung 20: Probe 17 mit einer Sintertemperatur von 747 °C, einer Erweichungstemperatur von 1336 °C und einer Fließtemperatur von 1538 °C unter H ₂ -Atmosphäre	33
Abbildung 21: Schematischer Aufbau eines Elektronenmikroskops ^[28]	37
Abbildung 22: Spot-Scan von Probe 2, Elektronenbild (links), Elementarspektrum (rechts)	41
Abbildung 23: Elementarverteilung von Probe 2 bei Raumtemperatur	41
Abbildung 24: Spot-Scan von Probe 5, Elektronenbild (links), Elementarspektrum (rechts)	43
Abbildung 25: Elementarverteilung von Probe 5 bei Raumtemperatur	43
Abbildung 26: Spot-Scan von Probe 17, Elektronenbild (links), Elementarspektrum (rechts)	45
Abbildung 27: Elementarverteilung von Probe 17 bei Raumtemperatur	45
Abbildung 28: Ergebnis der Mikrosondenanalyse an Probe 2	47
Abbildung 29: REM-Aufnahme eines Zinkoxid-Monokristalls ^[5]	51
Abbildung 30: REM-Aufnahmen von Eisenspinell-Körnern mit unterschiedlichen Kristallisationsarten ^[31]	52
Abbildung 31: Anlagen für die Schmelzversuche	54
Abbildung 32: Massenänderung der Proben über den Temperaturbereich	55
Abbildung 33: Photographische Dokumentation der Probe 2	56
Abbildung 34: Photographische Dokumentation der Probe 5	57
Abbildung 35: Photographische Dokumentation der Probe 17	58
Abbildung 36: Elektronenbilder der Probe 2 im Temperaturbereich von 700 – 1500 °C	60
Abbildung 37: Probe 2 bei 1200 °C	61
Abbildung 38: Probe 2 bei 1300 °C	62
Abbildung 39: Probe 2 bei 1500 °C	63
Abbildung 40: Elektronenbilder der Probe 5 im Temperaturbereich von 700 – 1500 °C	65
Abbildung 41: Probe 5 bei 1100 °C	66
Abbildung 42: Probe 5 bei 1300 °C	67
Abbildung 43: Probe 5 bei 1500 °C	68
Abbildung 44: Elektronenbilder der Probe 17 im Temperaturbereich von 700 – 1500 °C	70
Abbildung 45: Probe 17 bei 1100 °C	71
Abbildung 46: Probe 17 bei 1300 °C	72
Abbildung 47: Probe 17 bei 1500 °C	73
Abbildung 48: STA 409 PC Luxx der Fa. Netzsch (Kombination von DTA und TG) ^[35]	77
Abbildung 49: Thermische Analyse von Probe 2	77
Abbildung 50: DTA- bzw. TG-Kurve von Probe 5	78
Abbildung 51: Ergebnis der Differentialthermoanalyse von Probe 17	78
Abbildung 52: Probe 2 bei 700 °C	I
Abbildung 53: Probe 2 bei 800 °C	II
Abbildung 54: Probe 2 bei 900 °C	III
Abbildung 55: Probe 2 bei 1000 °C	IV
Abbildung 56: Probe 2 bei 1100 °C	V
Abbildung 57: Probe 2 bei 1200 °C	VI
Abbildung 58: Probe 2 bei 1300 °C	VII
Abbildung 59: Probe 2 bei 1400 °C	VIII
Abbildung 60: Probe 2 bei 1500 °C	IX
Abbildung 61: Probe 5 bei 700 °C	X
Abbildung 62: Probe 5 bei 800 °C	XI
Abbildung 63: Probe 5 bei 900 °C	XII
Abbildung 64: Probe 5 bei 1000 °C	XIII
Abbildung 65: Probe 5 bei 1100 °C	XIV
Abbildung 66: Probe 5 bei 1200 °C	XIV
Abbildung 67: Probe 5 bei 1300 °C	XIV

Abbildung 68: Probe 5 bei 1400 °C	XIV
Abbildung 69: Probe 5 bei 1500 °C	XIV
Abbildung 70: Probe 17 bei 700 °C	XIV
Abbildung 71: Probe 17 bei 800 °C	XIV
Abbildung 72: Probe 17 bei 900 °C	XIV
Abbildung 73: Probe 17 bei 1000 °C	XIV
Abbildung 74: Probe 17 bei 1100 °C	XIV
Abbildung 75: Probe 17 bei 1200 °C	XIV
Abbildung 76: Probe 17 bei 1300 °C	XIV
Abbildung 77: Probe 17 bei 1400 °C	XIV
Abbildung 78: Probe 17 bei 1500 °C	XIV

7. Anhang

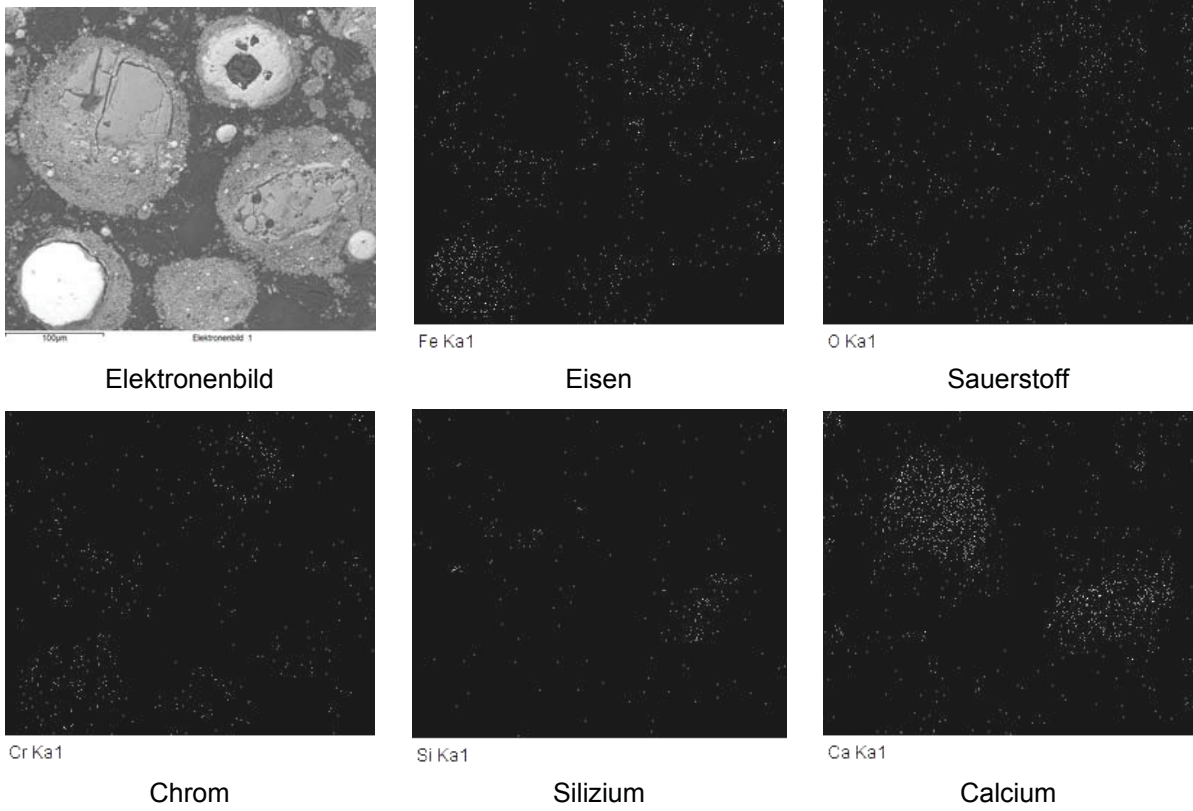
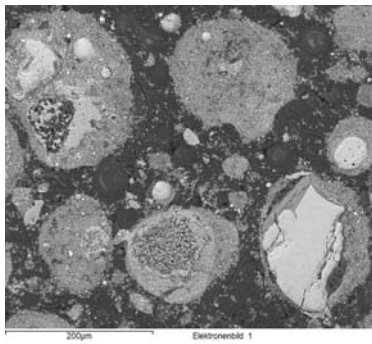
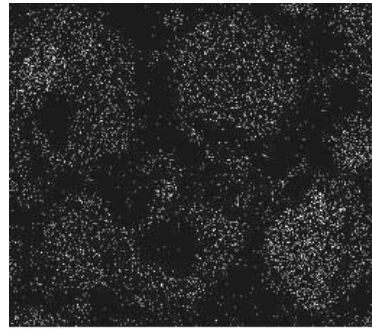


