

## Masterarbeit

# Untersuchung der Möglichkeiten einer reduzierenden Behandlung von LD-Schlacke in einem induktiv beheizten Koksbett

erstellt am

**Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik**

**Vorgelegt von:**

Stefan Windisch, BSc  
01235090

**Betreuer:**

Dipl.-Ing. Christoph Ponak  
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Raupenstrauch

Leoben, 23.03.2018

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

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

## **AFFIDAVIT**

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

---

Ort/Datum

---

Unterschrift

## **Danksagung**

An erster Stelle möchte ich mich bei meinen Eltern für die moralische und finanzielle Unterstützung bedanken. Danke, dass ihr mir einen so reibungslosen Weg durch mein Studium ermöglicht und ständig den nötigen Rückhalt gegeben habt. Ein besonderer Dank gilt meiner Freundin Christina, die mich beinahe durch mein ganzes Studium begleitet und dabei stets motiviert hat. Danke, dass du mir immer mit Geduld und Hilfsbereitschaft zur Seite gestanden bist.

Dem gesamten Team des Lehrstuhls für Thermoprozesstechnik, insbesondere Prof. Harald Raupenstrauch, möchte ich ebenfalls einen großen Dank aussprechen. Danke, für die Möglichkeit meine Masterarbeit am Lehrstuhl zu verfassen, die hervorragende Betreuung und vor allem für die herzliche Aufnahme in das TPT-Team. Bei allen Kollegen und Kolleginnen möchte ich mich für ihre ständige Hilfsbereitschaft bedanken.

Besonders hervorheben möchte ich dabei noch meinen Betreuer, Dipl.-Ing. Christoph Ponak. Danke, für die vielen wertvollen Anregungen, die herausragende Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit und für die vielen lustigen und produktiven Stunden während und auch außerhalb der Arbeitszeit.

Abschließend möchte ich noch allen Freunden und Kommilitonen danken, welche mich durch die letzten sechs Jahre begleitet und diese Zeit unvergesslich gemacht haben.

## **Kurzfassung:**

Stahl ist dank seiner Eigenschaften in vielen Anwendungen technisch und wirtschaftlich nicht zu ersetzen. Die daraus folgende hohe Nachfrage verlangt nach einer nachhaltigen sowie umweltschonenden Produktion dieses wichtigen Werkstoffs. Die LD-Schlacke, welche bei der Stahlherstellung als Nebenprodukt anfällt, reichert sich aus metallurgischen Gründen während der Stahlherstellung im LD-Verfahren mit den Oxiden von Wertstoffen wie Eisen, Chrom und Phosphor an. Ziel dieser Arbeit ist es, Möglichkeiten für die Behandlung der LD-Schlacke aufzuzeigen, um einerseits diese wertvollen Ressourcen daraus rückzugewinnen, und andererseits die Zusammensetzung der Schlacke so zu beeinflussen, dass sie beispielsweise im Straßenbau stofflich verwertet werden kann. Dazu werden zwei Additive auf ihre Eignung zur Basizitätsanpassung der Schlacke hinsichtlich der resultierenden Schmelzeigenschaften und der Rückgewinnungspotentiale untersucht. Die dafür nötigen Versuche wurden in der InduMelt-Anlage, einem eigens entwickelten Induktionstiegelofen am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik der Montanuniversität Leoben, durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind äußerst vielversprechend. Unter bestimmten Versuchsbedingungen gelang es die Eisen-, Chrom- und Phosphoroxide vollständig zu reduzieren und den Massenanteil an Chrom in der Restschlacke auf weniger als 0,06% zu verringern.

## **Abstract:**

Thanks to its properties, steel is technically and economically irreplaceable in many applications. The resulting high demand asks for a sustainable and environmentally friendly production. The BOF-slag, which is obtained as a by-product in steel production, accumulates for metallurgical reasons and contains the oxides of valuable materials such as iron, chromium and phosphorus. The aim of this work is to show possibilities for the treatment of BOF-slag to recover these valuable resources and to influence the composition of the slag so that it fulfils the Austrian regulations and can be used, for example, in road construction instead of being disposed. For this purpose, two additives are examined for their suitability for basicity adaptation of the slag with regard to the resulting melting properties and the recovery potentials. The necessary tests were carried out in the InduMelt-plant, a lab-scale induction furnace developed at the Chair of Thermal Processing Technology at the Montanuniversitaet Leoben. The results of the experiments are very promising. Under certain conditions, the iron, chromium and phosphorus oxides were completely reduced and the total content of chromium in the residual slag was lower than 0,06%.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>II</b>
<b>Akronyme und Formelzeichen .....</b>	<b>IV</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>VII</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>X</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>5</b>
2.1 Stahlherstellung .....	5
2.1.1 Elektrostahl-Verfahren .....	6
2.1.2 Oxygenstahl-Verfahren .....	6
2.1.2.1 Vorbehandlung der Eisenerze .....	6
2.1.2.2 Hochofenprozess .....	6
2.1.2.3 LD-Verfahren .....	7
2.2 Metallurgische Schlacken .....	9
2.2.1 Hochofenschlacke .....	11
2.2.2 LD-Schlacke .....	11
2.2.2.1 Verwertung von LD-Schlacke .....	12
2.3 Erwärmung durch Induktion .....	15
2.3.1 Das zeitlich veränderliche elektromagnetische Feld .....	15
2.4 Thermodynamik .....	17
2.5 Wärmeübertragung .....	22
2.5.1 Wärmeleitung .....	22

2.5.2	Konvektion .....	23
2.5.3	Strahlung .....	24
<b>3</b>	<b>Praktischer Teil .....</b>	<b>25</b>
3.1	Ziel der Versuche.....	25
3.2	Versuchsplanung .....	26
3.3	Induktionstiegelofen .....	28
3.4	Schmelzversuche .....	30
3.4.1	Versuchsaufbau Schmelzversuche .....	30
3.4.2	Versuchsprotokolle .....	32
3.4.2.1	LD-Schlacke und Quarzsand mit $B_2=1,5$ .....	32
3.4.2.2	LD-Schlacke und Quarzsand mit $B_2=2,5$ .....	34
3.4.2.3	LD-Schlacke und Hochofenschlacke mit $B_2=2,5$ .....	35
3.4.2.4	LD-Schlacke und Hochofenschlacke mit $B_2=1,5$ .....	36
3.5	Reduktionsversuche .....	38
3.5.1	Versuchsaufbau Reduktionsversuche .....	38
3.5.2	Versuchsprotokolle .....	39
3.5.2.1	LD-Schlacke und Quarzsand mit $B_2=1,5$ bei $1450^\circ\text{C}$ .....	40
3.5.2.2	LD-Schlacke und Quarzsand mit $B_2=1,5$ bei $1650^\circ\text{C}$ .....	42
3.5.2.3	LD-Schlacke und Hochofenschlacke mit $B_2=1,5$ bei $1650^\circ\text{C}$ .....	44
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>46</b>
4.1	Zusammenfassung der Schmelzversuche .....	46
4.1.1	Einfluss der Basizität .....	47
4.1.2	Einfluss der Siliziumquelle .....	49
4.2	Zusammenfassung Reduktionsversuche .....	49
4.2.1	Einfluss der Siliziumquelle .....	53
4.2.2	Einfluss der Temperatur .....	54
4.2.3	Fazit der Reduktionsversuche .....	56
4.3	Energetische Betrachtung.....	58
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>64</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>67</b>

# Akronyme und Formelzeichen

## Allgemeine Abkürzungen

ECHA	europäische Chemikalienagentur
LD	Linz-Donawitz
LDS	LD-Schlacke
HOS	Hochofenschlacke
ITO	Induktionstiegelofen
MUL	Montanuniversität Leoben
REACH	europäische Chemikalienverordnung
TPT	Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik

## Allgemeine Formelzeichen und Konstanten

A	Fläche [m <sup>2</sup> ]
B <sub>2-4</sub>	Basizität [-]
d	Durchmesser [m]
F	Kraft [N]
l	Abstand [m]
s	Weg [m]
t	Zeit [s]
% <sub>wt</sub>	Massenprozent [%]

---

**Chemische Nomenklatur**

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminiumoxid
CO	Kohlenstoffmonoxid
CaO	Kalziumoxid
$\text{Fe}_x\text{O}_y$	Eisenoxide
MgO	Magnesiumoxid
MnO	Manganoxid
$\text{SiO}_2$	Siliziumdioxid (Quarzsand)
$\text{Zr}_2\text{O}_3$	Zirkonoxid

**Elektrotechnik**

B	magnetische Flussdichte [ $\text{Vs}/\text{m}^2$ ]
D	elektrische Flussdichte [ $\text{As}/\text{m}^2$ ]
E	elektrisches Feld [ $\text{V}/\text{m}$ ]
H	magnetische Feldstärke [ $\text{A}/\text{m}$ ]
I	elektrischer Strom [ $\text{A}$ ]
J	elektrische Stromdichte [ $\text{A}/\text{m}^2$ ]
$\rho_{\text{el}}$	spezifischer elektrischer Widerstand [ $\Omega\text{m}$ ]
U	Spannung [ $\text{V}$ ]
$q_i$	spezifische Ergiebigkeit [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante [ $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As}/\text{Vm}$ ]
$\mu_0$	magnetische Feldkonstante [ $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N}/\text{m}^2$ ]
$\Phi$	magnetischer Fluss [ $\text{Vs}$ ]
$\Psi$	elektrischer Fluss [ $\text{As}$ ]
$\chi$	magnetische Suszeptibilität [-]

**Thermodynamik und Wärmelehre**

a	chemische Aktivität [-]
c, C	(spezifische) Wärmekapazität [ $\text{J}/\text{kgK}$ ] bzw. [ $\text{J}/\text{K}$ ]



G	freie (Gibbs 'sche) Enthalpie [J]
H	Enthalpie [J]
K	Gleichgewichtskonstante [-]
n	Stoffmenge [mol]
p	Druck [Pa]
s, S	(spezifische) Entropie [J/kg K] bzw. [J/K]
T	Temperatur [K]
U	innere Energie [J]
Q	Wärme [J]
R	Gaskonstante [8,314 J/mol K]
q	Wärmestromdichte [W/m <sup>2</sup> ]
W	Arbeit [J]
x	Molenbruch [-]
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient [W/Km <sup>2</sup> ]
$\sigma$	Stefan-Boltzmann-Konstante [5,670 · 10 <sup>8</sup> W/m <sup>2</sup> K <sup>4</sup> ]
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient [-]
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
$\mu$	chemisches Potential [J/mol]

**Indizes**

p	bei konstantem Druck
v	bei konstantem Volumen
rev	reversibel
irr	irreversibel
E,S	Emission durch schwarzen Strahler
diss	dissipiert
V	Volumen

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Welt-Rohstahlproduktion nach Regionen [2] .....	1
Abbildung 2: InduCarb-Reaktor.....	3
Abbildung 3: Übersicht über den Hochofenprozess [8] .....	7
Abbildung 4: Roheisenbegleitelemente während des Frischens [10] .....	8
Abbildung 5: Zusammenfassung der Stahlherstellung [11] .....	8
Abbildung 6: Ternäres Diagramm für das System $\text{CaO-FeO}_n\text{-SiO}_2$ [12] .....	9
Abbildung 7: Schlackenmenge während des Frischens [10] .....	12
Abbildung 8: Vereinfachtes Fließschema der Schlackeaufbereitung der MSG [18].....	12
Abbildung 9: Elektromagnetische Wirkungszusammenhänge [27].....	15
Abbildung 10: Richardson-Ellingham-Diagramm [31].....	21
Abbildung 11: Arten der Wärmeleitung [28] .....	22
Abbildung 12: Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ von $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen [32].....	23
Abbildung 13: Versuchsübersicht.....	28
Abbildung 14: Aufbau der InduMelt-Anlage.....	28
Abbildung 15: ITO im Leerlauf .....	29
Abbildung 16: Induktionstiegelofen im Betrieb .....	30
Abbildung 17: Versuchsaufbau für Schmelzversuche .....	31
Abbildung 18: Ring-in-Ring-Konzept für die Schmelzversuche .....	32
Abbildung 19: Aufheizkurve LDS_SiO2_1.5.....	33
Abbildung 20: Abstich LDS_SiO2_1.5.....	33
Abbildung 21: Elektronen-Rückstreubild LDS_SiO2_1.5.....	33
Abbildung 22: RDA-Analyse LDS_SiO2_1.5 .....	34
Abbildung 23: Aufheizkurve LDS_SiO2_2.5.....	34

---

Abbildung 24: Aufheizkurve LDS_HOS_2.5 .....	35
Abbildung 25: Aufheizkurve: LDS_HOS_1.5 .....	36
Abbildung 26: Abstich LDS_HOS_1.5.....	36
Abbildung 27: Elektronen-Rückstreubild LDS_HOS_1.5.....	37
Abbildung 28: RDA LDS_HOS_1.5.....	37
Abbildung 29: Versuchsaufbau für Reduktionsversuche .....	39
Abbildung 30: Aufheizkurve R_1450(LDS_SiO2_1.5).....	40
Abbildung 31: Abstich R_1450(LDS_SiO2_1.5).....	41
Abbildung 32: Elektronen-Rückstreubild R_1450(LDS_SiO2_1.5).....	41
Abbildung 33: RDA R_1450(LDS_SiO2_1.5).....	42
Abbildung 34: Aufheizkurve R_1650(LDS_SiO2_1.5).....	42
Abbildung 35: Abstich R_1650(LDS_SiO2_1.5).....	43
Abbildung 36: Elektronen-Rückstreubild R_1650(LDS_SiO2_1.5).....	43
Abbildung 37: RDA R_1650(LDS_SiO2_1.5).....	43
Abbildung 38: Aufheizkurve R_1650(LDS_HOS_1.5) .....	44
Abbildung 39: Abstich R_1650(LDS_HOS_1.5) .....	45
Abbildung 40: Elektronen-Rückstreubild R_1650(LDS_HOS_1.5).....	45
Abbildung 41: RDA R_1650(LDS_HOS_1.5) .....	45
Abbildung 42: Auswirkungen LDS_SiO2_2.5 .....	47
Abbildung 43: REM-Vergleich unter 100-facher (links) und 1000-facher Vergrößerung (rechts).....	48
Abbildung 44: REM, 1000-fache Vergrößerung im Randbereich der Probe LDS_HOS_1,5 .....	48
Abbildung 45: Vergleich der RDA-Spektren .....	48
Abbildung 46: Vergleich der Proben, hergestellt mit Quarzsand und Hochofenschlacke...49	49
Abbildung 47: Metallabscheidung am Graphitwürfel. ....	50
Abbildung 48: Vergleich von Abstich (links) und Restschlacke (rechts).....	52
Abbildung 49: Unterscheidung des Abstichs nach Siliziumquelle.....	53

Abbildung 50: REM-Bilder bei unterschiedlicher Siliziumquelle.....	53
Abbildung 51: Unterscheidung des Abstichs nach Abstichtemperatur.....	54
Abbildung 52: REM-Bilder bei unterschiedlicher Abstichtemperatur.....	54
Abbildung 53: Vergleich der RDA-Spektren .....	55
Abbildung 54: Produkte der Versuche.....	57
Abbildung 55: Übersicht der Reduktionsgrade .....	57
Abbildung 56: Energiebedarf R_1650(LDS_SiO2_1.5) .....	58
Abbildung 57: Aufbau Versuch R_1650(LDS_SiO2_1.5) .....	60
Abbildung 58: Grenzen der Berechnung .....	62
Abbildung 59: Übersicht der Energiebilanz .....	63

---

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Schmelzpunkte einiger Oxide [9] .....	10
Tabelle 2: Grenzwerte für Gesteinskörnungen aus Stahlwerksschlacken [23] .....	14
Tabelle 3: Zusammensetzung der Schlacken .....	27
Tabelle 4: Einwaage LDS_SiO2_1.5.....	32
Tabelle 5: Analyseergebnisse LDS_SiO2_1.5 .....	33
Tabelle 6: Einwaage LDS_SiO2_2.5.....	34
Tabelle 7: Analyseergebnisse LDS_SiO2_2.5 .....	34
Tabelle 8: Einwaage LDS_HOS_2.5.....	35
Tabelle 9: Analyseergebnisse LDS_HOS_2.5.....	35
Tabelle 10: Einwaage LDS_HOS_1.5.....	36
Tabelle 11: Analyseergebnisse LDS_HOS_1.5.....	36
Tabelle 12: Einwaage R_1450(LDS_SiO2_1.5).....	40
Tabelle 13: Analyse Metallfraktion R_1450(LDS_SiO2_1.5).....	41
Tabelle 14: Analyse Abstich R_1450(LDS_SiO2_1.5) .....	41
Tabelle 15: Einwaage R_1650(LDS_SiO2_1.5).....	42
Tabelle 16: Analyse Metallfraktion R_1650(LDS_SiO2_1.5).....	43
Tabelle 17: Analyse Abstich R_1650(LDS_SiO2_1.5) .....	43
Tabelle 18: Einwaage R_1650(LDS_HOS_1.5).....	44

---

Tabelle 19: Analyse Metallfraktion R_1650(LDS_HOS_1.5) .....	44
Tabelle 20: Analyse Abstich R_1650(LDS_HOS_1.5).....	45
Tabelle 21: Vergleich zwischen Analyse und berechneter Probenzusammensetzung .....	46
Tabelle 22: Auswertung R_1450_(LDS_SiO2_1.5).....	50
Tabelle 23: Auswertung R_1650_(LDS_HOS_1.5).....	51
Tabelle 24: Analyse Restschlacke R_1650(LDS_HOS_1.5) .....	51
Tabelle 25: Auswertung R_1650_(LDS_SiO2_1.5).....	52
Tabelle 26: Reduktionsgrad bei unterschiedlicher Siliziumquelle .....	53
Tabelle 27: Reduktionsgrad bei unterschiedlicher Temperatur .....	54
Tabelle 28: Abmessungen des Tiegelkonzepts für die Reduktionsversuche .....	60
Tabelle 29: Wärmeleitfähigkeit der Materialien und Wärmedurchgangskoeffizient des Tiegelkonzepts .....	62

# 1 Einleitung

Stahl war, ist und wird auch in Zukunft dank seiner unzähligen Einsatzgebiete und Anpassungsmöglichkeiten ein unverzichtbarer Werkstoff zur Erfüllung moderner Aufgaben sein. Abbildung 1 veranschaulicht, wie sich die Welt-Rohstahlproduktion in den letzten 65 Jahren entwickelt hat. Dieser deutliche Aufwärtstrend zeigt die zunehmende Bedeutung von Stahl für die Weltwirtschaft und unterstreicht die Notwendigkeit einer umwelt- und ressourcenschonenden sowie energieeffizienten Produktion dieses Allround-Werkstoffs. Durch tausende unterschiedliche Modifikationen ist Stahl in nahezu jedem technischen Bereich einsetzbar und dabei oftmals weder wirtschaftlich noch technisch durch einen anderen Werkstoff zu ersetzen. Die Möglichkeit, Stahl ohne negativen Einfluss auf seine Eigenschaften wiederzuverwerten, macht ihn zu dem am meisten recycelten Material der Welt. [1]

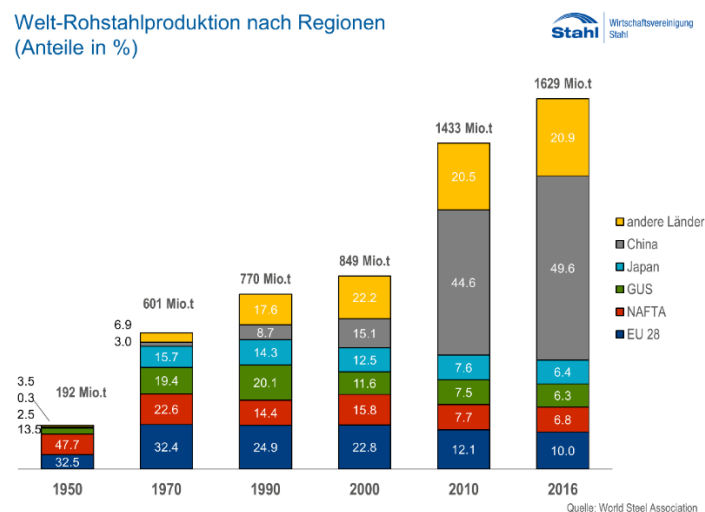


Abbildung 1: Welt-Rohstahlproduktion nach Regionen [2]

Die World Steel Association sammelt seit 2004 in Kooperation mit 125 Stahlproduzenten Daten und bewertet die Nachhaltigkeit der Stahlproduktion anhand verschiedener Indikatoren, welche in die folgenden Bereiche unterteilt sind:

- Environmental Performance (Greenhaus Gas Emissions, etc.)
- Social Performance (Last Time Injury Frequency Rate, Employee Training)
- Economic Performance (Economic Value Distributed, etc.)

Im Bereich „Environmental Performance“ findet sich neben Indikatoren für Treibhausgasemissionen und Energieintensität auch einer für Materialeffizienz, welcher die Produkt- und Nebenproduktausbeute mit dem Materialeinsatz in Beziehung setzt. Ein prozessrelevantes Nebenprodukt in der Metallurgie sind Schlacken, welche z.B. bei der Produktion von Roheisen bzw. Stahl anfallen und unter anderem die Aufgabe haben, ungewollte Begleitelemente der Erze und Zuschlagstoffe aufzunehmen. Während die Hochofenschlacke, welche bei der Roheisenherstellung über die Hochofenroute anfällt, als Gesteinskörnung in der Zementherstellung Anwendung findet, ist die Zukunft der LD-Stahlwerksschlacke in Österreich derzeit ungewiss. Durch geänderte rechtliche Rahmenbedingungen hinsichtlich der Chrom-Grenzwerte kann die Schlacke nicht, wie es in vielen anderen EU-Staaten üblich ist, beispielsweise im Straßenbau eingesetzt werden, sondern muss zu großen Teilen deponiert oder zumindest zwischengelagert werden. Aufgrund ihrer metallurgischen und verfahrenstechnischen Aufgaben während des LD-Prozesses reichert sich die Schlacke unter anderem mit Eisen, Chrom, Mangan und Phosphor an. Durch die Prozessführung liegen diese Wertstoffe in der Schlacke allerdings in oxidiert Form vor und können durch physikalische Verfahren nur begrenzt zurückgewonnen werden. Da die LD-Schlacke rund 20% Eisen enthält und in Österreich pro Jahr etwa 650.000 t an LD-Schlacke anfallen bleibt dadurch ein enormer Stoffstrom zu einem großen Teil ungenutzt. [3, 4]

Diese Arbeit untersucht eine Möglichkeit, die LD-Schlacke durch eine geeignete Aufbereitung wieder für eine stoffliche Verwertung im Straßenbau geeignet zu machen und darüber hinaus die enthaltenen Metalle und den enthaltenen Phosphor, eine ebenfalls begrenzte und wertvolle Ressource, zu recyceln. Dafür wurde im ersten Schritt die Eignung unterschiedlicher Additive zur Basizitätsanpassung hinsichtlich der Schmelzeigenschaften der Schlacke untersucht. Die dabei hergestellten Proben wurden dann in einer zweiten Versuchsreihe bei unterschiedlichen Temperaturen reduziert, um Rückgewinnungspotentiale aufzeigen zu können. Die Versuche wurden in einem am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik entwickelten Induktionstiegelofen durchgeführt. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen in



Zukunft der Entwicklung eines geeigneten Verfahrens zur ressourcenschonenden Aufbereitung von LD-Schlacke dienen.

Eine besondere Herausforderung bei der Reduktion von LD-Schlacke stellt das Verhalten von Phosphor dar. Um die entstehende Metalllegierung beispielsweise im LD-Stahlwerk recyceln zu können muss ihr Phosphorgehalt gering bleiben. Das in der LD-Schlacke enthaltene Phosphoroxid muss also aus der Schlacke reduziert und über die Gasphase entfernt werden ohne mit dem Eisen zu reagieren. Eine Lösung bietet der in Abbildung 2 dargestellte InduCarb-Reaktor. Hierbei wird durch eine Graphitwürfelschüttung genug Oberfläche geboten, sodass sich nur ein dünner Schmelzfilm auf den einzelnen Würfeln ausbildet und die Diffusion des Phosphors aus der Schlacke schnell ablaufen kann. Aufgrund der hohen Affinität von Phosphor zu Eisen wird der gasförmige Phosphor, um eine Reaktion mit dem Eisen zu verhindern, über einen Gasabzug aus dem Reaktorraum entfernt. Die Erkenntnisse, welche im InduCarb-Reaktor im Verlauf des RecoPhos-Projektes am TPT gesammelt wurden fließen in die Versuchsplanung dieser Arbeit mit ein und werden im Verlauf der Arbeit erläutert. [5]

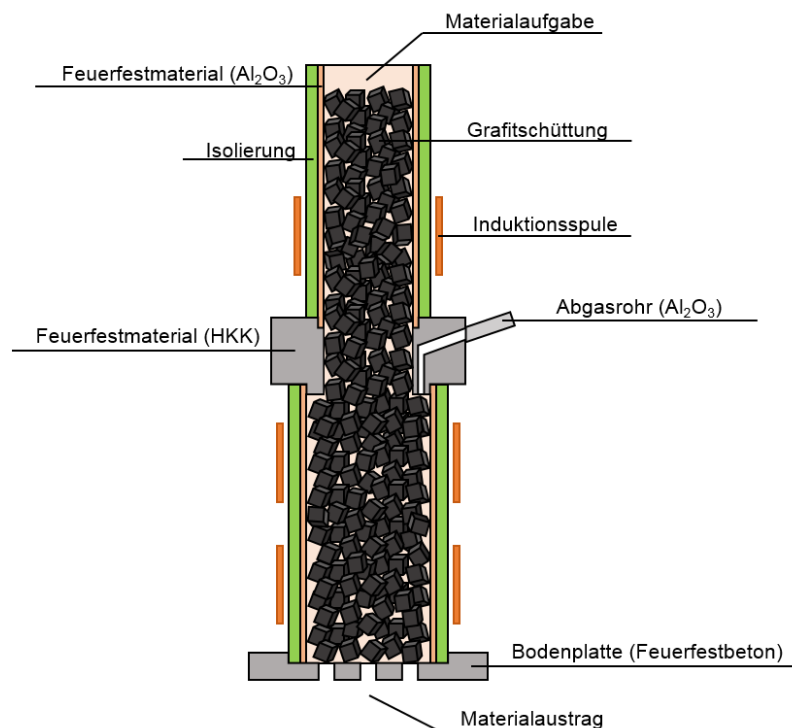


Abbildung 2: InduCarb-Reaktor

Im ersten Teil der Arbeit werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen, welche zum Verständnis der Versuche notwendig sind, erarbeitet. Beginnend mit einer Einführung in die Stahlherstellung und einer Erörterung der Eigenschaften von Schlacken über die Grundlagen

der Elektrotechnik und dem Konzept der induktiven Erwärmung bis hin zur Thermodynamik und Wärmelehre.

