



Montanuniversität Leoben – University of Leoben

Department Metallurgie – Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



MASTERARBEIT

Thema:

Recycling einer Mo-50W-Legierung durch Trennung der Oxide



Ersteller:

Philipp Stögner

Betreuer:

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Stefan Luidold

Leoben, Juni 2016

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

Datum

Unterschrift

Kurzfassung

Molybdän-Wolfram-Legierungen finden hauptsächlich im chemischen Apparatebau als Behältermaterial für Glas- und Metallschmelzen und in der Kerntechnik in Hoch-Temperaturbereichen Anwendung. Oft findet auf Grund der hydrometallurgisch schlechten Trennbarkeit, des hohen Schmelzpunktes und der chemischen Beständigkeit kein Recycling solcher Legierungen statt. Auch in der Primärmetallurgie von Wolfram lassen sich nur Erze mit ausreichend geringem Mo-Gehalt wirtschaftlich verwerten, da die Abtrennung von Molybdän nach dem Stand der Technik hohe Wolframverluste bedingt. In dieser Arbeit fand die Untersuchung einer Methode zur Isolierung der Legierungselemente in Form ihrer Oxide statt. Hierfür wurden die Unterschiede in deren Dampfdrücken ausgenutzt. So weisen die beiden Oxide MoO_3 und WO_3 Siedetemperaturen von 1.068 bzw. 1.841 °C auf. Die Versuche erfolgten nach einem gleichbleibenden Ablauf bei wechselnden Korngrößen des Einsatzmaterials, Temperaturen sowie Sauerstoffkonzentrationen im Reaktionsgas. Aus einer nachfolgenden Auswertung wurden die Auswirkungen der Parameter auf die Oxidationsdauer und den Trenngrad der Oxide geschlossen. Abschließend fand noch ein Versuch in einem Drehrohrofen statt, um die erhaltenen Ergebnisse unter praxisnahen Bedingungen zu überprüfen.

Abstract

Molybdenum-tungsten-alloys are mainly used in the chemical apparatus construction for melting of glass or metal alloys and in nuclear power engineering for high temperature applications. Frequently, these alloys are not recycled because of their poor separability by hydrometallurgical means, their high melting point and chemical stability. In this thesis a technology for the separation of the alloying elements in form of their oxides is used. To accomplish this, differences in the respective vapour pressures were used. For instance, these both oxides, MoO_3 and WO_3 , exhibit boiling temperatures of 1.068 respectively 1.841 °C. The trials were performed with variable grain sizes, temperatures and oxygen contents of the atmosphere. The tests were followed by analysis of the effect of these parameters on oxidation time and partition ratios of the respective oxides. The trials were completed by a trial in a rotary kiln to verify the results under practical conditions.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	3
2.	GRUNDLAGEN ZUR PRODUKTION SOWIE DEM RECYCLING VON MO-, W- UND MO-W-LEGIERUNGEN.....	4
2.1	Eigenschaften und Metallurgie von Wolfram	4
2.1.1	Primäre Herstellung von Wolfram	5
2.1.2	Recycling von Wolframschrott.....	7
2.1.3	Anwendungen von Wolfram.....	10
2.2	Eigenschaften und Metallurgie von Molybdän.....	10
2.2.1	Primäre Herstellung von Molybdän	11
2.2.2	Produktion von Molybdän aus sekundären Vormaterialen	13
2.2.3	Anwendungen für Molybdän	14
2.3	Eigenschaften und Metallurgie von Mo-W Legierungen	15
2.3.1	Herstellung von Mo-W-Legierungen	15
2.3.2	Recycling von Mo-W-Legierungen	16
3.	PRAKTISCHE VERSUCHE.....	18
3.1	Grundlagen zur Versuchsdurchführung	18
3.2	Versuchsaufbau zur Oxidation und Sublimation.....	19
3.3	Versuchsdurchführung zur Trennung der beiden Elemente	20
3.3.1	Aufbereitung des Probenmaterials.....	20
3.3.2	Oxidationsversuche im Rohrofen.....	21
4.	ERGEBNISSE DER VERSUCHE IM ROHROFEN	23
5.	AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE	26
5.1	Auswertung mittels fixem Bezugswert der Massenabnahme	26
5.1.1	Auswertung der Ergebnisse bei 850 °C	28
5.1.2	Auswertung der Ergebnisse bei 875 °C	29
5.1.3	Auswertung der Ergebnisse bei 900 °C	30
5.1.4	Auswertung der Ergebnisse bei 925 °C	31

5.2	Statistische Auswertung der Ergebnisse	32
5.2.1	Auswertung der Oxidationszeit	32
5.2.2	Auswertung des Gehalts an Mo in Wolframoxid.....	34
5.2.3	Auswertung des Gehalts an W in Molybdänoxid	37
6.	TEST ZUR UMSETZBARKEIT IM DREHROHROFEN.....	40
6.1	Versuchsaufbau zur Umsetzung in einem Drehrohrofen	40
6.2	Versuchsdurchführung im Drehrohrofen	40
6.3	Versuchsauswertung zum Testlauf.....	41
7.	ZUSAMMENFASSUNG.....	44
8.	LITERATURANGABEN	46
9.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	48
10.	TABELLENVERZEICHNIS.....	49
AKRONYME	50

1. Einleitung

Refraktärmetalle besitzen durch ihre einzigartigen Eigenschaften (z.B. Hochtemperatur- und Säurebeständigkeit) einen breiten Einsatzbereich, sei es in der Rüstungs- als auch, der Beleuchtungstechnik oder dem chemischen Apparatebau. Aufgrund ihrer Eigenschaften ist jedoch die Primärgewinnung dieser Elemente aus ihren Rohstoffen sehr energieintensiv. Ein weiterer Nachteil ist die Konzentration der Erzlagerstätten auf wenige Staaten weltweit (z.B. China, Russland, USA sowie Österreich). Gekoppelt mit der steigenden Nachfrage nach Technologiemetallen wirkt sich das auf die mittel- und langfristige Preisentwicklung als auch Verfügbarkeit aus.

Aus diesen Gründen rückt das Recycling von Refraktärmetallen und deren Legierungen immer mehr in den Fokus, da durch die wirtschaftliche Gewinnung aus Sekundärrohstoffen eine Minderung der Abhängigkeit von den primär produzierenden Staaten möglich ist. Diese alternativen Quellen reichen dabei von hochreinen Sinterteilen und Legierungen bis zu verschmutzten Stäuben.

In dieser Arbeit wurde das Recycling einer Mo-50W-Legierung untersucht. Als Methode kam dabei die Auftrennung der Oxide von Molybdän und Wolfram auf Grund ihrer thermodynamischen Eigenschaften zum Einsatz. Es zeigte sich, dass es in einem Temperaturbereich zwischen 800 °C und 950 °C möglich ist, die Oxide aufgrund ihrer ausreichend unterschiedlichen Dampfdrücke effektiv zu trennen. Auf diesem Weg kann die Separation der Legierungselemente mit geringem Anlagenaufwand erfolgen. Des Weiteren wurde abschließend ein Versuch in einem Drehrohrofen im Labormaßstab durchgeführt, um im Anschluss an die Laboruntersuchungen die erhaltenen Ergebnisse bei praxisnahen Bedingungen zu bestätigen.

Neben einem Überblick von den Eigenschaften, der primären Produktion und des Recyclings von Molybdän, Wolfram und Mo-W-Legierungen, lag der Schwerpunkt dieser Arbeit vor allem bei der Durchführung, Beschreibung und Auswertung der Oxidationsversuche.

2. Grundlagen zur Produktion sowie dem Recycling von Mo-, W- und Mo-W-Legierungen

Dieser Abschnitt soll eine Zusammenfassung über die Eigenschaften, primäre Herstellung, Recycling sowie Anwendungsgebiete von Wolfram-, Molybdän- und Mo-W-Legierungen geben.

2.1 Eigenschaften und Metallurgie von Wolfram

Wolfram zählt mit einem Schmelzpunkt von 3410 °C und seiner Neigung zur Reaktion mit vielen Nichtmetallen bei erhöhten Temperaturen zu der Gruppe der Refraktärmetalle. Auf Grund seines hohen Schmelzpunktes, seiner ausgezeichneten Hochtemperatur-Eigenschaften und seiner extremen Dichte findet Wolfram Anwendung in verschiedensten Bereichen. Des Weiteren verfügt Wolfram über eine Vielzahl an chemischen Eigenschaften, die einzigartig sind. Als Beispiele können die Beständigkeit gegenüber kalten Mineralsäuren (auch HF) sowie alkalischen Lösungen und Schmelzen genannt werden [1]. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick von den wichtigsten physikalischen Charakteristika.[2]

Tabelle 1: Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Wolfram [2]

Kristallstruktur	krz
Schmelztemperatur	3410 °C
Dichte	19,25 g/cm ³
E-Modul	390–410 GPa
Härte	300–650 HV 30
Spezifische Wärmekapazität	135 Jkg ⁻¹ K ⁻¹
Wärmeleitfähigkeit	175 Wm ⁻¹ K ⁻¹

Von großer Bedeutung ist die hohe Reaktivität von Wolfram mit Bor, Kohlenstoff und Silizium bei erhöhten Temperaturen. Diese Eigenschaften teilt sich W jedoch mit den meisten anderen Refraktärmetallen.

2.1.1 Primäre Herstellung von Wolfram

Die Hauptrohstoffe zur primären Gewinnung von metallischem Wolfram sind die oxidischen Minerale Wolframit ((Fe,Mn)WO₄) und Scheelit (CaWO₄) [1, 3 bis 5]. Der typische Verfahrensweg zur Wolframingewinnung führt über die Produktion von Wolframoxid (WO₃) und dessen nachfolgende Reduktion mit Wasserstoff zu W. Die nötigen Verfahrensschritte werden im folgenden Abschnitt genauer beschrieben.

2.1.1.1 Produktion von Wolframoxid, WO₃

Der übliche Verfahrensablauf zur Produktion von WO₃, dem Vorprodukt für die Wolframmetall-Herstellung, ist in Abbildung 1 dargestellt.

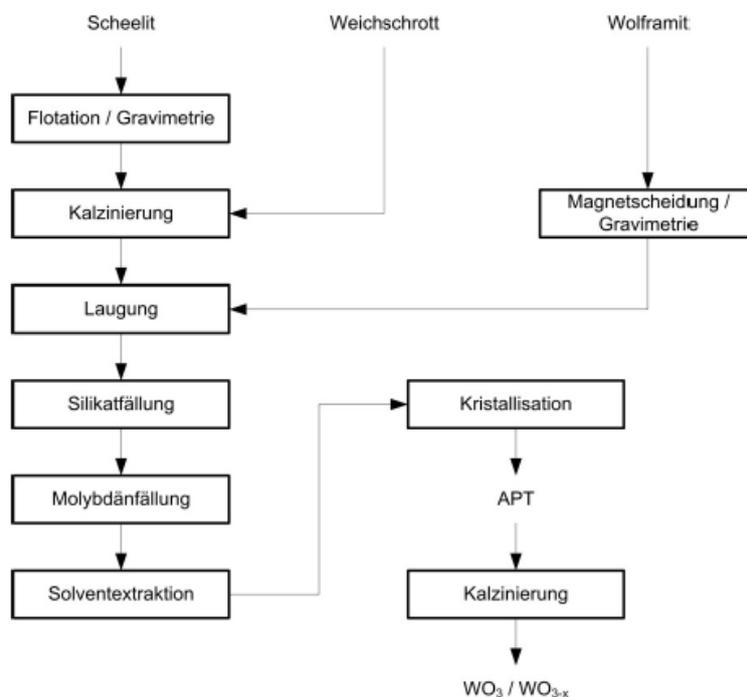


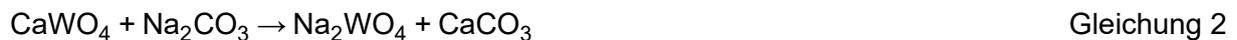
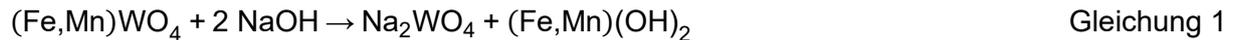
Abbildung 1: Herstellung von WO₃ aus unterschiedlichen Rohstoffen [1]

Der erste Prozessschritt ist die physikalische Aufarbeitung der Erze mit den mineralischen Vorprodukten Scheelit und Wolframit. Diese erfolgt meist über Flotation in Kombination mit gravimetrischen Methoden. Aufgrund der schwach magnetischen Eigenschaften von Wolframit kann auch eine gravimetrische Methode gemeinsam mit einer Magnetscheidung durchgeführt werden. Übliche W-Gehalte der resultierenden Konzentrate befinden sich im Bereich von 60–70 % WO₃ [1, 3].