Abbildung 52: Probe 2 bei 700 °C

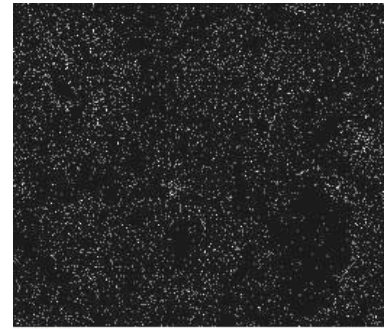


Elektronenbild



Fe Ka1

Eisen



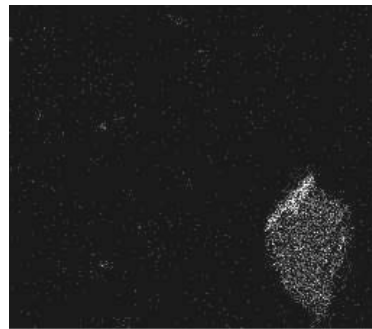
O Ka1

Sauerstoff



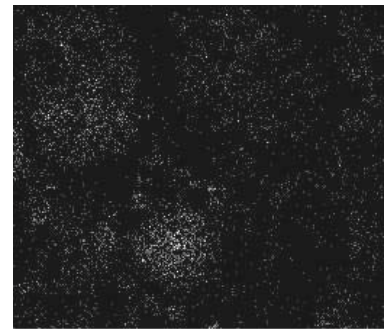
Mg Ka1_2

Magnesium



Si Ka1

Silizium



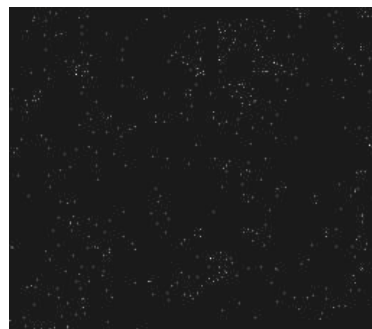
Ca Ka1

Calcium



Mn Ka1

Mangan



Zn Ka1

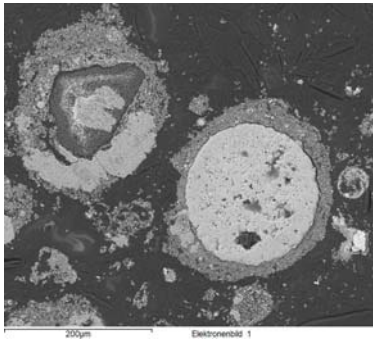
Zink



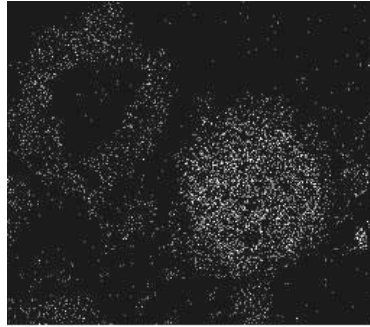
Cr Ka1

Chrom

Abbildung 53: Probe 2 bei 800 °C

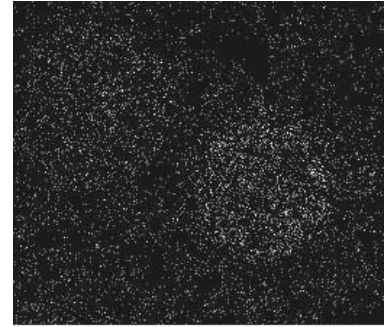


Elektronenbild



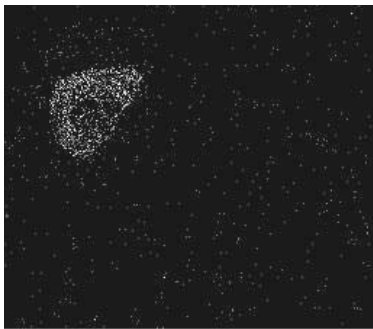
Fe Ka1

Eisen



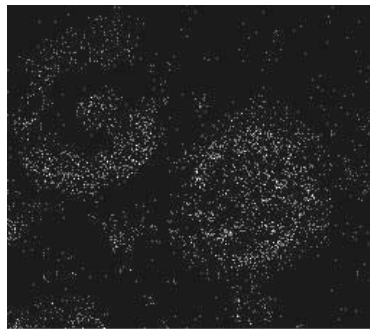
O Ka1

Sauerstoff



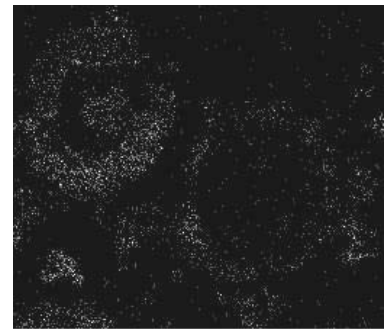
Mg Ka1_2

Magnesium



Cr Ka1

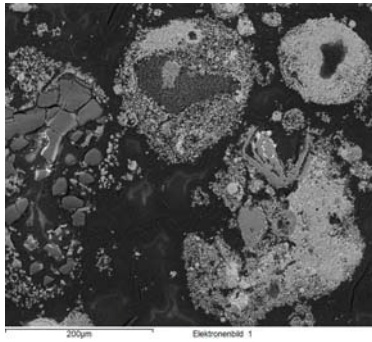
Chrom



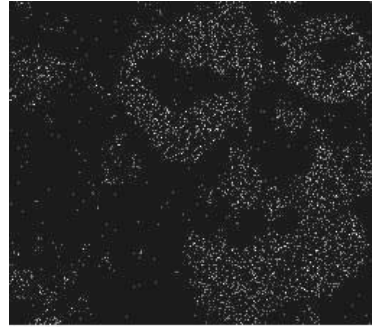
Ca Ka1

Calcium

Abbildung 54: Probe 2 bei 900 °C

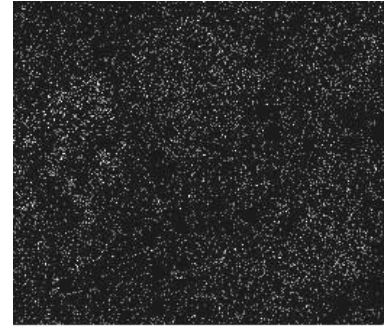


Elektronenbild



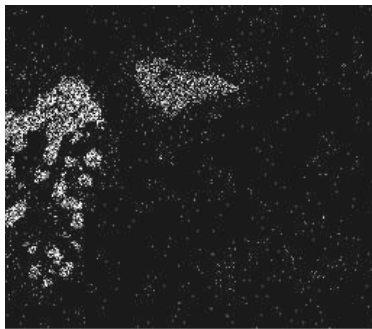
Fe Ka1

Eisen



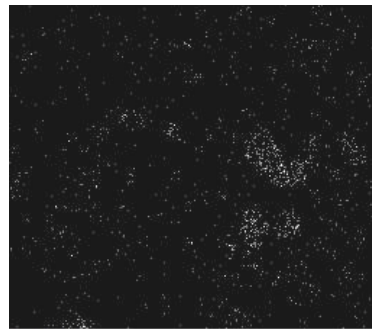
O Ka1

Sauerstoff



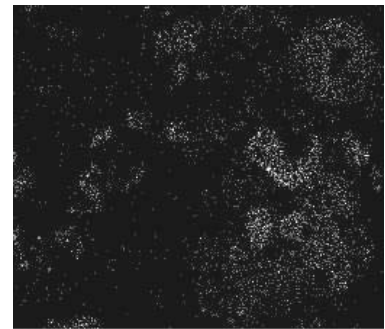
Mg Ka1_2

Magnesium



Si Ka1

Silizium



Ca Ka1

Calcium



Mn Ka1