Im zweiten Kapitel werden aufbauend auf den theoretischen Grundlagen detailliert die Ziele der Versuche sowie die Versuchsplanung und deren Umsetzung im Induktionstiegelofen erläutert. Dabei wird besonders auf das entwickelte Tiegelkonzept und die nötigen Anpassungen des ITOs für die Reduktionsversuche eingegangen. Am Ende des Kapitels finden sich die Versuchsprotokolle der durchgeführten Versuche.

Es folgt eine ausführliche Zusammenfassung der Versuchsergebnisse, wobei die unterschiedlichen Parameter wie Siliziumquelle, Temperatur und Basizität hinsichtlich ihres Einflusses auf die Schmelzeigenschaften und die erzielten Reduktionsgrade diskutiert werden. Mithilfe einer Energiebilanz werden die energetischen Verluste des ITOs beschrieben und Verbesserungspotentiale aufgezeigt.

Am Ende der Arbeit werden die wichtigsten Erkenntnisse noch einmal zusammengefasst und die Ergebnisse hinsichtlich der zuvor beschriebenen Problemstellung bewertet. Die Arbeit schließt mit einem Ausblick in welchem etwaige offengebliebene oder neu aufgetauchte Fragestellungen für mögliche Folgeprojekte festgehalten werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

Die in diesem Kapitel angeführten theoretischen Grundlagen sollen zum Verständnis der weiteren Arbeit und der Versuche beitragen. Zu Beginn wird eine Einführung in die Verfahrensrouten der Stahlherstellung klären, wie es zur Entstehung der in der Arbeit behandelten LD-Schlacke kommt. Anschließend wird auf die Zusammensetzung und mögliche Anwendungen der LD-Schlacke sowie die gesetzlichen Rahmenbedingungen in Österreich eingegangen. Darauf folgt eine Einführung in die Grundlagen der induktiven Erwärmung sowie ein Überblick über den Einsatz dieser Technologie in der Industrie. Der theoretische Teil endet mit den wichtigsten Zusammenhängen der Thermodynamik und Wärmelehre, welche für die Versuchsplanung und die Optimierung der InduMelt-Anlage von größter Bedeutung waren.

### 2.1 Stahlherstellung

Das Element Eisen ist eines der häufigsten Elemente der Erdkruste, wo es hauptsächlich als Eisenoxidmineral (z.B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Hämatit oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Magnetit) vorkommt und ist das Hauptelement für die Herstellung von Stahl. Definitionsgemäß versteht man unter Stahl eine Eisenbasislegierung deren Massenanteil an Kohlenstoff weniger als 2,06% (Grenze zwischen Gusseisen und Stahl) ausmacht. Bei den Verfahren zur Stahlerzeugung haben sich im Wesentlichen zwei Verfahrensrouten durchgesetzt, zum einen das Elektrostahl-Verfahren, welches im Anschluss nur kurz behandelt wird, und zum anderen das Oxygenstahl-Verfahren, nach welchem heute fast zwei Drittel der weltweiten Stahlproduktion erfolgen. Andere Verfahren wie die Route über eine Direktreduktionsanlage oder eine Schmelzreduktionsanlage sollen an dieser Stelle lediglich erwähnt werden. [6]

### **2.1.1 Elektrostahl-Verfahren**

In diesem Verfahren wird hauptsächlich Stahlschrott als Eisenträger sowie je nach Anforderungen an die Qualität auch Eisenschwamm oder Roheisen unter Aufwand elektrischer Energie in einem Elektrolichtbogenofen zu Rohstahl erschmolzen. Die weitere sekundärmetallurgische Verarbeitung zu Stahl ist ähnlich jener des Sauerstoffstahl-Verfahrens, welches im weiteren Verlauf der Arbeit detaillierter beschrieben wird. [6]

### **2.1.2 Sauerstoffstahl-Verfahren**

Nachfolgend wird die Sauerstoffstahl-Verfahrensrouten, über welche heute etwa 60% der weltweiten Stahlproduktion erfolgt, beschrieben.

#### **2.1.2.1 Vorbehandlung der Eisenerze**

Das geförderte Eisenerz liegt in den Lagerstätten üblicherweise verwachsen mit unbrauchbaren oder schädlichen Komponenten wie z.B. Schwefel vor und muss daher, und um Transportkosten zu sparen sowie Reduktionsaggregate zu entlasten, zuerst von diesen getrennt und sortiert werden. Um für die anschließende Reduktion im Hochofen Erz mit möglichst gleichmäßiger chemischer Zusammensetzung bereitstellen zu können, wird das Erz zuerst gebrochen und zu Feinerz gemahlen, bevor es anschließend durch Sintern oder Pelletieren wieder stückig gemacht wird. Neben der Agglomeration sollen beim Sintern unerwünschte Begleitelemente wie Alkalien abgetrennt und das Eisen in die höchste Oxidationsstufe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) überführt werden. [6]

#### **2.1.2.2 Hochofenprozess**

Das vorbereitete, gesinterte Eisenerz durchläuft im nächsten Schritt den Hochofenprozess. Über die Gicht am oberen Ende des Hochofens werden abwechselnd Koks und das Eisenoxid schichtweise chargiert. Die Einsatzstoffe wandern von oben nach unten durch mehrere Temperaturzonen und werden dabei von der Gasphase im Gegenstrom durchströmt. Die Luft, welche in den Winderhitzern vorgewärmt wurde, wird über sogenannte Windformen auf Höhe der Ringleitung des Ofens eingeblasen. Das aufsteigende Gas hat die Aufgabe, Wärme auf die Einsatzstoffe zu übertragen und an chemischen Reaktionen teilzunehmen. Die Produkte des Hochofens sind flüssiges Roheisen und flüssige Schlacke, welche im unteren Bereich des Ofens abgestochen werden, sowie Gichtgas, welches an der Gicht anfällt und als Prozessgas weiterverwertet werden kann. Abbildung 3 gibt einen Überblick über den Aufbau und die Temperaturzonen eines Hochofens. [6, 7]

Die wesentlichen Reaktionen, welche das Eisenoxid durchläuft, sind:

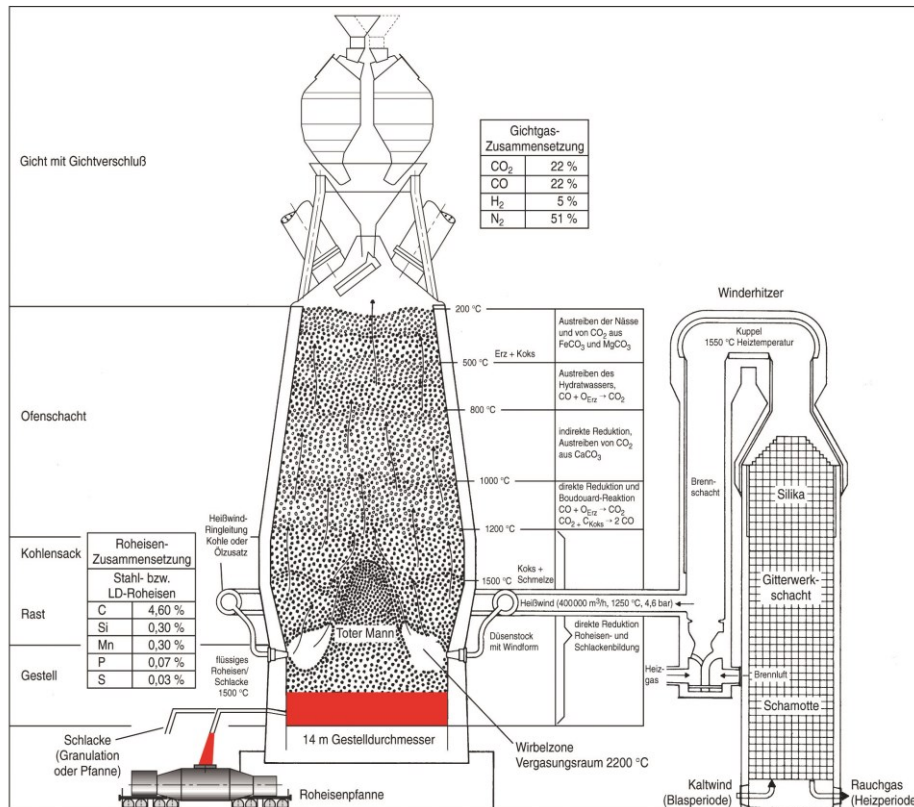


Abbildung 3: Übersicht über den Hochofenprozess [8]

### 2.1.2.3 LD-Verfahren

Um den Kohlenstoffgehalt des im Hochofenprozess gewonnenen Roheisens zu senken und es damit besser bearbeitbar zu machen, folgt als nächster Schritt das LD-Verfahren. Im vom Hochofen ankommenden Roheisen sind einige Roheisenbegleiter wie Aluminium, Chrom, Kohlenstoff, Phosphor, Silizium, Vanadium und Schwefel enthalten. Der Schwefel wird, bevor das Roheisen in den LD-Konverter chargiert wird, durch Zugabe von Kalk in einer Entschwefelungsanlage zu großen Teilen entfernt. Beim Prozess des Frischens wird technischer Sauerstoff durch eine Sauerstofflanze auf das flüssige Bad aufgeblasen. Dabei laufen Oxidationsreaktionen ab und die entstehenden Oxide werden von der Schlacke aufgenommen. Durch eine geeignete Prozessführung kann die Nachverbrennung des CO

verhindert und ein wertvolles Prozessgas, das Tiegelgas, gewonnen und verwertet werden. Abbildung 4 zeigt die zeitliche Abnahme der Konzentrationen der Elemente im Rohstahl während des Frischens und gibt dabei einen Überblick über Anfangs- und Endkonzentrationen im Rohstahl. [9]

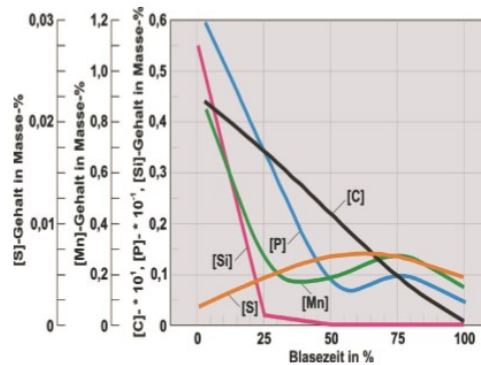


Abbildung 4: Roheisenbegleitelemente während des Frischens [10]

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, ist Stahl besonders aufgrund seiner vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten von sehr großem Interesse. Um den Stahl für sein jeweiliges Einsatzgebiet genau abstimmen zu können und beispielsweise Stähle mit hohem Chrom- und besonders niedrigem Kohlenstoffgehalt herzustellen, folgt dem LD-Verfahren noch die Sekundärmetallurgie, auf welche hier nicht genauer eingegangen wird. Abbildung 5 fasst abschließend die unterschiedlichen Verfahrensrouten zur Stahlherstellung in einer Grafik zusammen.

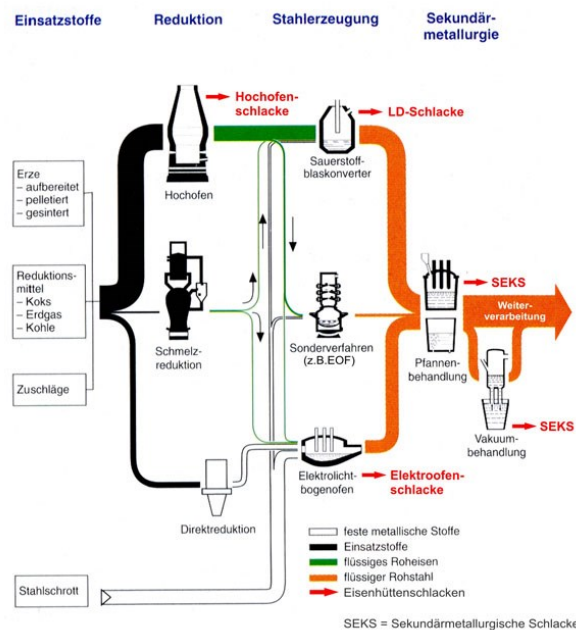


Abbildung 5: Zusammenfassung der Stahlherstellung [11]

## 2.2 Metallurgische Schlacken

Schlacken in der Metallurgie haben drei Hauptbestandteile:

- Oxide (z.B.: CaO, MgO, MnO, FeO)
- Silikate (SiO<sub>2</sub>)
- Salze (z.B.: CaF<sub>2</sub>)

Zu ihren Aufgaben zählt die Entfernung und Abbindung von Begleitelementen des Eisenerzes bzw. Roheisens und die Regulierung des Sauerstoffübergangs in die Metallphase. Für die weitere Verarbeitung der Schlacke wird darüber hinaus eine gute Trennbarkeit der Schlacke vom Metall angestrebt. Die Zusammensetzung der Schlacke kann je nach Prozess stark variieren und wird häufig durch binäre oder ternäre Phasendiagramme (Abbildung 6) veranschaulicht. Die genaue Zusammensetzung der in den Versuchen verwendeten Schlacken finden sich in Tabelle 3 in Kapitel 3.2. [6]

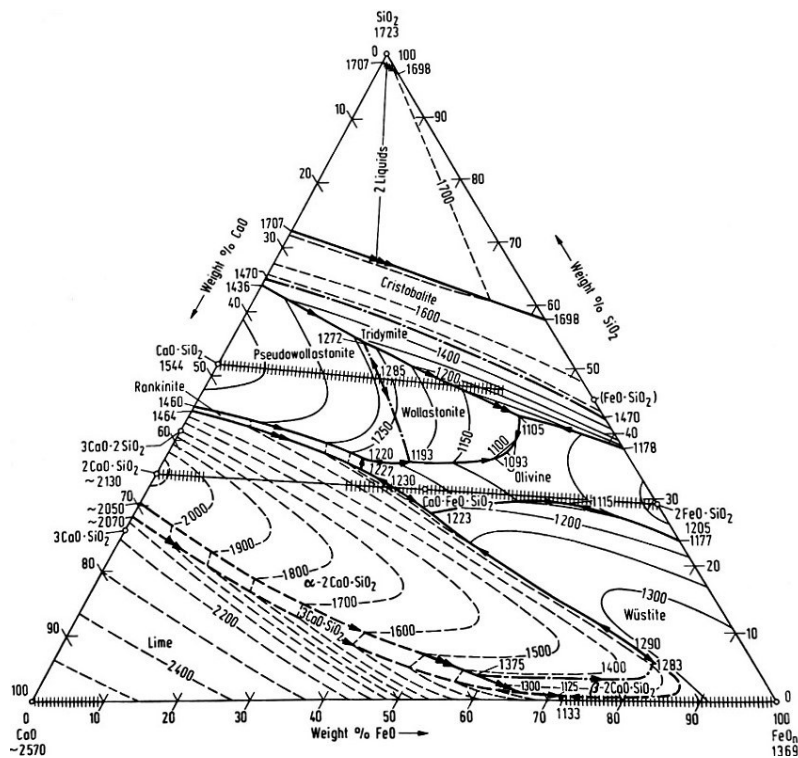


Abbildung 6: Ternäres Diagramm für das System CaO-FeO<sub>n</sub>-SiO<sub>2</sub> [12]

Für die Beschreibung von Schlacken hat sich die Ionentheorie gegenüber der Molekulartheorie durchgesetzt. Der Ansatz der Ionentheorie ist, dass die Schlacke ein elektrolytisch dissoziiertes Medium darstellt dessen Bestandteile als elektrisch geladene Moleküle oder Atome vorliegen. Die wichtigsten Bausteine der Schlacke sind:

- Anionenkomplexe ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{FeO}_2]$ ,  $[\text{AlO}_3]^{3-}$ )
- Anionen ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ )
- Kationen ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ )
- intermediäre Kationen ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ )

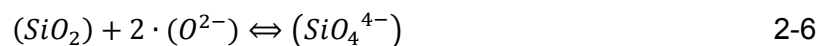
Da eine der Hauptaufgaben der Schlacke die Aufnahme und Abbindung von Begleitelementen der Einsatzstoffe darstellt hängt ihre endgültige Zusammensetzung stark vom eingesetzten Erz, den Zuschlagstoffen bzw. vom verarbeiteten Roheisen ab. Tabelle 1 listet einige Komponenten sowie deren Schmelzpunkt auf. Diese Liste lässt sich anhand der Schmelzpunkte in zwei Gruppen aufteilen [6]:

- die feuerfesten Oxide (z.B.:  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ )
- die fließenden Oxide (z.B.:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ )

Komponente	Schmelzpunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2030
$\text{CaO}$	2600
$\text{FeO}$	1370
$\text{MgO}$	2800
$\text{MnO}$	1850
$\text{SiO}_2$	1720

Tabelle 1: Schmelzpunkte einiger Oxide [9]

Daraus kann abgeleitet werden, dass der Schmelzpunkt von Schlacken umso höher ist, je größer der Anteil an feuerfesten Oxiden ist. Zugabe von  $\text{SiO}_2$  dagegen verbessert die Fließeigenschaften der Schlacke. Eine weitere Unterscheidung zwischen den Komponenten ist das Reaktionsverhalten. Während  $\text{CaO}$  Sauerstoffionen abgeben kann und sich basisch verhält (Glg. 2-5), zeigt  $\text{SiO}_2$  ein saures Verhalten (Glg. 2-6) und nimmt Sauerstoffionen auf.



Eine Möglichkeit, die sauren und basischen Komponenten der Schlacke in Beziehung zu setzen, ist die Basizität. Je nach betrachteten Komponenten unterscheidet man:

$$B_2 = \frac{\%_{\text{wt}} \text{CaO}}{\%_{\text{wt}} \text{SiO}_2} \quad 2-7$$

$$B_3 = \frac{\%_{\text{wt}} \text{CaO} + \%_{\text{wt}} \text{MgO}}{\%_{\text{wt}} \text{SiO}_2} \quad 2-8$$



$$B_4 = \frac{\%_{wt} CaO + \%_{wt} MgO}{\%_{wt} SiO_2 + \%_{wt} Al_2O_3} \quad 2-9$$

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird der Begriff der Basizität häufig Verwendung finden. Falls es nicht anders angegeben wird, ist darunter stets die Basizität  $B_2$  (oder auch  $V_B$ ) zu verstehen. Allgemein spricht man bei Basizitätswerten von  $B_2 < 1$  von sauren Schlacken und bei Werten von  $B_2 > 1$  von basischen Schlacken. [6, 9]

### 2.2.1 Hochofenschlacke

Die Hochofenschlacke fällt bei der Roheisenherstellung über die Hochofenroute an und besteht aus den erdigen Bestandteilen der eingesetzten Erze, der Asche des Kokes sowie anderen Zuschlägen. Ihre Hauptbestandteile sind  $SiO_2$  und  $CaO$  wobei die Schlacke typischerweise leicht sauer ist. Die in dieser Arbeit verwendete Hochofenschlacke hatte beispielsweise eine Basizität von  $B_2=0,9$ . Pro Tonne Roheisen fallen etwa 250 kg Hochofenschlacke an. Damit ist sie ein wichtiges Nebenprodukt und wird meist einer Nassgranulation unterzogen. Dabei entsteht Hüttensand, ein feines glasiges Produkt, welches als Gesteinskörnung in der Zementindustrie stofflich verwertet wird. Die Forschung im Bereich der Hochofenschlacke beschäftigt sich derzeit intensiv mit der enormen Wärmemenge, welche bei der Nassgranulation ungenutzt bleibt. Eine Alternative dazu bietet die Trockenschlackegranulation. Am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik werden Versuche mit dieser alternativen Granulationsmethode mithilfe der InduMelt-Anlage durchgeführt. [6, 7, 13, 14]

### 2.2.2 LD-Schlacke

Ein Nebenprodukt der Stahlproduktion im LD-Prozess ist die LD-Schlacke. Sie besteht aus den oxidierten Begleitelementen des Roheisens und Schrotts sowie Kalk oder gebranntem Dolomit, welcher die Schlackenbildung fördern soll. In Abbildung 7 ist die quantitative Zunahme der LD-Schlackenkomponenten über die Blasezeit im LD-Konverter dargestellt. Die Schlacke hat während des Frischens metallurgische und verfahrenstechnische Aufgaben zu erfüllen. Zu den metallurgischen Aufgaben zählt neben der bereits erwähnten Aufnahme von Oxidationsprodukten auch noch die Entphosphorung sowie die Entschwefelung. Auf verfahrenstechnischer Seite dient die Schlacke unter anderem als Isolierung gegen Temperaturverluste oder Sauerstoffträger für die Entkohlung. Beim Einsatz von phosphorarmem Roheisen entsteht während des Frischens eine für das LD-Verfahren charakteristische Kalksilikatschlacke. Kalksilikatschlacke hat ein  $CaO-FeO-SiO_2$  Grundsystem

wie es bereits in Abbildung 6 gezeigt wurde und besteht in der Regel zu rund 80% aus CaO, FeO und SiO<sub>2</sub> und Teilen von MnO, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei phosphorreicherem Roheisen wird eine abgeänderte Schlackenführung benötigt, welche in dieser Arbeit nicht näher behandelt wird. [6, 15]

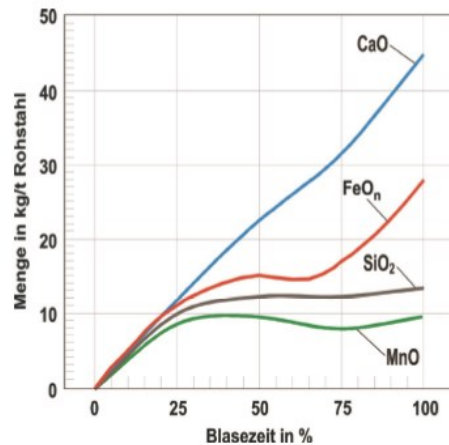


Abbildung 7: Schlackenmenge während des Frischens [10]

### 2.2.2.1 Verwertung von LD-Schlacke

Meist werden trocken arbeitende Brech- und Siebanlagen eingesetzt, mit dem Ziel, ein Körnungsgemisch zur stofflichen Verwertung im Wegebau herzustellen. Durch eine Abfolge unterschiedlicher Zerkleinerungsaggregate mit mehrstufiger Magnetabscheidung, wie in Abbildung 8 dargestellt, ist es dadurch zwar möglich Gesteinskörnungen hoher Qualität herzustellen, feines oder verwachsenes Metall sowie die Metalloxide können dadurch aber nicht zurückgewonnen werden. [16, 17]

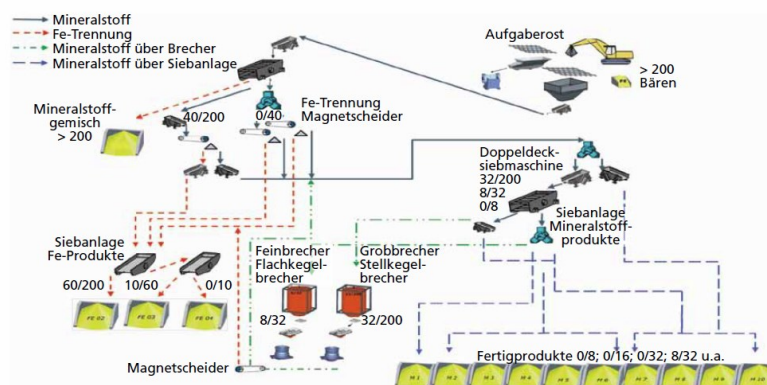


Abbildung 8: Vereinfachtes Fließschema der Schlackeaufbereitung der MSG [18]

Aufgrund der höheren Härte von LD-Schlacke und der geringeren Rundung ihrer Körner im Vergleich zu Naturstein können durch ihre Verwertung im Straßenbau die Lebensdauer und

Stabilität der Straße verbessert werden. Trotz dieses positiven Einflusses steht LD-Schlacke aufgrund ihres Chromgehalts häufig in der Kritik. Chrom kommt in der Natur hauptsächlich in der Oxidationsstufe Chrom (III) vor und ist in dieser Form nur bei Aufnahme von großen Mengen toxisch. Chrom (VI) dagegen ist zu einem großen Teil anthropogenen Ursprungs und weist neben der krebserregenden Wirkung auch eine viel höhere Toxizität als Chrom (III) auf. Speziell für den Einsatz im Straßenbau ist die Chrom(VI)-Belastung der Schlacke von großer Bedeutung, da Teile der Schlacke durch Abrieb und mechanische Belastungen als Feinstaub anfallen oder durch Auslaugung das Grundwasser verschmutzen könnten. Nachfolgend sind die Ergebnisse zweier unabhängiger Untersuchungen durch Greenpeace und das Fraunhofer Institut angeführt, in denen die Verwendung der LD-Schlacke im Straßenbau jedoch als unbedenklich eingestuft werden. [19–21]

1. Greenpeace/Umweltbundesamt:

*„Die gefundenen Chrom-VI Konzentrationen sind als sehr gering zu bewerten. Eine relevante Belastung des österreichischen Grund- und Trinkwassers durch den Einsatz von LD-Schlacke als Straßenbaumaterial kann – auf Basis des derzeitigen Standes der Wissenschaft und der vorhandenen Literatur – mit größter Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.“ (Prammer, 2014) [22]*

2. Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin:

*„Zusammenfassend stellt das Fraunhofer-Institut fest, dass der Chrombeitrag des Straßenabriebs aus Asphaltsschichten mit LD-Schlacke als Mittelwert im untersten Bereich der Bandbreite des in Europa gemessenen urbanen Hintergrunds liegt. Die daraus abgeleitete Zusatzbelastung stellt aus toxikologischer Sicht keine bedenkliche Immissionsbelastung für Chrom dar. Demzufolge hält die Studie fest, dass durch den Einsatz von LD-Schlacke anstelle von Schotter in der Asphaltdeckschicht für den Parameter Chrom keine relevanten und aus toxikologischer Sicht bedenklichen zusätzlichen Chromimmissionsbelastungen auftreten.“ (Prammer, 2014) [22]*

Trotz dieser Ergebnisse und der Tatsache, dass LD-Schlacke gemäß der EU-Chemikalienverordnung REACH auf Umweltgefährdungen untersucht und auch bei der europäischen Chemikalienagentur ECHA registriert wurde, ist ihre Verwendung im Straßenbau in Österreich aufgrund geänderter rechtlicher Rahmenbedingungen der Recycling-Baustoffverordnung nicht zulässig. Wie in Tabelle 2 zu sehen ist, werden in Österreich, anders als in den anderen EU-Staaten, zusätzlich zu den Grenzwerten für das Eluat, Gesamtchromgehalte als Zulassungskriterium angeführt.