Bedingt durch den weltweit hohen Bedarf an Technologiemetallen im Allgemeinen und Wolfram im Speziellen findet auch immer öfter eine Verwertung von Mischerzen statt. Diese enthalten Wolframit und Scheelit in einem Verbund, welcher mit üblichen

Aufbereitungsmethoden nur zu unzureichenden WO_3 -Konzentraten führt (Gehalte meist < 30 %). Um aus diesen Erzen dennoch ein verwertbares Produkt zu gewinnen, ist ein höherer technologischer Aufwand nötig, welcher die Produktionskosten stark erhöht. [3]

Nach der Erzaufbereitung wird das gewonnene WO_3 -Konzentrat zuerst bei 500–600 °C an Luft kalziniert, um Flotationsrückstände zu entfernen, und anschließend in NaOH- (Wolframit, Gleichung 1) oder Na_2CO_3 -Lösungen (Scheelit, Gleichung 2) gelaugt. Bei Konzentraten mit beiden Mineralen finden Mischlösungen aus NaOH und Na_2CO_3 Einsatz. [1, 5]



Nach dem Ende der Laugung und der Filtration folgen eine Laugenreinigung zur Abtrennung von Molybdän und Silikaten sowie eine Solventextraktion der gereinigten Lösung. Die Bildung von Ammoniumparawolframat (APT, $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 4H_2O$) erfolgt durch Verdampfen der wässrigen Lösung. Bei diesem Schritt ist die Einstellung geeigneter Bedingungen wichtig, da bereits diese Kristallisation die Pulvermorphologie des WO_3 beeinflusst. Als letzter Schritt wird die Kalzination von APT zur Gewinnung von Wolframoxid durchgeführt. Die Prozessparameter während des Erhitzens wirken sich wesentlich auf das gebildete Oxid aus. Unter Sauerstoffzufuhr bildet sich gelbes WO_3 , unter Luftabschluss sogenanntes Blauoxid (WO_{3-x}). [1, 6]

2.1.1.2 Herstellung von Wolframmetall

Die Herstellung von W-Pulver erfolgt heutzutage hauptsächlich über die Reduktion von WO_3 mit Wasserstoff. Diese Reaktion läuft in mehreren Schritten (beispielweise Gleichungen 3–5) bei Temperaturen zwischen 600–1000 °C ab: [7, 7, 8]



Die durchschnittliche Korngröße wird neben der Wasserstoffzufuhr über die Temperatur, die Verweilzeit und die Oxidmenge eingestellt, da diese letztendlich aus den lokal vorliegenden Parametern Wasserdampf-Partialdruck und Temperatur resultiert.

2.1.1.3 Herstellung von Hartmetall

Da ein großer Teil des primär gewonnenen Wolframs in Hartmetallen (WC/Co) Verwendung findet, erfolgt hier kurz die Erläuterung des Fertigungsablaufs.

Die Herstellung von Erzeugnissen aus Hartmetall läuft im Wesentlichen in zwei Schritten ab:

- Karburierung von W
- Herstellung von Hartmetallpulver und -produkten

Die Karburierung von Wolfram erfolgt in Muffelöfen bei einer Temperatur von 1.300–1.700 °C unter Wasserstoffatmosphäre. Dafür wird Wolframpulver mit hochreinem Ruß in Mühlen vermischt und in Schalen chargiert. Das Endprodukt ist Wolframkarbid (WC), dessen Reinheit vor allem von der Kohlenstoffbilanz abhängt. Obwohl die Einstellung der C-Bilanz auf Erfahrungswerten basiert, kann dies mit hoher Genauigkeit erfolgen.

Das produzierte Hartmetall stellt grundsätzlich eine Mischung aus WC und einem weichen Bindermetall (meist Co) dar. Die Hartmetallkomponenten lassen sich trocken nicht ausreichend homogenisieren. Daher erfolgt die Erstellung einer Suspension aus WC, dem Bindermetall, Gleit- und Lösungsmitteln. Diese Lösung wird in Sprühtürmen verdüst und getrocknet. Das produzierte Granulat lässt sich anschließend verpressen und zu Werkstücken sintern. [1]

2.1.2 Recycling von Wolframschrott

Rohstoffe für das Recycling von Wolfram fallen in unterschiedlichsten Qualitäten an. Diese bestimmen auch die nötigen Aufarbeitungsprozesse, die notwendig sind, um ein vermarktbare Produkt zu erhalten. Die Qualität reicht von hoch W-haltigen Sinterteilen über Hartmetallreste und Flugstäuben bis zu legierten Schrotten. Ungefähr ein Drittel der weltweiten Wolframnachfrage wird mittlerweile über Recycling von Schrotten gedeckt [4, 9, 10]. Im Folgenden Abschnitt werden einige Verfahren zu deren Verwertung beschrieben.

2.1.2.1 Aufarbeitung von Hartmetallschrotten

Die Aufarbeitung von Hartmetall-Hartschrotten erfolgt im Wesentlichen über zwei Verfahren: [9, 10]

- Coldstream-Prozess
- Zn-Prozess

Diese Technologien haben gegenüber chemischen Verfahren den Vorteil einer günstigeren Anlagentechnik und einer geringeren Umweltproblematik.

Im Coldstream-Prozess werden WC-Schrottteile mit zweifacher Schallgeschwindigkeit auf eine Prallplatte geschossen. Dabei brechen die gesinterten Teile auf und lassen sich nachfolgenden Windsichtung zuführen. Das gesichtete Material wird dann zu neuen WC-Sinterteilen verarbeitet.

Der Zink-Prozess ist das Hauptverfahren der Hartmetall-Aufarbeitung und beruht auf der Verbindungsbildung zwischen Zink und dem Bindermetall (Co). Dadurch löst sich das WC aus dem Hartmetall-Verband. Das Zn kann danach einfach abdestilliert werden und als Rückstand erhält man eine krümelige Masse aus WC und Co, welche im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie der eingesetzte Schrott hat. [9, 10]

2.1.2.2 Aufarbeitung von Wolframschrotten

Die Verwertung von legierten Wolframschrotten erfolgt meist über hydrometallurgische Prozesse. Das Ziel ist dabei die Herstellung eines Vorproduktes, welches sich in die Primärproduktion einschleusen lässt oder die Gewinnung von Ammoniumparawolframat (APT) für die Produktion von WO_3 . Dieser Abschnitt soll nun einen Überblick von einigen Verfahren geben.

- Smithell-Prozess
- Gewinnung von W und V aus einer Laugungslösung aus W-Legierungsschrott
- Anodische Lösung von W-Schrott und Bildung von APT

Der Smithell-Prozess zielt auf die Oxidation des Schrottes bei erhöhter Temperatur mittels Aufblasen von Luft oder der Reaktion mit $NaNO_3$ ab. Beim Oxidieren mit Luft muss die sich bildende Oxidschicht periodisch aufgerissen werden, um eine ausreichend schnelle Reaktionsgeschwindigkeit zu gewährleisten. Bei der Zugabe von $NaNO_3$, bei Temperaturen um $800\text{ }^\circ\text{C}$, hat hingegen auf Grund der heftigen Reaktion des Oxidationsmittels dessen Verdünnung mit $NaCO_3$ zu erfolgen, um diese abzuschwächen. Der entstehende Röstkuchen wird in heißem Wasser gelaugt und anschließend filtriert. Danach lässt sich das Produkt dem Primärprozess zuführen. Beide Technologien erreichen ein Ausbringen von $\sim 75\%$ WO_3 bzw. Na_2WO_4 . Energetisch betrachtet hat das Verfahren einige Nachteile, da anschließend der gesamte Primärprozess nochmals durchlaufen werden muss. [9]

Das zweite Verfahren (Abbildung 2) hat die Gewinnung von APT und Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) aus legiertem W-Schrott zum Ziel. Im ersten Schritt erfolgt eine Röstung des Schrottes gefolgt von einer NaOH-Laugung. Die erhaltene, verunreinigte Natriumwolframat-Lösung (Na_2WO_4) mit einem pH-Wert > 14 wird mittels konzentrierter HCl auf einen pH-Wert von 11 eingestellt und durch Zugabe von $MgSO_4$ sowie $Al_2(SO_4)_3$ gereinigt. Nach einer weiteren Senkung des pH-Werts lassen sich die Al- und Si-haltigen Fällungsrückstände abfiltrieren. Durch fortschreitende Ansäuerung auf einen pH-

Wert von 4 und Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bilden sich $\text{CaO} \cdot n\text{V}_2\text{O}_5$, CaCO_3 und CaWO_4 . Durch Zugabe von Ameisensäure (HCOOH) löst sich das Vanadium und kann abgetrennt werden. Der Rückstand, welcher noch CaCO_3 und CaWO_4 enthält, wird mit heißer HCl gelaugt. Dabei wandelt sich das CaWO_4 zu H_2WO_4 um, welches durch Ammoniumzugabe im Überschuss zu einer Lösung von Ammoniumpolywolframat, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, reagiert. Aus dieser lässt sich durch Verdampfung der Lösung APT auskristallisieren. Dieses kann zur Wolframoxidproduktion eingesetzt werden. [10]

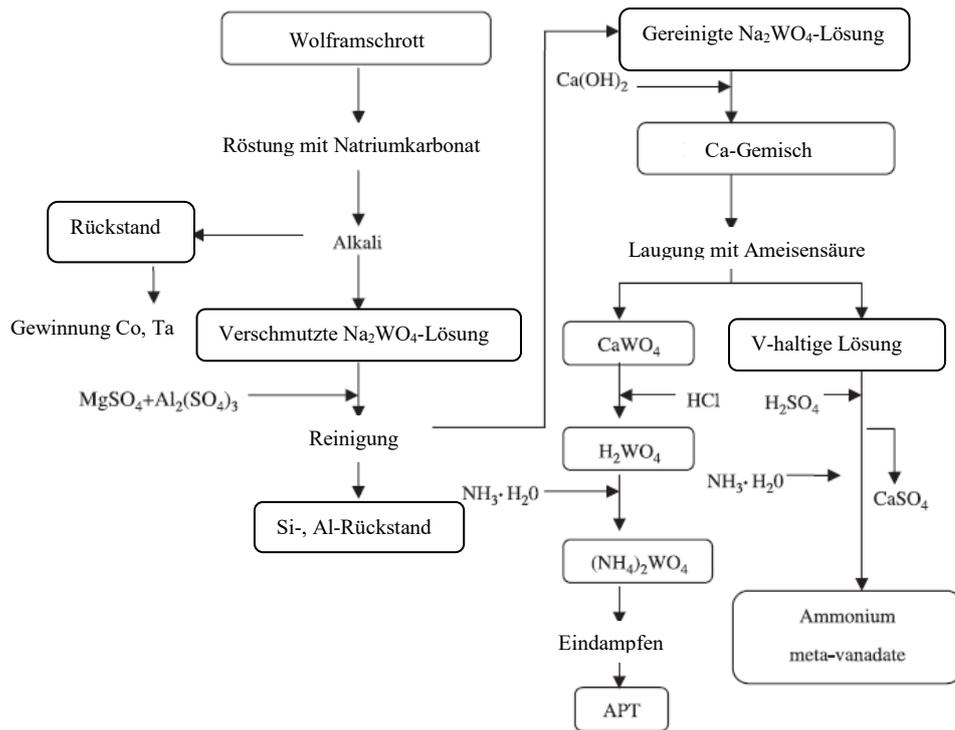


Abbildung 2: Verfahrensablauf zur Produktion von APT aus Wolframschrott [10]

Als drittes Beispiel dient noch eine elektrolytische Aufarbeitungsmethode. Bei dieser ist die anodische Auflösung von Wolframschrott das Ziel. Dazu wird der Schrott in einen PVC-Behälter chargiert und als Anode geschaltet. Als Kathode kommt Edelstahl und als Elektrolyt NaOH zum Einsatz. Die Elektrolytkonzentrationen betragen 60 g/l NaOH und $100 \text{ g/l Na}_2\text{WO}_4$, die sich mittels Absaugung konstant auf diesen Werten halten lassen. Der Alt-Elektrolyt gelangt in eine Elektrodialyse-Einheit, in welcher die Trennung von NaOH und Na_2WO_4 erfolgt. Die erhaltene, reine Na_2WO_4 -Lösung kann dann in die Primärproduktion eingeschleust und zu APT weiterverarbeitet werden. [11]

An diesen drei Beispielen lässt sich die hohe Bandbreite an Verfahren erkennen, welche die Aufarbeitung von Wolframschrott ermöglichen. Die Gemeinsamkeit bei allen Technologien ist jedoch der hohe technologische Aufwand, der zur Produktion eines vermarktbareren Sekundärproduktes notwendig ist.

2.1.3 Anwendungen von Wolfram

Die Anwendungsgebiete von Wolfram sind aufgrund der einzigartigen Eigenschaften zahlreich. Am weitesten verbreitet ist der Einsatz in der Hartmetallproduktion als Wolframkarbid (WC). Durch den hohen Schmelzpunkt von 3410 °C und der exzellenten Kriechbeständigkeit bis 1700 °C erfolgt auch häufig die Anwendung in der Hoch-Temperaturtechnik. Bedingt durch die hohe Dichte von 19,25 g/cm³ wird Wolfram als Wuchtgewicht im Rennsport und in der Elektronik (Smartphones) eingesetzt. Weitere Anwendungsgebiete von Wolfram umfassen: [1, 12]

- Rüstungs- und Militärtechnik
- Schweißtechnik (W-Elektroden beim WIG-Schweißen)
- Beleuchtungstechnik
- Flugzeugtechnik
- Einsatz in der Kerntechnik (Mo-W-Legierungen)

2.2 Eigenschaften und Metallurgie von Molybdän

Molybdän zählt mit einem Schmelzpunkt von 2620 °C ebenfalls zur Gruppe der Refraktärmetalle. Aufgrund seiner Position im Periodensystem der Elemente oberhalb von Wolfram teilt es sich auch einige Eigenschaften mit diesem. Eine wichtige Vergleichbarkeit liegt darin, dass Molybdän gleich wie Wolfram bei erhöhter Temperatur mit Kohlenstoff und Sauerstoff reagiert. Ab einer Temperatur von knapp unterhalb 600 °C bildet sich eine Oxidschicht (MoO₃), welche das Metall überzieht. Zur Herstellung von metallischem Molybdänpulver werden entsprechende Oxidpulver mit Wasserstoff reduziert. Des Weiteren ist die Beständigkeit in konzentrierter HCl als auch HNO₃ sowie gegen alkalische Lösungen und Schmelzen von Bedeutung. In Tabelle 2 sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften aufgeführt: [1, 13]

Tabelle 2: Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Molybdän [13]

Kristallstruktur	krz
Schmelztemperatur	2620 °C
Dichte	10,2 g/cm ³
E-Modul	320 GPa
Härte	160–180 HV 10
Spezifische Wärmekapazität	254 Jkg ⁻¹ K ⁻¹
Wärmeleitfähigkeit	142 Wm ⁻¹ K ⁻¹

2.2.1 Primäre Herstellung von Molybdän

Das am häufigsten vorkommende molybdänhaltige Mineral ist Molybdänit (MoS_2), welches derzeit als einziges als Rohstoff für die Primärproduktion eine Rolle spielt. Neben MoS_2 gibt es noch eine Reihe oxidischer Erze, welche Minerale wie z.B. Wulfenit (PbMoO_4) enthalten. Diese haben als Rohstoff aber nur eine untergeordnete Bedeutung. Die Primärproduktion von Molybdän läuft über die Bildung von MoO_3 mit nachfolgender Reduktion mittels Wasserstoff ab. Die Verfahrensschritte zur Mo-Gewinnung werden im folgenden Abschnitt genauer beschrieben.