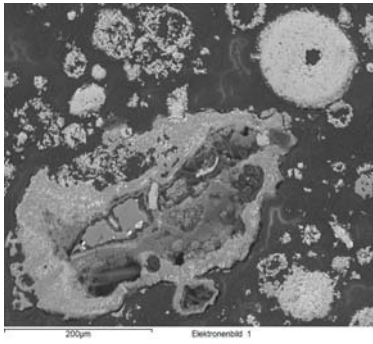
Mangan



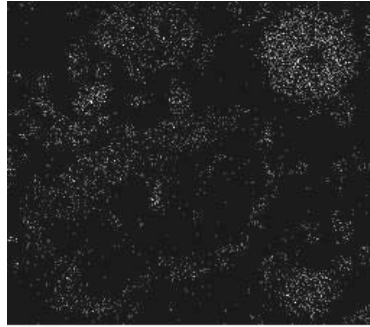
Cr Ka1

Chrom

Abbildung 55: Probe 2 bei 1000 °C

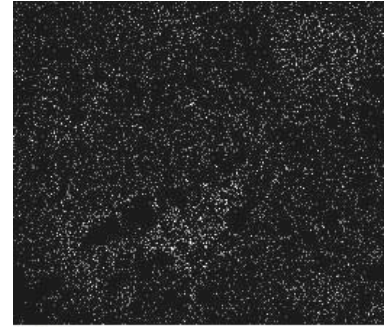


Elektronenbild



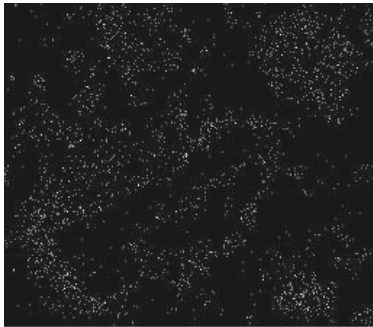
Fe Ka1

Eisen



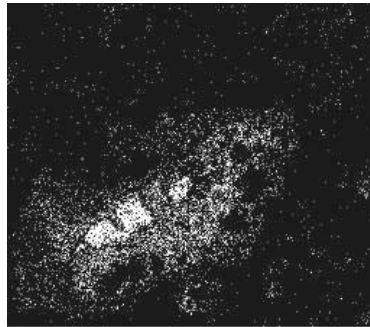
O Ka1

Sauerstoff



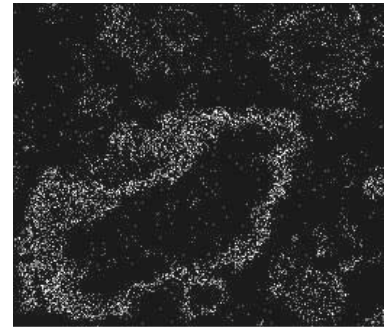
Cr Ka1

Chrom



Si Ka1

Silizium



Ca Ka1

Calcium



Mn Ka1

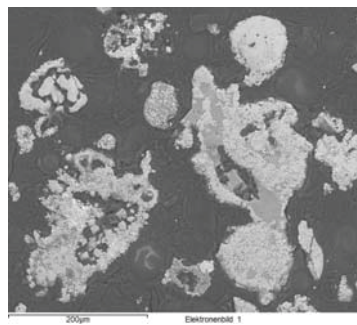
Mangan



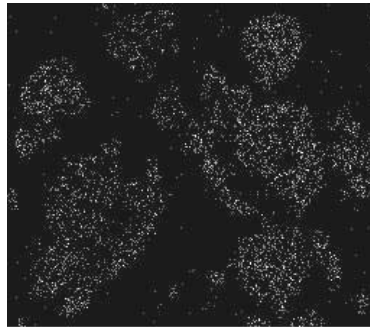
Ni Ka1

Nickel

Abbildung 56: Probe 2 bei 1100 °C

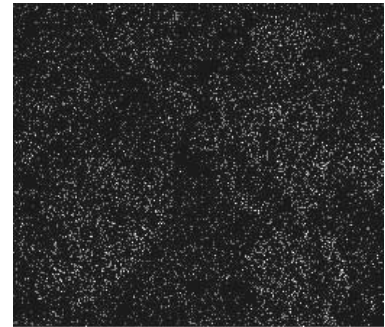


Elektronenbild



Fe Ka1

Eisen



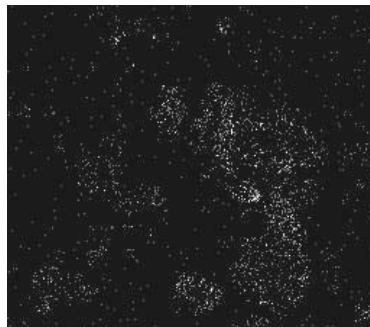
O Ka1

Sauerstoff



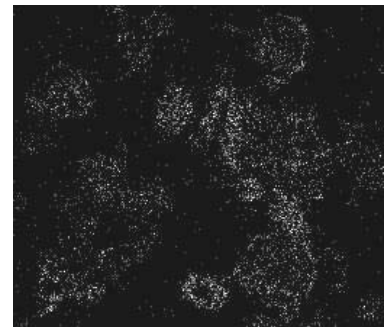
Mg Ka1_2

Magnesium



Si Ka1

Silizium



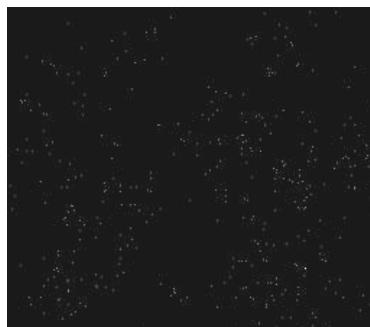
Ca Ka1

Calcium



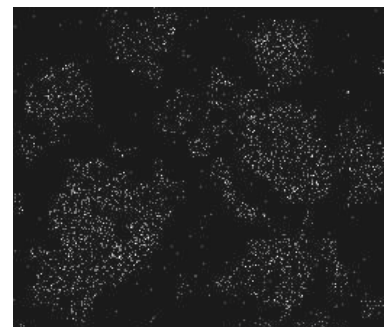
Mn Ka1

Mangan



Zn Ka1

Zink



Cr Ka1

Chrom

Abbildung 57: Probe 2 bei 1200 °C

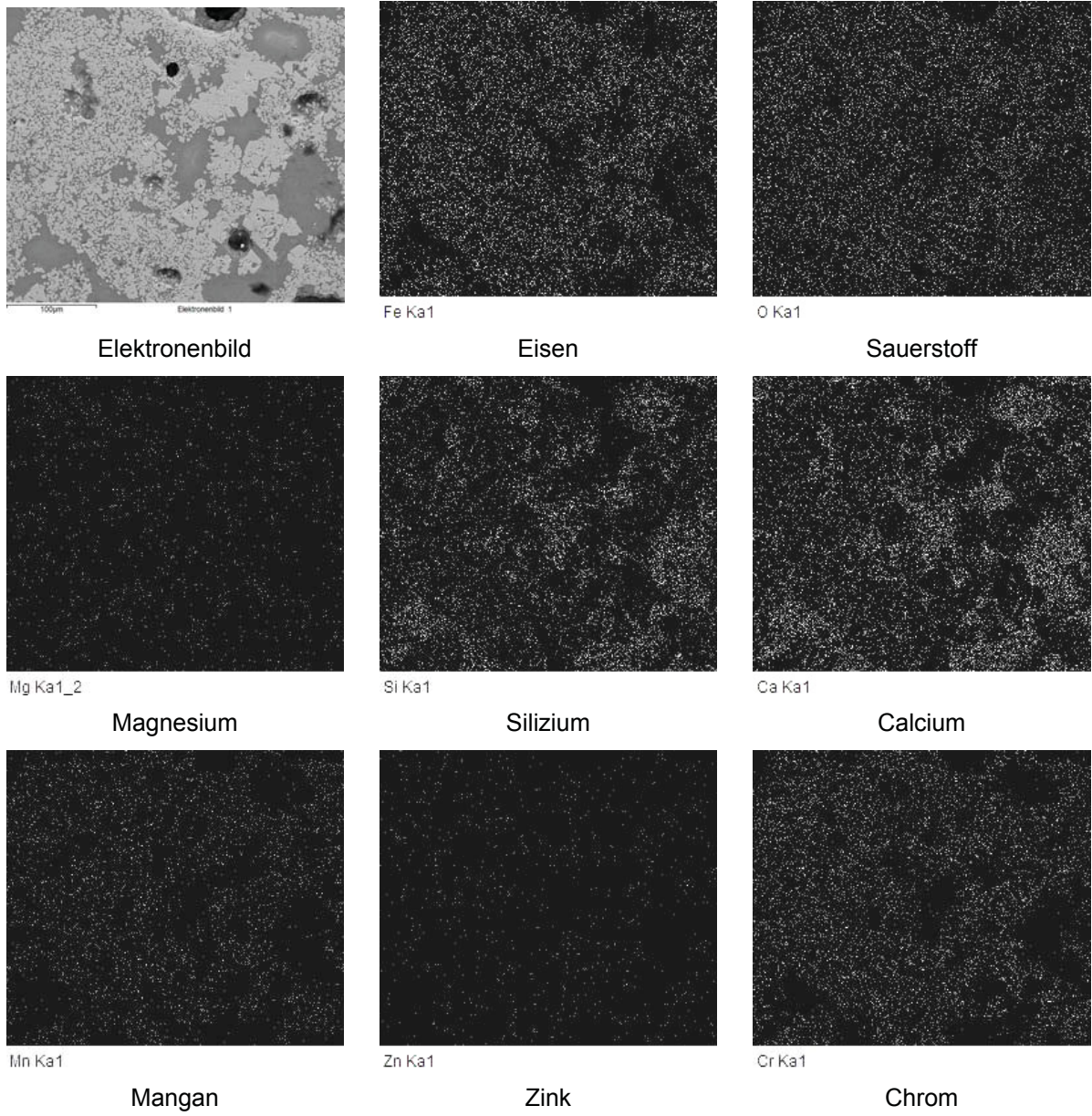


Abbildung 58: Probe 2 bei 1300 °C

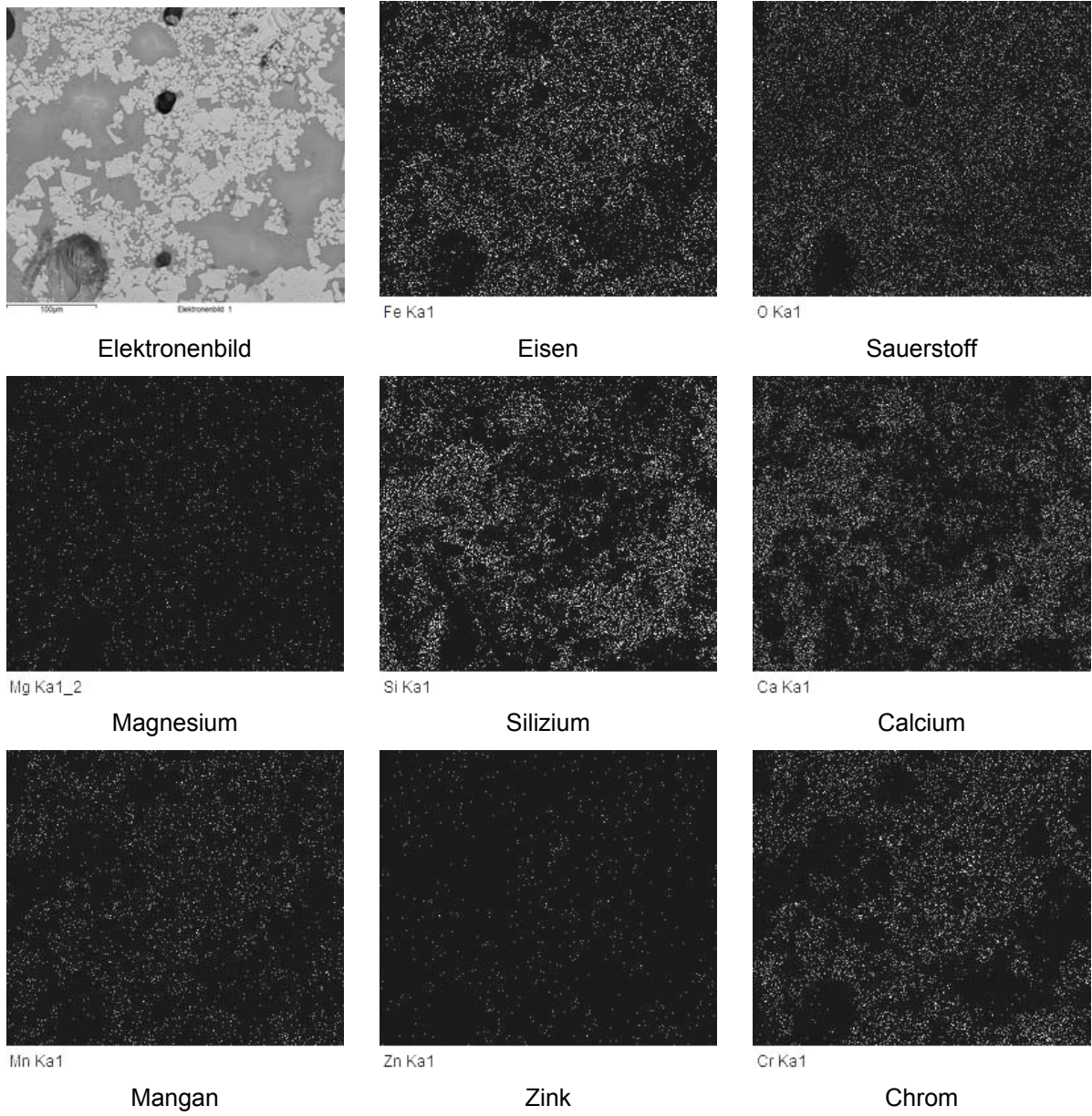
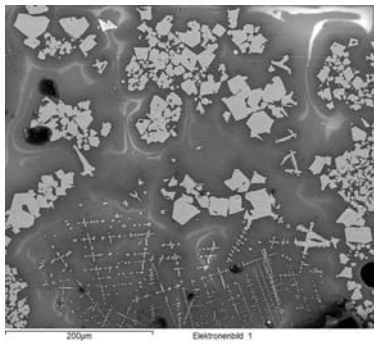
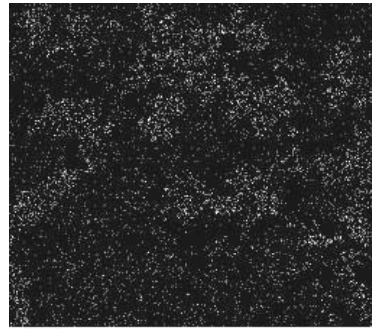