Parameter	Einheit	Qualitätsklasse D
Eluat bei L/S 10		
pH-Wert		bis 12,5
Barium	mg/kg TM	20
Cadmium	mg/kg TM	0,040
Chrom gesamt	mg/kg TM	0,30
Cobalt	mg/kg TM	1,0
Molybdän	mg/kg TM	0,50
Thallium	mg/kg TM	0,10
Vanadium	mg/kg TM	1,0
Wolfram	mg/kg TM	1,50
Fluorid	mg/kg TM	10,0
Gesamtgehalt		
Cadmium	mg/kg TM	1,10
Chrom gesamt	mg/kg TM	2 500
Molybdän	mg/kg TM	50
Thallium	mg/kg TM	50
Wolfram	mg/kg TM	450

Tabelle 2: Grenzwerte für Gesteinskörnungen aus Stahlwerksschlacken [23]

In Österreich fallen pro Jahr etwa 650.000 t LD-Schlacke an, welche aufgrund dieser Grenzwerte deponiert werden müssen. Um die LD-Schlacke bei einer Änderung dieser Regulierungen doch noch als Sekundärrohstoff einsetzen zu können, wurde am steirischen Erzberg ein Zwischenlager mit einem Lagervolumen von 7,5 Mio. m<sup>3</sup> errichtet. [4, 20, 23, 24]

#### Erkenntnisse für den praktischen Teil:

- Durch Zugabe von Quarzsand kann die Basizität der Schlacke verringert und eine Verbesserung ihrer Schmelzeigenschaften erreicht werden. Die Verwendung von Hochofenschlacke als alternatives Additiv zum Erreichen der Zielbasizität wäre aufgrund ihrer Verfügbarkeit wünschenswert.
- Um die LD-Schlacke stofflich verwerten zu können muss der Grenzwert für den Gesamtchromgehalt von 2500 mg/kg Trockenmasse (entspricht einem Massenanteil von 0,25%) eingehalten werden. Es muss untersucht werden ob dieser Wert mit einer geeigneten Basizität, Siliziumquelle und Reduktionstemperatur erreicht werden kann.
- Für die anderen Wertstoffe wie Eisen oder Phosphor soll im Sinne der Ressourcenschonung untersucht werden inwiefern sie durch die Behandlung der Schlacke rückgewonnen werden können. Um die rückgewonnene Metalllegierung beispielsweise im Stahlwerk recyceln zu können muss der Phosphor Großteils über die Gasphase entfernt werden und darf sich nicht an das Eisen binden. Daher fließen die Erkenntnisse aus dem in der Einleitung beschriebenen RecoPhos-Projekt in die Versuchsplanung und vor allem in das Tiegelkonzept mit ein.

## 2.3 Erwärmung durch Induktion

In diesem Teil der Arbeit wird das Konzept der induktiven Erwärmung, welche im ITO Anwendung findet, erläutert.

### 2.3.1 Das zeitlich veränderliche elektromagnetische Feld

Magnetische Felder werden durch Veränderung elektrischer Felder oder durch elektrische Ströme, also bewegte Ladungen, verursacht. Im Gegensatz zu elektrischen Ladungen gibt es keine magnetischen Einzelladungen und dementsprechend auch keinen magnetischen Leitungsvorgang. Um elektrische Felder zu beschreiben bedarf es zweier Größen, der elektrischen Feldstärke  $E$  und der elektrischen Flussdichte  $\Psi$ . Analog dazu gibt es für das magnetische Feld die magnetische Flussdichte oder auch magnetische Induktion  $B$  und die magnetische Feldstärke  $H$ . [25, 26]

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} \quad 2-10$$

In einem elektromagnetischen Wechselfeld beeinflussen sich die elektrischen und magnetischen Größen gegenseitig.

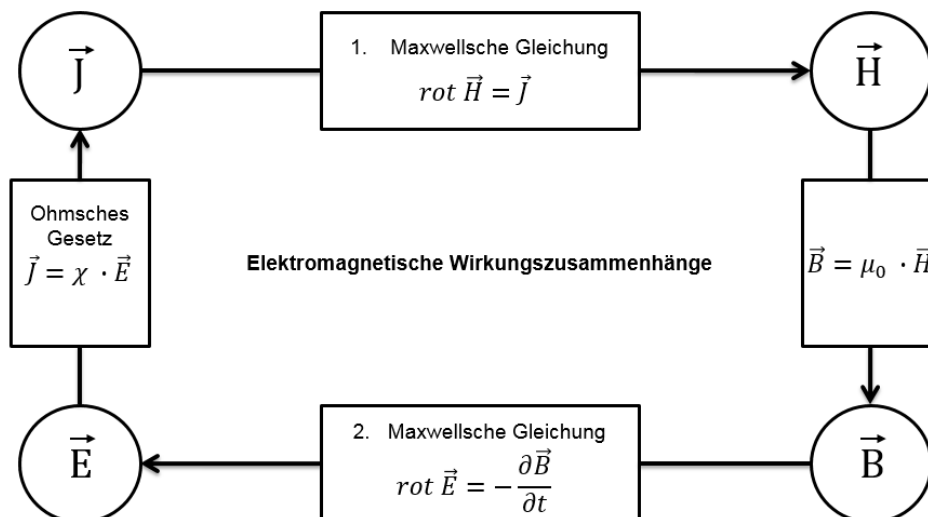


Abbildung 9: Elektromagnetische Wirkungszusammenhänge [27]

Abbildung 9 gibt einen Überblick, wie die Größen miteinander zusammenhängen. Die Wechselwirkung zwischen magnetischer Flussdichte  $B$  und der elektrischen Feldstärke  $E$  wird durch die 2. Maxwellsche Gleichung (2-11) ausgedrückt und besagt, dass zeitliche

Veränderungen der magnetischen Flussdichte einen Wirbel der elektrischen Feldstärke hervorrufen. Die integrale Form (2-12) ist als Induktionsgesetz bekannt und sagt aus, dass eine zeitliche Änderung des von einem Weg  $s$  eingeschlossenen Induktionsflusses eine längs dieses Weges induzierte Spannung  $u$  ergibt. [27]

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad 2-11$$

$$\oint \vec{E}_{ind} d\vec{s} = u_{ind} = -\frac{d\phi}{dt} \quad 2-12$$

Um den Kreis zu schließen, zieht man eine lokale Betrachtung des Ohm'schen Gesetzes heran, in welcher die elektrische Feldstärke und die Stromdichte linear über einen Proportionalitätsfaktor, der elektrischen Suszeptibilität  $\chi$ , zusammenhängen. Laut dem Faradayschen Induktionsgesetz (2-13) induziert ein zeitlich veränderlicher magnetischer Fluss in einer geschlossenen Schleife eine elektrische Spannung. Der Wirbelstrom der dadurch hervorgerufen wird ist so gerichtet, dass er seine Ursache entgegenwirkt. Hat der Leiter in dem diese Ströme auftreten einen elektrischen Widerstand, so beginnt er sich aufgrund ohm'scher Verluste zu erwärmen. Die auftretende Erwärmung lässt sich durch die spezifische Ergiebigkeit  $\dot{q}_i$  (Glg. 2-14) beschreiben. [26, 28]

$$\oint \vec{E} d\vec{s} = -\frac{d}{dt} \iint_A \vec{B} d\vec{A} \quad 2-13$$

$$\dot{q}_i = p_{el} \cdot i_e^2 \quad 2-14$$

In der Industrie findet das Prinzip der induktiven Erwärmung in einer Vielzahl elektrothermischer Verfahren Anwendung. Beispiele dafür sind induktive Wärmebehandlungen, induktives Löten und Schweißen oder der Einsatz von Induktionstiegelöfen. [27]

### Erkenntnisse für den praktischen Teil:

- Die direkte Erwärmung durch Induktion bietet Vorteile wie eine gute Steuerbarkeit und schnelle Aufheizraten. Für die Versuche muss ein Tiegelkonzept entwickelt werden, welches an die Eigenschaften der induktiven Erwärmung angepasst ist. Dabei sind besonders die Form des Suszeptors und seine Position im Wechselfeld entscheidend.

## 2.4 Thermodynamik

Grundsätzlich kann man die Thermodynamik als allgemeine Energielehre innerhalb der Physik verstehen. Thermodynamische Systeme werden anhand ihrer Systemgrenzen in offene, geschlossene und abgeschlossene Systeme eingeteilt. Der ITO kann während der Aufheizphase als geschlossenes System betrachtet werden, da bis zum Abstich kein Massentransport stattfindet. Es wird nur Energie durch das elektromagnetische Wechselfeld in das System eingebracht und durch Wärmeverluste an die Umgebung abgegeben. Die Systemgrenzen für den ITO werden daher als diatherm (wärmedurchlässig) bezeichnet. [28, 29, 29]

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik lautet nach Helmholtz (1874): „Die Summe aller Energieformen in einem abgeschlossenen System ist konstant.“ und tätigt damit eine Aussage über die Energieerhaltung. Für geschlossene Systeme kann der 1. Hauptsatz wie in Gleichung 2-15 angeschrieben werden.

$$dU = dQ + dW \quad 2-15$$

$$W = W_V + W_{diss} \quad 2-16$$

Die Summe aus der über die Systemgrenzen transportierten Energie in Form von Wärme  $Q$  und der am System bzw. vom System geleisteten Arbeit  $W$  entspricht der Änderung der inneren Energie  $U$ . Die innere Energie ist eine Zustandsgröße während Arbeit und Wärme Prozessgrößen sind, welche den Zustand des Systems verändern können. Prozesse, welche in der Lage sind, Zustandsgrößen zu ändern, werden je nach ihren Eigenschaften in isobare, isochore, isotherme oder adiabate Prozesse eingeteilt. Bei einem isochoren Prozess wird keine Volumenarbeit (und auch keine Dissipationsarbeit) geleistet, und es gilt somit Gleichung 2-17.

$$dw = -p \cdot dV = 0 \quad 2-17$$

Aus Gleichung 2-15:  $(dU)_V = (dQ)_V \quad 2-18$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad 2-19$$

$$dQ = C \cdot dT \quad 2-20$$

Für einen isochoren Prozess folgt aus Gleichung 2-19, dass die Zunahme der Temperatur in Folge einer Wärmezufuhr zur zugeführten Wärmemenge proportional ist. Der

Proportionalitätsfaktor ist die Wärmekapazität des Systems bei konstantem Volumen  $C_V$  (2-20). [29]

Betrachtet man nun einen isobaren Prozess, also einen Prozess bei konstantem Druck, wird die innere Energie um einen Betrag  $pV$  erhöht und ergibt eine neue thermodynamische Zustandsgröße, die Enthalpie  $H$  (2-21). Sie entspricht der aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemenge eines Systems bei konstantem Druck.

$$dH = dU + d(pV) \quad 2-21$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad 2-22$$

Da die Versuche, die im Zuge dieser Arbeit durchgeführt wurden, als isobar angenommen werden können, und die an den Reaktionen teilnehmenden Substanzen nur in fester oder flüssiger Phase vorliegen, gilt Gleichung 2-23. Die Änderung der Enthalpie während einer Reaktion wird durch Gleichung 2-24 beschrieben. [29]

$$\Delta H \cong \Delta U \quad 2-23$$

$$\Delta_r H = H^\ominus(\text{Produkte}, T) - H^\ominus(\text{Reaktanden}, T) \quad 2-24$$

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik trifft eine Aussage über die Richtung von Energietransportvorgängen. Er besagt, dass Wärme von sich aus nur von einem System höherer Temperatur auf ein System niedrigerer Temperatur übertragen werden kann. Um den 2. Hauptsatz auch mathematisch beschreiben zu können wird eine weitere Zustandsgröße, die Entropie  $S$  eingeführt.

$$ds = \frac{dq_{rev}}{T} \quad 2-25$$

Um eine Aussage über das Verhalten einer chemischen Reaktion treffen zu können, wird mit Hilfe der Entropie eine weitere Zustandsgröße, die Freie Energie oder auch Gibbs-Energie (2-26) hergeleitet. Für eine chemische Reaktion bei konstantem Druck gilt Gleichung 2-27. Ist  $\Delta_r G_{p,T} < 0$  so läuft die chemische Reaktion freiwillig ab, man spricht von einer exergonischen Reaktion.

$$G = H - T S \quad 2-26$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad 2-27$$

Für chemische Reaktionen bei konstantem Druck kann die freie Energie zur Beschreibung chemischer Gleichgewichte herangezogen werden. Ist  $\Delta G = 0$ , so befindet sich die Reaktion im Gleichgewicht. Sind an einer Reaktion Mischungen bzw. Mischphasen beteiligt, reicht die



Beschreibung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur nicht mehr aus, und es muss auch die Zusammensetzung berücksichtigt werden. Dazu wird das chemische Potential  $\mu$  eingeführt, und es gilt für die freie Enthalpie:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad 2-28$$

Werden darüber hinaus nicht nur ideale, sondern reale Gase und Mischungen betrachtet, muss der Ansatz des chemischen Potentials um die Aktivität  $a$  erweitert werden und es gilt:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad 2-29$$

$$\text{mit} \quad a_i = \gamma_i x_i \quad 2-30$$

Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  beschreibt das nicht ideale Verhalten, ist eine Funktion von Temperatur und Konzentration und kann sowohl positive (Entmischungstendenz) als auch negative (Verbindungstendenz) Werte annehmen. Bei reinen Stoffen nehmen  $a_i$ ,  $\gamma_i$  und  $x_i$  den Wert eins an. Allgemein kann flüssiger Stahl als Lösung von Elementen in flüssigem Eisen betrachtet werden. Auf die Wechselwirkungen zwischen diesen Elementen und die thermodynamischen Vorgänge dahinter wird hier nicht näher eingegangen. Mit diesen neuen Beziehungen lässt sich Gleichung 2-27 für eine Reaktion im Gleichgewicht mit einem Faktor  $K$ , der Gleichgewichtskonstante beschreiben. [6, 29, 30]

$$\Delta G = -RT \ln K \quad 2-31$$

Für eine Elementarreaktion  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$  berechnet sich  $K$  mit:

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad 2-32$$

Für diese Arbeit spielt die Thermodynamik besonders für den zweiten praktischen Teil, den Reduktionsversuchen, eine große Rolle. Dabei laufen Reduktionsreaktionen wie in Glg. 2-33 ab. Es ist zu beachten, dass es sich hierbei um Summenreaktionen handelt und die Gleichgewichtskonstante nicht nach Glg. 2-32 berechnet werden kann.



Nimmt man an, dass das Metall und das Metalloxid in reiner Form vorliegen und daher eine Aktivität von  $a = 1$  aufweisen, kann aus Glg. 2-33 abgeleitet werden, dass die Gleichgewichtskonstante für eine solche Reaktion ausschließlich vom Sauerstoffpartialdruck abhängt und es ergibt sich:

$$\Delta G^0 = -RT \ln p_{O_2} \quad 2-34$$

Bei einer Oxidationsreaktion versteht man unter dem Ausdruck  $RT \ln p_{O_2}$  das Sauerstoffpotential der Reaktion, welches ein Maß für die Stabilität einer Oxidverbindung ist. Im Richardson-Ellingham-Diagramm (Abbildung 10) wird das Sauerstoffpotential von Oxidationsreaktionen als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Affinität eines Elements zu Sauerstoff ist umso höher, je weiter unten seine Linie im Diagramm liegt. Bei der Stahlherstellung im LD-Prozess ist dabei die Lage der Begleitelemente, welche oxidiert werden sollen, zu jener von Eisen entscheidend. Elemente die unter der Fe-FeO-Linie liegen (z.B.: C, Si) können während des Frischens aufgrund der höheren Affinität zu Sauerstoff ohne große Eisenverschlackung abgebaut werden. Da auch die Linien von Chrom und Mangan unter jener von Eisen liegen, werden auch sie oxidiert und verschlackt (Glg. 2-35 und 2-36).



Um die oxidierten Metalle aus der Schlacke zurückzugewinnen müssen diese Reaktionen in die entgegengesetzte Richtung ablaufen und die Metalloxide der Schlacke reduziert werden. Dafür ist vor allem die C-CO-Linie (Glg. 2-37) von großer Bedeutung. Das Sauerstoffpotential der C-CO Reaktion ist das einzige, welches mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Die Reduktion eines Metalls mit Kohlenstoff ist grundsätzlich möglich sobald die Linie des Metalls über jener von Kohlenstoff liegt. Das sogenannte Boudouard-Gleichgewicht (Glg. 2-38) liegt bei hohen Temperaturen auf der Seite von CO, woraus geschlossen werden kann, dass bei hohen Temperaturen genug CO für die Reduktion zur Verfügung steht. Eine weitere Bedingung für den Ablauf einer Reduktionsreaktion ist der Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$ . Der Gleichgewichtspartialdruck von Sauerstoff für eine Reaktion bei einer bestimmten Temperatur lässt sich mit Hilfe der Skala am rechten Rand des Richardson-Ellingham-Diagramms bestimmen. Damit eine Reduktion ablaufen kann muss  $p_{O_2}$  kleiner als der Gleichgewichtspartialdruck sein. Für eine Reduktion mit Kohlenstoff muss zusätzlich auf das Verhältnis von CO zu CO<sub>2</sub> geachtet werden. Im Richardson-Ellingham-Diagramm lässt sich der minimale Wert für dieses Verhältnis analog zum Gleichgewichtspartialdruck von Sauerstoff mit Hilfe der CO/CO<sub>2</sub>-Skala bestimmen. [6, 31]

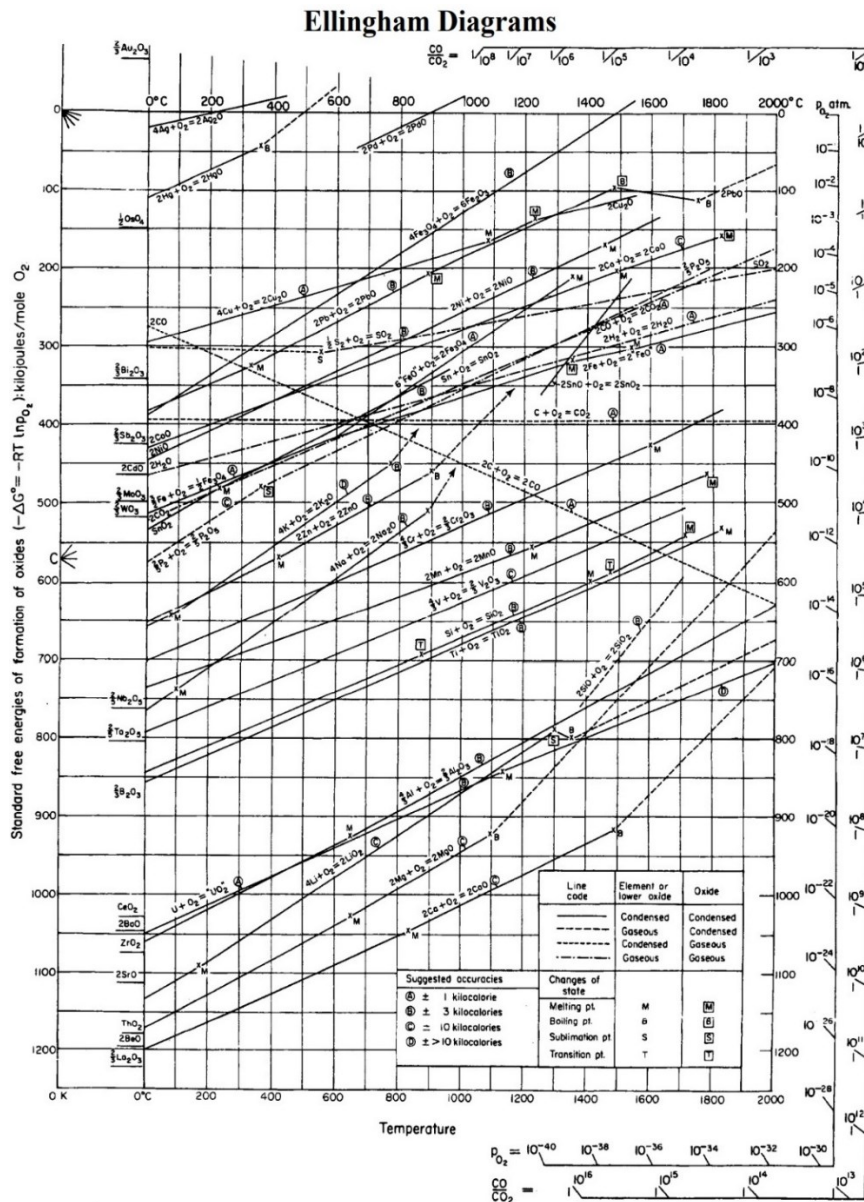


Abbildung 10: Richardson-Ellingham-Diagramm [31]

**Erkenntnisse für den praktischen Teil:**

- Aus dem Richardson Ellingham Diagramm lassen sich die benötigten Temperaturen, sowie der nötige Sauerstoffpartialdruck und das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis abschätzen. Aufgrund der beschriebenen Grundlagen der Thermodynamik und Erkenntnissen aus dem vorangegangenen RecoPhos-Projekt wurden daher die folgenden Temperaturen gewählt, um die selektive Reduzierbarkeit der Metalle und des Phosphors zu untersuchen.
  - 1350°C: Reduktion von Eisen und Chrom
  - 1450°C: Reduktion von Eisen, Chrom und Phosphor
  - 1650°C: Reduktion von Eisen, Chrom, Mangan und Phosphor

## 2.5 Wärmeübertragung

Ein wichtiges Teilgebiet der Thermodynamik ist die Betrachtung von thermischen Energietransportvorgängen. Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besprochen, wonach Energie in Form von Wärme ausschließlich von einem System höherer Temperatur auf ein System niedrigerer Temperatur übergehen kann. Der Energietransport kann dabei durch Wärmeleitung, Konvektion oder Wärmestrahlung erfolgen. [28]

### 2.5.1 Wärmeleitung

Findet der Wärmetransport in einem Feststoff oder unbewegten Fluid statt, so spricht man von Wärmeleitung, welche sich wiederum in zwei Arten gliedern lässt. Ist die Wärmeleitung von der Zeit unabhängig und somit die zugeführte Wärmemenge gleich der abgeführten, so nennt man diesen Vorgang stationäre Wärmeleitung. Für den Fall einer zeitabhängigen Wärmeleitung, beispielsweise während eines Aufheizprozesses, spricht man von instationärer Wärmeleitung, wobei der Wärmestrom nicht konstant ist. Der Unterschied zwischen den beiden Arten wird in Abbildung 11, welche die Temperaturfelder für die eindimensionale Wärmeleitung durch eine ebene Wand vergleicht, deutlich. [28]

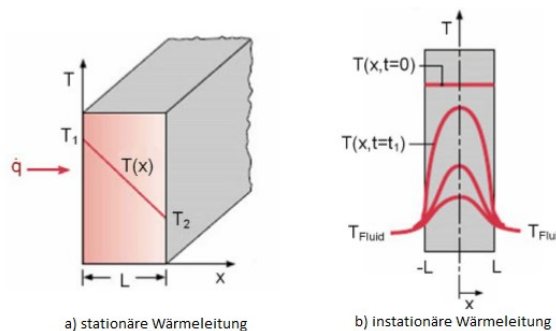


Abbildung 11: Arten der Wärmeleitung [28]