2.2.1.1 Herstellung von MoO_3 aus Primärrohstoffen

Der allgemeine Ablauf der Produktion von Molybdänoxid ist in Abbildung 3 dargestellt.

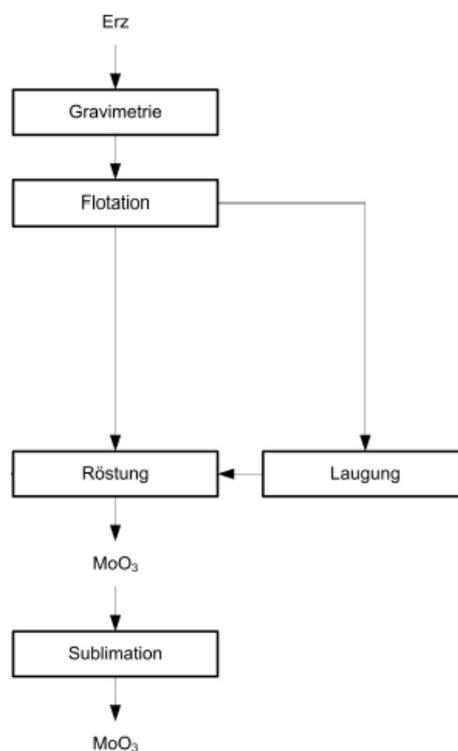


Abbildung 3: Verfahrensablauf der primären Produktion von Molybdänoxid [1]

Der erste Schritt ist die physikalische Aufbereitung des Erzes in Brechern und Mühlen sowie mehreren nachfolgenden Flotationsstufen. Letztere finden bei MoS_2 -Erzen bevorzugt Einsatz, da die Ausbeute an Mo im Schnitt 85 % beträgt. Das so gewonnene MoS_2 -Konzentrat muss, je nach Verunreinigungen, vor der Röstung einem oder mehreren Laugungsschritten unterzogen werden. Diese Laugungsprozesse sind auf die jeweiligen Verunreinigungen (Cu, Pb, Bi und Au) abgestimmt. [1]

Nach der Laugung findet die Röstung der Konzentrate mit Luft in Etagenherdöfen statt. Das sulfidische Material wird im Ofen nach den folgenden Gleichungen 6–8 bei einer Temperatur der einzelnen Herde zwischen 600–700 °C behandelt. [1, 5]



Da die Oxidationsreaktion des Schwefels sehr exotherm ist, müssen die oberen Etagen entweder durch Luftzufuhr oder Wasserkühlung gekühlt werden. Zuerst bildet sich hauptsächlich MoO₂. Sobald jedoch der Gehalt an MoS₂ den von MoO₃ unterschreitet, beginnt sich MoO₂ rasch in MoO₃ umzuwandeln. Da dieser Vorgang weniger exotherm abläuft als die Schwefeloxidationsreaktionen, sind die unteren Etagen zusätzlich zu heizen.

Das so erhaltene technische Molybdänoxid muss noch einem Raffinationsschritt unterzogen werden, um eine für die jeweiligen Anwendungsbereiche ausreichende Reinheit zu erreichen. Das geschieht beispielweise durch Erhitzung von dünn aufgeschichtetem Oxid auf Temperaturen von 1.100–1.200 °C. Dabei verdampft MoO₃ und die nichtflüchtige Gangart bleibt zurück. Das gewonnene Molybdänoxid hat eine Reinheit von 99,9 % und kann im Reduktionsschritt Einsatz finden. [1]

2.2.1.2 Gewinnung von metallischem Molybdänpulver

Die Reduktion von Molybdänoxid erfolgt in Anlehnung an Wolfram mittels zweistufiger Reduktion im Wasserstoffstrom in Drehroh- oder Durchschuböfen. Folgende Reaktionen laufen dabei ab: [1, 7, 14]



Im ersten Schritt sind Temperaturen um 600 °C eingestellt, um ein Zusammenbacken des Pulvers auf Grund des geringen Schmelzpunkts von MoO₃ (T_S = 800 °C) zu verhindern. Nach vollständiger Reaktion zu MoO₂ wird die Temperatur auf 1.000–1.050 °C erhöht, um eine vollständige Reduktion zu erreichen. Das gewonnene Pulver kann anschließend zur Weiterverarbeitung Verwendung finden.

2.2.1.3 Gewinnung von Molybdän aus Erzen mit geringerem Mo-Gehalt

Auf Grund des weltweit steigenden Verbrauchs von Molybdän erhöht sich der Bedarf an wirtschaftlich abbaubaren Erzvorkommen immer weiter. Ein Problem vieler solcher Erzvorkommen ist die schwierige Aufbereitung des Erzes. Als Beispiel wird ein sulfidisches Mo-Ni-Erz angeführt, welches in einer Vielzahl an Lagerstätten in China vorkommt. Deren Herausforderung besteht darin, dass in diesen das Molybdän in einer amorphen Matrix aus MoS_x , Lehm, Quarz und Kohlenstoff gebunden ist. Auf Grund dieser Erzbeschaffenheit lässt sich der Rohstoff durch Flotation kaum aufbereiten (Ausbringung 30–50 %). Aus diesem Grund sind herkömmliche Verfahren nur schlecht anwendbar.

Eine Lösung besteht in der direkten oxidierenden Laugung in einer NaOH/NaCl -Lösung, in welche Sauerstoff eingeblasen wird. Die erhaltene Lösung kann dann über Reinigungs- und Fällungsschritte zu Ammoniummolybdat, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, einem Vorstoff für die Herstellung von MoO_3 , umgewandelt werden. [15, 16]

2.2.2 Produktion von Molybdän aus sekundären Vormaterialien

Der wichtigste sekundäre Rohstoff für die Produktion von Molybdän sind verbrauchte Katalysatoren der petrochemischen Industrie. Diese enthalten Molybdän (10–20 %) in Verbindung mit Cobalt (bis 4 %), Nickel (0,5–10 %), Vanadium (0,5–12 %) und Kohlenstoff (10–12 %), welches an einen porösen Tonerdeträger (Al_2O_3) gebunden ist.

Den typischen Ablauf der Verwertung stellt Abbildung 4 dar. [1]

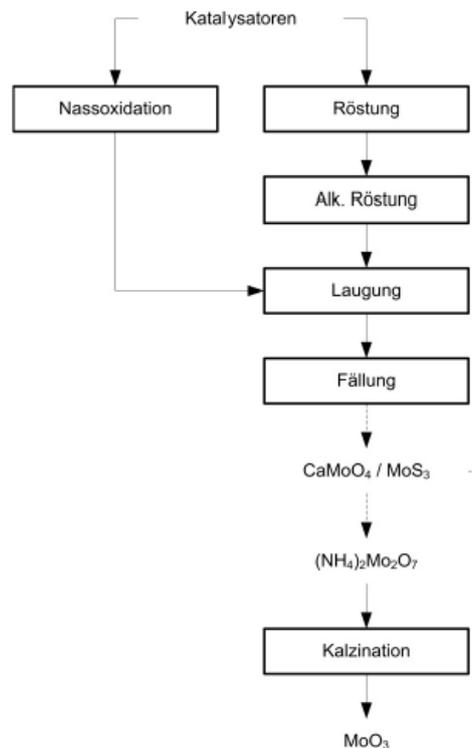


Abbildung 4: Verfahrensablauf der sekundären Produktion von Molybdänoxid

Um die Katalysatoren aufzubereiten, gibt es zwei Verfahrenswege: [1]

- Zweistufige Röstung
- Nassoxidation

In der zweistufigen Röstung werden die gemahlene Katalysatoren zuerst bei 600 °C mit Luft zur Entfernung von Schwefel und Kohlenstoff behandelt. In der zweiten Stufe findet zusätzlich Natriumkarbonat (Na_2CO_3) für die nochmalige Röstung der Mischung mit Luft bei 600–800 °C Verwendung. Dabei erfolgt die Umwandlung der Mo- und V-Oxide in Natriummolybdat (Na_2Mo_4) und Natriumvanadat (NaVO_3). Das Röstgut lässt sich anschließend in der Laugung einsetzen.

Die Nassoxidation kombiniert die Abläufe der zweistufigen Röstung in einem Prozess. Dazu hat die Suspendierung der gemahlene Katalysatoren in einer Mischung aus Wasser und Natriumkarbonat bei 300 °C und Drücken bis 17 MPa zu geschehen. Dabei entstehen direkt Natriummolybdat- und -vanadat-Lösungen.

Im darauffolgenden Laugungsschritt lassen sich diese entweder mittels Ammoniumchlorid oder -sulfat bzw. mittels Schwefelwasserstoff behandeln. Bei Ersterem bildet sich Ammoniumvanadat (NH_4VO_3) und Molybdän wird danach durch Kalkzugabe als Kalziummolybdat (CaMoO_4) ausgefällt. Bei der zweiten Methode entsteht MoS_3 und anschließend fällt Vanadium durch Neutralisation mit NaOH als $\text{V}(\text{OH})_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ aus.

Nach diversen Zwischenstufen lässt sich im abschließenden Schritt durch Ammonium-Zugabe Ammoniummolybdat, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, gewinnen, aus dem mittels Kalzination bei knapp über 400 °C MoO_3 resultiert. Dieses kann wiederum der Reduktion mit Wasserstoff zur Herstellung von metallischem Molybdänpulver zugeführt werden. [1, 17]

2.2.3 Anwendungen für Molybdän

Molybdän findet in vielen Bereichen Anwendung, wobei die Hochtemperatur- und die chemische Beständigkeit wichtige Eigenschaften darstellen. Einsatzgebiete umfassen daher Schmelz- und Erstarrungsgefäße für Schmelzen unter Vakuum, Superlegierungen für Hochtemperaturanwendungen (gute Kriecheneigenschaften bis 1800 °C), Sputtertargets und Trägermaterialien in der Leistungselektronik. Weitere wichtige Anwendungsbereiche sind: [1, 13]

- Katalysatoren in der petrochemischen Industrie
- Feststoffschmierstoff (MoS_2)
- Flammschutzmittel
- Apparaturen zum Glasschmelzen (unter Berücksichtigung der geringen Oxidationsbeständigkeit)

2.3 Eigenschaften und Metallurgie von Mo-W-Legierungen

Molybdän-Wolfram-Legierungen weisen hauptsächlich Zusammensetzungen in einem Bereich von 20 bis 50 Gew.-% W auf und finden als Material in Hochtemperaturbereichen, in der Kernenergietechnik, in der Zink- und Glasindustrie als Pumpen- und Rührermaterialien sowie als Sputtertargets in der Beschichtungstechnik Verwendung. Ausschlaggebend für den Einsatz in diesen Bereichen sind die Eigenschaften dieser Legierungen, im Allgemeinen deren Hochtemperatur- und Korrosionsbeständigkeit gegenüber geschmolzenen Metallen. Diese führen aber auch zu Problemen in der Herstellung, auf die in diesem Abschnitt näher eingegangen werden soll.

2.3.1 Herstellung von Mo-W-Legierungen

Molybdän und Wolfram sind laut dem entsprechenden Phasendiagramm vollständig mischbar (Abbildung 5). Jedoch treten bei der Herstellung solcher Legierungen Probleme auf.

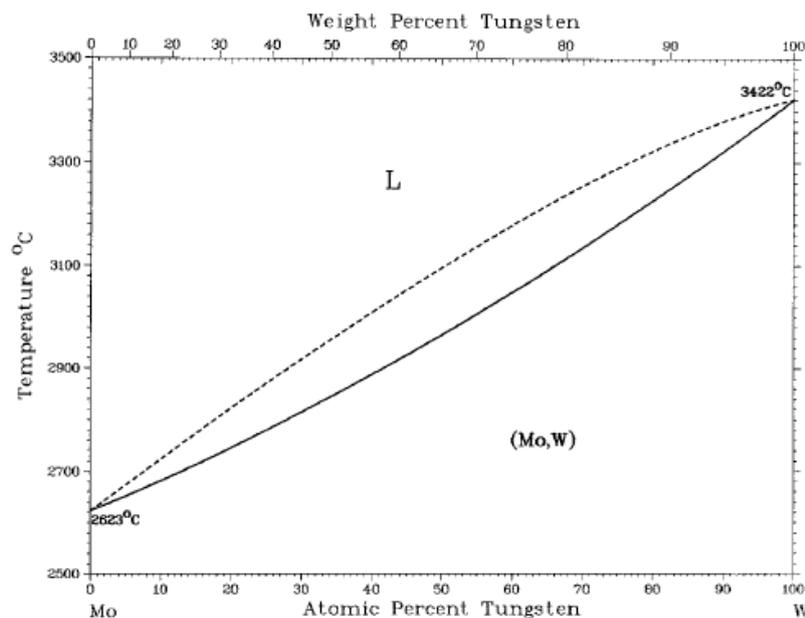


Abbildung 5: Binäres Phasendiagramm für Mo-W [18]

Die schmelzmetallurgische Erzeugung solcher Werkstoffe ist auf Grund ihrer Eigenschaften schwierig. Erstens bereiten die hohen Schmelzpunkte ($T_{S,W} = 3410\text{ °C}$, $T_{S,Mo} = 2620\text{ °C}$) anlagentechnische Probleme und zweitens führt der große Dichteunterschied ($19,35\text{ g/cm}^3$ und $10,6\text{ g/cm}^3$) zu Inhomogenitäten beim Schmelzvorgang. Diese lassen sich nur durch mehrmaliges Wiederholen des Schmelzvorganges bei Temperaturen um 3.000 °C vermeiden. Ein weiterer Nachteil ist die hohe Neigung zur Oxidation der Legierungselemente bei erhöhten Temperaturen. Daher müsste der Schmelzvorgang unter Vakuum durchgeführt

werden, woraus sehr hohe Ansprüche an das Schmelzaggregat und die Prozessführung resultieren. Typische Schmelzaggregate sind daher Vakuum-Lichtbogen-Schmelzöfen. [7, 19]

Aus den oben genannten Gründen konzentriert sich die Forschung auf die Entwicklung neuer Technologien zur Herstellung von Mo-W-Legierungen. Eine vielversprechende Methode ist hierbei das mechanische Legieren. Dabei werden hochreine Metallpulver in eine Kugelmühle gegeben und bei 250 min^{-1} für bis zu 25 Stunden gemahlen. Nach dem Ende des mechanischen Legierens folgt eine Sinterung, um das Pulver in eine bauteilgerechte Form zu bringen. Dafür wird das Pulver mittels „Cold Isostatic Pressing“ (CIP) bei Drücken bis 3.000 bar verdichtet und danach bei Temperaturen bis $2.000 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon- und Wasserstoff-Atmosphäre gesintert. Auf diesem Weg können Bauteile mit ähnlichen Eigenschaften wie auf dem schmelzmetallurgischen Weg hergestellt werden, jedoch ist der Energiebedarf geringer und die Anlagentechnik einfacher. [7, 20]

2.3.2 Recycling von Mo-W-Legierungen

Üblicherweise erfolgt kein Recycling von Mo-W-Legierungen, da die Anforderung an die Anlagentechnik einen hohen Kostenfaktor darstellt. Des Weiteren ist die Trennung von Molybdän und Wolfram aufwändig, da die Metalle sehr ähnlich sind.