Abbildung 59: Probe 2 bei 1400 °C

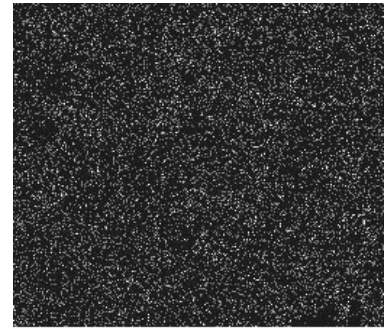


Elektronenbild



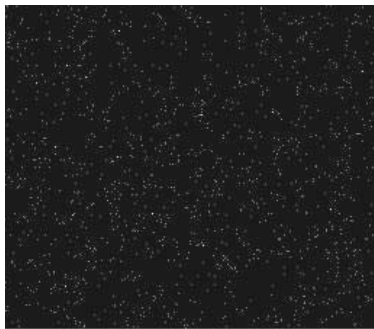
Fe Ka1

Eisen



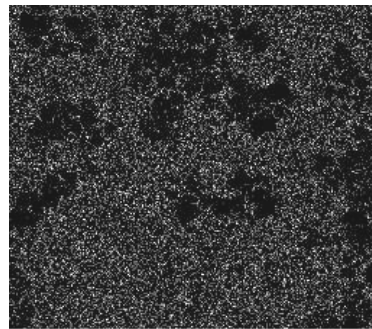
O Ka1

Sauerstoff



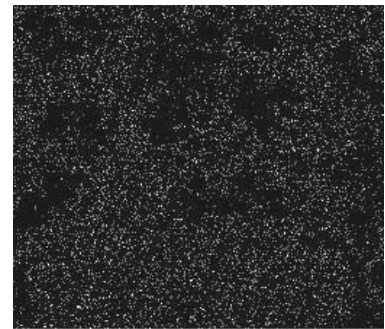
Mg Ka1_2

Magnesium



Si Ka1

Silizium



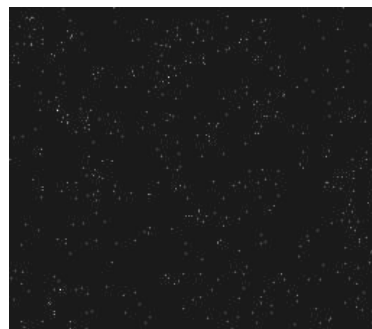
Ca Ka1

Calcium



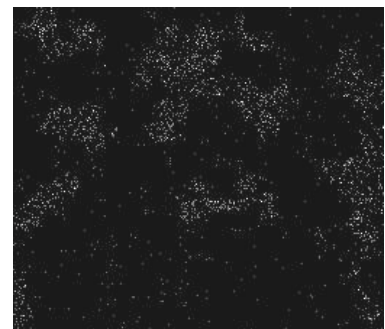
Mn Ka1

Mangan



Zn Ka1

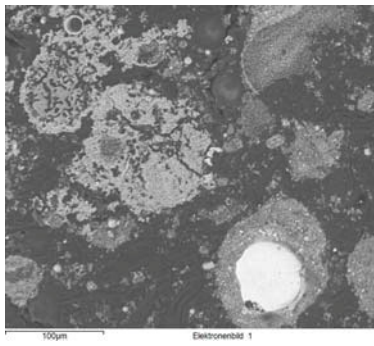
Zink



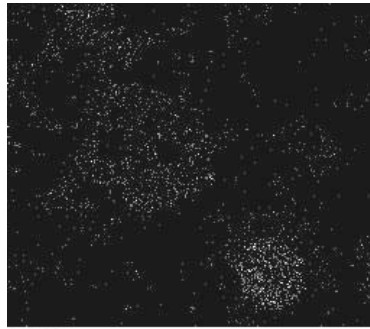
Cr Ka1

Chrom

Abbildung 60: Probe 2 bei 1500 °C

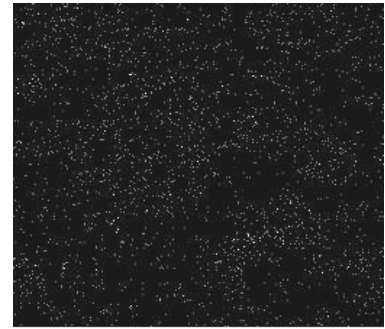


Elektronenbild



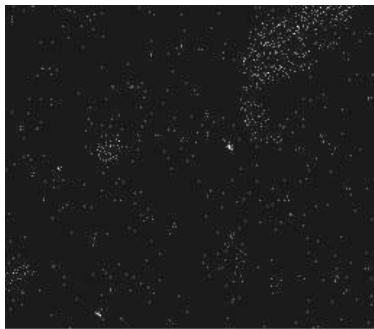
Fe Ka1

Eisen



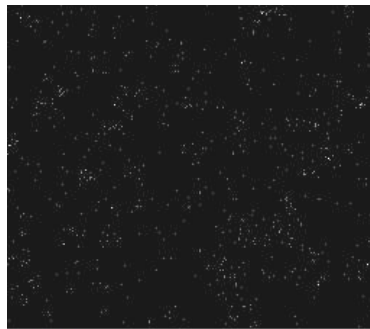
O Ka1

Sauerstoff



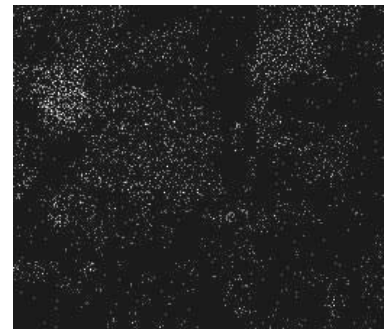
Mg Ka1_2

Magnesium



Si Ka1

Silizium



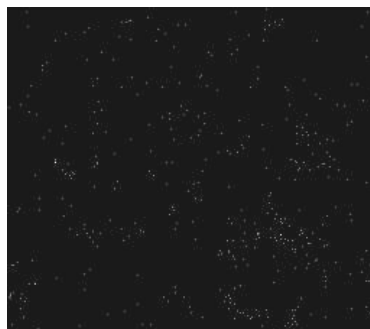
Ca Ka1

Calcium



Cr Ka1

Chrom



Zn Ka1

Zink

Abbildung 61: Probe 5 bei 700 °C

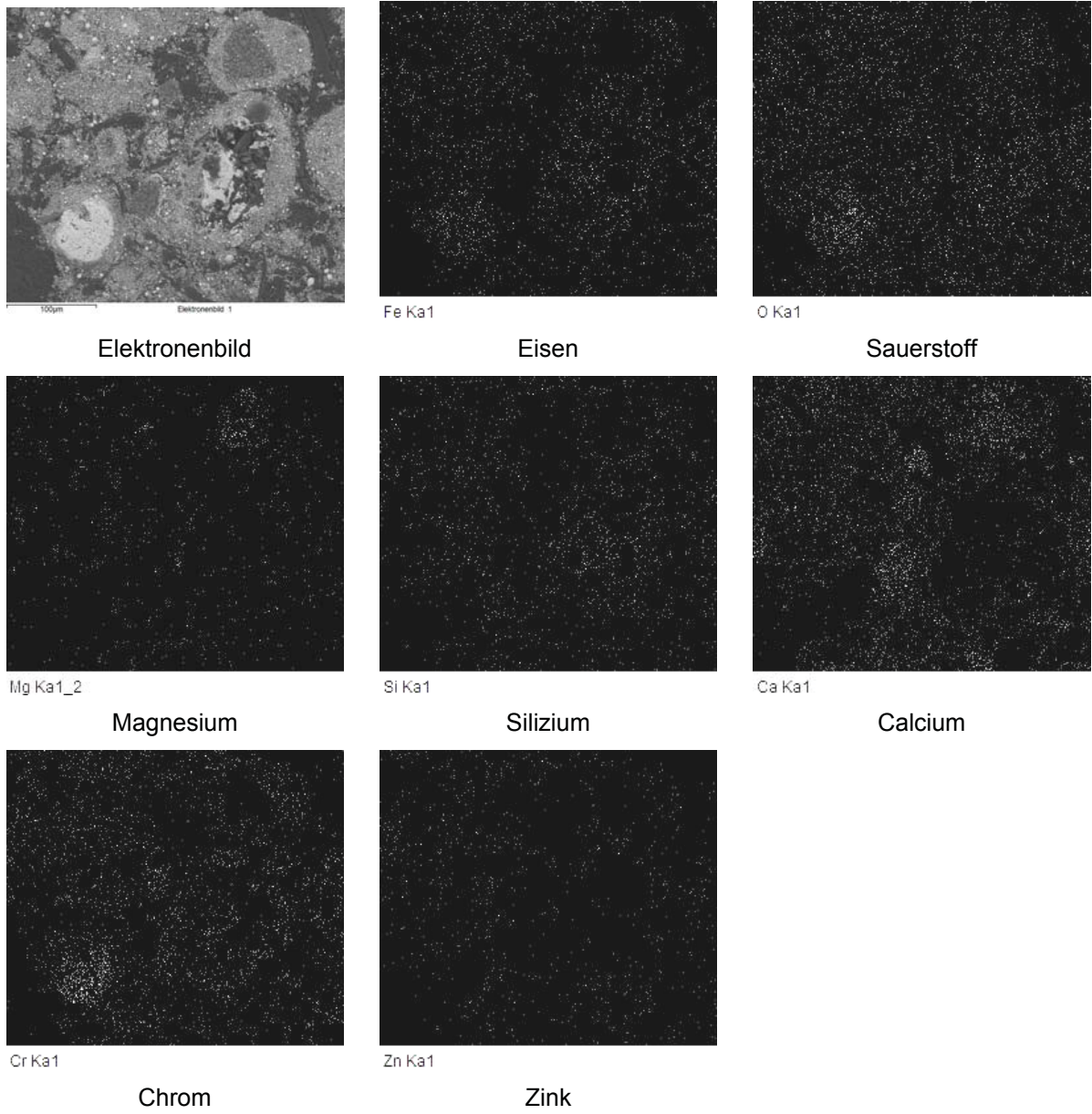
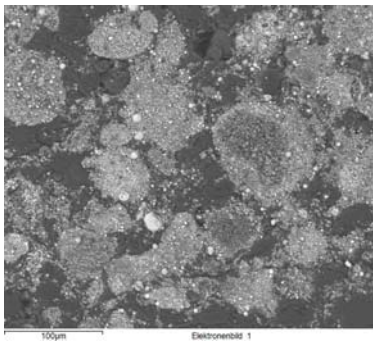
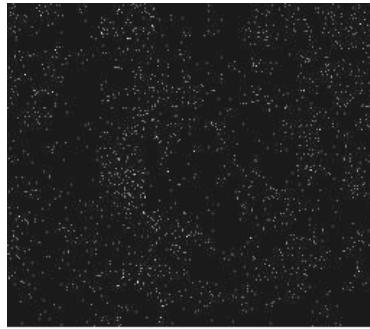