Im Allgemeinen werden Energietransporte durch wärmeleitende Medien durch die Wärmestromdichte  $\dot{q}$  [W/m<sup>2</sup>] beschrieben. Ein solcher Energietransport wird durch einen räumlichen Temperaturunterschied verursacht und ist proportional zu dem Temperaturgradienten  $\nabla T$ . Diese Proportionalität wird im Fourierschen Gesetz (2-39) durch Einführung eines Proportionalitätsfaktors, der stoffspezifischen und temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  [W/mK], formuliert. Abbildung 12 zeigt die Temperaturabhängigkeit von

$\lambda$  bei Aluminiumoxidwerkstoffen wie sie bei den Versuchen in Form von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikringen zum Einsatz kamen. Eine detaillierte Darstellung des Tiegelkonzepts folgt in Kapitel 3.4.

$$\dot{q} = -\lambda \nabla T \quad 2-39$$

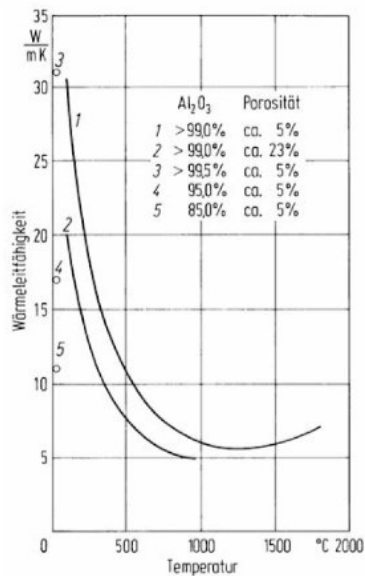


Abbildung 12: Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen [32]

Ausgehend vom Fourierschen Gesetz kann mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik die wichtigste Beziehung für die Lösung von Wärmeleitungsproblemen hergeleitet werden: die Fouriersche Wärmeleitungsgleichung (2-40). [28, 33]

$$\rho c(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla[\lambda(T) \nabla T] + q_i \quad 2-40$$

## 2.5.2 Konvektion

Eine andere Form des Energietransports ist die Konvektion, welche sich dadurch auszeichnet, dass sie nur bei strömenden Fluiden auftreten kann. Allgemein bezeichnet man den Wärmeaustausch zwischen einem Fluid und der Oberfläche eines Körpers als Wärmeübergang, welcher durch das Newtonsche Gesetz (2-41) ausgedrückt werden kann.

$$\dot{Q} = \alpha \cdot A \cdot (T_{\text{Fluid}} - T_W) \quad 2-41$$

In dieser Gleichung wird der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  [ $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$ ] eingeführt. Der Wärmeübergangskoeffizient hängt unter anderem von den Stoffparametern des Fluides wie der Dichte, der dynamischen Viskosität oder der Wärmeleitfähigkeit, den Temperaturverhältnissen an der Oberfläche des Körpers und der Geschwindigkeit und Art der

Strömung (laminar oder turbulent) ab. Die Bestimmung von  $\alpha$  kann analytisch durch Zuhilfenahme der Ähnlichkeitstheorie und dem Einführen von dimensionslosen Kennzahlen oder experimentell erfolgen. Wichtig ist auch die Unterscheidung zwischen freier und erzwungener Konvektion, also ob die Fluidbewegung nur durch Temperatur- und Dichteunterschiede zustande kommt, oder, ob Pumpen oder Gebläse eingesetzt werden. [28]

### 2.5.3 Strahlung

Jeder Festkörper, jede Flüssigkeit und jedes Gas, welche einer Temperatur größer dem absoluten Nullpunkt von 0 K besitzen, emittieren Wärmestrahlung, was umgekehrt in einer Abnahme der inneren Energie des Strahlers resultiert. Wärmestrahlung ist eine elektromagnetische Welle und benötigt demnach kein Trägermedium, kann sich also auch im Vakuum ausbreiten. Trifft Wärmestrahlung auf einen Körper, so kann diese vom Körper absorbiert, reflektiert oder transmittiert werden, wobei ein jeder Körper selbst einen Wärmestrom aufnehmen und eine Strahlung emittieren kann. In welchem Maß ein Körper absorbiert, reflektiert oder transmittiert, hängt von seiner Temperatur und seinen Oberflächeneigenschaften ab. Ein schwarzer Körper zum Beispiel absorbiert die gesamte einfallende Strahlung und muss nach dem Strahlungsgleichgewicht auch umgekehrt dieselbe Strahlung emittieren. Er wird daher als idealer Emittier bezeichnet, dessen Emissionsgrad unabhängig von Temperatur und emittierter Wellenlänge stets gleich eins ist.

$$\dot{q}_{E,S} = \sigma \cdot T^4 \quad 2-42$$

Gleichung 2-42 ist das Gesetz von Stefan-Boltzmann, wobei  $\sigma = 5,670 \cdot 10^{-8} \left[ \frac{W}{m^2 K^4} \right]$  für die Stefan-Boltzmann Konstante steht. Das Gesetz zeigt, dass die emittierte Wärmestromdichte  $\dot{q}_{E,S}$  eines schwarzen Strahlers durch die vierte Potenz seiner absoluten Temperatur bestimmt ist. Dieser Zusammenhang zeigt, dass der Wärmetransportvorgang der Strahlung umso wichtiger und einflussreicher wird, je höher die Temperatur ist.

#### Erkenntnisse für den praktischen Teil:

- Die Wärmeverluste in der InduMelt-Anlage während des Betriebs lassen sich durch die vorgestellten Konzepte der Wärmeübertragung gut beschreiben. In Kapitel 4.3 folgt aufbauend auf diesen Grundlagen eine energetische Betrachtung des ITOs.
- Nach dem Überschreiten des Temperaturbereichs der Thermoelemente ist es möglich, mithilfe der Außentemperatur am Keramikring und der Wärmeleitfähigkeit der unterschiedlichen Materialien, die Temperatur im Tiegel abzuschätzen.

## 3 Praktischer Teil

In diesem Kapitel werden die Versuche, welche im Zuge der Arbeit durchgeführt wurden erläutert. Es werden zuerst die Ziele und die Aufteilung der Versuche sowie der ITO und das jeweilige Tiegelkonzept beschrieben und anschließend die Protokolle der Versuche angeführt.

### 3.1 Ziel der Versuche

Die Versuche, die im Zuge der Arbeit durchgeführt wurden, lassen sich allgemein in zwei Teile gliedern. Im ersten Teil soll der Einfluss der Basizität und der Siliziumquelle auf das Schmelzverhalten von LD-Schlacke untersucht werden. Um die Basizität der Schlacke einzustellen, sind Quarzsand und als alternative Siliziumquelle Hochofenschlacke verwendet worden. Diese Versuche dienen zum einen dazu eine Aussage über das Schmelzverhalten zu gewinnen und zum anderen um Proben für den zweiten Teil der Versuche herzustellen. Im zweiten praktischen Teil, den Reduktionsversuchen, werden dann die hergestellten Proben im ITO bei unterschiedlichen Temperaturen mit hochreaktivem Kohlenstoffpulver reduziert. Ziel der Reduktionsversuche ist es, den Zusammenhang zwischen dem Reduktionsverhalten von Eisen, Chrom, Mangan und Phosphor und den Parametern Temperatur, Basizität und Siliziumquelle bestimmen zu können. Ein weiteres Ziel ist die kontinuierliche Weiterentwicklung und Verbesserung des ITOs hinsichtlich des Tiegelkonzepts, der Tiegelpositionierung, des Energieeintrags und der Isolierung. Nachfolgend sind diese Ziele als Fragen formuliert, auf welche am Schluss der Arbeit eingegangen wird.

- I. Welchen Einfluss haben die Basizität und die Siliziumquelle auf das Schmelzverhalten der Schlacke?
- II. Welchen Einfluss hat die Siliziumquelle auf das Reduktionsverhalten der Schlacke?
  - Kommt Hochofenschlacke als Additiv zur Basizitätsveränderung in Frage?
- III. Wie wirken sich unterschiedliche Temperaturen auf das Reduktionsverhalten der Schlacke aus?
- IV. Kann der Gesamtchromgehalt der Schlacke durch die Reduktion ausreichend vermindert werden, um den österreichischen Grenzwerten für eine stoffliche Verwertung im Straßenbau zu genügen?

### 3.2 Versuchsplanung

In diesem Teil der Arbeit wird genauer auf die Versuchsabsteckung eingegangen. Zweck der Versuchsplanung ist es, die zuvor definierten Ziele möglichst effizient erreichen zu können und nicht mehr Versuche als nötig durchzuführen. Die LDS-Probe, welche von der voestalpine Stahl Linz bereitgestellt wurde, besitzt eine Basizität von  $B_2=3,2$ . Um für die Abhängigkeit des Schmelzverhaltens von der Basizität einen Trend aufzuzeichnen wurden die folgenden drei Punkte gewählt:

- $B_2=3,2$
- $B_2=2,5$
- $B_2=1,5$

Die Basizität  $B_2=1,5$  und  $B_2=2,5$  wurden jeweils mit Hochofenschlacke und mit Quarzsand hergestellt. Daraus ergeben sich für den ersten Teil fünf Schmelzversuche. Die genaue Zusammensetzung der einzelnen Komponenten in Massen-%, welche zur Berechnung der Mischungen benötigt wurden, ist in Tabelle 3 zu finden. Die Analysen der Schlacken wurden von der voestalpine Stahl Linz zur Verfügung gestellt.

Nach dem Abschluss der Schmelzversuche müssen diese bewertet werden. Wenn beispielsweise eine hohe Basizität oder der Einsatz von Hochofenschlacke als Siliziumquelle die Schmelzeigenschaften so verschlechtert, dass eine weitere Bearbeitung dieser Schlacke nicht möglich wäre, wird diese Probe bei den Reduktionsversuchen nicht weiter berücksichtigt.



<i>Parameter</i>	<i>LDS</i>	<i>HOS</i>	<i>Quarzsand</i>
SiO <sub>2</sub>	12,4%	37,9%	93,2%
CaO	40,0%	34,8%	0,1%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5%	10,8%	3,6%
MgO	7,1%	10,5%	-
Eisen	19,4%	0,4%	0,18%
Chrom	0,3%	-	-
Mangan	3,4%	1,1%	-
Phosphor	0,5%	-	-
Basizität B <sub>2</sub> =	3,2	0,9	-

Tabelle 3: Zusammensetzung der Schlacken

Die ausgewählten Proben aus den Schmelzversuchen werden anschließend aufbereitet und in einer zweiten Versuchsreihe mit hochreaktivem Kohlenstoffpulver reduziert. Dabei soll untersucht werden, inwiefern die in der Schlacke enthaltenen Metalle und der enthaltene Phosphor reduziert und wiedergewonnen werden können. Die dafür gewählten Temperaturen lassen sich aus dem Richardson-Ellingham-Diagramm ableiten und wurden bereits in Kapitel 2.4 erläutert.

Die reduzierte Schlacke wird im Anschluss am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft sowie am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde (beide an der MUL) untersucht. Dabei kommen folgende Analysemethoden zum Einsatz:

- ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), um die Gehalte an Eisen, Chrom, Mangan und Phosphor in der reduzierten Schlacke und der Metallfraktion zu bestimmen.
- RDA (Röntgendiffraktometrieanalyse) und REM (Raster-Elektronen-Mikroskop) für die Phasenanalyse.

In Abbildung 13 sind abschließend alle geplanten Versuche und deren Zusammenhänge grafisch dargestellt:

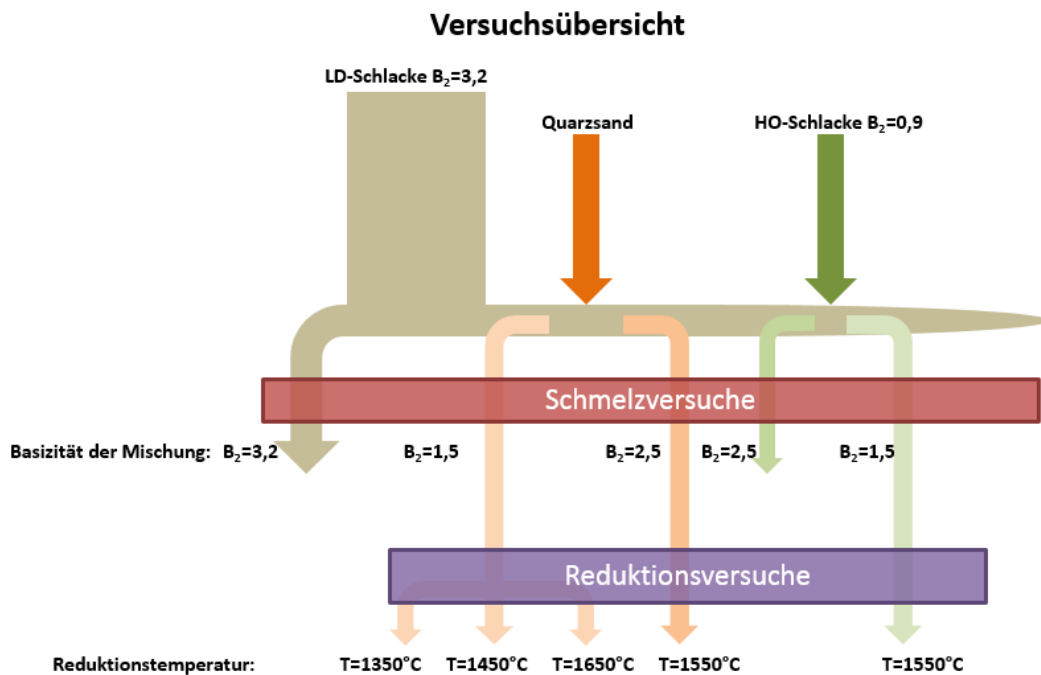


Abbildung 13: Versuchsübersicht

### 3.3 Induktionstiegelöfen

Nachfolgend wird der Induktionstiegelofen, welcher für die Durchführung der Versuche verwendet wurde, beschrieben. Der ITO (Abbildung 14) nutzt die in Kapitel 2.3 beschriebenen physikalischen Beziehungen der Elektrotechnik, um ein aufgrund seiner elektrischen und magnetischen Eigenschaften geeignetes Material (Suszeptor) induktiv zu erwärmen.

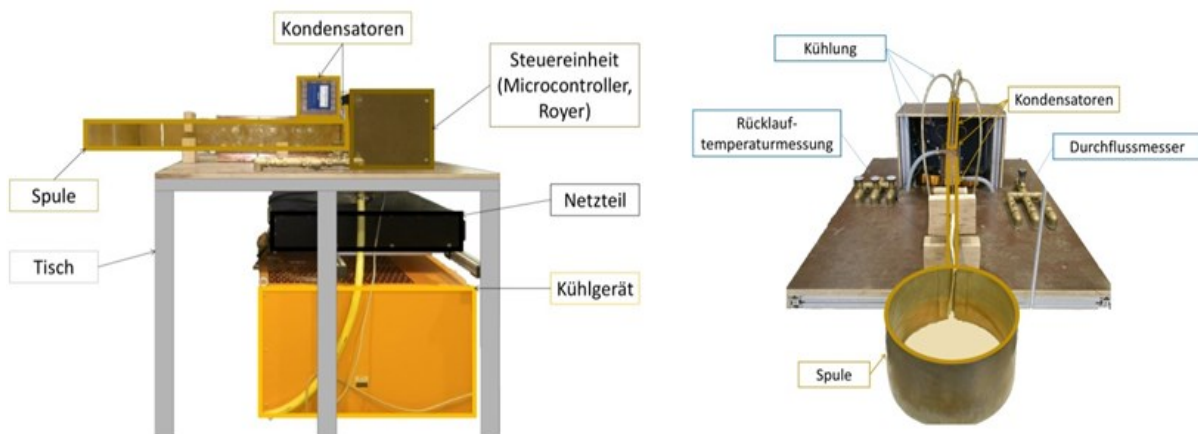


Abbildung 14: Aufbau der InduMelt-Anlage

Die Hauptkomponenten der Anlage sind das Netzteil, die Steuerung, die Kühlung und die Spule (Induktor). Durch das hervorgerufene elektromagnetische Wechselfeld lässt sich der Suszeptor direkt, also berührungslos, erwärmen. Der ITO zeichnet sich besonders durch seine gute Steuerbarkeit und die hohen Aufheizgeschwindigkeiten aus. Unabhängig von der Form des Suszeptors kam in den durchgeführten Versuchen immer Graphit als Suszeptormaterial zum Einsatz. Er besitzt eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit, ist temperaturwechselbeständig und hält sehr hohen Temperaturen stand.

Bevor die Versuchsreihen für diese Arbeit gestartet werden konnten, musste der ITO in einer Reihe von Vorversuchen kennengelernt werden. Da während des Betriebs Verluste (ohm'sche und Hystereseverluste) auftreten, wurde in einem ersten Schritt die Leerlaufleistung des ITOs (Abbildung 15) aufgezeichnet. Die Steuerung der Anlage erfolgt durch Vorgabe des vom Netzteil abgegebenen Stroms. Aufgrund der Spannungsabhängigkeit der Verluste lässt sich mithilfe dieser Leerlaufkurve zu jeder Zeit die vom Suszeptor tatsächlich aufgenommene Leistung berechnen.

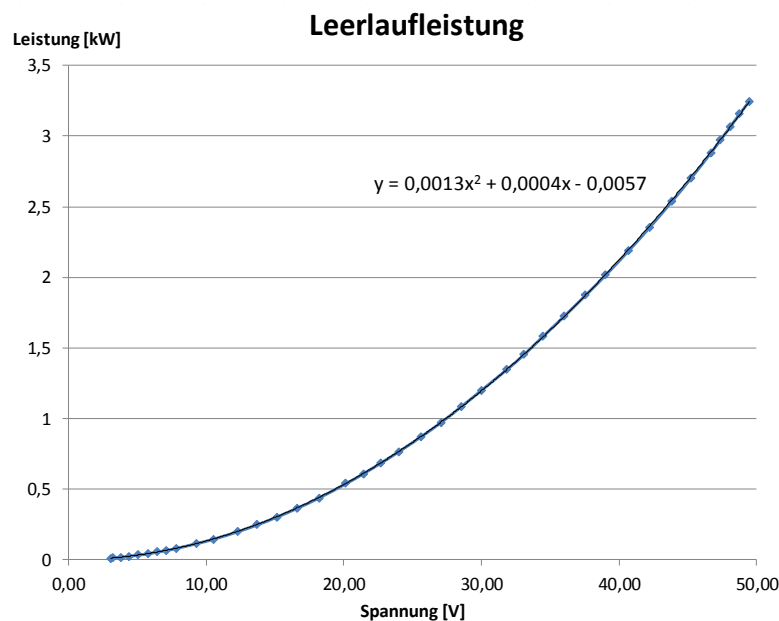


Abbildung 15: ITO im Leerlauf

Während der Vorversuche stellte sich deutlich heraus, dass die Position des Suszeptors im elektromagnetischen Feld einen sehr großen Einfluss auf dessen Leistungsaufnahme hat. Aus Abbildung 15 geht hervor, dass die Verluste in der Anlage umso höher sind, je höher die Spannung ist. Der Betrieb der Anlage ist also dann am effizientesten, wenn die Leistung auf einem niedrigen Spannungsniveau übertragen werden kann. Dafür ist es nötig, den Suszeptor möglichst nahe an oder gar in der Spule zu positionieren. Limitierend dafür sind auftretende Frequenzabweichungen und Spannungsspitzen, welche mit abnehmendem Abstand des

Suszeptors zur Spule ansteigen. Eine detaillierte Untersuchung des Einflusses von Form und Positionierung des Suszeptors auf dessen Leistungsaufnahme wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Elias Obererlacher am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik an der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

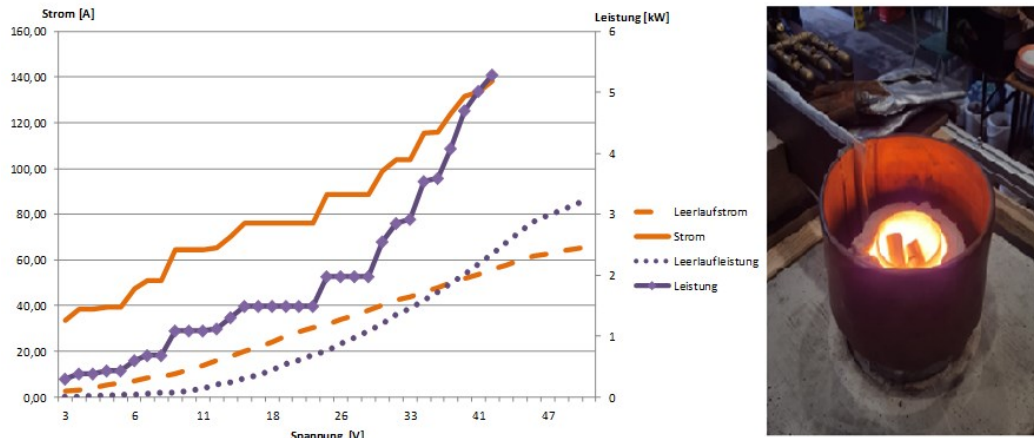


Abbildung 16: Induktionstiegelofen im Betrieb

Abbildung 16 vergleicht die Leistungs- und Stromverläufe des ITOs im Leerlauf mit jenen während einer Versuchsdurchführung. Im Betrieb befindet sich der Suszeptor innerhalb des hervorgerufenen Wechselfelds und nimmt Leistung auf. Dadurch wird das Wechselfeld verzerrt und abgeschwächt, woraus sich ein geringerer Leistungseintrag im unteren Bereich des Tiegels ergibt.

### 3.4 Schmelzversuche

In diesem Kapitel wird der erste Teil der Versuche näher erläutert. Es werden zuerst der Versuchsaufbau und das Tiegelkonzept für die Schmelzversuche erklärt und anschließend jeder Versuch mit Einwaage, Analyse und Aufheizkurve dokumentiert.

#### 3.4.1 Versuchsaufbau Schmelzversuche

Um die Schmelzversuche im ITO durchführen zu können, musste zuerst ein Tiegelkonzept entwickelt werden. Nach den ersten Vorversuchen zeigte sich, dass die Schwierigkeit darin besteht, eine zuverlässige Temperaturmessung und eine sichere Abstichmethode zu realisieren. Abbildung 17 stellt die finale Version des gewählten Ring-in-Ring-Konzepts schematisch dar.

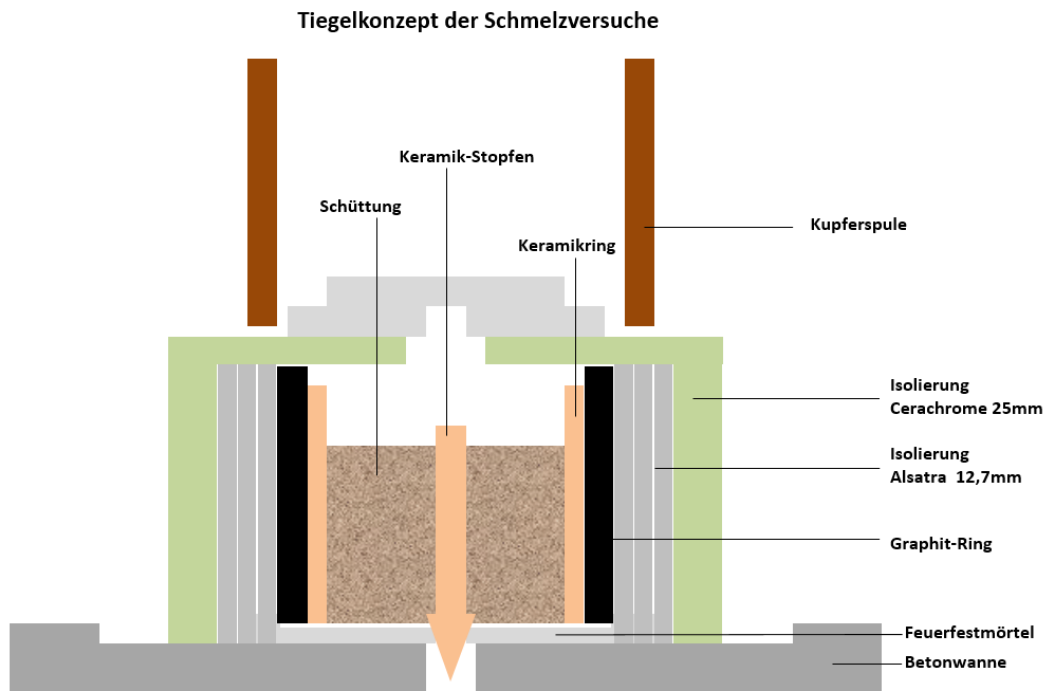


Abbildung 17: Versuchsaufbau für Schmelzversuche

Die Schüttung befindet sich in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikring, welcher mit Feuerfestmörtel auf einem Betonring fixiert wurde. Im Betonboden sowie im Feuerfestmörtel wurde ein Loch von etwa 5 mm Durchmesser gebohrt und mit einem  $\text{ZrO}_2$ -Stopfen verschlossen. Ist die Abstichttemperatur erreicht, kann nach dem Herunterheben der Isolierung an der Oberseite der Keramik-Stopfen aus dem Boden gezogen werden. Eine effektive Isolierung ist unbedingt sicherzustellen um die Strahlungsverluste bei hohen Temperaturen gering zu halten und den Abbrand des Graphitrings zu minimieren.

Um die Schüttung zu erwärmen, wurde ein Graphitring als Suszeptor um den Keramikring gestellt. Die Leistungsaufnahme durch den Graphitring ist stark von seiner Position zur Kupferspule abhängig. Um einen stabilen Punkt für das System und die gewünschte Leistungsaufnahme zu erreichen, kann der gesamte Aufbau durch Anpassung der Isolierung näher an die Spule gebracht werden.