Diese Arbeit hat das Ziel, eine Mo-50W-Legierung in die jeweiligen Oxide aufzutrennen. Diese sollen nach einer Aufarbeitung wieder zu Metallpulver reduzierbar sein. Um die Separation der Legierungselemente zu erreichen, wird die Oxidationsneigung von Mo und W bei höheren Temperaturen ausgenutzt, um Oxide zu bilden und diese mittels ihrer unterschiedlichen Dampfdrücke zu trennen.

2.3.2.1 Oxidation von Wolfram

Die Oxidation von Wolfram durch Sauerstoff hängt hauptsächlich von der Temperatur und nur sehr schwach vom O_2 -Partialdruck ab. Üblicherweise bleibt eine polierte Wolframprobe bis zu einer Temperatur von 600 K ($327 \text{ }^\circ\text{C}$) blank. Erst ab $\sim 600 \text{ K}$ bildet sich eine dunkelblaue, dünne Oxidschicht mit der ungefähren Zusammensetzung $\text{WO}_{2,75}$ (Blauoxid). Für das Wachstum dieser Schicht ist die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Ab $\sim 900 \text{ K}$ ($627 \text{ }^\circ\text{C}$) entsteht auf der dunkelblauen Schicht gelbes, poröses, sauerstoffdurchlässiges WO_3 . Das Wachstum dieser Schicht wird durch den Transport von Wolframionen an die Phasengrenzfläche $\text{WO}_{2,75}/\text{WO}_3$ bestimmt. Ab $\sim 1250 \text{ K}$ ($977 \text{ }^\circ\text{C}$) beginnt sich das WO_3 zu verflüchtigen und ab $\sim 1550 \text{ K}$ ($1277 \text{ }^\circ\text{C}$) bleibt die Oberfläche der Wolframprobe oxidfrei, da die Oxide genauso schnell verdampfen wie sie gebildet werden. [6, 21]

2.3.2.2 Oxidation von Molybdän

Die Oxidation von Molybdän durch Sauerstoff hängt sehr stark von der Temperatur und den vorherrschenden Druckverhältnissen ab. Erste Oxidationserscheinungen (Anlauffarben) bilden sich ab einer Temperatur von ~ 500 K (227 °C). Ab ~ 573 K (300 °C) entstehen Oxidschichten bestehend aus MoO_3 , MoO_2 und intermediären Verbindungen. In dem Temperaturbereich zwischen 773 K (500 °C) und 973 K (700 °C) setzt die Verdampfung von MoO_3 ein, welche simultan zur Oxidbildung abläuft. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von MoO_3 (~ 795 °C) überwiegt die Verflüchtigung und es treten auch Massenverluste auf. Die abdampfenden Oxide sind hauptsächlich MoO_3 und dessen Polymere. Die Reaktion an der Oberfläche bei hohen Temperaturen lässt sich in fünf Teilschritten beschreiben: [22]

1. Transport von O_2 -Molekülen an die Metalloberfläche
2. Chemisorption von O
3. Chemische Reaktion an der Oberfläche
4. Desorption der flüchtigen Oxide (MoO_3)
5. Abtransport der Reaktionsprodukte von der Oberfläche

Aufgrund dieser Verdampfungsreaktionen bei Temperaturen größer 1068 K (795 °C) lassen sich die Oxide von Molybdän und Wolfram abtrennen, da WO_3 erst ab einem Wert über 1250 K (975 °C) sich zu verflüchtigen beginnt. Die Versuche wurden daher in diesem Temperaturbereich (850 – 925 °C) durchgeführt. Eine genaue Beschreibung der Versuchsbedingungen folgt in den nächsten Kapiteln.

3. Praktische Versuche

Das Ziel dieser Arbeit war das Recycling einer Mo-50W-Legierung durch die Oxidation der Vormaterialien und einer möglichst vollständigen Trennung der entstehenden Molybdän- und Wolfram-Oxide. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Parameter (Korngröße des Ausgangsmaterials, Versuchstemperatur sowie Sauerstoffgehalt des Reaktionsgases) in den Versuchsreihen variiert.

3.1 Grundlagen zur Versuchsdurchführung

Die Grundlage zur Trennung der gebildeten Oxide besteht in deren unterschiedlicher Flüchtigkeit bei den gegebenen Versuchstemperaturen. Da diese in einem Bereich von 850 °C bis 925 °C liegen, verdampft das Molybdänoxid (MoO_3) und kann mit der Strömung des Reaktionsgases aus dem Ofen ausgetragen werden. Das Wolframoxid (WO_3) sollte bei diesen Temperaturen im Ofen verbleiben. Des Weiteren erfolgte eine Variation der Korngröße des Probenmaterials und des Sauerstoffgehaltes im Reaktionsgas (Tabelle 3).

Tabelle 3: Parameter für die Versuchsreihen

Versuchstemperaturen [°C]	Korngrößen [mm]	Sauerstoffgehalt des Gases [%]
850, 875, 900, 925	< 1; 1–2; 2–4; 4–6,5; > 6,5	21, 40, 60

Als Ausgangsmaterial kam eine Mo-50W-Legierung zum Einsatz. Zur Bestimmung der durchschnittlichen Zusammensetzung wurden Stichproben jeder Korngrößenklasse entnommen und mittels REM/EDX analysiert (Tabelle 4). Bei einigen Vorversuchen stellte sich jedoch heraus, dass ein Teil des Vormaterials aus reinem Molybdän bestand. Aus diesem Grund war ein Aufbereitungsschritt durchzuführen, um die Mo-W-Legierung vom Mo zu trennen.

Tabelle 4: Analysenergebnisse des Mo-W-Vormaterials

Molybdängehalt [%]	Wolframgehalt [%]	Sauerstoffgehalt [%]
45,1	51,0	3,9
45,7	48,9	2,2
46,5	51,4	2,0
45,9	51,8	2,2
46,0	48,0	2,6
45,2	48,6	2,7
44,6	49,6	2,6
Durchschnitt: 45,6	Durchschnitt: 49,9	Durchschnitt: 2,6

Die Durchführung der Versuche erfolgte mit den jeweils vorgegebenen Parametern. Nach dem Abschluss wurde sowohl der Rückstand im Ofen als auch der ausgetragene resublimierte Rückstand gemahlen und mittels REM/EDX analysiert.

3.2 Versuchsaufbau zur Oxidation und Sublimation

Die Vorversuche zur Bestimmung der idealen Parameter und die Hauptversuche erfolgten in einem Carbolite Rohrofen STF 15/450/301 (Abbildung 6). Die Proben wurden in AlSint-Schiffchen (Al_2O_3) eingewogen und im Ofen platziert. Das Abgas gelangte über Schläuche in einen Rundkolben, wo sich das Resublimat absetzen konnte, und von dort über eine Gaswaschflasche als Durchflussüberprüfung in die Absaugung.

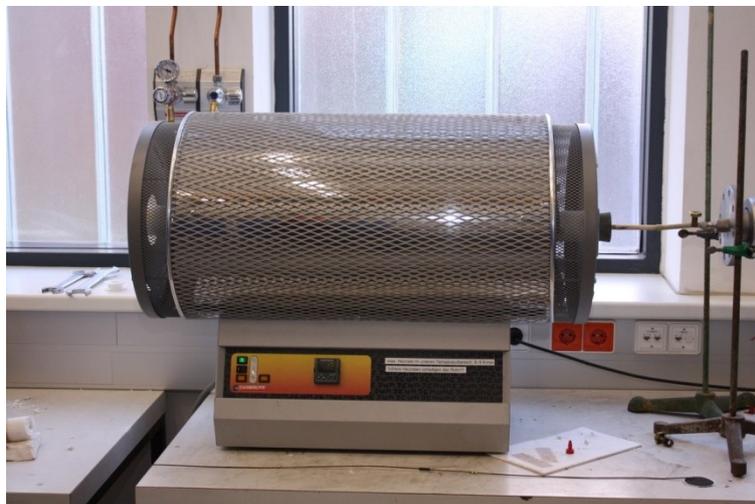


Abbildung 6: Für die Versuche eingesetzter Carbolite Rohrofen STF 15/450/301



Abbildung 7: Einwaage der Probe in ein AlSint-Schiffchen

3.3 Versuchsdurchführung zur Trennung der beiden Elemente

Die Versuche liefen unter exakten Vorgaben und gleichbleibenden Bedingungen ab, wie sie in diesem Abschnitt wiedergegeben werden.

3.3.1 Aufbereitung des Probenmaterials

Wie bereits vorher beschrieben, stellte sich bei den Vorversuchen zur Bestimmung der idealen Versuchsparameter heraus, dass das Vormaterial einer Mischung aus der zu untersuchenden Mo-W-Legierung und reinem Molybdän bestand. Aus diesem Grund war eine Aufbereitung durchzuführen, um das die Mo-Partikel abzutrennen. Auf Grund der hohen Dichte sowohl der zu untersuchenden Legierung ($\sim 13\text{--}14\text{ g/cm}^3$) als auch des störenden Molybdäns ($10,6\text{ g/cm}^3$) sowie der vorliegenden Korngrößen konnte jedoch keine klassische Flotation oder andere gravimetrische Verfahren angewandt werden. Als geeignetes Aggregat stellte sich jedoch der Setzapparat nach Büttgenbach dar (Abbildung 8).

Dessen Funktionsweise basiert auf der unterschiedlich starken Beschleunigung der Teilchen, die von der jeweiligen Dichte abhängt. Dazu wird das bezüglich der Partikelform möglichst homogene Material vorgelegt und der Apparat mit Wasser befüllt. Danach kommt eine Luftpumpe zum Einsatz, mit welcher Luftstöße von unten durch die Schüttung nach oben abgegeben werden. Diese wirbeln das Schüttgut auf und die Körner mit höherer Dichte setzen sich schneller, Partikel mit geringerer Dichte langsamer ab. Daraus resultiert eine effektive Trennung von Partikeln mit unterschiedlicher Dichte.

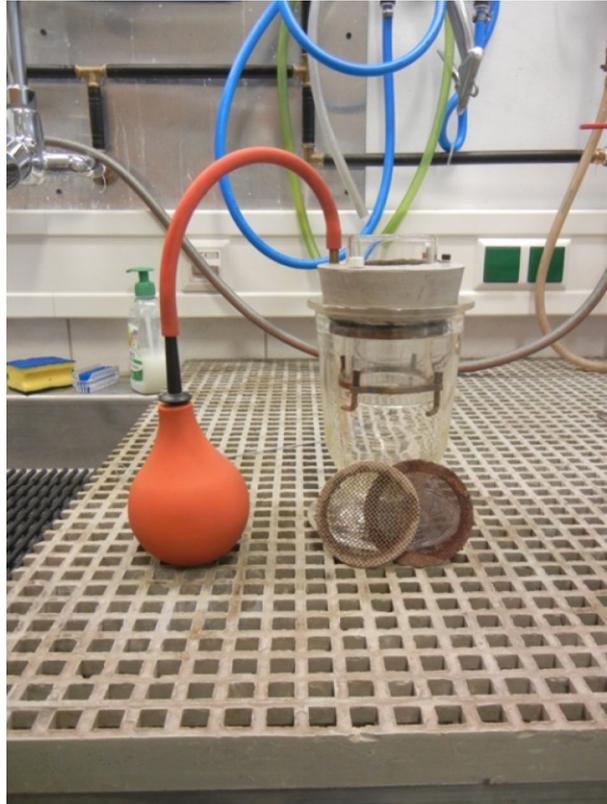


Abbildung 8: Setzapparat nach Büttgenbach, welcher sich zur Trennung von Mo-W bzw. Mo eignet

Nach mehreren Luftstößen erfolgte die Abtrennung der Schwerfraktion von der Leichtfraktion mittels Abstreifen der schwereren Partikel. Um die Effektivität der Trennmethode zu bestimmen, kam abschließend noch die Dichtebestimmung der Schwerfraktion mittels Helium-Pyknometer (Micromeritics Accupyc 1330) zur Anwendung. Die aufbereiteten Mo-W-Legierungen konnten dann problemlos in den Hauptversuchen eingesetzt werden.