Abbildung 62: Probe 5 bei 800 °C

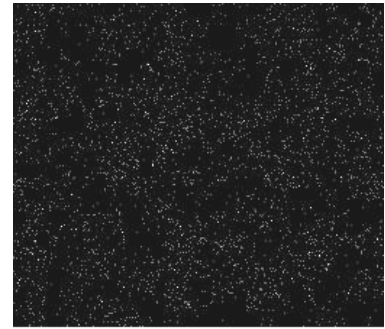


Elektronenbild



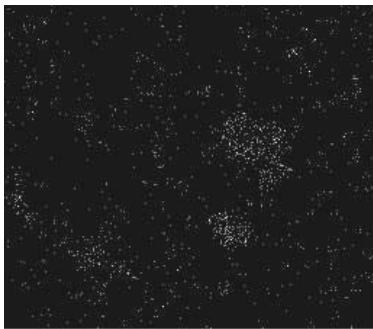
Fe Ka1

Eisen



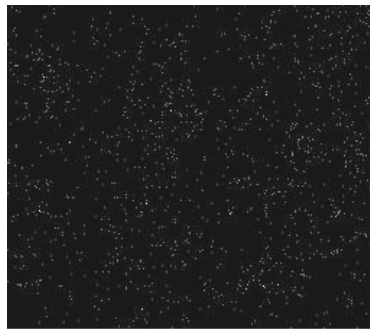
O Ka1

Sauerstoff



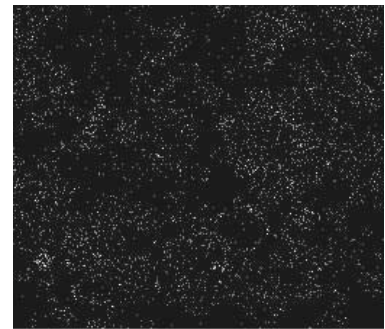
Mg Ka1_2

Magnesium



Si Ka1

Silizium



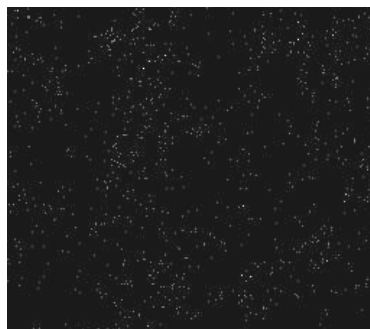
Ca Ka1

Calcium



Cr Ka1

Chrom



Zn Ka1

Zink

Abbildung 63: Probe 5 bei 900 °C

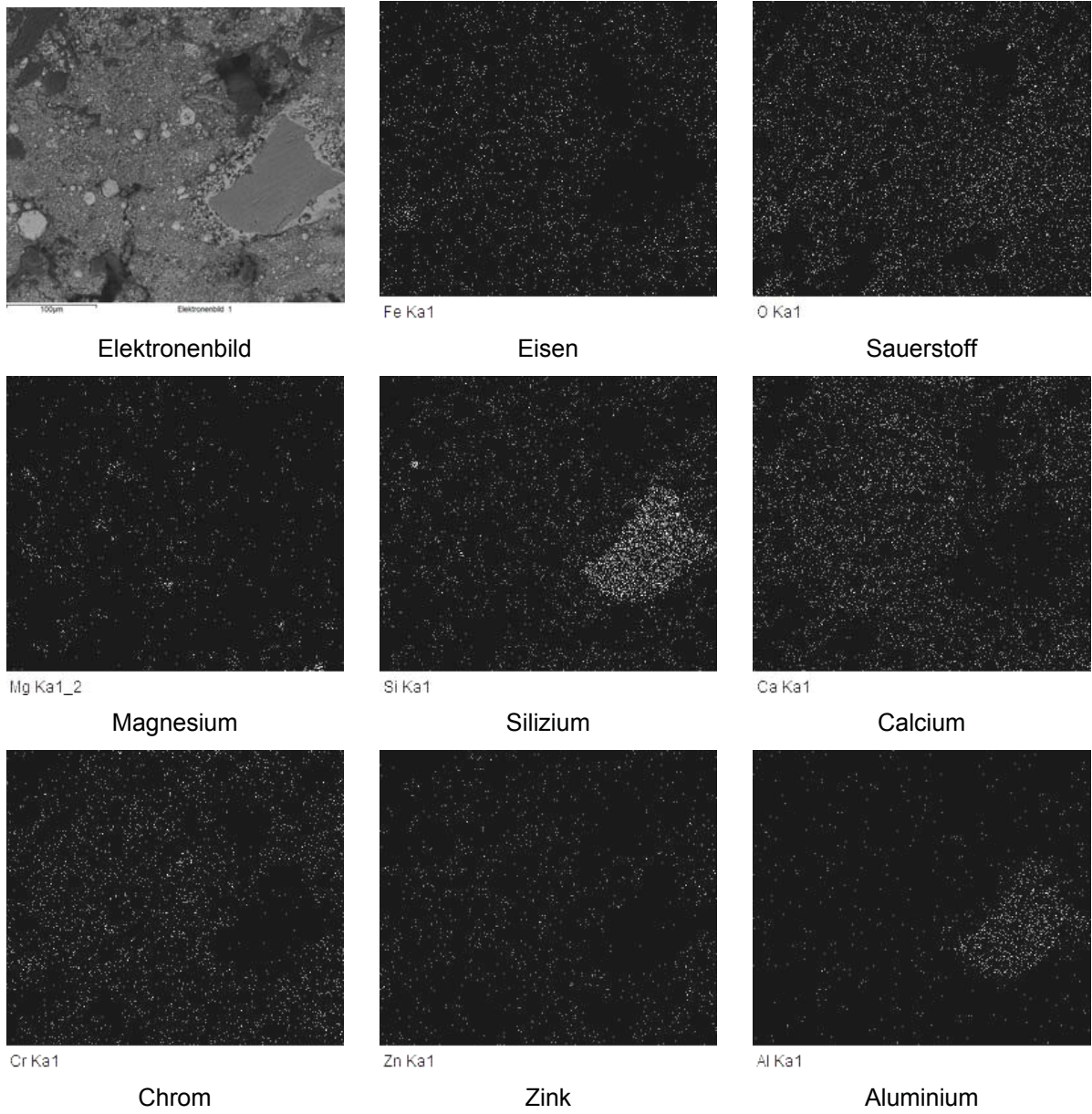