Die Temperaturmessung erfolgte durch Typ K-Thermoelemente in der Schüttung bzw. an der Außenseite des Graphitrings. Da die Thermoelemente bei Temperaturen über  $1200^\circ\text{C}$  keine zuverlässigen Werte bzw. ab  $1350^\circ\text{C}$  (Schmelzpunkt K-Element) gar keine Werte mehr liefern konnten, wurde zusätzlich eine Temperaturmessung mithilfe einer Infrarot-Wärmebildkamera eingerichtet. Dafür wurde in der Isolierung ein wiederverschließbares Loch ausgeschnitten, und die Temperatur direkt an der Graphitoberfläche gemessen. Abbildung 18 zeigt das Ring-in-Ring-Konzept für einen Schmelzversuch.



Abbildung 18: Ring-in-Ring-Konzept für die Schmelzversuche

Um für die späteren Reduktionsversuche und für die Analysen genug Material zur Verfügung zu haben, wurden bei jedem Schmelzversuch 2,5 kg Probenmaterial hergestellt. Die benötigten Mengen an Schlacke und Additiv zum Erreichen der 2,5 kg Probe mit gewünschter Basizität wurden zuvor mit Hilfe der Daten aus Tabelle 3 berechnet.

Durch die direkte Erwärmung im ITO sind theoretisch sehr schnelle Aufheizvorgänge möglich. Bereits während der Vorversuche zeigte sich allerdings, dass das verwendete Tiegelkonzept und vor allem die Aluminiumoxid-Keramik, geringere Aufheizgeschwindigkeiten verlangt. Nach Absprache mit dem Hersteller der Keramikringe wurde eine maximale Aufheizrate von 200°C pro Stunde festgelegt. Dies verlängert zwar deutlich die benötigte Versuchszeit, schont dafür aber das Material und gibt der Schüttung genug Zeit, um durchwärmt zu werden.

### 3.4.2 Versuchsprotokolle

Nachfolgend wird im Detail auf die einzelnen Versuche eingegangen. Für jeden Versuch finden sich jeweils Tabellen mit der genauen Einwaage und dem Analyseergebnis sowie ein Diagramm, welches die Temperatur und Leistungsverläufe während des Versuchs darstellt.

#### 3.4.2.1 LD-Schlacke und Quarzsand mit $B_2=1,5$

Interne Bezeichnung:	LDS_SiO2_1.5	
Datum:	03.08.2017	
Beginn:	09:20	
Abstich:	18:30	
LD-Schlacke	2167,3	g
Quarzsand	333,1	g

Tabelle 4: Einwaage LDS\_SiO2\_1.5

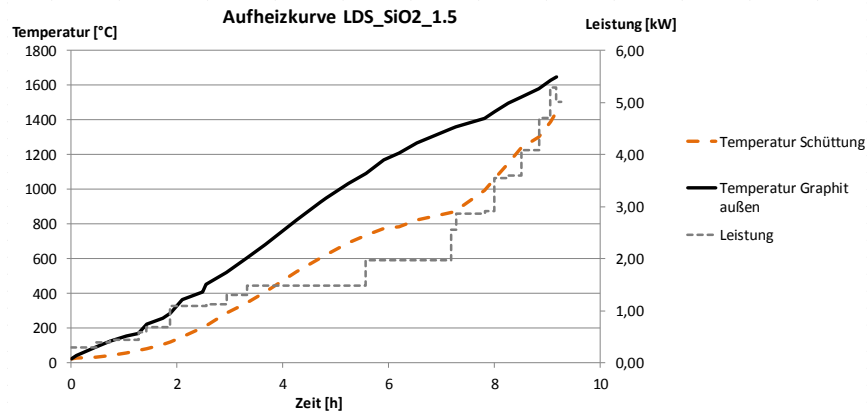


Abbildung 19: Aufheizkurve LDS\_SiO<sub>2</sub>\_1.5

Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit
Chrom, gesamt (im Feststoff)	Cr	2590	mg/kg
Eisen, gesamt (im Feststoff)	Fe	149	g/kg
Mangan (im Feststoff)	Mn	30600	mg/kg
Phosphor (im Feststoff)	P	3250	mg/kg

Tabelle 5: Analyseergebnisse LDS\_SiO<sub>2</sub>\_1.5<sup>1</sup>



Abbildung 20: Abstich LDS\_SiO<sub>2</sub>\_1.5

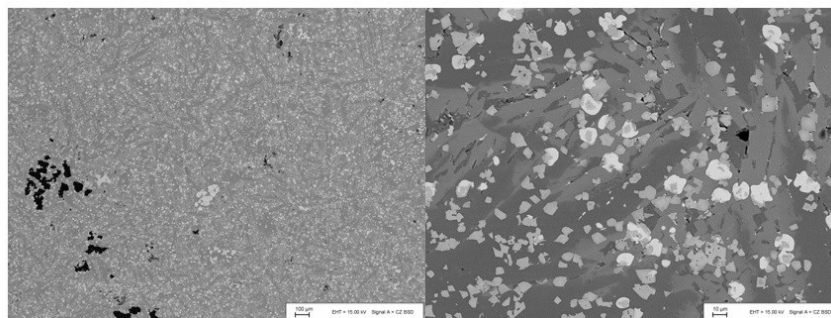


Abbildung 21: Elektronen-Rückstreubild LDS\_SiO<sub>2</sub>\_1.5

<sup>1</sup> Alle Analysen wurden nach ÖNORM EN ISO 17294-2 durchgeführt

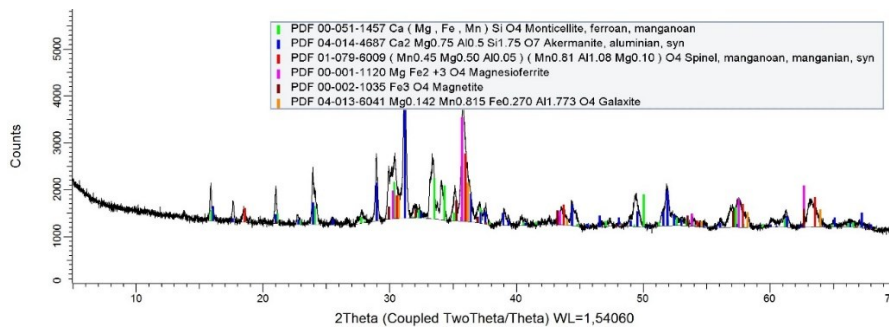


Abbildung 22: RDA-Analyse LDS\_SiO2\_1.5

3.4.2.2 LD-Schlacke und Quarzsand mit B2=2,5

Interne Bezeichnung:	LDS_SiO2_2.5	
Datum:	25.07.2017	
Beginn:	08:17	
Abstich:	16:20	
LD-Schlacke	2400	g
Quarzsand	100	g

Tabelle 6: Einwaage LDS\_SiO2\_2.5

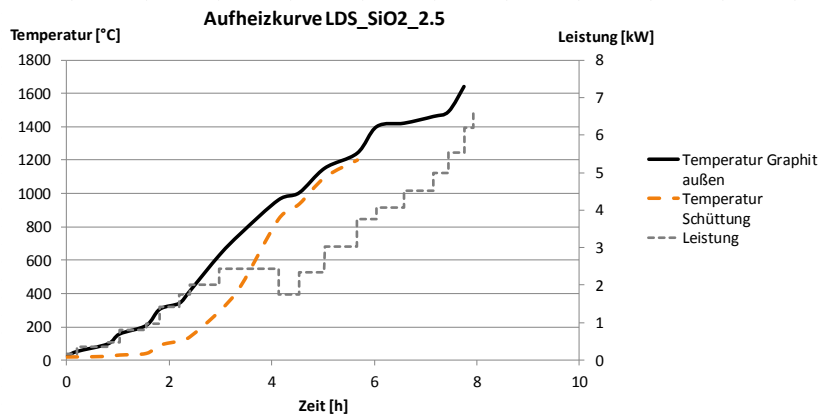


Abbildung 23: Aufheizkurve LDS\_SiO2\_2.5

Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit
Chrom, gesamt (im Feststoff)	Cr	2900	mg/kg
Eisen, gesamt (im Feststoff)	Fe	136	g/kg
Mangan (im Feststoff)	Mn	29100	mg/kg
Phosphor (im Feststoff)	P	4130	mg/kg

Tabelle 7: Analyseergebnisse LDS\_SiO2\_2.5



### 3.4.2.3 LD-Schlacke und Hochofenschlacke mit B<sub>2</sub>=2,5

Interne Bezeichnung:	LDS_HOS_2.5	
Datum:	24.07.2017	
Beginn:	06:51	
Abstich:	15:15	
LD-Schlacke	2170	g
Hochofenschlacke	330	g

Tabelle 8: Einwaage LDS\_HOS\_2.5

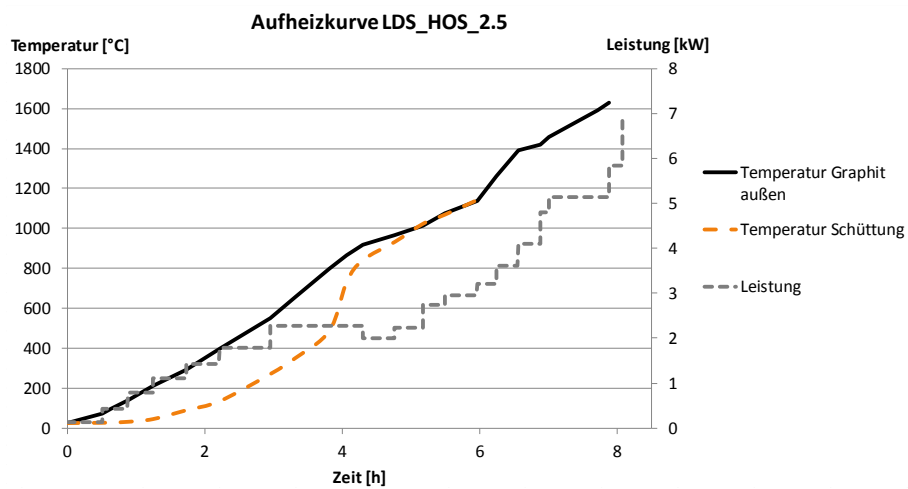


Abbildung 24: Aufheizkurve LDS\_HOS\_2.5

<i>Parameter</i>	<i>Kurzbez.</i>	<i>Messwert</i>	<i>Einheit</i>
Chrom, gesamt (im Feststoff)	Cr	2590	mg/kg
Eisen, gesamt (im Feststoff)	Fe	149	g/kg
Mangan (im Feststoff)	Mn	30600	mg/kg
Phosphor (im Feststoff)	P	3250	mg/kg

Tabelle 9: Analyseergebnisse LDS\_HOS\_2.5

### 3.4.2.4 LD-Schlacke und Hochofenschlacke mit B2=1,5

Interne Bezeichnung:	LDS_HOS_1.5	
Datum:	27.07.2017	
Beginn:	04:15	
Abstich:	11:26	
LD-Schlacke	1270	g
Hochofenschlacke	1230	g

Tabelle 10: Einwaage LDS\_HOS\_1.5

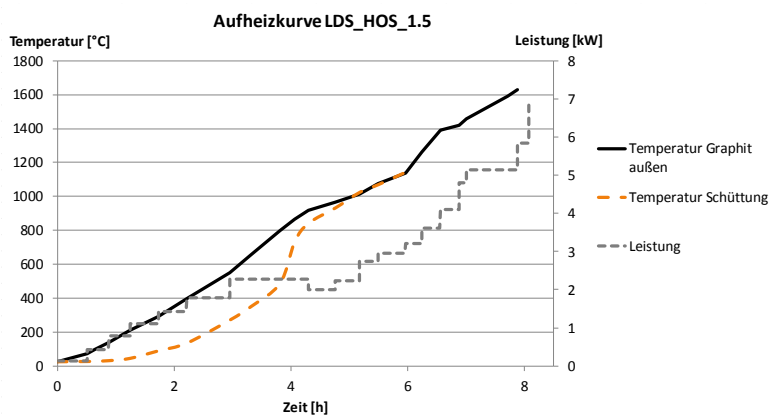


Abbildung 25: Aufheizkurve: LDS\_HOS\_1.5

<i>Parameter</i>	<i>Kurzbez.</i>	<i>Messwert</i>	<i>Einheit</i>
Chrom, gesamt (im Feststoff)	Cr	2330	mg/kg
Eisen, gesamt (im Feststoff)	Fe	99,7	g/kg
Mangan (im Feststoff)	Mn	23800	mg/kg
Phosphor (im Feststoff)	P	1620	mg/kg

Tabelle 11: Analyseergebnisse LDS\_HOS\_1.5



Abbildung 26: Abstich LDS\_HOS\_1.5

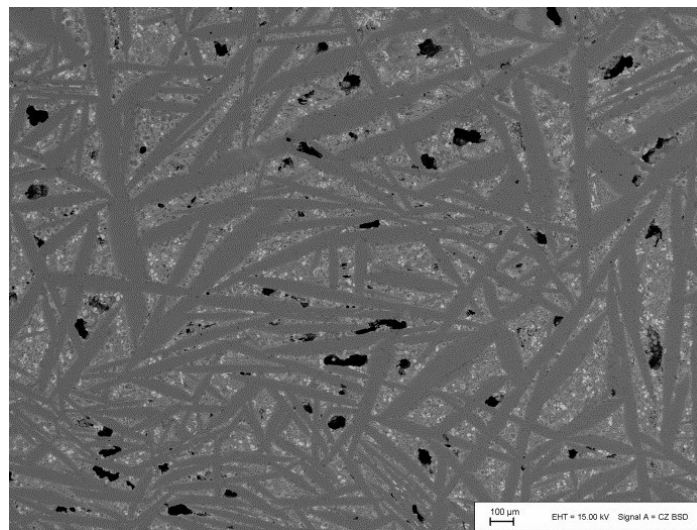


Abbildung 27: Elektronen-Rückstreubild LDS\_HOS\_1.5

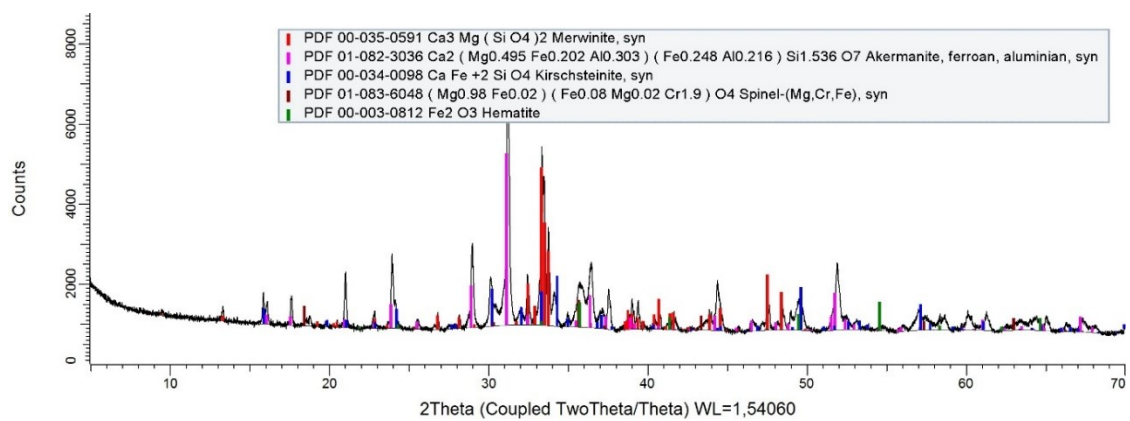


Abbildung 28: RDA LDS\_HOS\_1.5

## 3.5 Reduktionsversuche

In diesem Kapitel wird auf die nötigen Anpassungen des Tiegelkonzepts für die Durchführung der Reduktionsversuche eingegangen. Anschließend werden die Reduktionsversuche detailliert beschrieben.

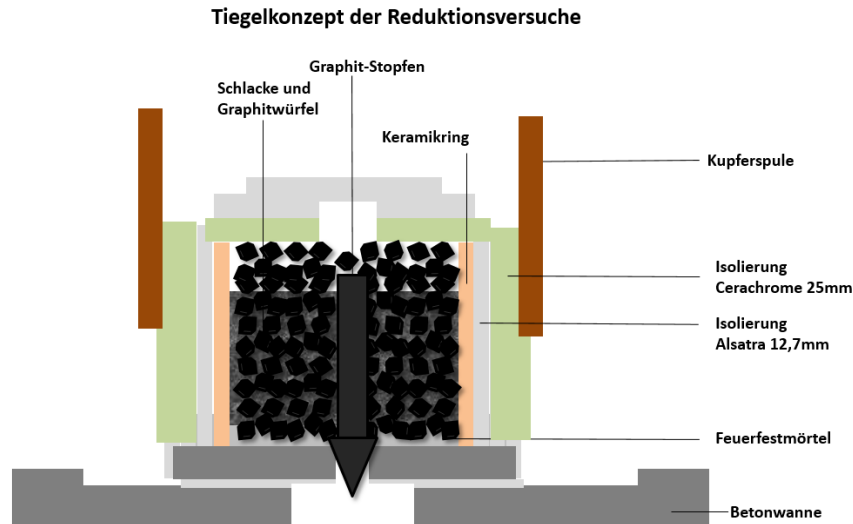
### 3.5.1 Versuchsaufbau Reduktionsversuche

Der Aufbau des Ring-in-Ring-Konzepts der Schmelzversuche war genau an die Bedürfnisse der Versuche angepasst und relativ einfach aufgebaut. Die einzige Bedingung war, die Proben zu schmelzen, ohne ihre Zusammensetzung durch externe Einflüsse, vor allem durch den Kontakt mit Kohlenstoff, zu beeinflussen. Für die Reduktionsversuche müssen ergänzend folgende Punkte erfüllt sein:

- Im Hinblick auf Folgeprojekte im InduCarb-Reaktor muss es möglich sein, das Tiegelkonzept samt Isolierung innerhalb der Spule anzuordnen. Der Tiegel muss so isoliert sein, dass keine Gefahr für die Spule besteht und dennoch die Wärmeverluste geringgehalten werden. Außerdem muss der Austausch mit der Umgebungsluft gering gehalten werden um einen geeigneten Sauerstoffpartialdruck für die Reduktion zu gewährleisten.
- Die Form und Anordnung des Suszeptors muss eine ausreichende Leistungsaufnahme ermöglichen, ohne unzulässige Frequenzabweichungen oder Spannungsspitzen zu ergeben.
- Um der in der Einleitung angesprochenen Eisen-Phosphor-Problematik entgegenzuwirken, muss innerhalb des Reaktors eine ausreichend große Oberfläche geboten werden, sodass sich ein Schmelzfilm mit geringer Dicke ausbilden kann.

Der endgültige Versuchsaufbau und das Tiegelkonzept für die Reduktionsversuche sind in Abbildung 29 schematisch dargestellt. Ein Keramikring wird mit Feuerfestmörtel auf einem Betonring befestigt. In dem Keramikring befindet sich eine Graphitwürfelschüttung mit 15 mm Kantenlänge. Der Tiegel wird bei der Versuchsvorbereitung zuerst mit den Graphitwürfeln und dann abwechselnd mit der vorbereiteten Probe und hochreaktivem Kohlenstoffpulver befüllt. Für den Abstich wurde ein Loch mit 5 mm Durchmesser in den Boden des Tiegels gebohrt und mit einem Graphitstopfen verschlossen. Um sicherzustellen, dass genug Kohlenstoff für die Reduktion vorhanden ist, auch, wenn ein Teil des Pulvers mit dem Sauerstoff im Tiegel reagiert, wurden bei jedem Versuch 100 g des Pulvers zur Schüttung hinzugefügt. Dies

entspricht einem Vielfachen der stöchiometrisch benötigten Menge von etwa 30 g pro Versuch, wodurch bei hohen Temperaturen nach dem Boudouard-Gleichgewicht ausreichend CO für die Reduktion vorliegt.



Für die Temperaturmessung wurden Thermoelemente in der Schüttung sowie an der Außenseite des Keramikrings angebracht. Unterstützend wurde wieder eine Infrarotkamera verwendet, welche die Temperatur am oberen Ende des Graphitstopfens durch ein wiederverschließbares Loch in der Isolierung messen konnte. Um darüber hinaus auch einen Trend für den Temperaturverlauf innerhalb der Schüttung erkennen zu können, wurden in den ersten Versuchen drei zusätzliche Thermoelemente verbaut. Diese wurden entlang des Graphitstopfens jeweils am Tiegelboden, in der Tiegelmittle und am oberen Ende der Schüttung positioniert.

### 3.5.2 Versuchsprotokolle

Für die Reduktionsversuche werden analog zu den Schmelzversuchen anschließend die Einwaagen, Temperatur- und Leistungsverläufe sowie die Analyseergebnisse angeführt.

Nach den Schmelzversuchen wurde bereits deutlich, welche Schlacken aufgrund ihrer Schmelzeigenschaften für die Reduktionsversuche nicht gut geeignet sind. Die Reduktionsversuche für die Proben mit  $B_2=3,2$  und  $B_2=2,5$  (reine LDS, LDS\_SiO<sub>2</sub>\_2.5 und LDS\_HOS\_2.5) wurden zwar durchgeführt, sind im Versuchsprotokoll aber nicht näher beschrieben, da in beiden Fällen trotz hoher Temperaturen kein Abstich möglich war. Dies lässt sich durch das Verhalten von FeO erklären, welches nach der Reduktion nicht mehr als

Flussmittel zur Verfügung steht. Das Fehlen des Flussmittels resultiert in einem höheren Schmelzpunkt der Restschlacke weshalb ein erfolgreicher Abstich nicht mehr möglich ist.

Nach jedem Reduktionsversuch erfolgte eine aufwändige Probennahme. Dabei wurde der Versuchsaufbau zerlegt und in mehrere Fraktionen aufgeteilt:

- Abstich: jene Schlacke, die schmelzflüssig vorlag und beim Abstich ausgeflossen ist
- Metallfraktion: alle metallischen Feststoffe, welche abgestochen wurden oder an den Graphitwürfeln im Tiegel zurückgeblieben sind
- Restschlacke: jene Schlacke, welche beim Versuch im Tiegel zurückgeblieben ist

Bei den Analysewerten wird zwischen diesen Fraktionen unterschieden. Um Schlackereste in der Metallfraktion berücksichtigen zu können wurden bei den Analysen auch die Kalziumgehalte mitbestimmt. Eine Massenbilanz und Diskussion der Analysen erfolgt in Kapitel 4.2.