3.3.2 Oxidationsversuche im Rohrofen

Für die Oxidationsexperimente waren jeweils 20 g Mo-W-Legierung (Tabelle 5) in ein AlSi-Schiffchen einzuwiegen und in den auf Versuchstemperatur vorgeheizten Ofen einzusetzen. Im Ofen herrschte eine Strömung synthetischer Luft mit einem Volumenstrom von 5 l/min^{-1} . Die Oxidation von Molybdän (Gleichung 11) und Wolfram (Gleichung 12) startete sofort, wobei sich gelbes, MoO_3 -haltiges Abgas bildete und sich der resublimierte Feststoff im Kolben sammelte.



Zur Überprüfung der Massenabnahme wurden die Proben alle 20 Minuten aus dem Ofen genommen und gewogen. Sobald die Massenabnahme zwischen den Messungen weniger als 1 % betrug, endete der Versuch. Das oxidierte Endmaterial ließ sich nach einer Mahlung mittels REM/EDX untersuchen.

Tabelle 5: Angewendete Parameter und Einwaagen der Oxidationsversuche

Versuchsnummer	Korngröße [mm]	Temperatur [°C]	Sauerstoffgehalt [%]	Einwaage [g]
1	< 1 mm	850	60	20,08
2	< 1 mm	925	21	20
3	> 6,3 mm	850	21	20,6
4	< 1 mm	850	21	20,01
5	> 6,3 mm	850	60	20,13
6	> 6,3 mm	925	60	20,2
7	> 6,3 mm	925	21	20,23
8	< 1 mm	925	60	20,11
9	1–2 mm	875	60	20,13
10	2–4 mm	925	40	20,05
11	4–6,3 mm	875	21	20,21
12	2–4 mm	850	40	20,16
13	< 1 mm	900	40	20
14	> 6,3 mm	900	40	22,36
15	1–2 mm	850	60	20,01
16	4–6,3 mm	850	60	20,16
17	2–4 mm	900	40	20,02
18	1–2 mm	875	21	20,06
19	2–4 mm	900	40	20,02
20	2–4 mm	900	40	20,08



Abbildung 9: Einwaage eines Versuchs (Versuchsnummer 6)



Abbildung 10: Vollständig oxidierte Probe nach dem Versuchsende (Versuchsnummer 6)

4. Ergebnisse der Versuche im Rohrofen

Nach dem Abschluss der Versuche konnte eine große Streuung bei der Massenabnahme und der Versuchsdauer bis zum Stillstand der Oxidation festgestellt werden (Tabelle 6). Es zeigt sich bei den Ergebnissen ein starker Einfluss der Temperatur sowie der Korngröße auf die notwendige Zeit bis zur vollständigen Oxidation.

Tabelle 6: Endmassen, Massenverluste und Dauer der Versuche

Versuchsnummer	Temperatur [°C]	Korngröße [mm]	Einwaage [g]	Endmasse [g]	Massenverlust [%]	Dauer [min]
1	850	< 1 mm	20,08	14,62	27,19	180
2	925	< 1 mm	20	14,17	29,15	140
3	850	> 6,3 mm	20,6	11,71	43,16	300
4	850	< 1 mm	20,01	16,28	18,64	300
5	850	> 6,3 mm	20,13	12,99	35,47	280
6	925	> 6,3 mm	20,2	14,14	30,0	220
7	925	> 6,3 mm	20,23	13,3	34,26	220
8	925	< 1 mm	20,11	14,16	29,57	160
9	875	1–2 mm	20,13	14,37	28,61	200
10	925	2–4 mm	20,05	14,98	25,29	140
11	875	4–6,3 mm	20,21	14,87	26,42	160
12	850	2–4 mm	20,16	15,59	22,67	160
13	900	< 1 mm	20	13,74	31,30	160
14	900	> 6,3 mm	22,36	10,49	53,09	240
15	850	1–2 mm	20,01	16,3	18,54	240
16	850	4–6,3 mm	20,16	16,91	16,12	180
17	900	2–4 mm	20,02	15,59	22,13	160
18	875	1–2 mm	20,06	13,8	31,21	180
19	900	2–4 mm	20,02	15,97	20,23	160
20	900	2–4 mm	20,08	15,13	24,65	140

Bei der Analyse des Wolframoxid-Rückstandes zeigte sich, dass trotz beinahe konstant bleibender Masse zum Versuchsende immer noch ein Restgehalt an Molybdänoxid vorhanden war (Tabelle 7). Auch hier lässt sich wieder ein Temperatureinfluss erkennen.

Tabelle 7: Restgehalt von Mo im Wolframoxid im Produkt

Versuchsnummer	Korngröße [mm]	Temperatur [°C]	Sauerstoffgehalt [%]	Mo-Gehalt im W-Oxid [Gew-%]
1	< 1 mm	850	60	9,5
2	< 1 mm	925	21	7,8
3	> 6,3 mm	850	21	14,6
4	< 1 mm	850	21	12,2
5	> 6,3 mm	850	60	12,8
6	> 6,3 mm	925	60	4,3
7	> 6,3 mm	925	21	6,8
8	< 1 mm	925	60	8,3
9	1–2 mm	875	60	10
10	2–4 mm	925	40	7,7
11	4–6,3 mm	875	21	7
12	2–4 mm	850	40	9,9
13	< 1 mm	900	40	8,8
14	> 6,3 mm	900	40	8,2
15	1–2 mm	850	60	16,3
16	4–6,3 mm	850	60	12,6
17	2–4 mm	900	40	9
18	1–2 mm	875	21	9,8
19	2–4 mm	900	40	10,4
20	2–4 mm	900	40	8,5

Bei der Analyse des resublimierten Molybdänoxids konnte dargestellt werden, dass bei der Oxidationsreaktion nur ein geringer Teil an Wolframoxid im Ofenraum verdampft und mit der Gasströmung ausgetragen wurde.

Tabelle 8: Gehalt von W im Molybdänoxid im Produkt

Versuchsnummer	Korngröße [mm]	Temperatur [°C]	Sauerstoffgehalt [%]	W-Gehalt im Mo-Oxid [Gew-%]
1	< 1 mm	850	60	1
2	< 1 mm	925	21	1,2
3	> 6,3 mm	850	21	0,7
4	< 1 mm	850	21	0,7
5	> 6,3 mm	850	60	0
6	> 6,3 mm	925	60	1,4
7	> 6,3 mm	925	21	0,8
8	< 1 mm	925	60	1,8
9	1–2 mm	875	60	1,4
10	2–4 mm	925	40	1,4
11	4–6,3 mm	875	21	1,2
12	2–4 mm	850	40	0
13	< 1 mm	900	40	1,1
14	> 6,3 mm	900	40	0,4
15	1–2 mm	850	60	0
16	4–6,3 mm	850	60	1,5
17	2–4 mm	900	40	1,4
18	1–2 mm	875	21	0
19	2–4 mm	900	40	0
20	2–4 mm	900	40	1,1

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse werden nachfolgend genauer analysiert und ausgewertet.

5. Auswertung der Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die im vorangegangenen Abschnitt präsentierten Ergebnisse genauer analysiert und ausgewertet werden. Das geschieht einerseits über einen fixen Bezugswert für die Massenabnahme, um die Oxidationszeiten der einzelnen Versuche besser vergleichen zu können, und andererseits über eine statistische Auswertung der Ergebnisse.

5.1 Auswertung mittels fixem Bezugswert der Massenabnahme

Der Bezugswert wird gewählt, um die durchgeführten Versuche besser vergleichen zu können. Da es zu großen Abweichungen bezüglich der Zeit bis zur ungefähren Massenkonstanz gekommen ist, wurde als Bezugswert 85 % der Anfangsmasse ausgewählt. Dieser Weg ermöglichte eine bessere Vergleichbarkeit der Versuche (Tabelle 9). Es zeigt sich, dass sich die Behandlungszeiten mit steigender Temperatur und ab einer Korngröße von 2 mm verkürzen. Das liegt zum einen daran, dass große Körner im eingesetzten Versuchsaufbau besser vom Reaktionsgas umströmt werden, und zum anderen, dass die Korngrößenfraktion < 1 mm bei den Reaktionstemperaturen zu einer festen Platte sintern. In Abbildung 11 ist eine solche Probe mit zusammengebackenen Körnern zu sehen. Durch diesen Effekt nimmt die für die Reaktion verfügbare Oberfläche der Probe stark ab und die Behandlungsdauer steigt an. Eine Lösung wäre das Aufbrechen der Körner, jedoch besteht dabei die Gefahr das AlSint-Schiffchen zu zerbrechen. Eine bewegte Materialoberfläche wie z.B. in einem Drehrohrföfen, würde das Zusammenbacken von Teilchen vermindern.



Abbildung 11: Zusammengesinterte Mo-W-Körner am Ende des Versuchs 4

Tabelle 9: Endmassen, Massenverluste und Versuchszeiten der Oxidationsversuche

Versuchsnummer	Temperatur [°C]	Korngröße [mm]	Einwaage [g]	Endmasse [g]	Massenverlust [%]	Dauer bis 85 % [min]	Dauer bis Massenkonzanz [min]
1	850	< 1	20,08	16,42	18,23	80	180
2	925	< 1	20	17,32	13,40	60	140
3	850	> 6,3	20,6	16,79	18,50	120	300
4	850	< 1	20,01	16,61	16,99	120	300
5	850	> 6,3	20,13	17,22	14,46	120	280
6	925	> 6,3	20,2	16,91	16,29	70	220
7	925	> 6,3	20,23	17,02	15,87	60	220
8	925	< 1	20,11	17,09	15,02	60	160
9	875	1–2	20,13	16,89	16,10	90	200
10	925	2–4	20,05	16,01	20,15	60	140
11	875	4–6,3	20,21	17,36	14,10	60	160
12	850	2–4	20,16	16,59	17,71	80	160
13	900	< 1	20	17,05	14,75	60	160
14	900	> 6,3	22,36	15,67	29,92	60	240
15	850	1–2	20,01	16,94	15,34	160	240
16	850	4–6,3	20,16	16,91	16,12	180	180
17	900	2–4	20,02	16,45	17,83	80	160
18	875	1–2	20,06	16,77	16,40	70	180
19	900	2–4	20,02	17,02	14,99	80	160
20	900	2–4	20,08	16,35	18,58	60	140

Aus den bisherigen Betrachtungen ist ersichtlich, dass vor allem die Temperatur entscheidenden Einfluss auf die erforderliche Reaktionszeit hat. Die Auswirkungen der Korngröße des zu oxidierenden Materials sind ebenfalls erkennbar aber nicht so signifikant wie der Temperatureinfluss.

Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Versuchstemperaturen genauer betrachtet.

5.1.1 Auswertung der Ergebnisse bei 850 °C

Bisher konzentrierte sich die Auswertung der Ergebnisse nur auf den Einfluss der Temperatur und der Korngröße. In diesem Abschnitt soll nun anhand der ausgewerteten Daten zusätzlich die Auswirkung des Sauerstoffgehalts bestimmt werden. Insgesamt fanden sieben Versuche bei einer Temperatur von 850 °C statt (Abbildung 12).

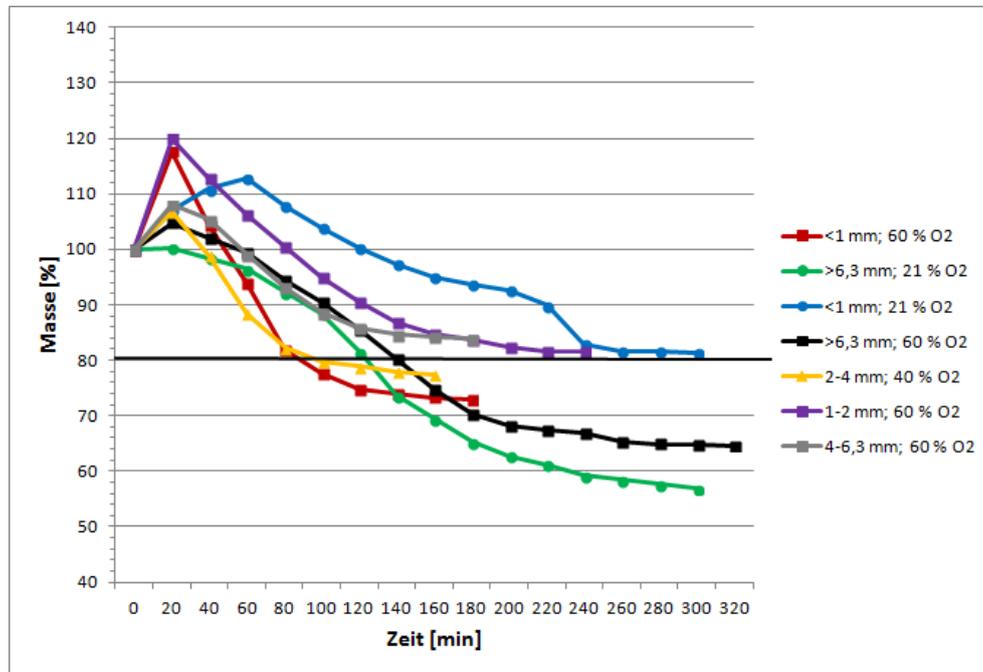


Abbildung 12: Massenabnahmen über die Zeit bei 850 °C als Funktion von unterschiedlichen Korngrößen und Sauerstoffgehalten

In dem Diagramm ist ersichtlich, dass die Wirkung des Sauerstoffgehalts ebenfalls durch die Korngröße beeinflusst wird. Als Beispiel ist hier der Vergleich der Behandlungszeiten bei den Versuchen mit Korngrößen < 1 mm und $> 6,3$ mm anzuführen. Bei kleinen Teilchen wirkt die Erhöhung des Sauerstoffgehalts stark beschleunigend auf die Umsetzung. Bei großen Partikeln ist hingegen sogar eine hemmende Wirkung erkennbar.