Abbildung 64: Probe 5 bei 1000 °C

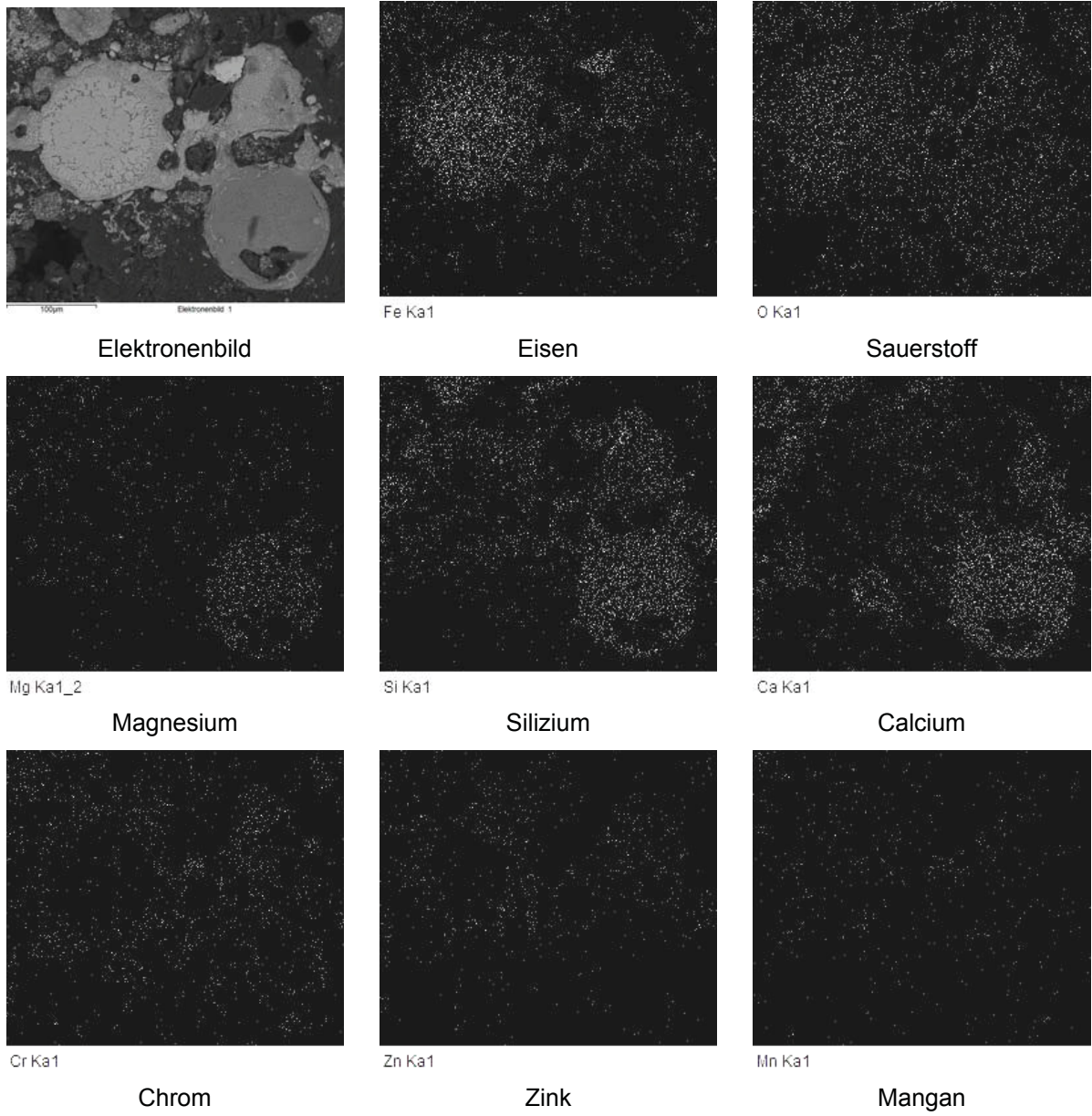


Abbildung 65: Probe 5 bei 1100 °C

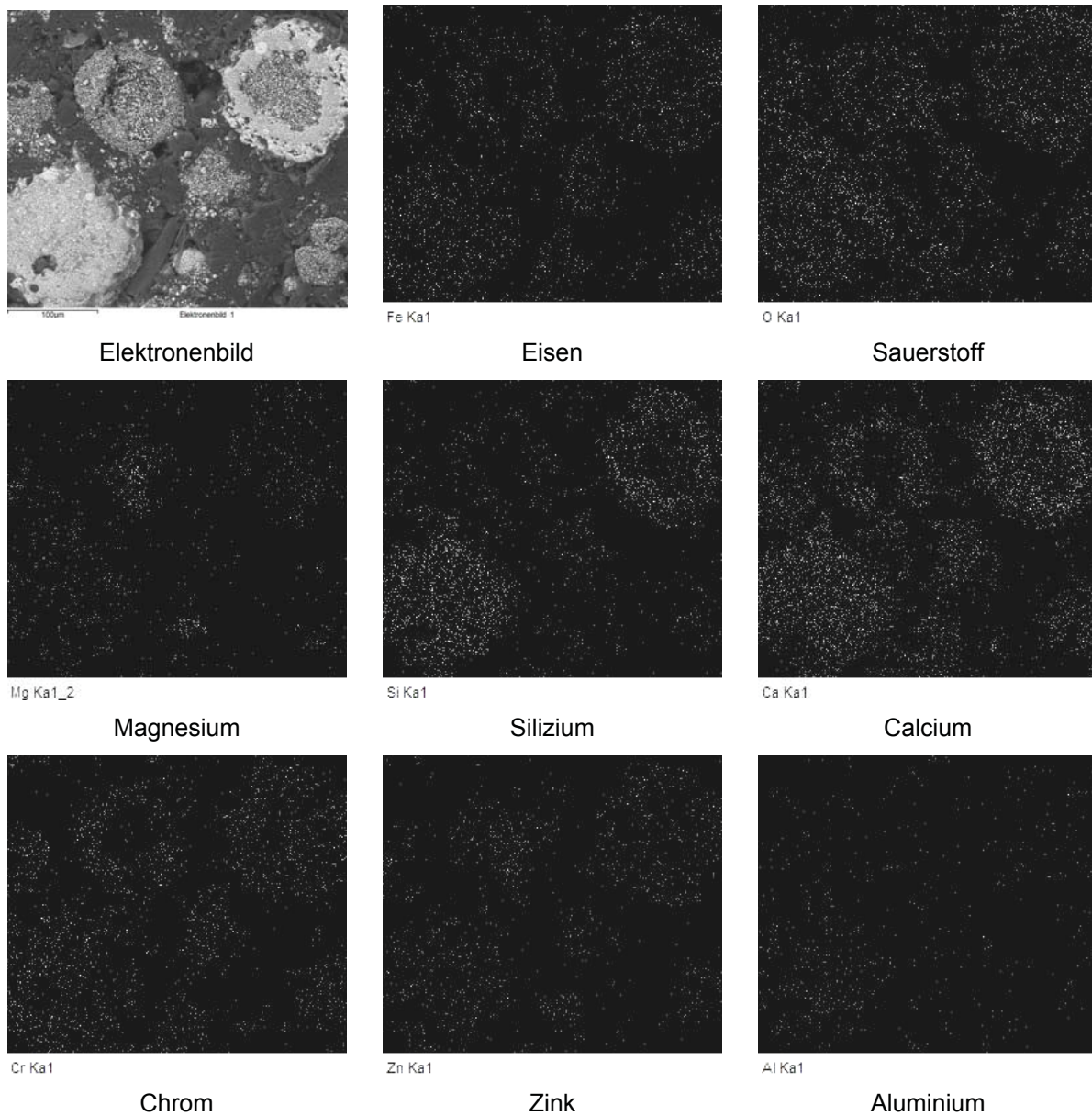


Abbildung 66: Probe 5 bei 1200 °C

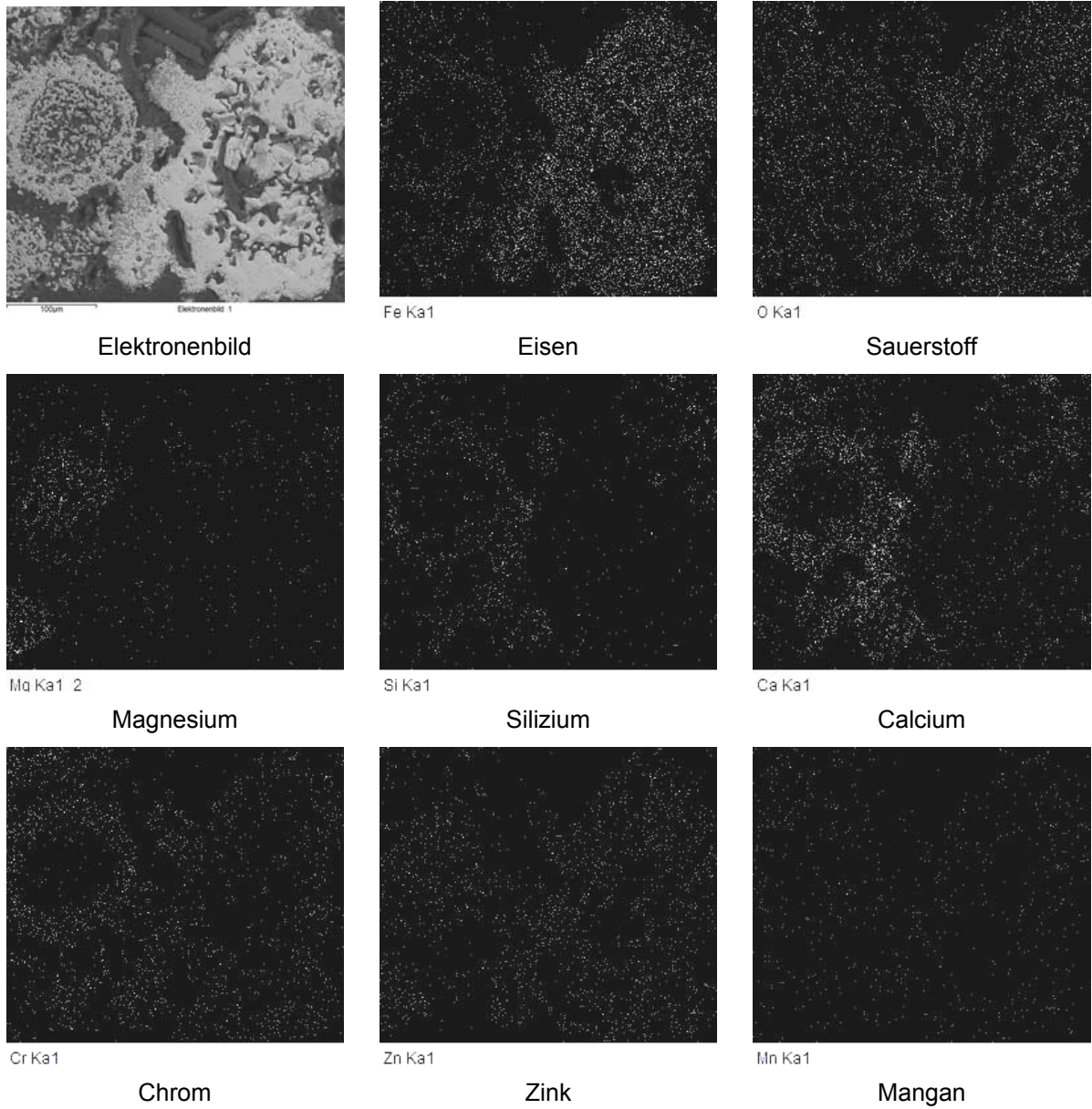


Abbildung 67: Probe 5 bei 1300 °C

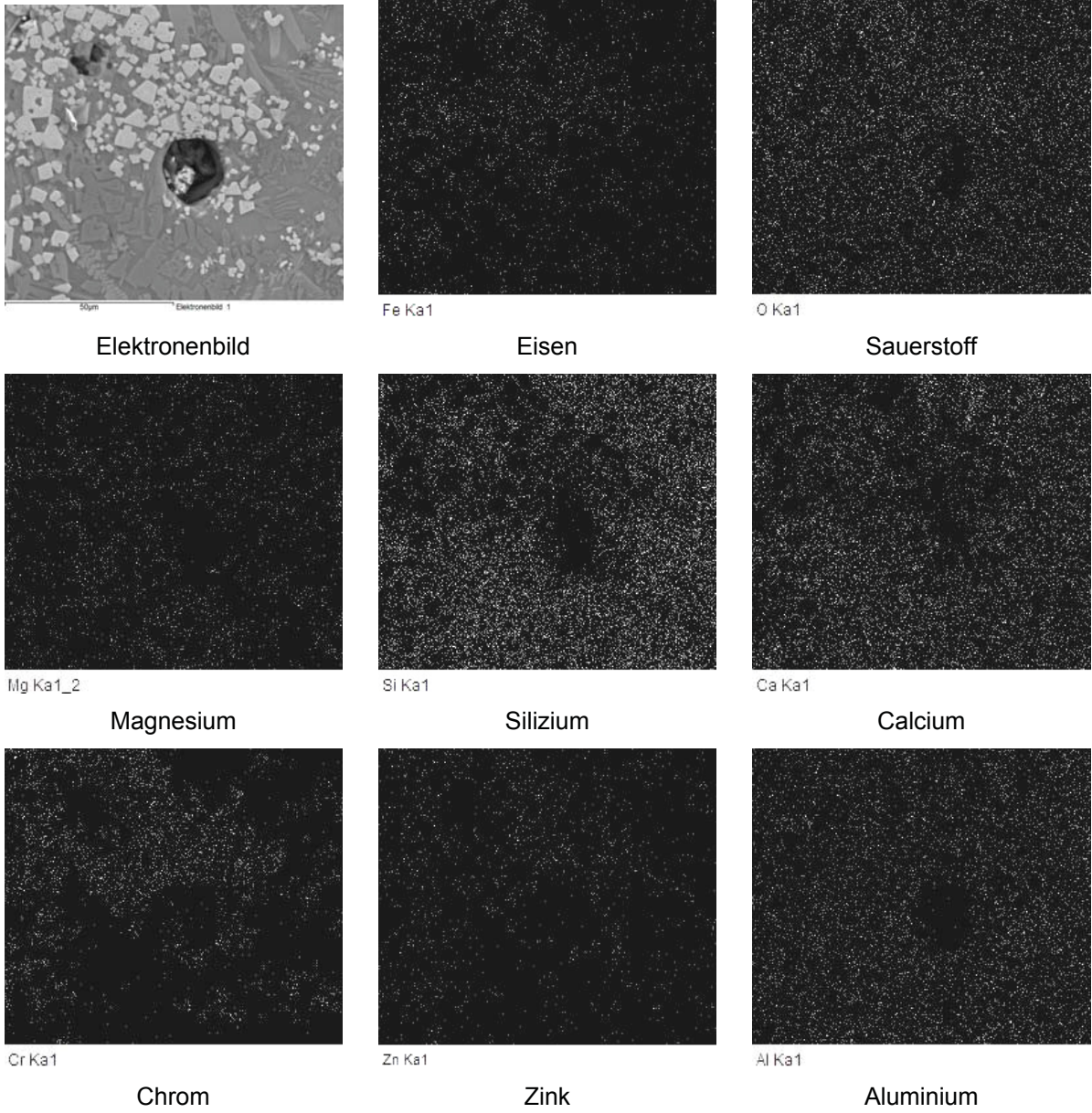


Abbildung 68: Probe 5 bei 1400 °C

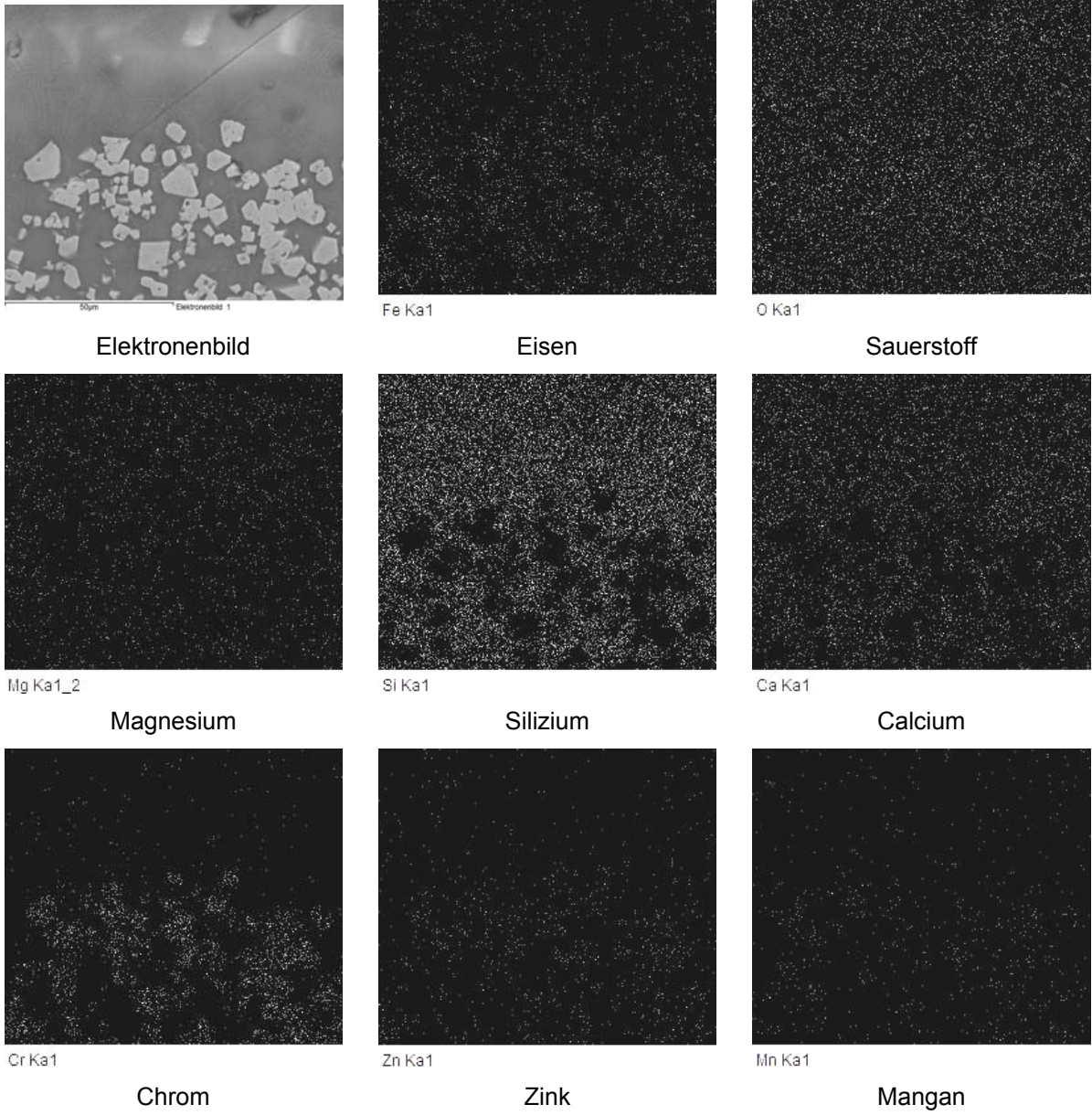
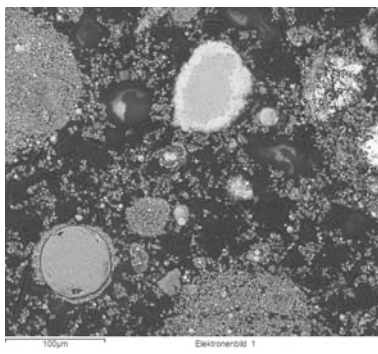
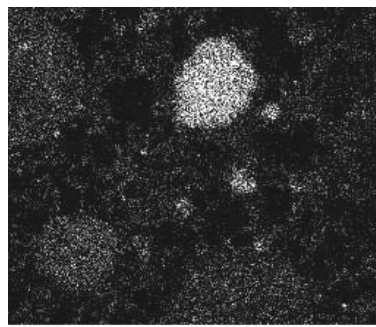