### 3.5.2.1 LD-Schlacke und Quarzsand mit B2=1,5 bei 1450°C

Interne Bezeichnung	R_1450(LDS_SiO2_1.5)	
Datum	09.08.2017	
Beginn	07:15	
Abstich	14:52	
Schlacke LDS_SiO2_1.5	501,7	g
Kohlenstoff-Stopfen	56,6	g
Kohlenstoff-Pulver	100,9	g
Kohlenstoff-Würfel	60	Stk.
Kohlenstoff-Würfel	1465,9	g

Tabelle 12: Einwaage R\_1450(LDS\_SiO2\_1.5)

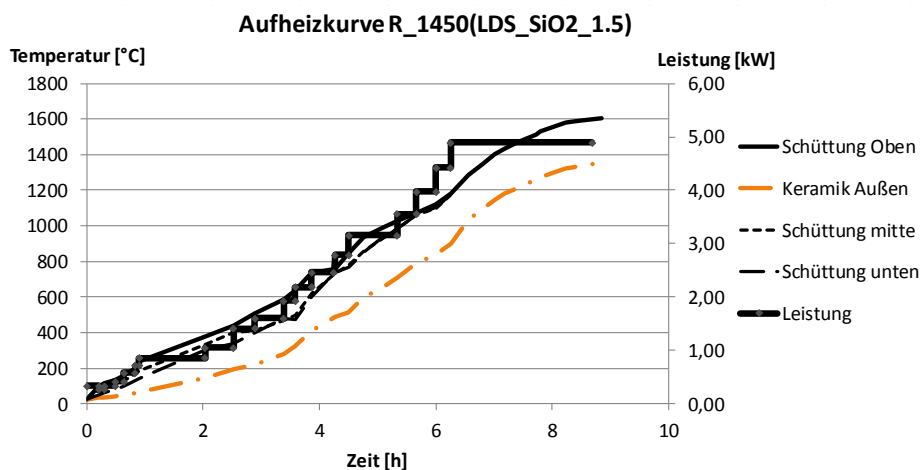


Abbildung 30: Aufheizkurve R\_1450(LDS\_SiO2\_1.5)

<i>Parameter</i>	<i>Kurzbez.</i>	<i>Messwert</i>	<i>Einheit</i>
Chrom, gesamt (im Feststoff)	Cr	6300	mg/kg
Eisen, gesamt (im Feststoff)	Fe	924	g/kg
Mangan (im Feststoff)	Mn	13200	mg/kg
Phosphor (im Feststoff)	P	3700	mg/kg
Kalzium (im Feststoff)	Ca	3270	mg/kg

Tabelle 13: Analyse Metallfraktion R\_1450(LDS\_SiO2\_1.5)<sup>2</sup>

<i>Parameter</i>	<i>Kurzbez.</i>	<i>Messwert</i>	<i>Einheit</i>
Chrom, gesamt (im Feststoff)	Cr	830	mg/kg
Eisen, gesamt (im Feststoff)	Fe	17800	mg/kg
Mangan (im Feststoff)	Mn	32500	mg/kg
Phosphor (im Feststoff)	P	440	mg/kg
Kalzium (im Feststoff)	Ca	231	g/kg

Tabelle 14: Analyse Abstich R\_1450(LDS\_SiO2\_1.5)



Abbildung 31: Abstich R\_1450(LDS\_SiO2\_1.5)

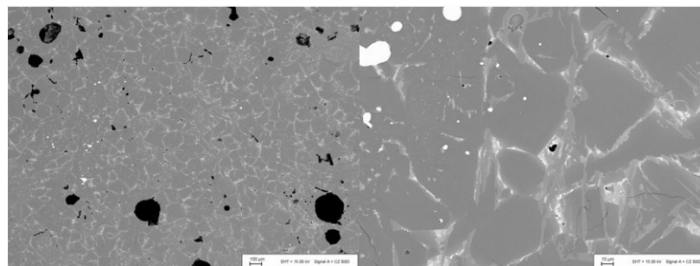


Abbildung 32: Elektronen-Rückstreubild R\_1450(LDS\_SiO2\_1.5)

<sup>2</sup> Kalzium-Messung in der Metallfraktion wurde nach DIN EN ISO 7980 durchgeführt

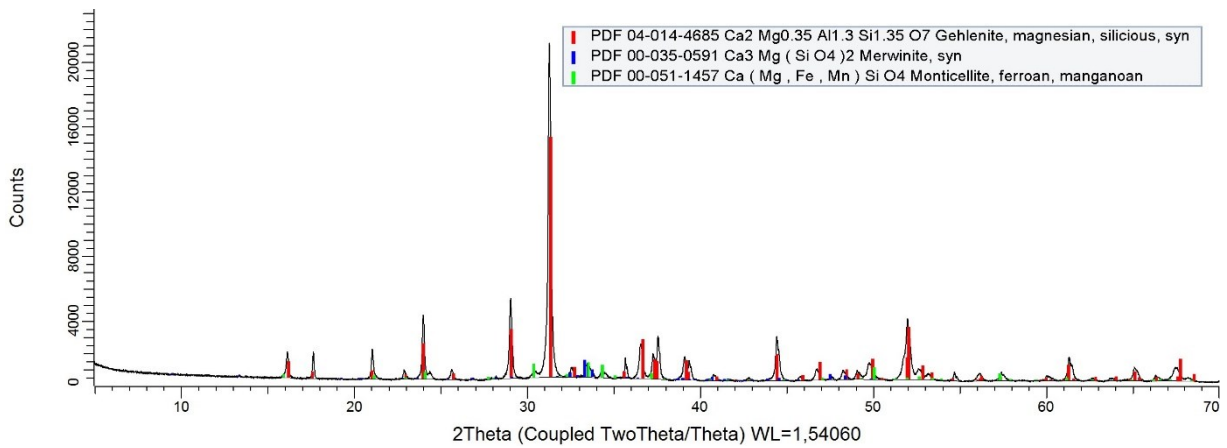


Abbildung 33: RDA R\_1450(LDS\_SiO2\_1.5)

3.5.2.2 LD-Schlacke und Quarzsand mit B2= 1,5 bei 1650°C

Interne Bezeichnung	R_1650(LDS_SiO2_1.5)	
Datum	08.08.2017	
Beginn	07:20	
Abstich	16:15	
Schlacke LDS_SiO2_1.5	500,1	g
Kohlenstoff-Stopfen	59,4	g
Kohlenstoff-Pulver	100	g
Kohlenstoff-Würfel	64	Stk.
Kohlenstoff-Würfel	1451	g

Tabelle 15: Einwaage R\_1650(LDS\_SiO2\_1.5)

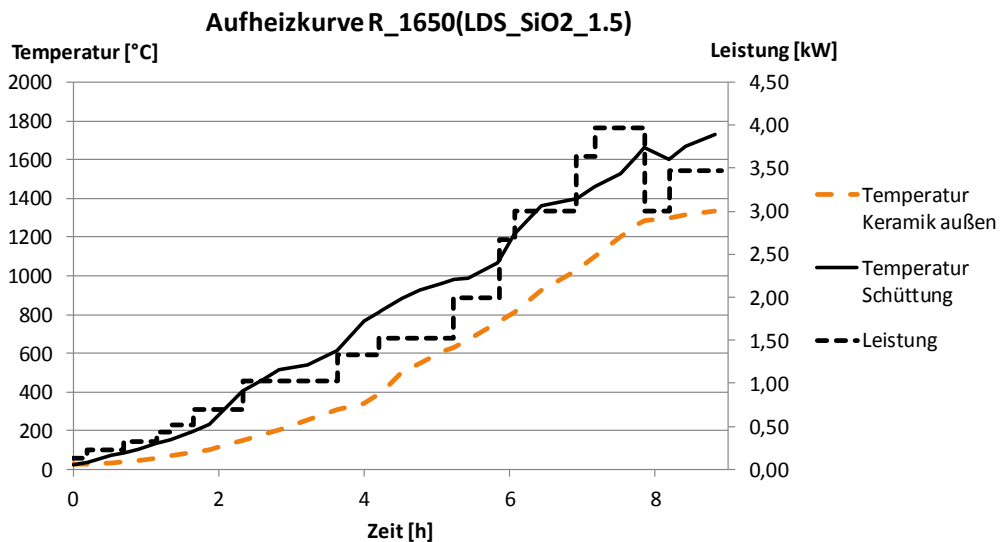


Abbildung 34: Aufheizkurve R\_1650(LDS\_SiO2\_1.5)



Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit
Chrom, gesamt (im Feststoff)	Cr	7660	mg/kg
Eisen, gesamt (im Feststoff)	Fe	931	g/kg
Mangan (im Feststoff)	Mn	44900	mg/kg
Phosphor (im Feststoff)	P	3790	mg/kg
Kalzium (im Feststoff)	Ca	1500	mg/kg

Tabelle 16: Analyse Metallfraktion R\_1650(LDS\_SiO2\_1.5)

Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit
Chrom, gesamt (im Feststoff)	Cr	140	mg/kg
Eisen, gesamt (im Feststoff)	Fe	1110	mg/kg
Mangan (im Feststoff)	Mn	20200	mg/kg
Phosphor (im Feststoff)	P	36	mg/kg
Kalzium (im Feststoff)	Ca	247	g/kg

Tabelle 17: Analyse Abstich R\_1650(LDS\_SiO2\_1.5)



Abbildung 35: Abstich R\_1650(LDS\_SiO2\_1.5)

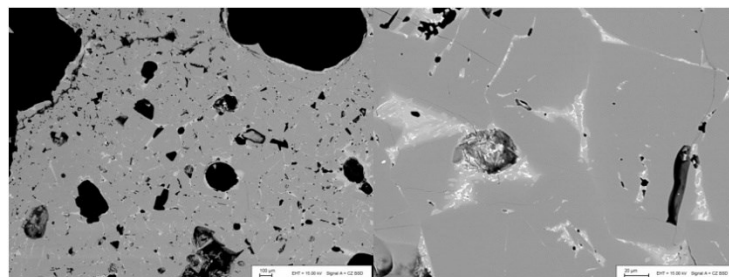


Abbildung 36: Elektronen-Rückstreubild R\_1650(LDS\_SiO2\_1.5)

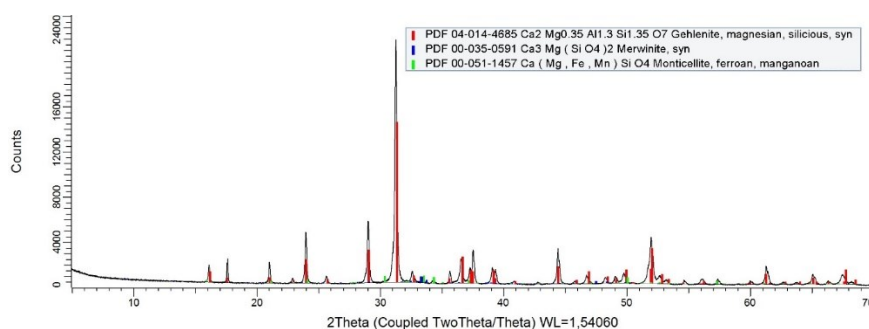


Abbildung 37: RDA R\_1650(LDS\_SiO2\_1.5)

3.5.2.3 LD-Schlacke und Hochofenschlacke mit B2=1,5 bei 1650°C

Interne Bezeichnung	R_1650(LDS_HOS_1.5)	
Datum	02.08.2017	
Beginn	08:25	
Abstich	19:20	
Schlacke LDS_HOS_1.5	500,3	g
Kohlenstoff-Stopfen	61,1	g
Kohlenstoff-Pulver	100,2	g
Kohlenstoff-Würfel	65	Stk.
Kohlenstoff-Würfel	1572	g

Tabelle 18: Einwaage R\_1650(LDS\_HOS\_1.5)

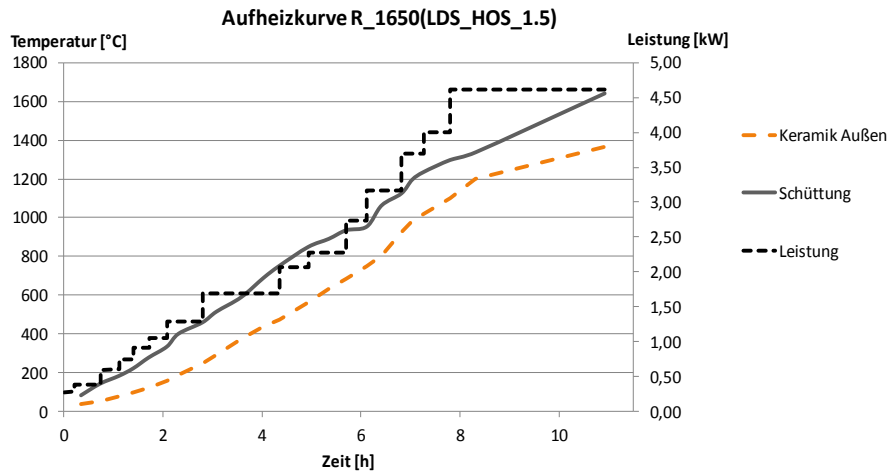


Abbildung 38: Aufheizkurve R\_1650(LDS\_HOS\_1.5)

Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit
Chrom, gesamt (im Feststoff)	Cr	10200	mg/kg
Eisen, gesamt (im Feststoff)	Fe	754	g/kg
Mangan (im Feststoff)	Mn	12300	mg/kg
Phosphor (im Feststoff)	P	6090	mg/kg
Kalzium (im Feststoff)	Ca	1230	mg/kg

Tabelle 19: Analyse Metallfraktion R\_1650(LDS\_HOS\_1.5)

Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit
Chrom, gesamt (im Feststoff)	Cr	450	mg/kg
Eisen, gesamt (im Feststoff)	Fe	3120	mg/kg
Mangan (im Feststoff)	Mn	19700	mg/kg
Phosphor (im Feststoff)	P	130	mg/kg
Kalzium (im Feststoff)	Ca	235	g/kg

Tabelle 20: Analyse Abstich R\_1650(LDS\_HOS\_1.5)



Abbildung 39: Abstich R\_1650(LDS\_HOS\_1.5)

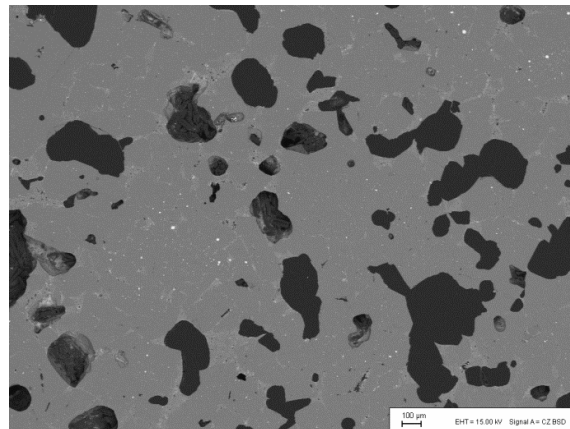


Abbildung 40: Elektronen-Rückstreubild R\_1650(LDS\_HOS\_1.5)

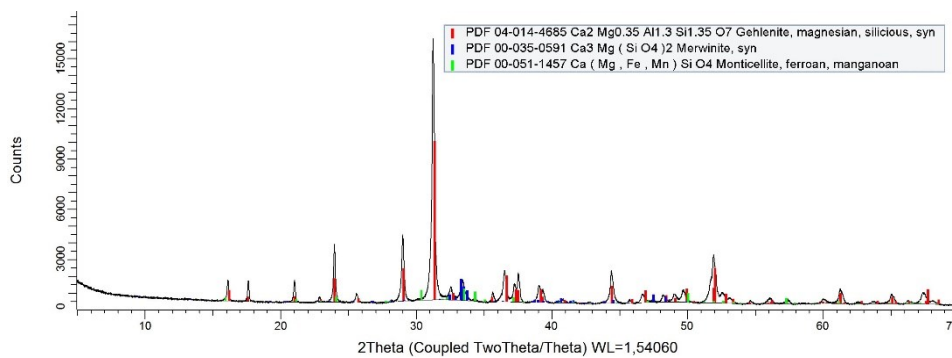


Abbildung 41: RDA R\_1650(LDS\_HOS\_1.5)

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Schmelzversuche und die daraus gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst. Darauf aufbauend folgt im Anschluss die Auswertung der Reduktionsversuche sowie eine ausführliche Diskussion.

### 4.1 Zusammenfassung der Schmelzversuche

Die hergestellten Proben wurden, wie bereits erwähnt, am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft mit Hilfe einer ICP-MS untersucht. Die Ergebnisse dieser Analysen werden in Tabelle 21 mit den aus den Stoffdaten berechneten Zusammensetzungen verglichen.

Element Probe	Mangan [Massen-%]		Eisen [Massen-%]		Phosphor [Massen-%]		Chrom [Massen-%]	
	Berechnet	Analyse	Berechnet	Analyse	Berechnet	Analyse	Berechnet	Analyse
LDS_SiO2_2,5	3,26%	2,91%	18,59%	13,60%	0,46%	0,41%	0,26%	0,29%
LDS_SiO2_1,5	2,95%	3,78%	16,87%	19,60%	0,42%	0,45%	0,24%	0,32%
LDS_HOS_2,5	3,11%	3,06%	16,92%	14,90%	0,42%	0,33%	0,24%	0,26%
LDS_HOS_1,5	2,29%	2,38%	10,06%	9,97%	0,24%	0,16%	0,14%	0,23%

Tabelle 21: Vergleich zwischen Analyse und berechneter Probenzusammensetzung

Da für die Analyse darauf geachtet wurde, eine repräsentative Probe zu sammeln, lässt die geringe Abweichung zwischen Analyse und Berechnung den Schluss zu, dass es möglich war, eine Probe mit homogener chemischer Zusammensetzung herzustellen. Für alle weiteren Berechnungen wurden immer die Werte aus der Analyse herangezogen.

### 4.1.1 Einfluss der Basizität

Bei den Schmelzversuchen zeigte sich, dass die Basizität den erwarteten Einfluss auf das Schmelzverhalten der Proben hatte. Trotz der langen Aufheiz- und Verweildauer und trotz der hohen Temperaturen im Tiegel konnten weder der Vorversuch mit reiner LD-Schlacke ( $B_2=3,2$ ) noch die Versuche mit  $B_2=2,5$  vernünftig abgestochen werden. Abbildung 42 zeigt, dass die Temperaturen beim Versuch mit Quarzsand und  $B_2=2,5$  zeitweise so hoch waren, dass bereits der  $Al_2O_3$ -Keramikring und der  $ZrO_2$ -Keramikstopfen angegriffen wurden, und die Schlacke dennoch im unteren Teil des Tiegels erstarrte. Für den Einsatz der Schlacke im InduCarb-Reaktor, in welchem ein schmelzflüssiger Austrag am Ende unbedingt nötig ist, muss die Basizität der LD-Schlacke also definitiv reduziert werden.



Abbildung 42: Auswirkungen LDS\_SiO2\_2.5

Die Elektronenrückstreubilder der Proben (Abbildung 43) sind sehr ähnlich. Allgemein kann bei den Proben mit  $B_2=1,5$  mehr nadeliger Akermanit festgestellt werden, was vor allem unter 1000-facher Vergrößerung sichtbar wird. Die Probe mit Hochofenschlacke und  $B_2=1,5$  unterscheidet sich bei 100-facher, wie 1000-facher Vergrößerung am meisten. Dieser Unterschied ist aber nicht auf die Basizität oder Siliziumquelle, sondern vielmehr auf eine schnellere Abkühlung der Probe zurückzuführen. Dies wird deutlich, wenn man das Rückstreubild der Probe im Randbereich (Abbildung 44) betrachtet, in dem ebenfalls deutlich die nadeligen Spinelle zu erkennen sind.

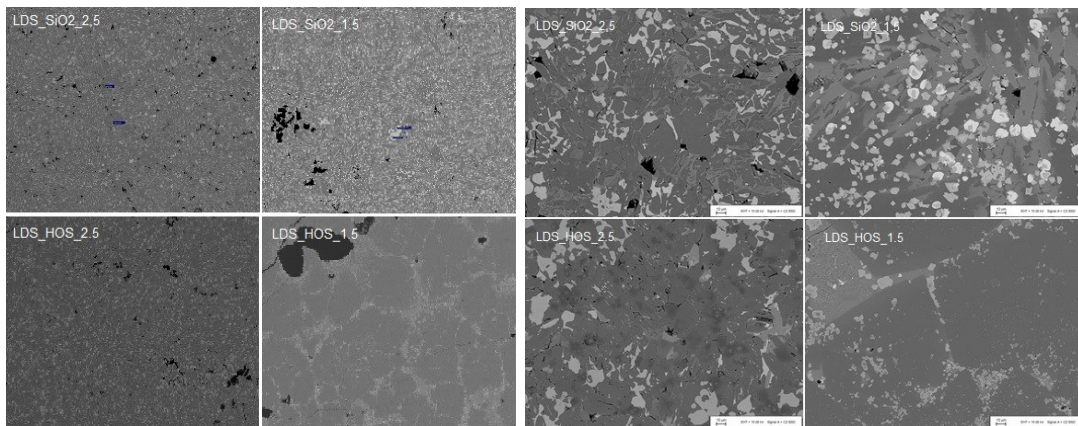


Abbildung 43: REM-Vergleich unter 100-facher (links) und 1000-facher Vergrößerung (rechts)

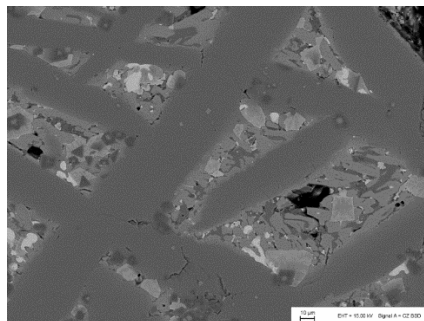


Abbildung 44: REM, 1000-fache Vergrößerung im Randbereich der Probe LDS\_HOS\_1,5

Vergleicht man die Proben unterschiedlicher Basizität anhand ihrer RDA-Spektren, finden sich größere Unterscheidungsmerkmale. Die Proben mit höherer Basizität weisen mehr unterschiedliche Phasen auf als jene mit niedriger Basizität.

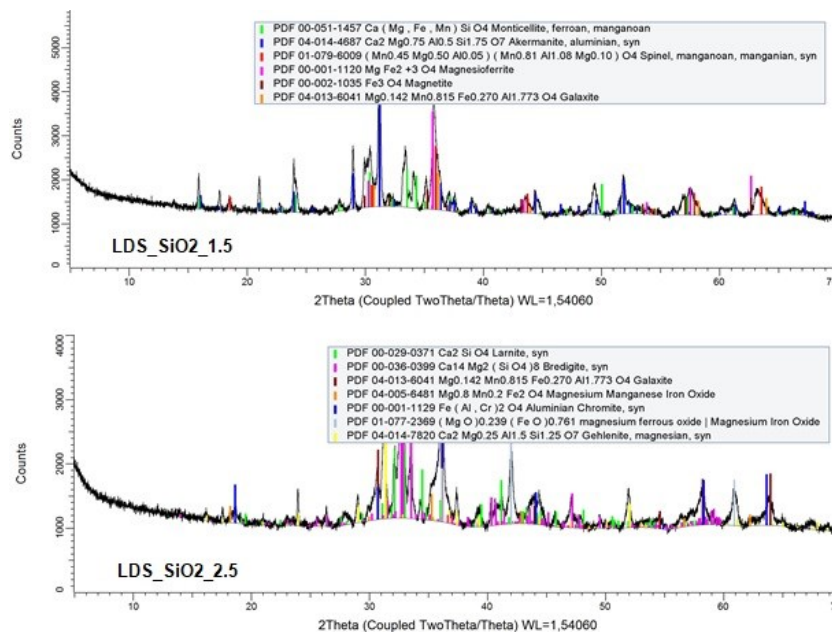


Abbildung 45: Vergleich der RDA-Spektren

### 4.1.2 Einfluss der Siliziumquelle

Die Versuche haben gezeigt, dass das Schmelzverhalten der Proben sehr viel stärker von der Basizität selbst als von dem gewählten Additiv zum Erreichen dieser Basizität abhängig ist. Optisch (Abbildung 46) weisen beide Proben eine ähnliche dunkle Färbung auf und sind stark brüchig. Bei der mineralogischen Untersuchung konnten bei der Probe mit HOS wesentlich mehr unterschiedliche Phasen festgestellt werden. Die Einbringung von zusätzlichem Eisen und Mangan durch die Hochofenschlacke hingegen kann aufgrund der geringen Konzentrationen (1,1% Fe und 0,4% Mn) vernachlässigt werden.



Abbildung 46: Vergleich der Proben, hergestellt mit Quarzsand und Hochofenschlacke

## 4.2 Zusammenfassung Reduktionsversuche

Die ICP-MS-Analyseergebnisse (welche in Kapitel 3.5.2 angegeben sind) wurden für die Berechnung der Konzentrationen von Eisen, Chrom, Mangan und Phosphor herangezogen. Die folgenden Tabellen zeigen für die durchgeführten Versuche die eingesetzten Mengen des jeweiligen Elements sowie dessen Anteil und Menge in der abgetrennten Metallfraktion und dem Abstich.

Die eingesetzten Mengen wurden durch die Einwaage der Probe und dem dazugehörigen Analyseergebnis aus Kapitel 3.4.2 berechnet. Bei der Analyse der Metallfraktion wurde auch der Ca-Gehalt mitgemessen, um daraus auf Schlackenreste in der Metallfraktion rückschließen zu können. Der Ca-Gehalt im Metall war bei keinem der Reduktionsversuche größer als 0,3 Massen-%, weshalb der Einfluss auf die Gehalte in der Metallphase als äußerst gering eingestuft werden kann. Der grün markierte Bereich in den Tabellen gibt an, wie viel Prozent des eingebrachten Elements während des Versuchs reduziert werden konnten und berechnet sich aus den jeweiligen Gehalten des Elements in der abgestochenen Schlacke in Relation zu den Gehalten in der eingesetzten Probe. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird dieser Wert als Reduktionsgrad bezeichnet. Diese Betrachtung ist nötig, da eine Massenbilanz

aufgrund der schwierigen Probennahme nicht vollständig geschlossen werden kann. Abbildung 47 zeigt, wie sich die Metallfraktion während der Reduktionsversuche auf den Graphitwürfeln im Tiegel abgeschieden hat. Die unzähligen Metallkugeln unterschiedlichster Größen machten eine 100-%ige Probennahme unmöglich. Außerdem ist anzumerken, dass diese Betrachtung sämtliche flüchtigen Bestandteile vernachlässigt und der tatsächliche Reduktionsgrad demnach mindestens dem angegebenen Wert entspricht, in der Realität allerdings noch höher liegt.



Abbildung 47: Metallabscheidung am Graphitwürfel.

Im Gegensatz zu den Metallen, soll der Phosphor nur zu einem möglichst kleinen Teil an der Metalllegierung beteiligt sein und stattdessen in der Gasphase aus dem Tiegel abgezogen werden.

	Mangan	Eisen	Phosphor	Chrom
<i>Probe: 501,7 g</i>				
Masse [g]	18,96	98,33	2,26	1,61
<i>Metallfraktion: 51,6 g</i>				
Zusammensetzung [%]	1,32%	92,40%	0,37%	0,63%
Masse [g]	0,68	47,68	0,19	0,33
Schlackenbereinigt [g]	0,68	47,68	0,19	0,32
<i>Abstich: 32,6 g</i>				
Zusammensetzung [%]	3,25%	1,78%	0,04%	0,08%
Masse [g]	1,06	0,58	0,01	0,03
<b>Reduktionsgrad</b>	<b>14,02 %</b>	<b>90,92 %</b>	<b>90,22 %</b>	<b>74,14 %</b>
<i>Rückstände im Tiegel: 350,13 g</i>				

Tabelle 22: Auswertung R\_1450\_(LDS\_SiO2\_1.5)

Der Versuch mit Quarzsand und geringeren Temperaturen lieferte die Ergebnisse, welche in Tabelle 23 zu finden sind. Positiv zu bewerten ist die Zusammensetzung der abgestochenen Schlacke. Diese ist nahezu frei von Chrom und Phosphor und weist auch nur eine geringe Eisenkonzentration auf. Die Menge an Restschlacke, welche nicht abgestochen werden konnte ist mit über 350 g sehr hoch und zeigt, dass Temperaturen von 1450°C für die



Reduktion zu gering sind. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse des Reduktionsversuchs mit der Probe LDS\_HOS\_1.5 bei 1650°C.