Des Weiteren zeigt sich, dass bei mittleren Korngrößen (2–4 mm) auch bei geringeren O_2 -gehalten hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden. Gründe hierfür sind die höhere spezifische Oberfläche im Vergleich zu größeren Partikeln sowie die Vermeidung vom Zusammenbacken, der Körner wie sie bei kleineren Teilchen auftritt.

Die Massenzunahme zu Beginn der Versuche lässt sich darauf zurückführen, dass zuerst eine Oxidation bis zum sechswertigen Molybdänoxid stattfinden muss, bevor dieses verdampfen kann. Außerdem ist auch von einer simultanen Oxidation des Wolframs auszugehen, welches ebenso unterschiedliche Oxidationsstufen aufweist (MoO_2 , MoO_3 bzw. WO_2 , $WO_{2,72}$, $WO_{2,96}$, und WO_3).

5.1.2 Auswertung der Ergebnisse bei 875 °C

Bei 875 °C wurden insgesamt drei Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 13 ersichtlich sind.

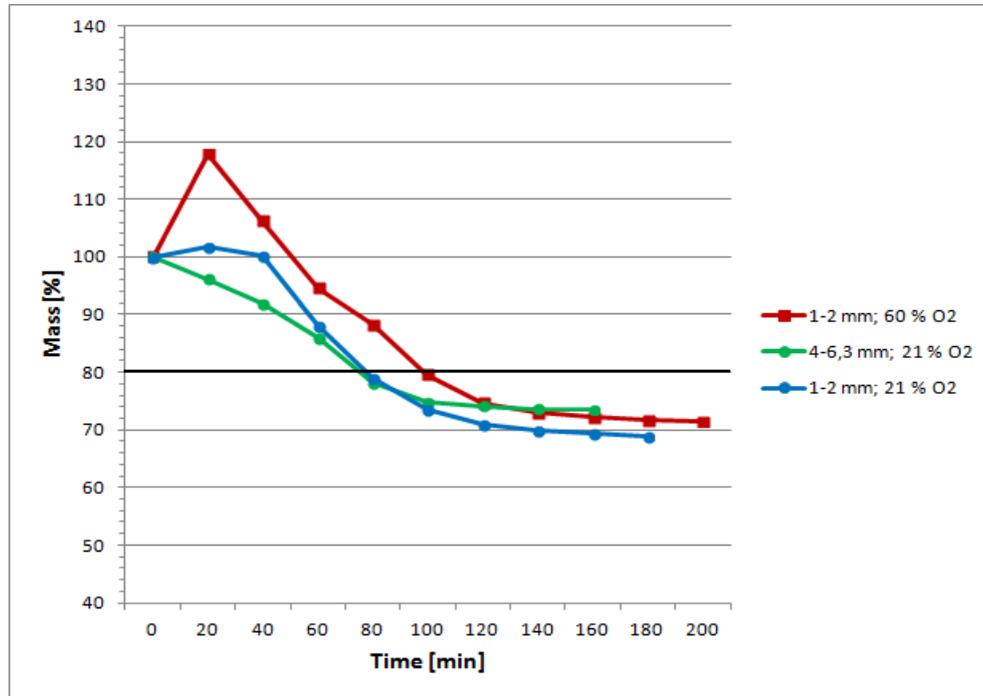


Abbildung 13: Massenabnahmen über die Zeit bei 875 °C als Funktion von unterschiedlichen Korngrößen und Sauerstoffgehalten

In diesem Diagramm lässt sich erkennen, dass die Wirkung der Korngröße stärker ausgeprägt ist als jene des Sauerstoffgehaltes. Die Proben mit kleinerer Partikelgröße zeigt einen zeitlichen Ablauf mit deutlicher Verschiebung zwischen Oxidation und Sublimation als die anderen. Als Ursache lässt sich wieder die höhere spezifische Oberfläche bei kleinerem Korndurchmesser ausmachen.

Ein Grund, warum die Probe mit dem höchsten O₂-Gehalt im Reaktionsgas die längste Behandlungsdauer besitzt, lässt sich mit der anfangs starken Massenzunahme erklären. Hierbei bildet sich durch den großen Sauerstoffüberschuss eine große Menge Oxid, welches aber noch an der Probe haftet und somit eine Diffusionsbarriere darstellt. Im späteren Verlauf nimmt die Masse in gleichem Maße wie bei der anderen Probe mit kleinerer Korngröße ab.

An diesem Beispiel lässt sich sehr gut erkennen, dass sich bereits bei geringen Temperaturen Oxide bilden, welche jedoch noch nicht flüchtig sind und deshalb zu einer Massenzunahme führen.

Im Vergleich zu den Ergebnissen bei 850 °C lässt sich eine Verkürzung und eine geringere Streuung der notwendigen Reaktionsdauer feststellen. Daraus ist wieder der starke Einfluss der Temperatur zu erkennen.

5.1.3 Auswertung der Ergebnisse bei 900 °C

Bei 900 °C Reaktionstemperatur wurden insgesamt fünf Versuche durchgeführt, welche in Abbildung 14 dargestellt sind.

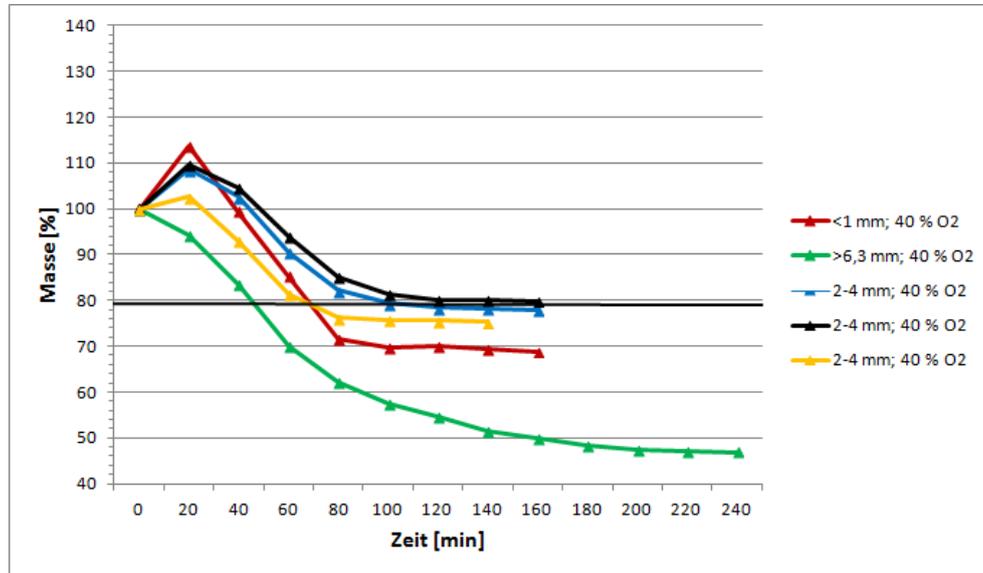


Abbildung 14: Massenabnahmen über die Zeit bei 900 °C als Funktion von unterschiedlichen Korngrößen und Sauerstoffgehalten

In diesem Diagramm lässt sich erkennen, dass die Teilchen mit mittleren Korngrößen vergleichbar oder schneller reagieren als die Proben mit kleineren Partikeln. Dieses Ergebnis kann wiederum auf das Sintern der Proben mit feinem Material zurückgeführt werden. Hier ist ebenso der Temperatureinfluss im Vergleich zu den Ergebnissen bei 850 °C gut erkennbar, da die Umsetzung der Proben schneller und mit geringerer Streuung erfolgt. Der Ausreißer der Probe mit Korngröße > 6,3 mm resultiert daraus, dass ein Teil der eingewogenen Körner noch aus reinem Molybdän bestanden, welche komplett abgedampft sind. Den Unterschied zu den Mo-W-Körnern stellt Abbildung 15 klar dar.

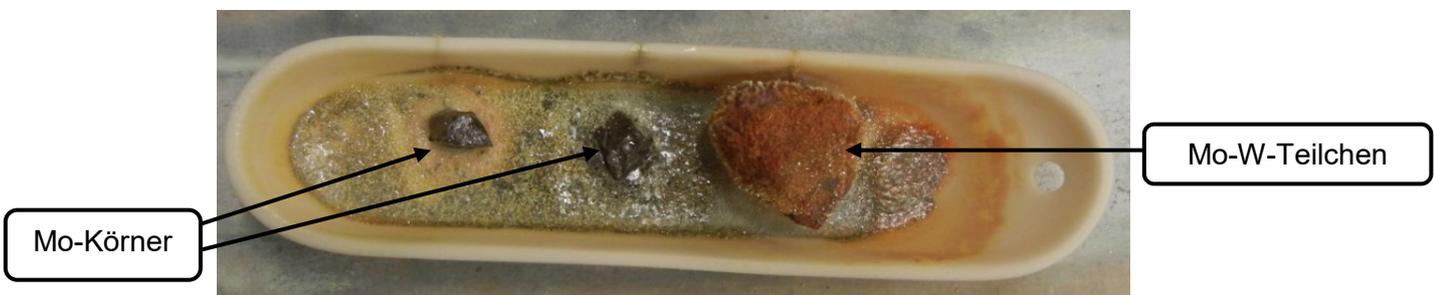


Abbildung 15: Unterschied zwischen Mo-W und reinem Mo am Ende des Versuchs 14

Diese Abweichung stammte aus der Aufbereitung, da diese bei großen, ungleichmäßig geformten Partikeln geringere Selektivitäten aufweist.

5.1.4 Auswertung der Ergebnisse bei 925 °C

Bei 925 °C Versuchstemperatur wurden fünf Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 16 dargestellt sind.

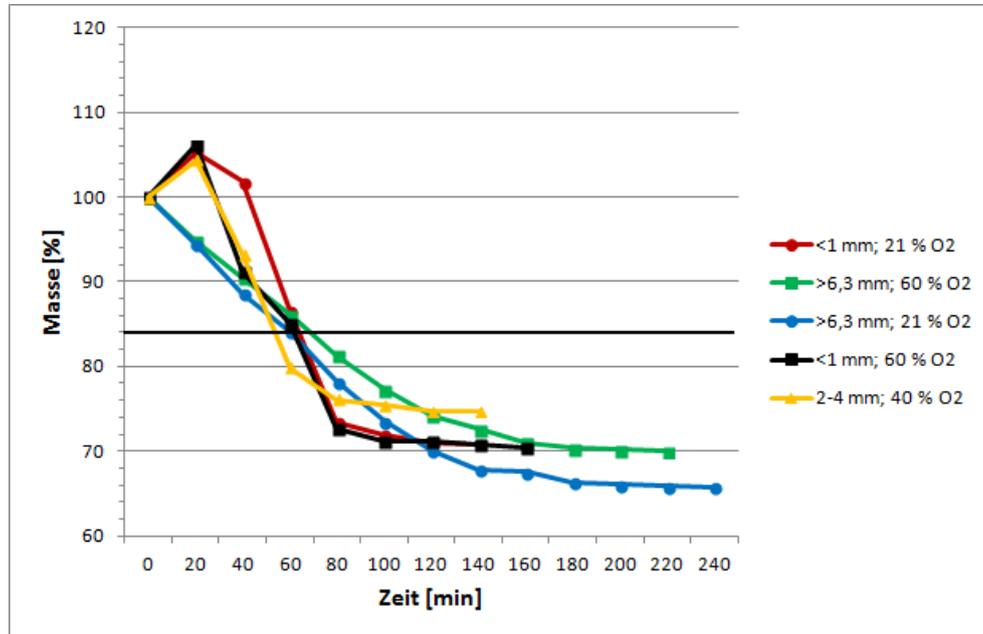


Abbildung 16: Massenabnahmen über die Zeit bei 925 °C als Funktion von unterschiedlichen Korngrößen und Sauerstoffgehalten

Dieses Diagramm weist darauf hin, dass die Temperatur mittlerweile der entscheidende Faktor ist und sowohl der Sauerstoffgehalt der Reaktionsluft als auch die Korngröße der Probe einen geringeren Einfluss auf die erforderliche Behandlungsdauer besitzen. Bekräftigt wird diese Aussage auch durch die geringe Umsetzungszeit und Streuung der jeweiligen Massenabnahmen bei variierenden Korndurchmessern oder O₂-gehalten. Es bestätigt sich ebenso die aus Tabelle 9 abgeleiteten Ergebnisse zu den Einflussfaktoren auf die Behandlungszeit der Proben.

Daraus resultiert die Schlussfolgerung, dass die besten Ergebnisse bei hohen Temperaturen und mittleren Korngrößen auftreten (Versuchsnummer 10; 925 °C, 2–4 mm, 40 % O₂). Dieser Versuch erzielte bei einer kurzen Reaktionsdauer sehr gute Resultate, bezugnehmend auf die ausgebrachte Menge an Molybdänoxid und der Reinheit des Wolfram- als auch Molybdänoxids. Daher wurden auch dessen Parameter für einen abschließenden Testlauf in einem Drehrohrofen übernommen. Dieser wird in einem nachfolgenden Kapitel noch genauer behandelt.

5.2 Statistische Auswertung der Ergebnisse

Nach Abschluss der Versuche erfolgte eine statistische Auswertung der Ergebnisse. Das Ziel war die Beschreibung der Versuche mittels einer empirischen Formel, um eine Vorhersage der Oxidationszeit, des Molybdängehalts im Wolframoxid und des Wolframgehalts im Molybdänoxid treffen zu können. Für die Ermittlung aller Annäherungsfunktionen fand die „Multiple Linear Regression“ (MLR, Annäherung an die ganze Kurve) Anwendung.