Abbildung 69: Probe 5 bei 1500 °C

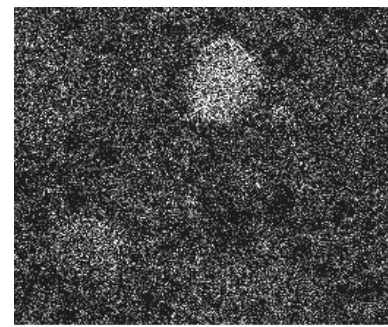


Elektronenbild



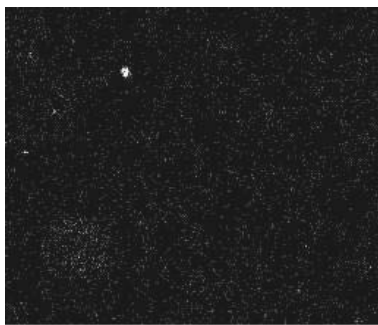
Fe Ka1

Eisen



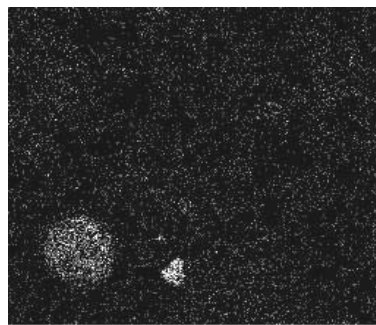
O Ka1

Sauerstoff



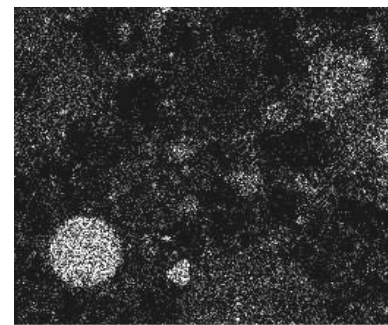
Mg Ka1 2

Magnesium



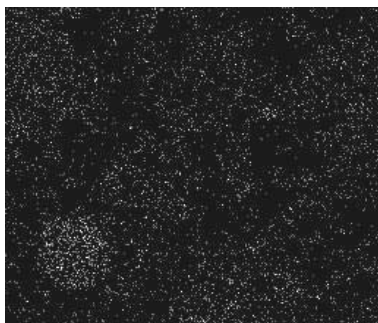
Si Ka1

Silizium



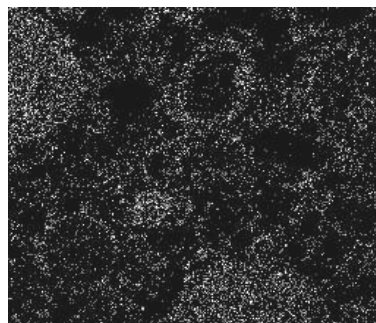
Ca Ka1

Calcium



Mn Ka1

Mangan



Zn Ka1

Zink

Abbildung 70: Probe 17 bei 700 °C

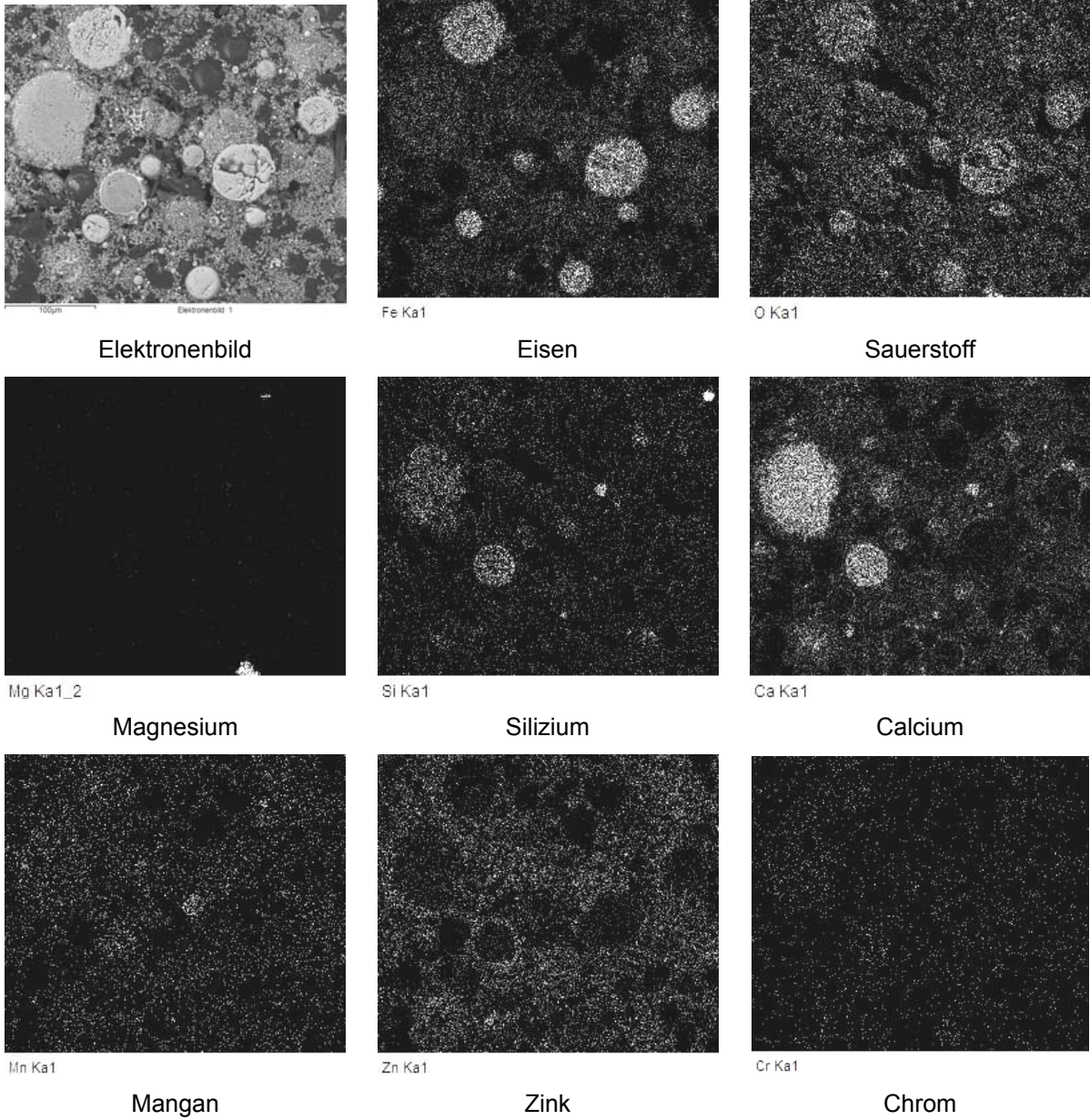


Abbildung 71: Probe 17 bei 800 °C