	Mangan	Eisen	Phosphor	Chrom
<i>Probe: 500,3 g</i>				
Masse [g]	11,91	49,88	0,81	1,17
<i>Metallfraktion: 28,6 g</i>				
Zusammensetzung [%]	1,23%	75,40%	0,61%	1,02%
Masse [g]	0,35	21,56	0,17	0,29
Schlackenbereinigt [g]	0,35	21,56	0,17	0,29
<i>Abstich: 139,9 g</i>				
Zusammensetzung [%]	1,97%	0,31%	0,01%	0,05%
Masse [g]	2,76	0,44	0,02	0,06
<b>Reduktionsgrad:</b>	<b>17,23 %</b>	<b>96,87 %</b>	<b>91,98 %</b>	<b>80,69 %</b>
<i>Rückstände im Tiegel: 343,5g</i>				

Tabelle 23: Auswertung R\_1650\_(LDS\_HOS\_1.5)

Der Reduktionsgrad von Eisen, Chrom und Phosphor liegen bei diesem Versuch in einem ähnlichen Bereich. Es konnte zwar mehr metallisches Chrom festgestellt werden, aber der Reduktionsgrad von Mangan beträgt weiterhin weniger als 20%. Kritisch zu bewerten ist der ebenfalls große Anteil an Rückständen im Tiegel.

Um für den aussichtsreichsten Versuch (LDS\_SiO2\_1.5 bei 1650°C) eine Aussage über die Gehalte in der Restschlacke treffen zu können, wurde eine weitere ICP-MS Analyse durchgeführt, welche folgende Werte lieferte:

<i>Parameter</i>	<i>Kurzbez.</i>	<i>Messwert</i>	<i>Einheit</i>
Chrom, gesamt (im Feststoff)	Cr	630	mg/kg
Eisen, gesamt (im Feststoff)	Fe	10300	mg/kg
Mangan (im Feststoff)	Mn	31700	mg/kg
Phosphor (im Feststoff)	P	680	mg/kg
Kalzium (im Feststoff)	Ca	343	g/kg

Tabelle 24: Analyse Restschlacke R\_1650(LDS\_HOS\_1.5)

Die Auswertung des Versuchs ist in Tabelle 25 dargestellt.

	Mangan	Eisen	Phosphor	Chrom
<i>Probe: 500,1 g</i>				
Masse [g]	18,90	98,02	2,25	1,61
<i>92,5 g Metall</i>				
Zusammensetzung [%]	4,49%	93,10%	0,38%	0,77%
Masse [g]	4,15	86,12	0,35	0,71
Schlackenbereinigt [g]	4,15	86,12	0,35	0,71
<i>154,4 g Abstich</i>				
Zusammensetzung [%]	2,02%	0,11%	0,00%	0,01%
Masse [g]	3,12	0,17	0,01	0,02
<i>170,7g Restschlacke</i>				
Zusammensetzung [%]	3,17%	1,03%	0,07%	0,06%
Masse [g]	5,41	1,76	0,12	0,11
Schlackenbereinigt [g]	5,54	1,80	0,12	0,11
<b>Reduktionsgrad:</b>	<b>46,56 %</b>	<b>99,44 %</b>	<b>99,2 %</b>	<b>95,64 %</b>

Tabelle 25: Auswertung R\_1650\_(LDS\_SiO2\_1.5)

Mit einem Reduktionsgrad von über 99% für Eisen und Phosphor sowie 95% für Chrom liefert der Versuch mit Quarzsand bei 1650°C mit Abstand die besten Ergebnisse. Aus 500,1g Schlacke konnten 92,5 g einer Metalllegierung mit 93,1% Eisengehalt gewonnen werden. Auch für Mangan wurde bei diesem Versuch ein Reduktionsgrad von 46,5% erreicht. Die abgestochene Schlacke weist nur noch 2% Mangan, 0,1% Eisen und 0,01% Chrom auf und ist frei von Phosphor. Die in diesem Versuch zusätzlich untersuchte Restschlacke kann ebenfalls als chrom-, eisen- und phosphorfrei bezeichnet werden und ist mit einer Masse von 170 g im Vergleich zu den anderen beiden Versuchen mehr als halbiert worden.



Abbildung 48: Vergleich von Abstich (links) und Restschlacke (rechts)

Abbildung 48 zeigt die großen optischen Unterschiede zwischen der abgestochenen Schlacke und der im Tiegel erstarrten Restschlacke. Um weitere Aussagen über die Restschlacke treffen zu können und ihren Schmelzpunkt zu bestimmen ist eine mineralogische Untersuchung sowie der Einsatz eines Schmelzmikroskops geplant. Dies wird in dieser Arbeit aber nicht mehr näher behandelt.

### 4.2.1 Einfluss der Siliziumquelle

Vergleicht man die Reduktionsgrade bei hohen Temperaturen von Proben mit unterschiedlichem Additiv (Tabelle 26), wird deutlich, wie stark der Einfluss der Siliziumquelle auf das Reduktionspotential ist. Der Reduktionsgrade von Eisen ist in beiden Fällen sehr gut, für Chrom, Phosphor und insbesondere Mangan deutlich höher bei Verwendung von Quarzsand. Beim Phosphor muss zusätzlich zum Reduktionsgrad auch die Beteiligung an der Metalllegierung bewertet werden. Und auch in diesem Punkt zeichnet sich eine bessere Eignung von Quarzsand als Siliziumquelle ab. Mit einem Massenanteil von 0,38% Phosphor in der Metalllegierung hat sich bei der Verwendung von Quarzsand nur etwa halb so viel Phosphor angereichert als bei der Verwendung von Hochofenschlacke.

Additiv	Reduktionsgrad bei 1650°C			
	Mangan [%]	Eisen [%]	Phosphor [%]	Chrom [%]
<b>Quarzsand</b>	46,56 %	99,44 %	99,2 %	95,64 %
<b>Hochofenschlacke</b>	17,23 %	96,87 %	91,98 %	80,69 %

Tabelle 26: Reduktionsgrad bei unterschiedlicher Siliziumquelle

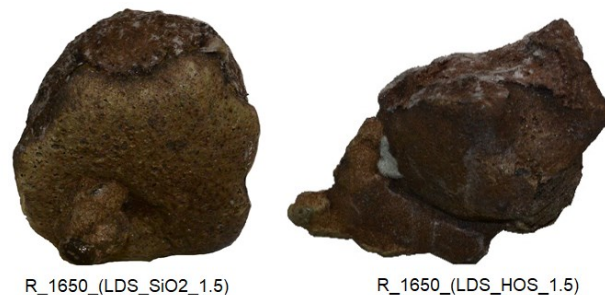


Abbildung 49: Unterscheidung des Abstichs nach Siliziumquelle

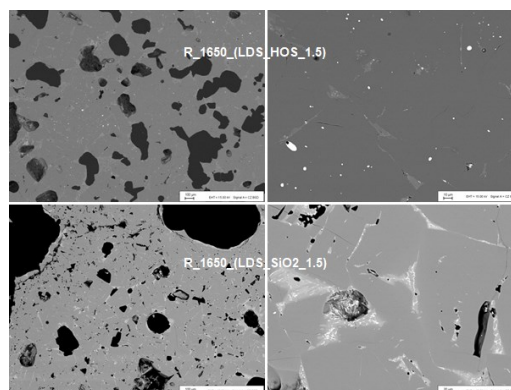


Abbildung 50: REM-Bilder bei unterschiedlicher Siliziumquelle

Die abgestochene Schlacke unterscheidet sich trotz unterschiedlicher Ausgangsprobe optisch (Abbildung 49) nur wenig voneinander, und auch die ICP-MS liefert für beide Proben

sehr ähnliche Werte. Das Elektronen-Rückstreubild (Abbildung 50) zeigt in beiden Fällen eine ähnliche glasige Struktur. Zur Restschlacke ist zu sagen, dass bei Verwendung von Quarzsand nur halb so viel Rückstände im Tiegel zurückblieben als beim Einsatz von Hochofenschlacke.

#### 4.2.2 Einfluss der Temperatur

Hinsichtlich des Einflusses der Temperatur zeichnet sich ebenfalls ein sehr deutlicher Trend ab. Wie in Tabelle 27 zu sehen ist, kann der Reduktionsgrad für Eisen, Chrom und Phosphor bei Verwendung hoher gegenüber geringer Temperaturen verbessert, und für Mangan sogar um einen Faktor drei erhöht werden. Vergleicht man den Phosphorgehalt in der Metallfraktion, so ist dieser mit 0,38% bei hohen Temperaturen um nur 0,01% höher als bei niedrigen Temperaturen.

	Reduktionsgrad bei Verwendung von Quarzsand			
Temperatur [°C]	Mangan [%]	Eisen [%]	Phosphor [%]	Chrom [%]
1450	14,02 %	90,92 %	90,22 %	74,14 %
1650	46,56 %	99,44 %	99,2 %	95,64 %

Tabelle 27: Reduktionsgrad bei unterschiedlicher Temperatur



Abbildung 51: Unterscheidung des Abstichs nach Abstichtemperatur

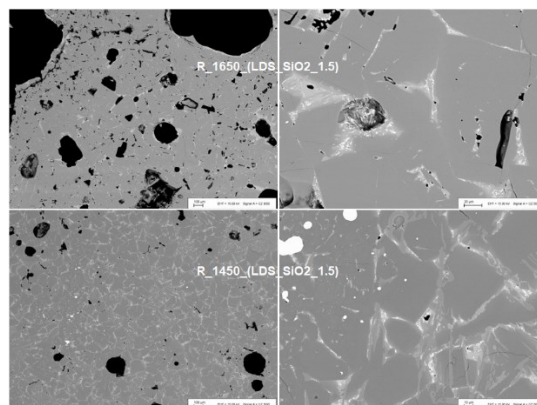


Abbildung 52: REM-Bilder bei unterschiedlicher Abstichtemperatur

Beim optischen Vergleich der abgestochenen Schlacke sind bei unterschiedlichen Temperaturen größere Unterschiede auszumachen als bei unterschiedliche Siliziumquelle. Die Probe, welche bei 1450°C reduziert wurde hat eine deutlich dunklere Färbung. Die Elektronen-Rückstreubilder und die Analyse des Abstichs sind dagegen sehr ähnlich und erklären die optischen Unterschiede nicht.

Vergleicht man zusätzlich noch die RDA-Spektren aller drei Reduktionsversuche (Abbildung 53) miteinander, so lassen sich dabei ebenfalls kaum Unterschiede ausmachen. Mineralogisch bestehen alle drei Schlacken zu einem überwiegenden Teil aus Gehlenit sowie aus Merwinit und Monticellit. Dadurch werden die Ergebnisse der ICP-MS, welche ebenfalls für alle Proben sehr ähnliche Werte lieferte, bekräftigt.

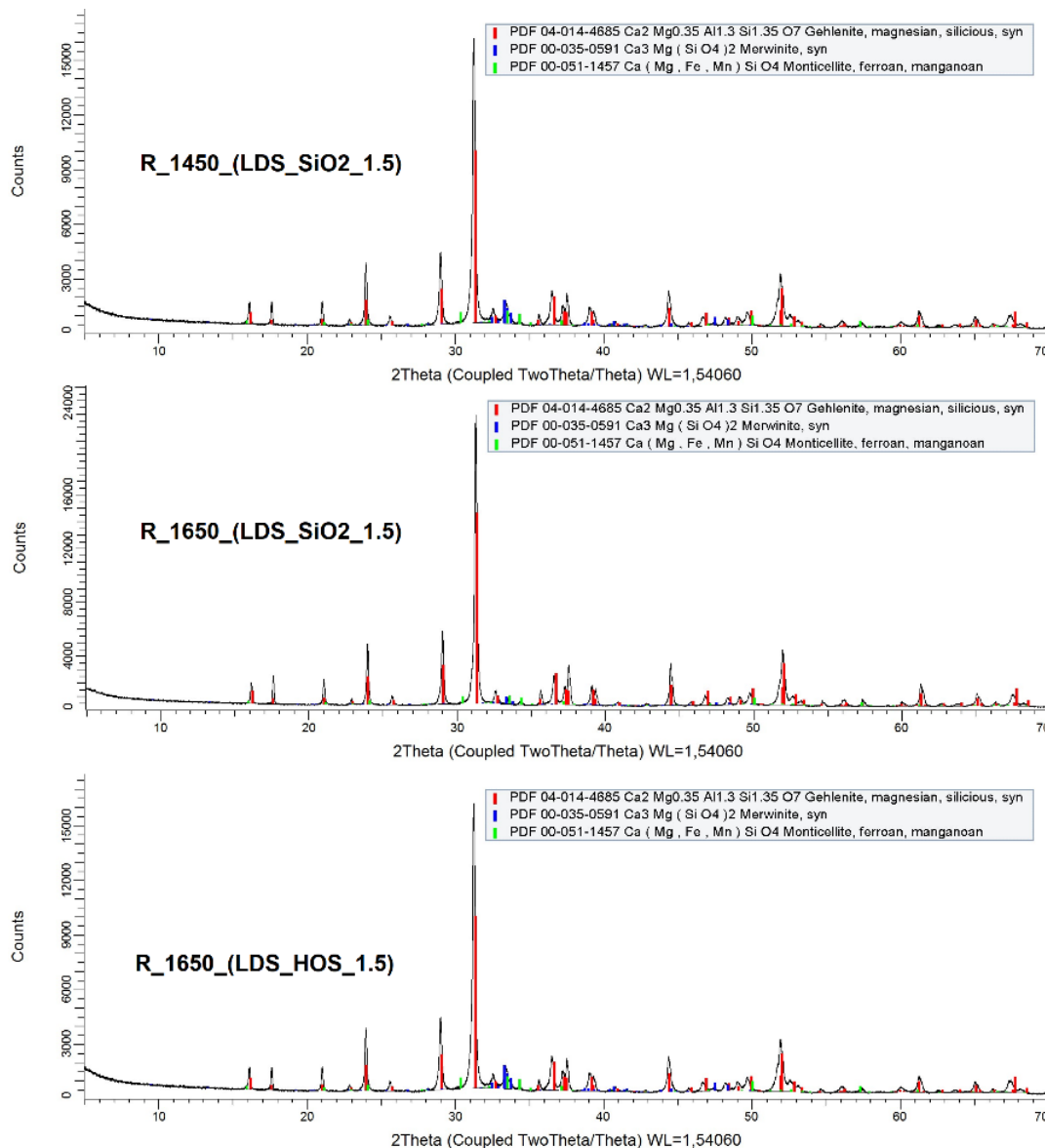


Abbildung 53: Vergleich der RDA-Spektren

### 4.2.3 Fazit der Reduktionsversuche

Abschließend lassen die Ergebnisse der Reduktionsversuche folgende Schlüsse zu:

- Der Reduktionsgrad zeigt eine ähnliche Abhängigkeit von der Temperatur und dem verwendeten Additiv. Unabhängig vom betrachteten Element konnte das beste Ergebnis bei Verwendung von Quarzsand und Temperaturen von 1650°C erreicht werden.
- Besonders für Eisen konnten sehr vielversprechende Werte erreicht werden. Beim besten Versuch konnten über 88% des Eisenoxids metallisch abgeschieden werden. Der Gehalt im Abstich und in der Restschlacke (0,1% bzw. 1,01%) ist nur noch sehr gering und lässt darauf schließen, dass über 99% des Eisenoxids reduziert wurden.
- Der Chromgehalt, ein limitierender Faktor für den Einsatz der Schlacke als Sekundärrohstoff, konnte ebenfalls stark reduziert werden. Es wurden über 95% des Chromoxids aus der Schlacke reduziert. Der Restgehalt im Abstich liegt bei 0,01% und hält damit die Grenzwerte der Recycling-Baustoffverordnung ein.
- Der Reduktionsgrad von Mangan liegt auch beim besten Versuch nur bei knapp über 45%. Ob die Reduktion von Mangan durch eine längere Versuchsdauer verbessert werden kann, muss durch weitere Versuche und einer kinetischen Betrachtung untersucht werden.
- Der Phosphor konnte beinahe gänzlich aus der Schlacke entfernt werden. Beim Versuch mit Quarzsand bei 1650°C reicherten sich knapp 16% des eingebrachten Phosphors in der Metallphase an, welcher sich damit mit einem Massenanteil von 0,38% an der Legierung beteiligt. Nur etwa 20% des eingebrachten Phosphors konnten bei den Analysen des Metalls, des Abstichs und der Restschlacke gefunden werden. Daraus lässt sich schließen, dass die restlichen 80% vermutlich in die Gasphase übergegangen und aus dem Tiegel ausgetreten sind. Um diese Vermutung zu bestätigen, ist geplant, den Versuch mit einem Gasabzug und einer geeigneten Messung zu wiederholen.
- Um weitere Aussagen über die Eigenschaften der Restschlacke zu generieren und eine Erklärung für die unterschiedlichen Rückstände im Tiegel zu finden, müssen die Restschlacken der beiden anderen Versuche ebenfalls untersucht werden.

Abbildung 54 zeigt, wie sich die Schlacke durch die Versuche optisch verändert hat, und welche Produkte am Ende der Reduktionsversuche vorlagen.



Abbildung 54: Produkte der Versuche

In Abbildung 55 sind die erzielten Reduktionsgrade der Versuche grafisch zusammengefasst. Der Versuch mit Quarzsand bei 1650°C kann als der mit Abstand erfolgreichste Versuch bezeichnet werden.

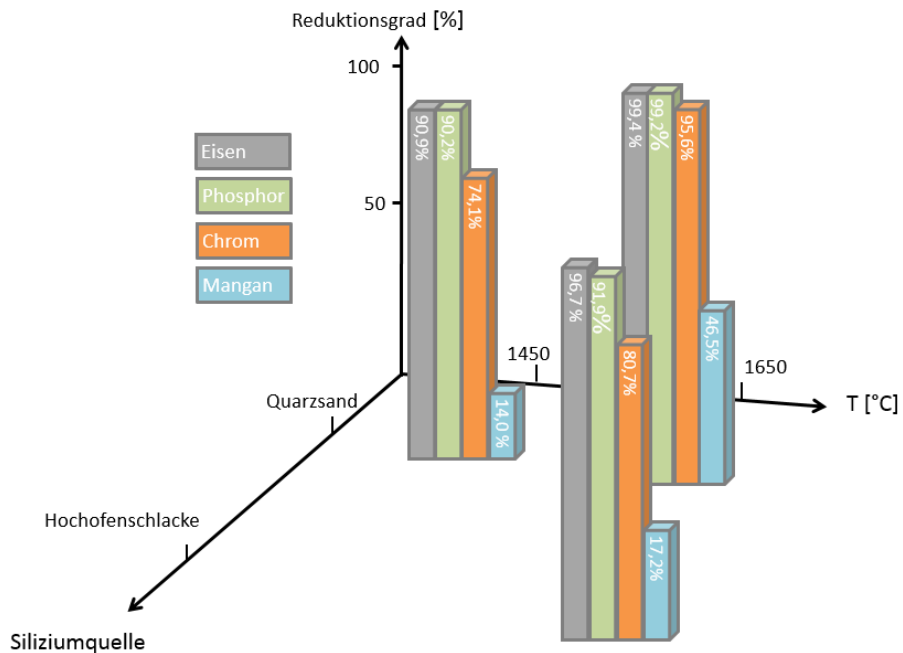


Abbildung 55: Übersicht der Reduktionsgrade

### 4.3 Energetische Betrachtung

In Kapitel 2.3 und Kapitel 2.5 wurden die Grundlagen der Elektrotechnik bzw. die Prinzipien der Wärmeübertragung vorgestellt. Mit Hilfe dieser Zusammenhänge wird in diesem Kapitel der Betrieb des ITOs anhand der gemessenen Werte des Versuchs R\_1650(LDS\_SiO2\_1.5) energetisch betrachtet.

Wie bereits beschrieben wurde, wird der ITO über die Vorgabe des Stroms, welcher vom Netzteil abgegeben wird, gesteuert. Zu Beginn der Versuche wurde eine Leerlaufkurve (Abbildung 15) des ITOs aufgenommen um die Verluste innerhalb der Anlage quantitativ beschreiben zu können. Dabei wurde ermittelt, dass die Verlustleistung  $P_V$  der Anlage spannungsabhängig ist, und durch Glg. 4-1 gut angenähert werden kann.

$$P_v = 1,3 \cdot U_{NT}^2 + 0,4 \cdot U_{NT} - 5,7 \quad 4-1$$

Da die Werte für Strom und Spannung am Netzteil während der Versuche aufgezeichnet wurden, kann durch Anwendung dieser Beziehung die in den Suszeptor tatsächlich eingebrachte Leistung mit Glg. 4-2 berechnet werden.

$$P_{ein} = P_{NT} - P_V \quad 4-2$$

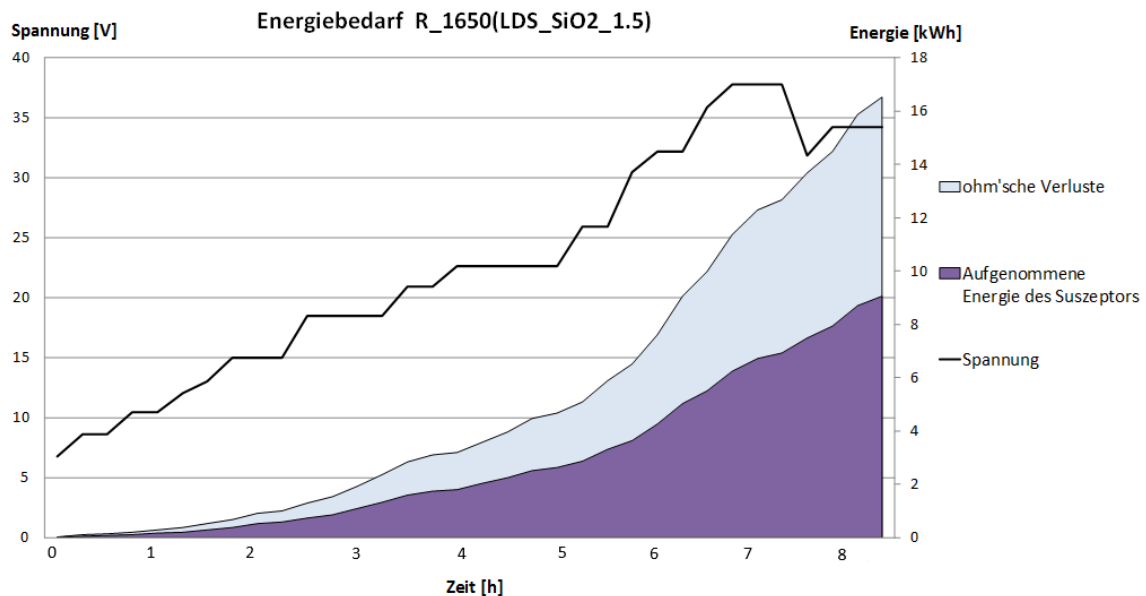


Abbildung 56: Energiebedarf R\_1650(LDS\_SiO2\_1.5)

Aus den vorhandenen Daten wurde Abbildung 56 erstellt. Sie stellt den kumulierten Energiebedarf des Versuchs dar und lässt erkennen, dass die Verluste innerhalb der Anlage



einen großen Teil der aufgewendeten Energie ausmachen. Es wurden 16,5 kWh vom Netzteil abgegeben wovon 7,45 kWh als Wärme infolge ohm'scher Verluste vom Kühlgerät abgeführt wurden. Der Heizwirkungsgrad der Anlage betrug damit knapp 55%. Für die weiteren Berechnungen mussten einige Annahmen getroffen werden, welche bei der jeweiligen Berechnung erläutert sind. Dies liegt daran, dass manche Werte nicht gemessen werden konnten oder eine genauere Berechnung zu komplex wäre. Die Ergebnisse geben aber dennoch einen guten Überblick über die Größenordnung der Verluste der Anlage, und zeigen Optimierungsmöglichkeiten und Verbesserungspotentiale der Anlage auf.

Während des Versuchs wurden etwa 9 kWh an Energie in Form von Wärme in die Graphitschüttung im Tiegel eingebracht. Diese Energie wird benötigt um die Schlackenprobe zu erwärmen und zu schmelzen sowie die endothermen Reduktionsprozesse zu ermöglichen. Neben der Schlacke im Tiegel erwärmen sich aber auch der Tiegel selbst sowie der Betonboden, auf welchem der Tiegel positioniert ist. Die Energie die dafür aufgewendet wird, steht für die Schlacke nicht zur Verfügung. Diese beiden Wärmesenken sind nachfolgend erläutert:

- Der Betonboden, auf dem der Tiegel positioniert war, hat eine Masse von knapp 10 kg und wurde während der Versuche auf etwa 200°C erhitzt. Nimmt man einen typischen Wert von  $c_p=0,9$  kJ/kgK für den Beton an und geht man davon aus, dass der Beton homogen durchwärmt war, so ergibt sich daraus durch Anwendung von Glg. 4-3 eine Wärmemenge von rund 0,45 kWh, welche dafür benötigt wurde. [34]
- Die mittlere spezifische Wärmekapazität der  $Al_2O_3$ -Keramik hat im betrachteten Temperaturbereich einen Wert von  $c_p=1,152$  kJ/kgK. Der Keramikring wurde während des Versuchs auf etwa 1350°C erwärmt und wiegt 2360g woraus sich ein Energiebedarf von 1,04 kWh ergibt. [35]

$$\dot{Q} = c_p \cdot m \cdot \Delta T \quad 4-3$$

Nach Abzug der Verluste durch den Betonboden und den Keramikring bleiben noch 7,3 kWh an Energie übrig. Wie in Abbildung 57, welche den Tiegelaufbau der Reduktionsversuche schematisch darstellt, eingezeichnet ist stehen diese 7,3 kWh nicht vollständig zur Verfügung, sondern werden durch Strahlungs- und Wärmeleitungsverluste weiter gemindert. Um die Strahlungsverluste nach oben zu minimieren wurde eine dicke Isolierschicht angebracht. Da der Leistungseintrag im oberen Bereich der Würfel am höchsten ist können dort auch die höchsten Temperaturen, welche, den Spuren an der Keramik nach zu urteilen teilweise über 1800°C lagen, vermutet werden. Da die Schmelztemperatur der verwendeten Glaswolle bei etwa 1600°C liegt, sind die Wärmeverluste nach oben nicht mehr so trivial zu bestimmen. Um

dennoch zumindest eine Vorstellung von der Größenordnung der Verluste in diesem Bereich zu bekommen wurden folgende Annahmen getroffen:

- Es wurde am Ende des Versuchs eine Temperatur von 130°C an der Oberfläche der Glaswolle gemessen. Für die Berechnung wird angenommen, dass die Temperaturzunahme an dieser Stelle über den gesamten Versuch linear verlaufen ist.
- Aufgrund der Dauer des Versuchs wird die Annahme getroffen, dass die Glaswolle über ihren Radius eine konstante Temperatur aufweist.
- Für die Glaswolle wurde ein Emissionskoeffizient von 0,5 gewählt.
- Die Umgebungsluft hatte während des Versuchs konstant 20°C.
- Die Oberfläche der Glaswolle wird als ebene Kreisfläche betrachtet.