5.2.1 Auswertung der Oxidationszeit

Bei der statistischen Auswertung der Oxidationszeit für die Mo-W-Legierung zeigte sich, dass die Temperatur (T) einen signifikanten, die Korngröße (GS) und der Sauerstoffgehalt (O₂) jedoch keinen entscheidenden Einfluss auf die Dauer der Oxidation besitzen (Abbildung 17). Die quadratischen Faktoren von Korngröße (GS*GS) und Temperatur (T*T) sind ebenfalls insignifikant. Dieses Ergebnis bestätigt die herkömmliche Auswertung der Versuchsergebnisse sowie die Beschreibung in der Literatur, dass die Temperatur der Haupteinfluss auf die Reaktionsdauer ist. Die Annäherungsfunktion berücksichtigte dennoch die Korngröße und den Sauerstoffgehalt, da aufgrund der festgestellten Streuung bei manchen Versuchen ein Einfluss dieser Parameter nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte.

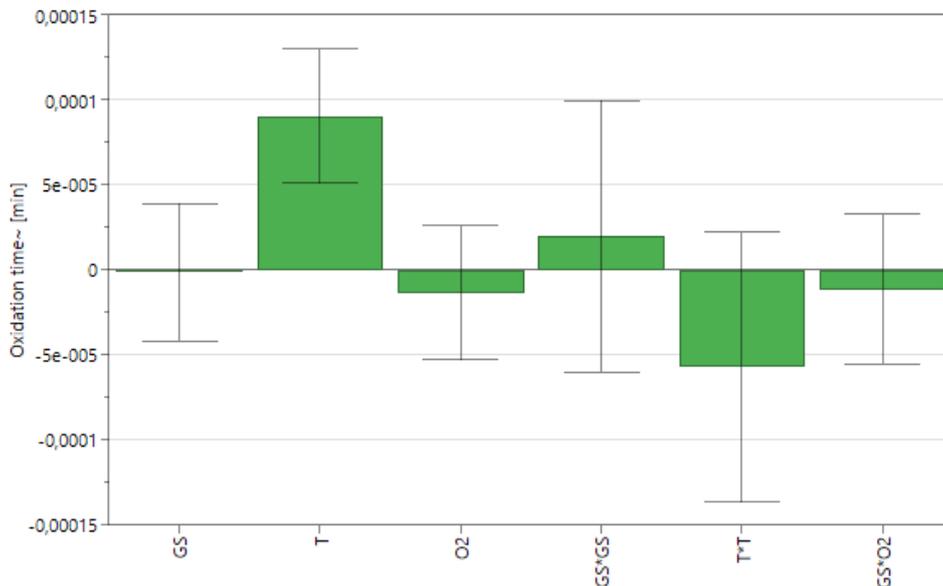


Abbildung 17: Signifikanz der Korngröße, der Temperatur sowie des Sauerstoffgehalts der Oxidationszeit

Mit den erhaltenen Daten war es möglich, eine mathematische Funktion zu erstellen, mit der die Vorhersage der Auswirkung der Temperatur, Korngröße und des Sauerstoffgehalts auf die Oxidationszeit möglich ist. Die Gleichung ist nachfolgend angeführt (Gleichung 13).

$$\text{Oxidationszeit} = -0,0338489 - 8,19443 \cdot 10^{-6} \cdot \text{GS} + 7,44251 \cdot 10^{-5} \cdot T - 8,81818 \cdot 10^{-9} \cdot \text{O}_2 + 2,21798 \cdot 10^{-6} \cdot (\text{GS} \cdot \text{GS}) - 4,05686 \cdot 10^{-8} \cdot (T \cdot T) - 1,92005 \cdot 10^{-7} \cdot (\text{GS} \cdot \text{O}_2)$$

Gleichung 13

In der nachfolgenden Abbildung 18 ist gut ersichtlich, dass die Temperatur der Haupteinflussfaktor für die Dauer der Oxidation ist. Dabei bestätigt sich die Betrachtung der herkömmlichen Auswertung, dass mit steigender Temperatur die Oxidationszeit sehr stark abnimmt. Es ist jedoch auch festzustellen, dass, obwohl die Korngröße und der Sauerstoffgehalt eine nicht signifikante Auswirkung auf das Ergebnis besitzen, eine Beeinflussung des zu erwartenden Ergebnisses sichtbar ist. Diese Betrachtung ist durchaus möglich, da dieser Einfluss durch die in der Auswertung erfasste Streuung in den Versuchsergebnissen hervorgerufen wird. Die gepunkteten Linien geben das obere und Konfidenzintervall bei einem Konfidenzlevel von 0,95 an.

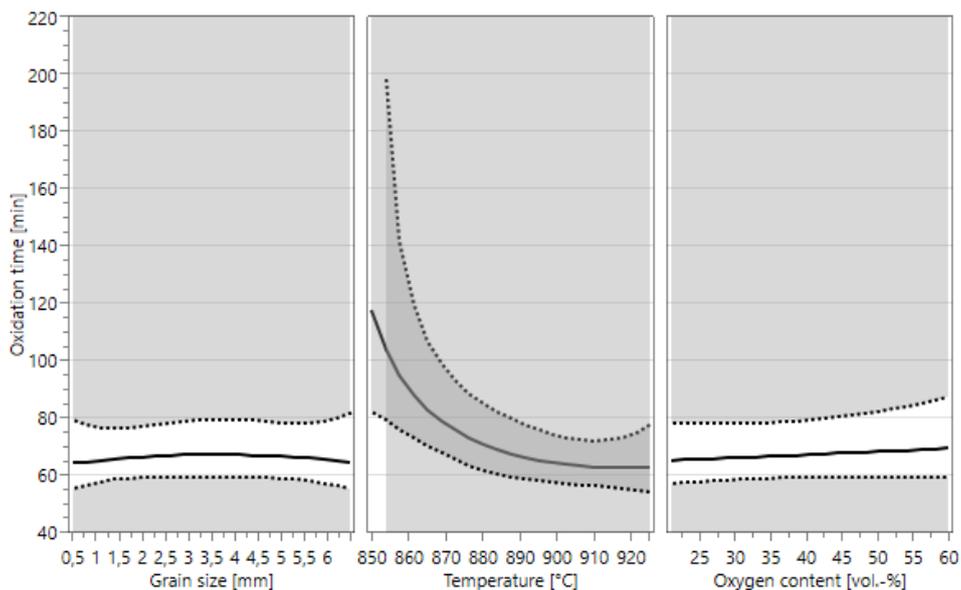


Abbildung 18: Diagramm zur Vorhersage der Oxidationszeit in Abhängigkeit von der Korngröße, Temperatur und dem Sauerstoffgehalts

Abschließend erfolgte noch ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit berechneten Erwartungswerten. Dieser lässt auf eine durchschnittliche Modellqualität schließen, da eine Abweichung der Versuchsergebnisse von der, unter 45 Grad liegenden, Linie sichtbar ist. Diese zeigt die optimale Übereinstimmung der Versuchs- mit den vom Modell berechneten Werten (Abbildung 19). Der Zahlenwert für die Übereinstimmung (R^2 = Korrelationskoeffizient) ist in diesem Fall mit 0,722 angegeben.

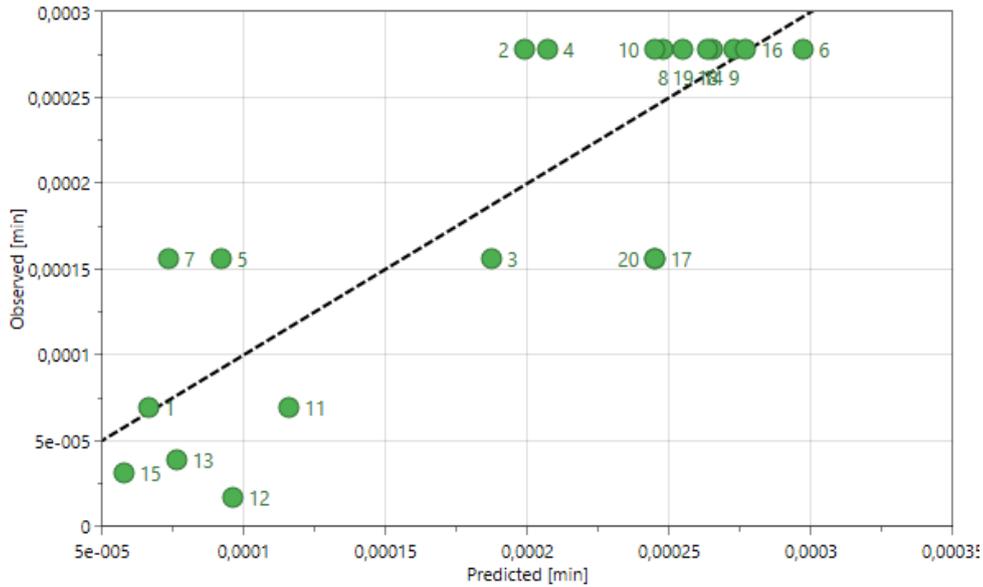


Abbildung 19: Vergleich der erwarteten (durch das Modell berechneten) mit den beobachteten Werten für die Oxidationszeit

5.2.2 Auswertung des Gehalts an Mo in Wolframoxid

Bei der Auswertung der Ergebnisse zeigte sich ein signifikanter Einfluss sowohl der Temperatur (T) als auch des Parameters Korngröße*Temperatur (GS*T) auf den Restmolybdänoxid-Gehalt im zurückgebliebenen Wolframoxid (Abbildung 20). Die Korngröße (GS) hat keine entscheidende Auswirkung auf den Oxidgehalt und spielt daher eine untergeordnete Rolle bei den Versuchen. Die Sauerstoffmenge (O₂) hatte, wie bereits bei der Oxidationszeit, nur einen geringen Einfluss auf das Ergebnis und wurde in der Auswertung nicht berücksichtigt. Dieses Resultat der Annäherungsfunktion stimmt mit den theoretischen Überlegungen überein, dass die Verdampfung von Molybdänoxid bei höheren Temperaturen schneller voranschreitet. Der geringfügig signifikante Einfluss der Korngröße zeigt aber, dass auch die Form des Versuchsmaterials eine Rolle spielt.

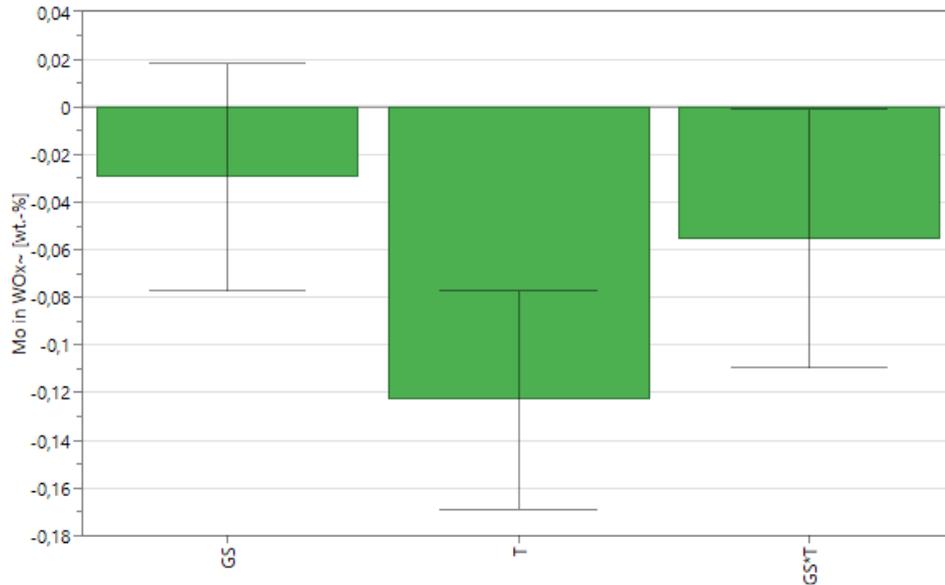


Abbildung 20: Signifikanz der Korngroße sowie der Temperatur des Mo-Gehalts im W-Oxid

Mit den erhaltenen Daten war es möglich, eine empirische Funktion zu erstellen. Mit dieser ist die Vorhersage des Einflusses der Temperatur, der Korngroße und des Sauerstoffgehaltes auf den Molybdänoxid-Gehalt im Wolframoxid möglich. Die Gleichung ist nachfolgend angeführt (Gleichung 14)

$$\text{Mo im W-Oxid} = 2,3807 + 0,426648 \cdot \text{GS} - 0,00151618 \cdot \text{T} - 0,000491875 \cdot (\text{GS} \cdot \text{T})$$

Gleichung 14

Mit Hilfe des Modells kann auch eine Abschätzung getroffen werden wie sich die einzelnen Parameter (Korngroße, Temperatur) auf den Gehalt von Molybdän im zurückgebliebenen Wolframoxid auswirken. Dies ist in Abbildung 21 dargestellt. Hier zeigt sich, dass der Einfluss der Temperatur am größten ist, bedingt durch die stärkere Sublimation von Molybdänoxid bei höheren Temperaturen. Auch die Auswirkung einer steigenden Korngroße lässt sich in Abbildung 21 ablesen. Dabei ist zu erkennen, dass der Gehalt an Molybdän mit steigender Partikelgröße sinkt, trotz Verringerung der spezifischen Oberfläche. Eine Variation des Sauerstoffgehaltes zeigt jedoch nur sehr geringe Auswirkungen. Dieses Ergebnis stimmt auch so mit den Erkenntnissen aus den Versuchen überein. Die gepunkteten Linien geben wieder das obere und untere Konfidenzintervall bei einem Konfidenzlevel von 0,95 an.