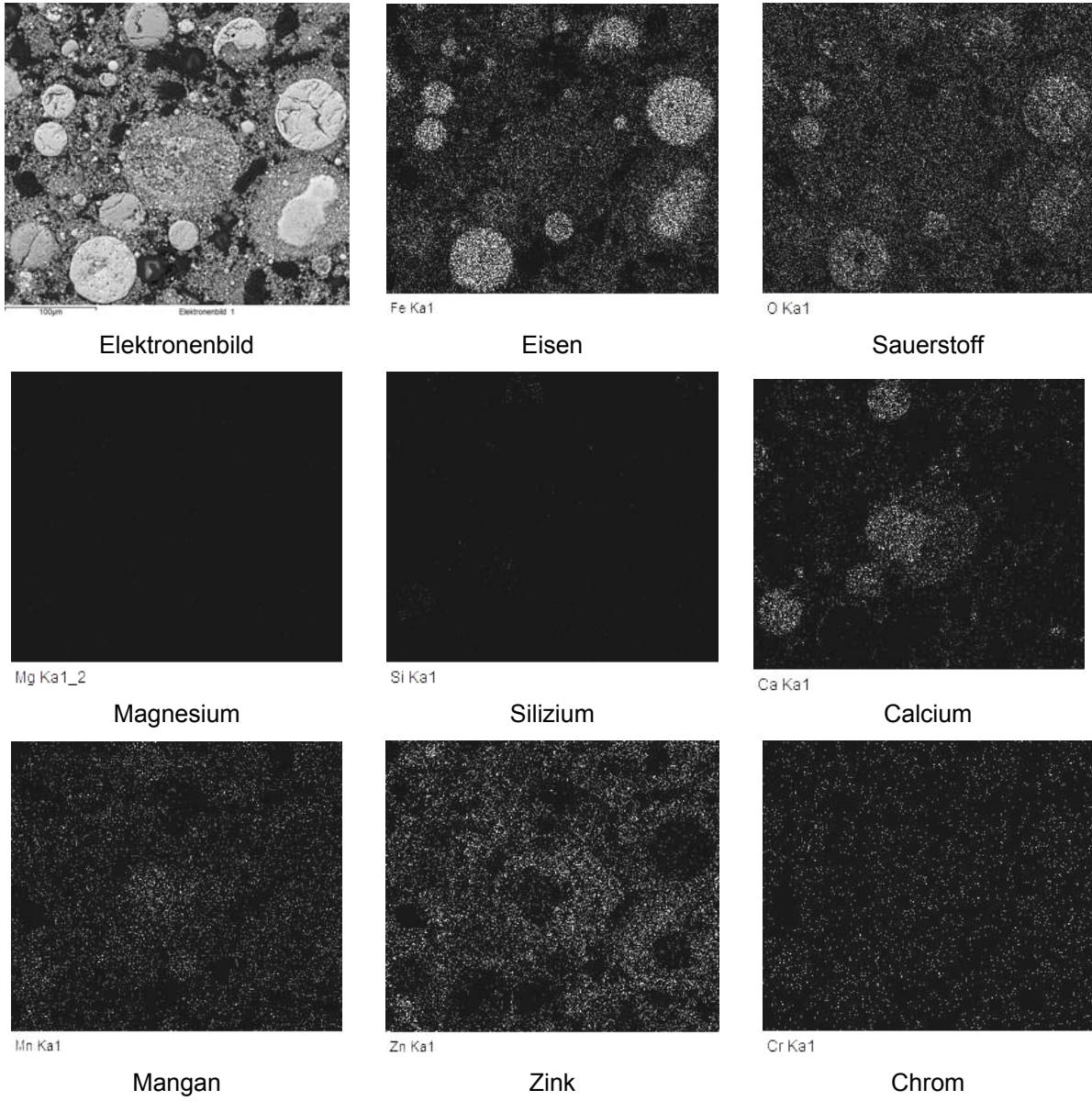


Abbildung 72: Probe 17 bei 900 °C

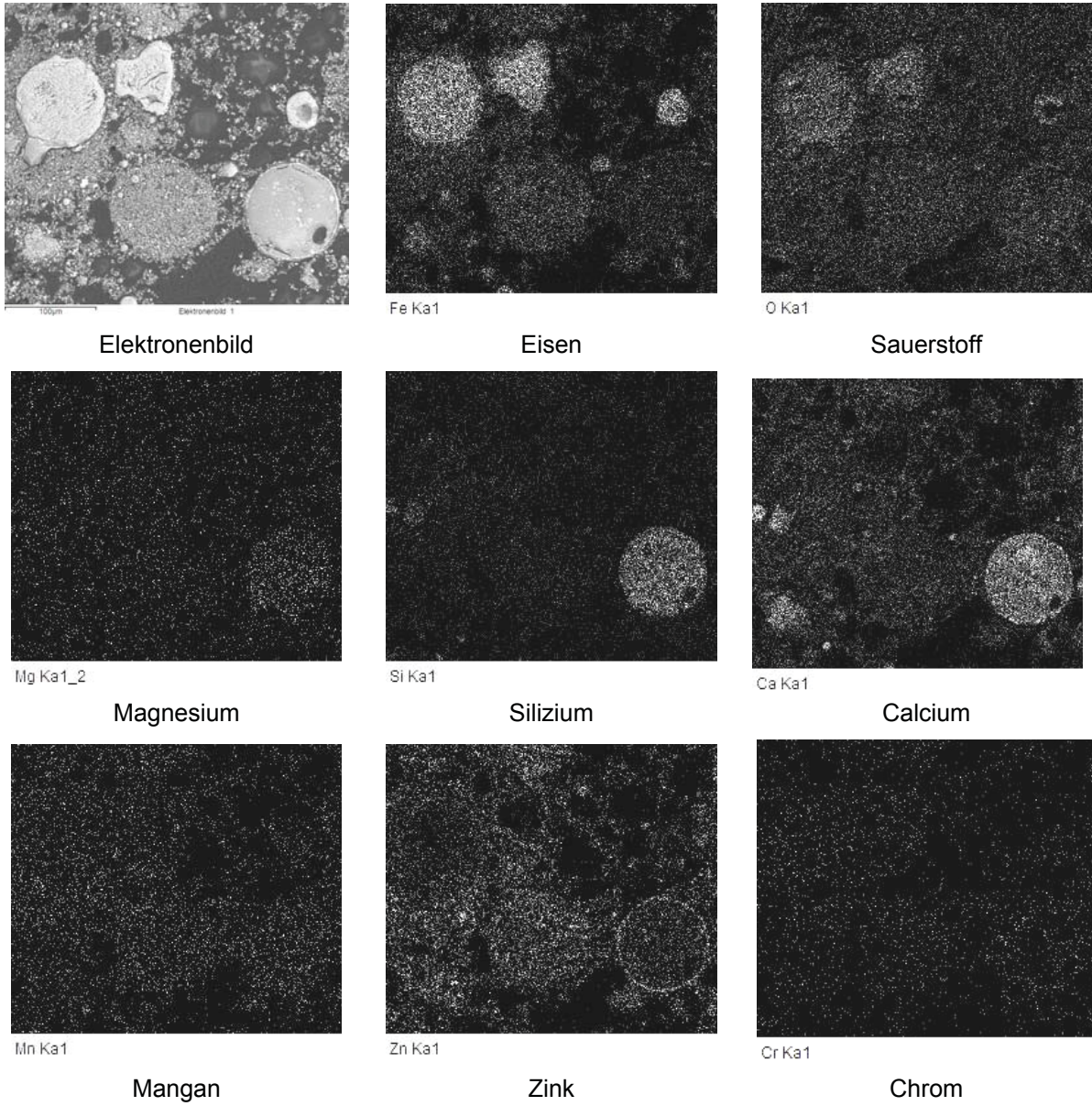


Abbildung 73: Probe 17 bei 1000 °C

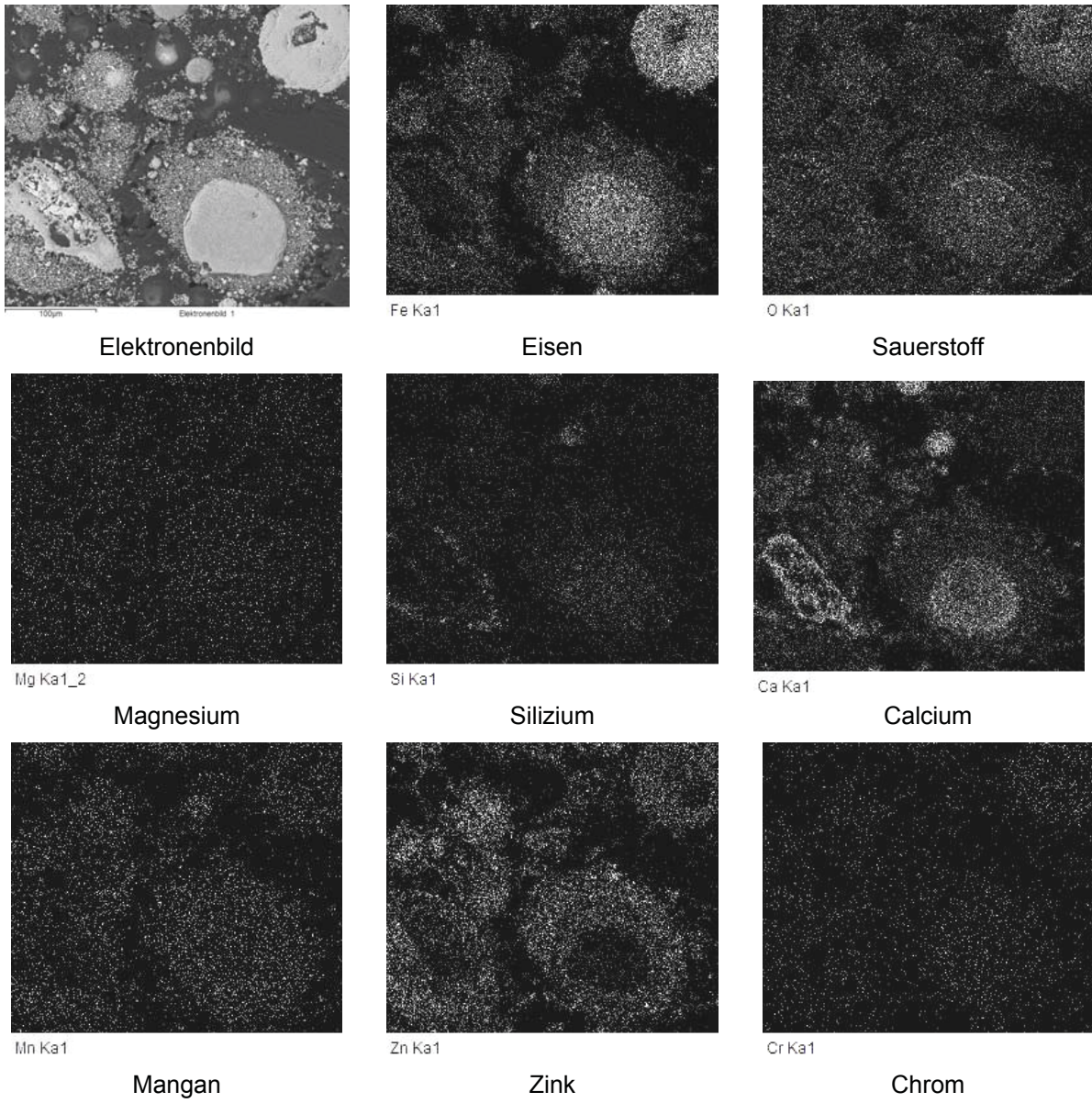


Abbildung 74: Probe 17 bei 1100 °C

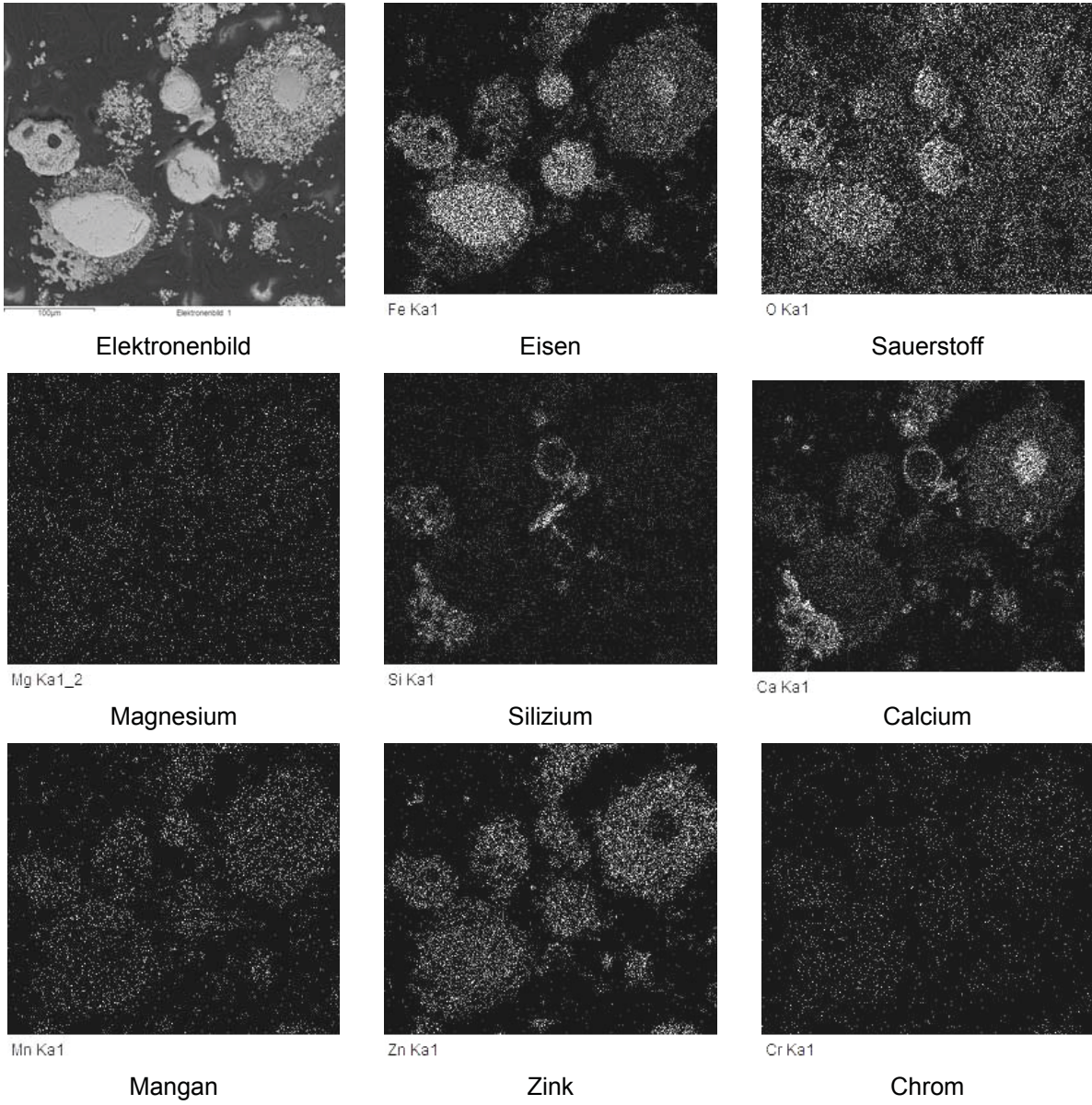


Abbildung 75: Probe 17 bei 1200 °C

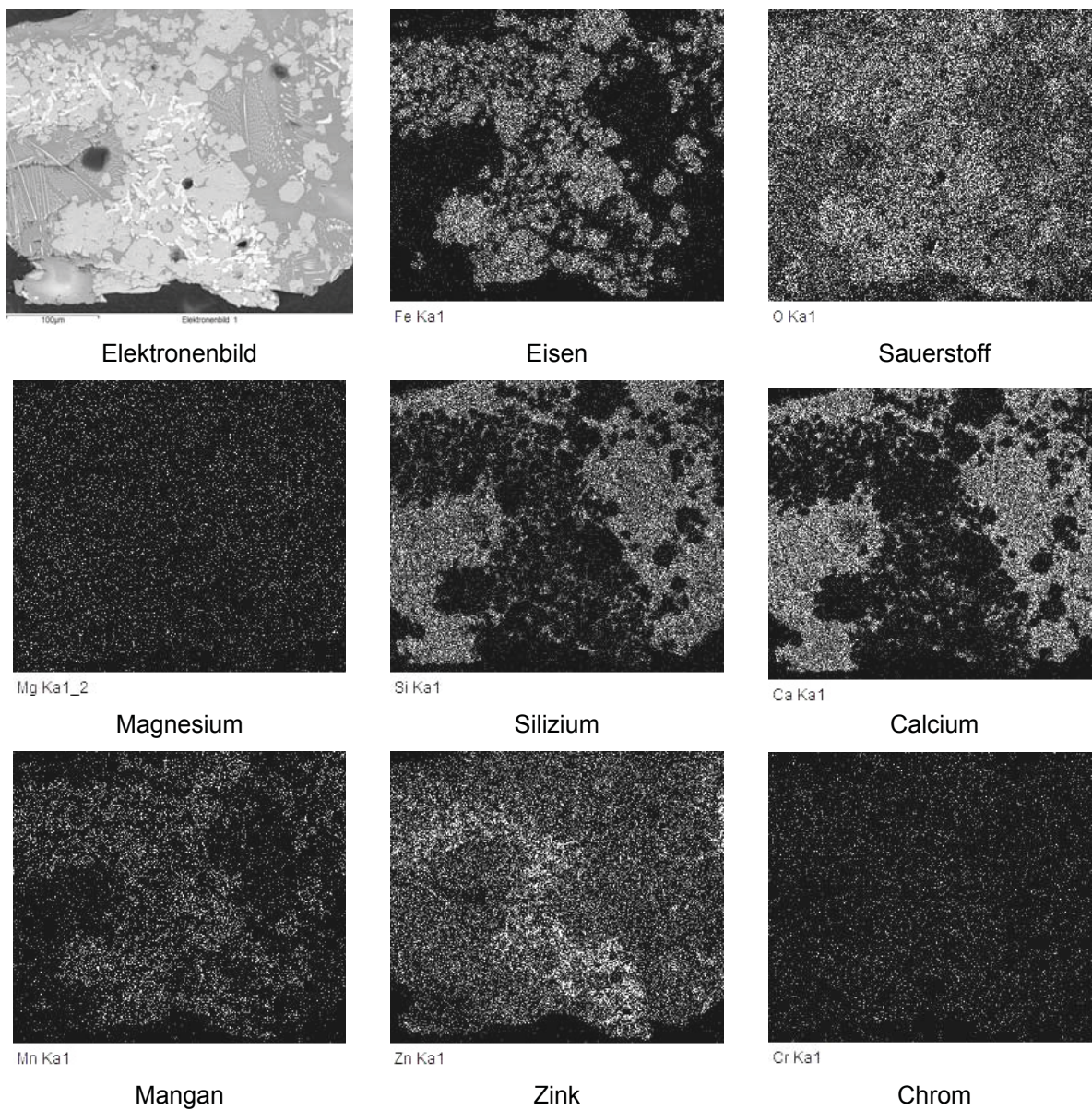


Abbildung 76: Probe 17 bei 1300 °C

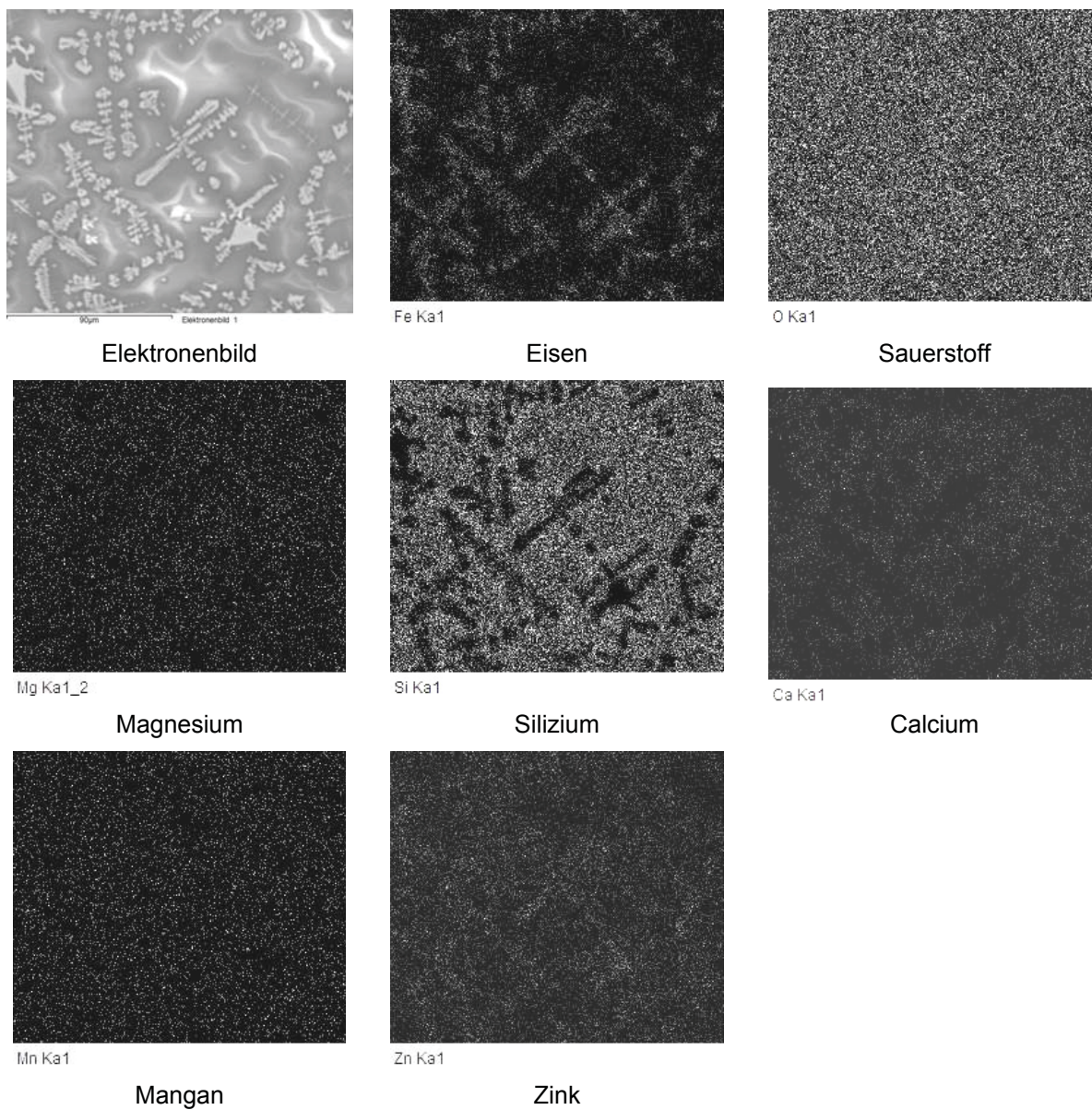


Abbildung 77: Probe 17 bei 1400 °C

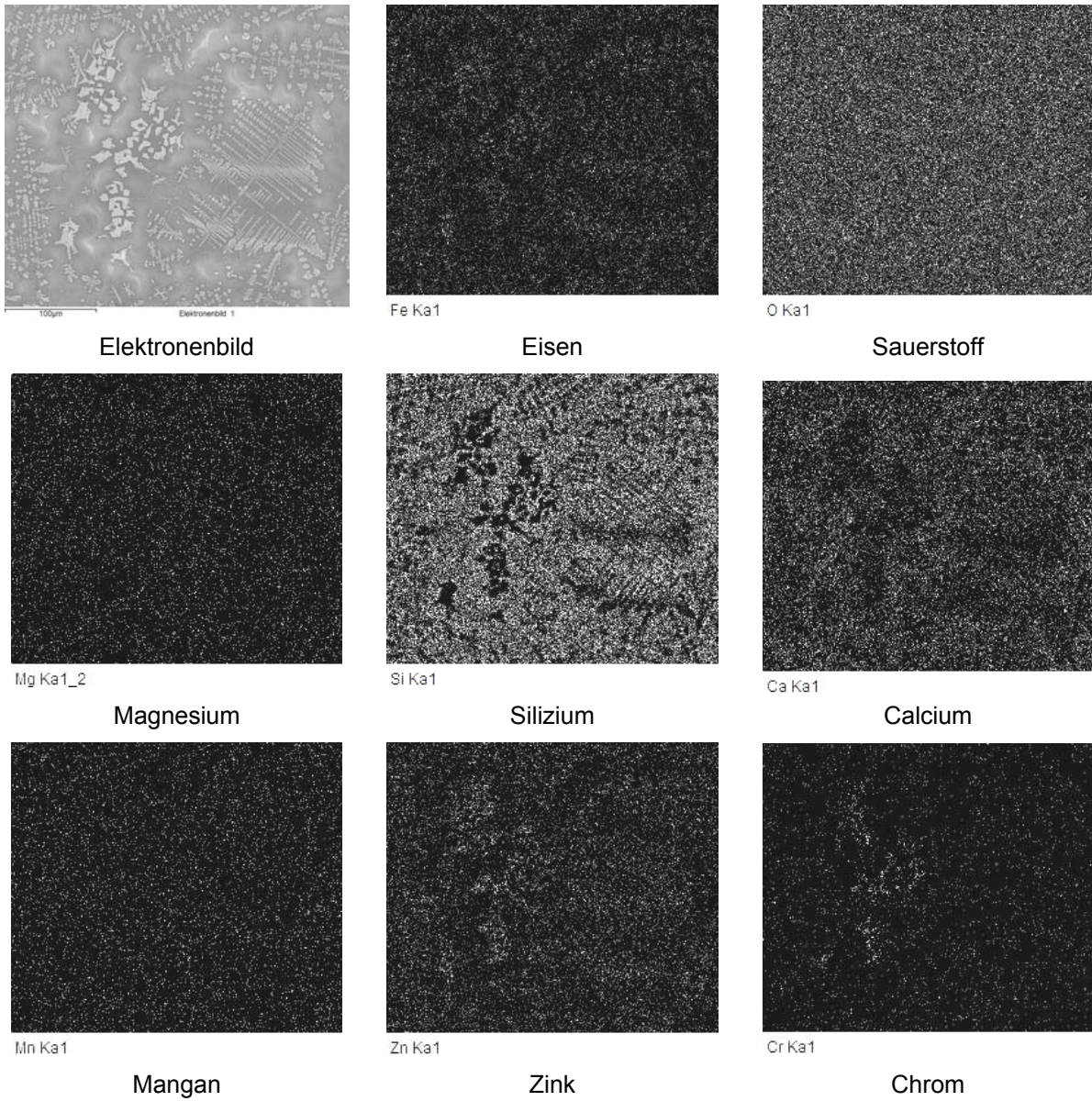


Abbildung 78: Probe 17 bei 1500 °C