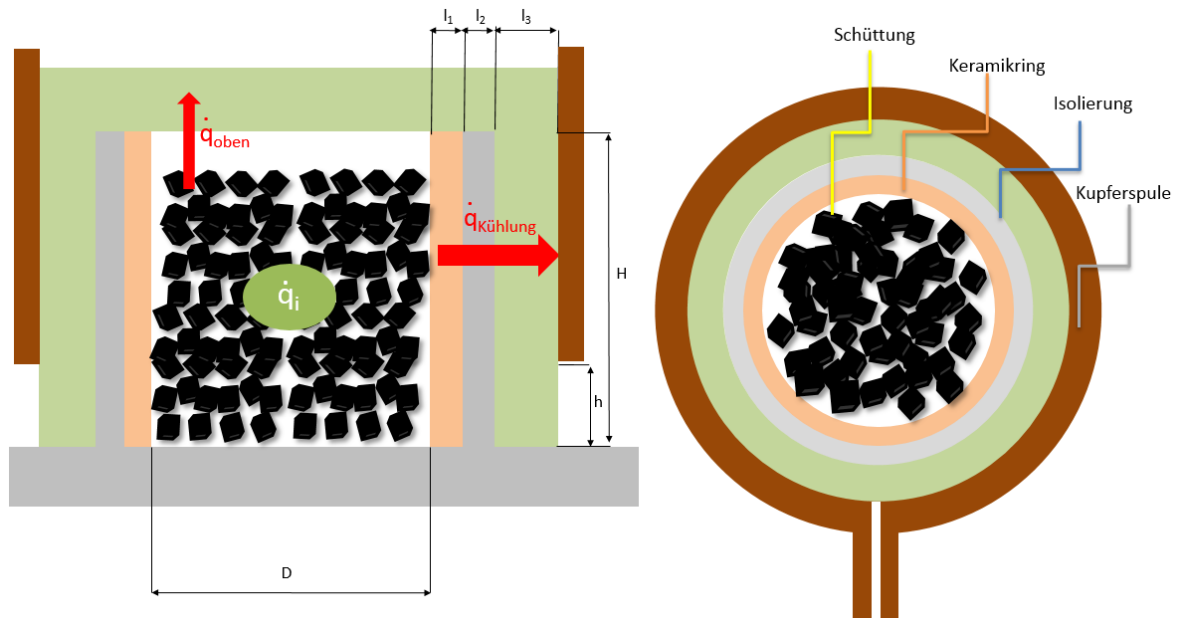


Abbildung 57: Aufbau Versuch R\_1650(LDS\_SiO2\_1.5)

Bezeichnung	Größe [mm]
$l_1$	10,0
$l_2$	12,7
$l_3$	25,0
H	125,0
h	30,0
D	140,0

Tabelle 28: Abmessungen des Tiegelkonzepts für die Reduktionsversuche

Die Wärmeverluste nach oben können durch Strahlung und Konvektion beschrieben werden. Die gemessene Temperatur an der Oberseite betrug am Ende des Versuchs nur 130°C. Berechnet man mit Glg. 2-42 die von dieser Oberfläche abgestrahlte Energie, so liegt diese bei weniger als 0,001 kWh und wurde in den weiteren Berechnungen und Bilanzen vernachlässigt.

Die freie Konvektion an der Oberfläche der Glaswolle hat einen sehr viel höheren Einfluss. Für die Anwendung von Glg. 2-41 muss zuerst ein Wärmeübergangskoeffizient für den Übergang von der Glaswolle auf Luft bestimmt werden. Dazu werden folgende Gleichungen angewendet. Alle Zusammenhänge und Stoffwerte sind aus dem VDI Wärmetlas entnommen worden. [36]

$$f_2(Pr) = \left[ 1 + \left( \frac{0,322}{Pr} \right)^{\frac{11}{20}} \right]^{-20/11} \quad 4-4$$

$$Gr = \frac{g \cdot l^3}{\nu^2} \cdot \beta \cdot \Delta T \quad 4-5$$

mit  $Ra = Pr \cdot Gr$  und  $l = \frac{d}{4}$  
$$Nu = 0,15 \cdot [Ra \cdot f_2(Pr)]^{\frac{1}{3}} = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda} \quad 4-6$$

$$\dot{Q} = A \cdot \alpha \cdot (T_{Glaswolle} - T_{Luft}) \quad 4-7$$

Der Wert für den Wärmeübergangskoeffizienten, welcher Temperaturabhängig ist, liegt über die Versuchsdauer zwischen 7,5 W/m²K und 20,92 W/m²K. Daraus ergibt sich für die durch Konvektion abgegebenen Energie ein Wert von 0,4 kWh.

Die Berechnung der Energie, welche über die Seitenwand des Tiegels abgeführt wird, erwies sich als sehr komplex und konnte ebenfalls nur mit einigen Annahmen und Vereinfachungen, welche nachfolgend angeführt sind, durchgeführt werden.

- Der Tiegel samt Isolierung ist von der Kupferspule, welche mit Wasser mit einer Temperatur von 15°C gekühlt wird, umgeben. Die einzigen bekannten Temperaturen sind also die gemessene Temperatur in der Schüttung sowie die Temperatur des Kühlwassers in der Mitte der Kupferspule. Um die Berechnung durchführen zu können wird der gesamte Aufbau als Hohlzylinder betrachtet und sein Wärmedurchgangskoeffizient mit Glg. 4-8 berechnet. Die übertragene Wärmeleistung ergibt sich durch Glg. 4-9.

$$k = \frac{1}{\sum \frac{1}{\lambda_i} \cdot \frac{r_{i+1}}{r_i}} \quad 4-8$$

$$\dot{Q} = 2 \cdot \pi \cdot L \cdot k \cdot \Delta T \quad 4-9$$

- Beim Aufheizen des Tiegels bildet sich ein zeitlich veränderliches Temperaturprofil in der Keramik, der Isolierung und in der Kupferspule aus. Um die Berechnungen durchführen zu können wird das Wärmeleitproblem für jeden Datenpunkt nur stationär betrachtet.

Temperatur [°C]	Keramik [W/mK]	Isolierung [W/mK]	Kupfer [W/mK]	k [W/mK]
200	30	0,06	380	0,155
400	20	0,06	380	0,155
600	8	0,013	380	0,034
800	7	0,21	380	0,538
1000	6	0,25	380	0,637
1200	5,7	0,31	380	0,786
1400	6	0,31	380	0,787
1600	7	0,31	380	0,789

Tabelle 29: Wärmeleitfähigkeit der Materialien und Wärmedurchgangskoeffizient des Tiegelkonzepts

Weitere Vereinfachungen, welche getroffen werden mussten sind in Abbildung 58 gezeigt. Aufgrund des Leistungseintrags in die Graphitwürfel treten in der Realität, überall dort wo Würfel und Keramik in Kontakt sind, Temperaturspitzen auf. Für die Berechnung wurde angenommen, dass die Temperatur auf der Innenseite des Keramikrings gleichmäßig verteilt ist. Für die Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten wurden außerdem die Unebenheiten der Spule sowie mögliche Luftspalte zwischen Glaswolle und Spule vernachlässigt. Des Weiteren wurde bei der Mantelfläche des Tiegels nur jener Teil berücksichtigt, welcher innerhalb der Spule war, da der Rest zusätzlich isoliert war und daher vernachlässigt werden kann. Daraus ergeben sich etwa 2,4 kWh an Energie, welche über die Mantelfläche abgegeben wurde.

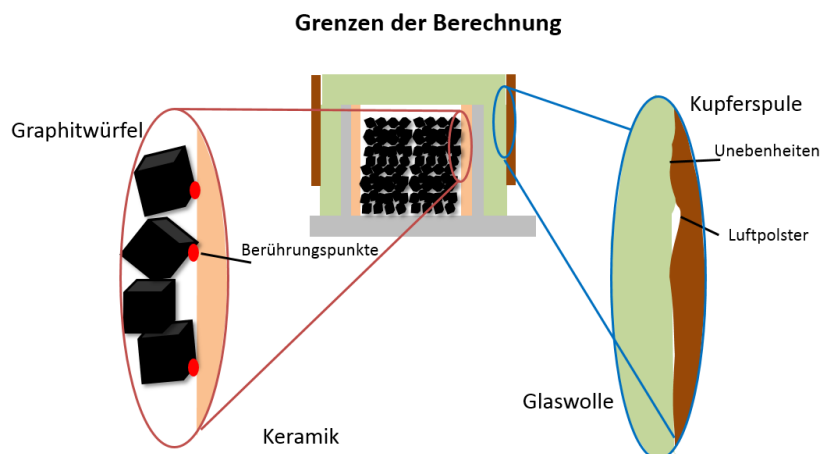


Abbildung 58: Grenzen der Berechnung

Wie bereits zu Beginn der Energiebilanz erwähnt wurde ist es aufgrund aller Annahmen und Vereinfachungen, welche zur Durchführung der Berechnungen nötig waren, nicht möglich diese Werte als Absolut zu betrachten. Um die unterschiedlichen Verluste dennoch in Relation setzen zu können wurden mehrere Szenarien durchgerechnet und zum Beispiel einzelne Parameter wie der Wärmedurchgangskoeffizient verändert. Das Ergebnis der Energiebilanz ist in Abbildung 59 dargestellt, und lässt, trotz der vielen Vereinfachungen, Schlüsse für einen effizienteren Betrieb der Anlage zu.

## Übersicht der Energiebilanz

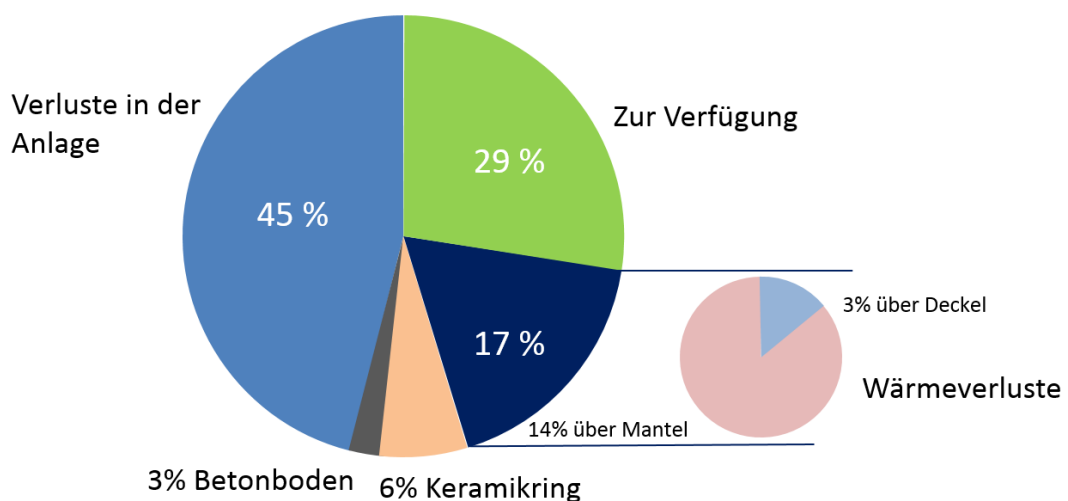


Abbildung 59: Übersicht der Energiebilanz

- Die Wärmeverluste über den Mantel können aufgrund des gegebenen Spulendurchmessers nicht durch eine zusätzliche Isolierung verringert werden.
- Die ohm'schen Verluste und die Hystereseverluste machen mit Abstand den größten Teil der Verluste der InduMelt-Anlage aus. Um diese Verluste zu verringern muss der Tiegel weiter in der Spule positioniert werden um den selben Leistungseintrag bei einer geringeren Spannung zu verwirklichen. Dies wird durch auftretende Spannungs- und Frequenzspitzen limitiert.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Versuche in der InduMelt-Anlage als äußerst positiv zu bewerten sind. Die Ergebnisse der Versuche zeigen ein großes Potential für die Rückgewinnung der Wertmetalle und die Entfernung des Phosphors aus der LD-Schlacke auf. Während der Versuche zeigten sich schnell nötige Verbesserungen und Optimierungsmöglichkeiten für die InduMelt-Anlage. Vor allem die Ausführung, Positionierung und Isolierung des Tiegelkonzepts haben eine große Auswirkung auf die Effizienz mit welcher die Versuche betrieben werden können. Nachfolgend werden die in Kapitel 3.1 definierten Fragen beantwortet.

### **I. Welchen Einfluss haben die Basizität und die Siliziumquelle auf das Schmelzverhalten der Schlacke?**

Die Basizität zeigte den erwarteten Einfluss auf die Schmelzeigenschaften der Schlacke. Um LD-Schlacke sinnvoll behandeln zu können ist es unbedingt nötig die Basizität zu verringern. Es zeigte sich, dass nur die Proben mit  $B_2=1,5$  für die Reduktion geeignet sind, da sonst aufgrund des Schmelzpunktes der Restschlacke kein Abstich möglich ist. Die Wahl der Siliziumquelle hat auf das Schmelzverhalten auf den ersten Blick keinen großen Einfluss, jedoch wurden bei Verwendung von HOS wesentlich mehr unterschiedliche Phasen gefunden.

### **II. Welchen Einfluss hat die Siliziumquelle auf das Reduktionsverhalten der Schlacke?**

- **Kommt Hochofenschlacke als Additiv zur Basizitätsveränderung in Frage?**

Beim Reduktionsverhalten wurde ein deutlicher Unterschied zwischen den mit Quarzsand bzw. Hochofenschlacke hergestellten Proben aufgezeigt. Bei der Verwendung von Quarzsand

konnten wesentlich höhere Reduktionsgrade erreicht werden als bei der Verwendung von Hochofenschlacke.

### **III. Wie wirken sich unterschiedliche Temperaturen auf das Reduktionsverhalten der Schlacke aus?**

Für die Temperaturabhängigkeit des Reduktionsverhaltens zeichnete sich ein genau so deutlicher Trend ab. Beim Reduktionsversuch mit 1450°C und Quarzsand konnten nur 90% des Eisen- und 74% des Chromoxids reduziert werden. Der Reduktionsgrad von Mangan liegt bei niedrigen Temperaturen nur bei 14%. Dies entspricht nur einem Drittel des Reduktionsgrades bei hohen Temperaturen.

### **IV. Kann der Gesamtchromgehalt der Schlacke durch die Reduktion ausreichend vermindert werden, um den österreichischen Grenzwerten für eine stoffliche Verwertung im Straßenbau zu genügen?**

Ja. Bei allen drei erfolgreichen Reduktionsversuchen konnte der Grenzwert von 0,25 Massen-% für die Gesamtchromkonzentration in der Restschlacke eingehalten werden. Beim Versuch mit niedrigen Temperaturen betrug der Chromgehalt noch 0,08%, bei jenem mit Hochofenschlacke noch 0,05%. Das beste Ergebnis konnte auch in dieser Hinsicht bei der Probe mit Quarzsand bei 1650°C verzeichnet werden. Dabei konnte die Chromkonzentration auf 0,01% verringert werden. Damit wäre die LD-Schlacke nach geltenden Bestimmungen für die stoffliche Verwertung zugelassen.

Abschließend lässt sich festhalten, dass besonders die Rückgewinnung von Eisen, Chrom und Phosphor mit technisch und wirtschaftlich vertretbarem Aufwand möglich sind. Die Analysen zeigten, dass bei Temperaturen von 1650°C und der Verwendung von Quarzsand über 98% des Eisens und knapp 95% des Chroms aus der Schlacke reduziert werden konnten. Die dabei abgestochene Schlacke ist beinahe gänzlich frei von Eisen, Chrom und Phosphor. Für Mangan bleibt der Reduktionsgrad selbst beim besten Versuch mit Quarzsand und hohen Temperaturen unter 50%. Der Phosphor wurde bei den Versuchen nahezu gänzlich aus der Schlacke entfernt, und war nach der Reduktion mit einem Anteil von knapp 0,4% in der Metallphase zu finden. Daraus ergeben sich abschließend folgende Schlussfolgerungen und Fragestellungen, welche in einer zukünftigen Versuchskampagne zu klären sind:

- Um die Massenbilanz für Phosphor schließen zu können muss ein Gasabzug in die InduMelt-Anlage implementiert werden.
- Der Versuch mit den besten Analyseergebnissen, R\_1650\_(LDS\_SiO2\_1,5), muss für eine stärkere Aussagekraft mit verbesserter Temperaturerfassung und einem geeignetem Gasabzug wiederholt werden.

- Es ergibt sich die Frage, ob bei den Reduktionsversuchen durch eine längere Versuchsdauer höhere Reduktionsgrade erzielt werden können. Deshalb ist geplant den Versuch R\_1650\_(LDS\_SiO2\_1,5) mit unterschiedlichen Haltezeiten bei 1650°C zu wiederholen und so Erkenntnisse über die Reaktionskinetik der Versuche zu gewinnen.
- Die Restschlacke, welche bei den Versuchen im Tiegel zurückblieb, muss unter einem Schmelzmikroskop untersucht werden um ihren genauen Schmelzpunkt festzustellen.



## 6 Literaturverzeichnis

- [1] World Steel Association. Online verfügbar unter: [www.worldsteel.org](http://www.worldsteel.org), abgerufen am 10. Januar 2018.
- [2] Stahl-Online, Welt-Rohstahlproduktion nach Regionen. Online verfügbar unter: <http://www.stahl-online.de/index.php/statistiken/3/#international>, abgerufen am 26. Oktober 2017.
- [3] World Steel Association, Sustainable Steel. Online verfügbar unter: [https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:938bf06f-764e-441c-874a-057932e06dba/Sust\\_Steel\\_2017\\_vfinal\\_web.pdf](https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:938bf06f-764e-441c-874a-057932e06dba/Sust_Steel_2017_vfinal_web.pdf), abgerufen am 10. Januar 2018.
- [4] voestalpine, LD-Schlacke Zahlen und Fakten. Online verfügbar unter: <http://www.voestalpine.com/group/static/sites/group/.downloads/de/konzern/2013-weissbuch-ld-schlacke.pdf>, abgerufen am 10. Januar 2018.
- [5] Schönberg, A., Mathematische Modellierung metallurgischer Prozesse - Induktive Erwärmung einer Graphitschüttung, Dissertation, Montanuniversität, Leoben, 2014.
- [6] Schenk, J., Eisen- und Stahlmetallurgie I, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität, Leoben, 2010.
- [7] Gollmer, W., Osann, B., Keil, F. und Durrer, R., Hütte Taschenbuch für Eisenhüttenleute, Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin, 1961.
- [8] Oeters, F., Metallurgie der Stahlherstellung, Springer, Berlin, 1989.
- [9] Pretorius, E. B. und Carlisle, R. C., Foamy Slag Fundamentals and their Practical Application to Electric Furnace Steelmaking, EAF Conference, York, PA, 1998.

- [10] Preßlinger, H., Fluch, J. und Apfolterer, R., Mikroanalytische Untersuchungen über die Einbindung von Phosphor in LD-Schlacken, BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 157 (2012), 3, 136–143.
- [11] Fachverband Eisenhüttenschlacke e.V., Eisenhüttenschlacken. Online verfügbar unter: [http://www.fehs.de/uploads/pics/Stahlherstellung\\_600px.jpg](http://www.fehs.de/uploads/pics/Stahlherstellung_600px.jpg), abgerufen am 01. März 2018.
- [12] Allibert, M., Slag atlas, Stahleisen, Düsseldorf, 2008.
- [13] Doschek, K. und Raupenstrauch, H., FORWÄRTS – Wärmerückgewinnung mittels Trockenschlackegranulation, BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 160 (2015), 7, 328–332.
- [14] Remus, R., Best available techniques (BAT) reference document for iron and steel production, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2013.
- [15] Preßlinger, H. und Fluch, J., Mikroanalytische Untersuchungen über die Einbindung von Schwefel in LD-Schlacken, BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 156 (2011), 7, 281–286.
- [16] Schiffers, A., Jungmann, A. und Wulfert, H., Stahl- und Stahl-Legierungs-Schlacken. In Karl J. Thomé-Kozmiensky (Ed.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle. Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen. Neuruppin: TK, 295–310, 2016.
- [17] Wotruba, H. und Weitkämper, L., Aufbereitung metallurgischer Schlacken. In Michael Heuß, Heribert Motz (Eds.): Schlacken aus der Metallurgie, Band 3. Chancen für Wirtschaft und Umwelt : [3. Symposium Schlacken aus der Metallurgie ; Meitingen, Oktober 2014]. Neuruppin: TK-Verl. Thomé-Kozmiensky, 251–261, 2014.
- [18] Arlt, K.-J., Moderne Aufbereitungstechnik zur Erzeugung von Produkten aus Stahlwerksschlacken. In Karl J. Thomé-Kozmiensky (Ed.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle. Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen. Neuruppin: TK, 344–352, 2016.
- [19] Roland Jöbstl, Anforderung an die umweltfreundliche Entsorgung von Stahlwerksschlacken am Beispiel der LD-Schlacke. In Karl J. Thomé-Kozmiensky (Ed.): Aschen, Schlacken, Stäube. Aus Abfallverbrennung und Metallurgie. Neuruppin: TK Thomé-Kozmiensky, 523–541, 2013.
- [20] voestalpine, Weissbuch LD-Schlacke. Online verfügbar unter: <http://www.voestalpine.com/group/static/sites/group/.downloads/de/konzern/2013-weissbuch-ld-schlacke.pdf>, abgerufen am 08. Februar 2018.

- [21] Kostjak, M., Baustoffe aus industriell hergestellten Gesteinskörnungen-  
Umweltverträglichkeit von LD-Schlacken, Studie im Auftrag der voestalpine, 2012.
- [22] Prammer, J., LD-Schlacken - Daten und Fakten zu Ressourcenschonung und  
Umweltschutz in Österreich. In Michael Heußner, Heribert Motz (Eds.): Schlacken aus  
der Metallurgie, Band 3. Chancen für Wirtschaft und Umwelt : [3. Symposium  
Schlacken aus der Metallurgie ; Meitingen, Oktober 2014]. Neuruppin: TK-Verl. Thomé-  
Kozmiensky, 23–37, 2014.
- [23] Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft,  
Recycling-Baustoffverordnung RBV, 28.10.2016. Online verfügbar unter:  
<https://www.ris.bka.gv.at/>, abgerufen am 15. Januar 2018, 2016.
- [24] voestalpine und vaerzberg, Zwischenlager für Stahlwerkschlacken am Erzberg. Online  
verfügbar unter:  
[http://www.voestalpine.com/group/static/sites/group/.downloads/de/konzern/2014-06-  
zwischenlager-fuer-stahlwerksschlacken-am-erzberg.pdf](http://www.voestalpine.com/group/static/sites/group/.downloads/de/konzern/2014-06-zwischenlager-fuer-stahlwerksschlacken-am-erzberg.pdf), abgerufen am 12. Februar  
2018.
- [25] Bastian, P., Bumiller, H., Burgmaier, M. und Eichler, W., Fachkunde Elektrotechnik, FS  
Fachbuch Verlag und Vertriebs Gesellschaft, Wien, 2005.
- [26] Albach, M., Grundlegend der Elektrotechnik 1, Pearson Studium, München, 2010.
- [27] Rudolph, M. und Schaefer, H., Elektrothermische Verfahren, Springer, Berlin, 1989.
- [28] Raupenstrauch, H., Wärmetechnik, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität, Leoben,  
2013.
- [29] Cerbe, G. und Wilhelms, G., Technische Thermodynamik, Hanser, München, 2005.
- [30] Funke, G., Heynert, G., Ilchner, B., Jeschar, R., Pötke, W., Polthier, K. et al.,  
Grundlagen des Hochofenverfahrens, Stahleisen M.B.H., Düsseldorf, 1973.
- [31] Massachusetts Institute of Technology, Ellingham Diagrams. Online verfügbar unter:  
[http://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham\\_diagrams.pdf](http://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf), abgerufen am 12.  
Februar 2018.
- [32] Salmang, H., Scholze, H. und Telle, R., Keramik (German Edition), Springer,  
Dordrecht, 2007.
- [33] Wagner, W., Wärmeübertragung, Vogel, Würzburg, 2004.
- [34] Grübl, P., Weigler, H. und Karl, S., Beton, Ernst, Berlin, 2001.

- [35] Dietrich, B., Thermische Charakterisierung von keramischen Schwammstrukturen für verfahrenstechnische Apparate, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, 2010.
- [36] Kabelac, S., Gnielinski, V., Kind, M., Martin, H., Mewes, D., Schaber, K. und Stephan, P., VDI-Wärmeatlas [Berechnungsunterlagen für Druckverlust, Wärme- und Stoffübergang]. Zehnte, bearbeitete und erweiterte Auflage, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (VDI Buch), 2006.