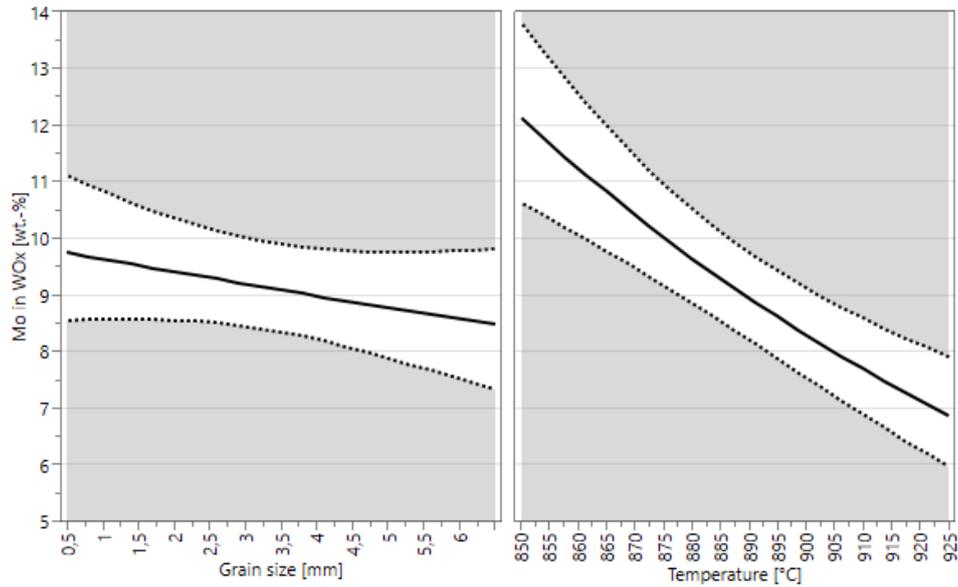


Abbildung 21: Diagramm zur Abschätzung des Molybdängehalts im Wolframoxid als Funktion der Korngröße, Temperatur und dem Sauerstoffgehalt

Zur Überprüfung der Modellqualität erfolgte abschließend wieder ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit berechneten Erwartungswerten (Abbildung 22). Hier zeigt sich, dass das Modell von einer durchschnittlichen Qualität ist. Die Übereinstimmung mit der idealen Gerade ist jedoch bis auf wenige Ausreißer als gut zu bewerten. Der Zahlenwert für die Übereinstimmung (R^2 = Korrelationskoeffizient) ist in diesem Fall mit 0,701 angegeben.

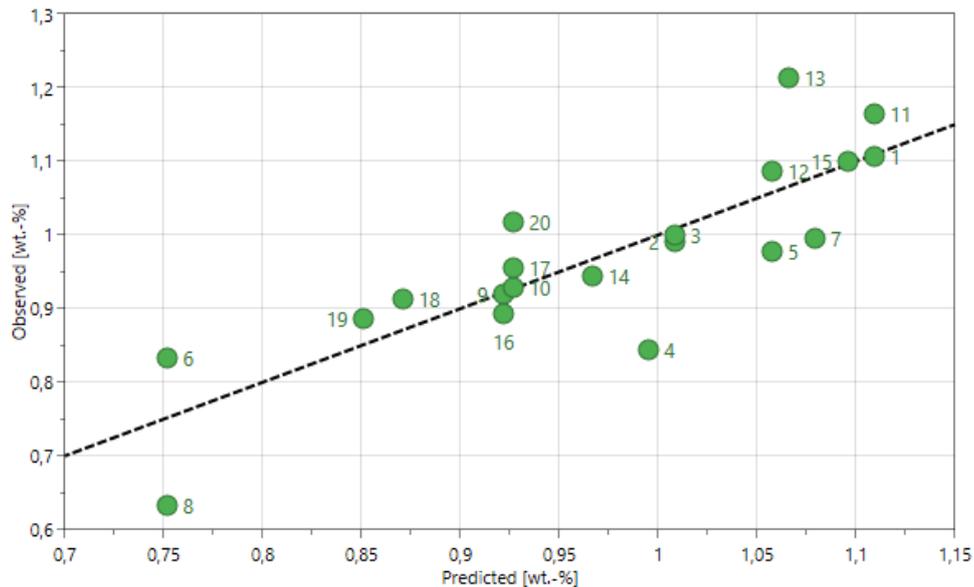


Abbildung 22: Vergleich der erwarteten (durch das Modell berechneten) mit den beobachteten Werten für den Molybdängehalt in Wolframoxid

5.2.3 Auswertung des Gehalts an W in Molybdänoxid

Bei der Auswertung zeigte sich ein signifikanter Einfluss der Temperatur (T), des Sauerstoffgehaltes (O₂) sowie keine entscheidende Auswirkung der Korngröße (GS) auf den Wolframgehalt in resublimiertem Molybdänoxid (Abbildung 23). Die quadratischen Faktoren der Partikelgröße (GS*GS) und des Sauerstoffgehalts (O₂*O₂) als auch die Faktoren GS*T und T*O₂ weisen ebenfalls signifikante Auswirkungen auf. Die Temperatur als wichtigster Einflussfaktor bei der Oxidation ist zu erwarten, interessant ist jedoch die signifikante Auswirkung des O₂-Gehalts, da in den bisherigen Auswertungsschritten der Sauerstoff immer eine untergeordnete Rolle spielte.

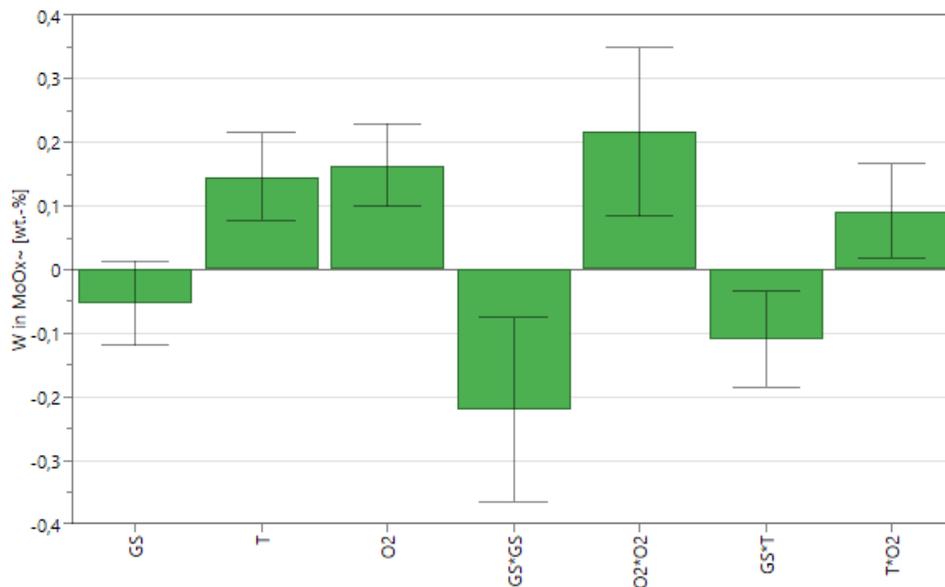


Abbildung 23: Signifikanz der Korngröße, der Temperatur und des Sauerstoffgehalts des W-Gehalts im Mo-Oxid

Mit den ausgewerteten Daten ist es möglich, eine empirische Gleichung aufzustellen, welche den Einfluss von Korngröße, Temperatur und Sauerstoffgehalt auf den Wolframgehalt im resublimierten Molybdänoxid zeigt. Die Gleichung ist nachfolgen angegeben (Gleichung 15).

$$\begin{aligned}
 \text{W in Mo-Oxid} = & -1,3458 + 1,01403 \cdot \text{GS} + 0,00219597 \cdot \text{T} - 0,149643 \cdot \text{O}_2 - \\
 & 0,0244295 \cdot (\text{GS} \cdot \text{GS}) + 0,000570484 \cdot (\text{O}_2 \cdot \text{O}_2) - \\
 & 0,000969835 \cdot (\text{GS} \cdot \text{T}) + 0,000126035 \cdot (\text{T} \cdot \text{O}_2)
 \end{aligned}
 \tag{Gleichung 15}$$

Mit dem Modell kann auch eine Vorhersage der Gehalte an Wolfram im resublimierten Molybdänoxid in Abhängigkeit von den Versuchsparametern getroffen werden. Diese ist in den Diagrammen in Abbildung 24 zu sehen. Sehr gut erkennbar ist die Auswirkung der Temperatur. Steigt diese, erhöht sich der Wolframgehalt, da auch ein geringer Teil des

Wolframoxids zu verdampfen beginnt. Die gleiche Auswirkung ist auch bei steigendem Sauerstoffgehalt ersichtlich. Da mehr O_2 -Moleküle zur Reaktion vorhanden sind, bildet sich eine größer Menge an Oxiden, darunter auch Wolframoxid, welches mit dem Molybdänoxid sublimiert. Jedoch zeigt sich hier ein Minimalwert, welcher bei $\sim 35\%$ O_2 -Gehalt auftritt. Die Vorhersage des Einflusses der Korngröße korreliert mit den Ergebnissen der Versuche. Bei $< 1\text{ mm}$ ist die Reaktionsoberfläche durch Zusammenbacken der Teilchen niedriger, was zu geringerer W-Oxidbildung führt. Der gleiche Fall tritt auch bei $> 6,3\text{ mm}$ ein, da auch hier eine kleinere spezifische Oberfläche als bei mittleren Korngrößen vorhanden ist.

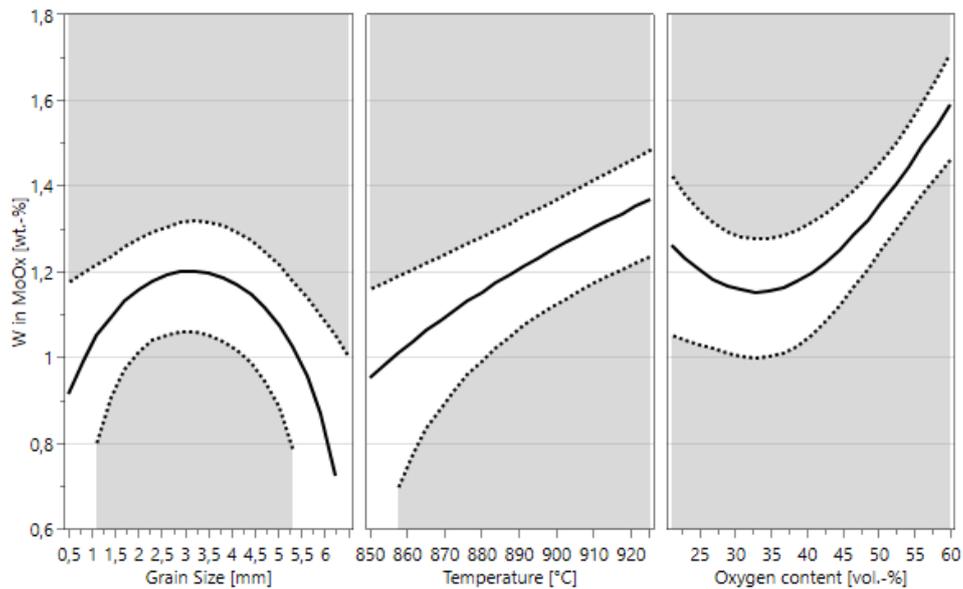


Abbildung 24: Diagramm zur Abschätzung des Wolframgehalts im Molybdänoxid als Funktion der Korngröße, Temperatur und dem Sauerstoffgehalt

Zum Abschluss wurde wieder eine Überprüfung der Qualität des Modells durch den Vergleich der Versuchsdaten mit Erwartungswerten durchgeführt (Abbildung 25). Diese zeigt, dass das Modell von guter Qualität ist. Ein Großteil der Werte befindet sich nahe an der idealen 45° -Gerade. Der Zahlenwert für die Übereinstimmung ($R^2 =$ Korrelationskoeffizient) ist in diesem Fall mit 0,857 angegeben.

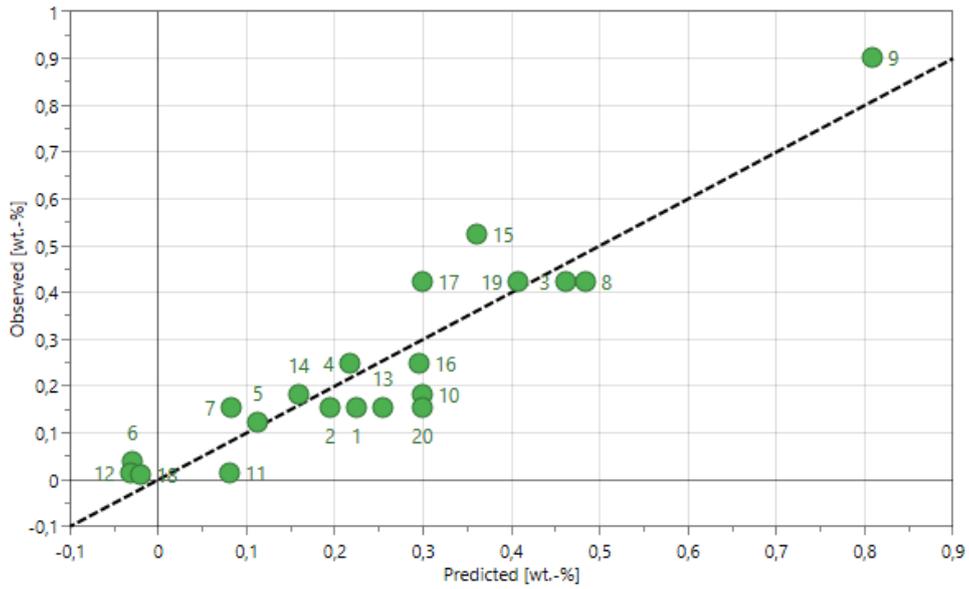


Abbildung 25: Vergleich der erwarteten (durch das Modell berechneten) mit den beobachteten Werten für den Wolframgehalt in Molybdänoxid

6. Test zur Umsetzbarkeit im Drehrohrföfen

Nach Abschluss und Auswertung der Experimente im Carbolite Rohrföfen wurde ein Test in einem Drehrohrföfen durchgeführt. Die Auswahl der Parameter für diesen erfolgte über die Auswertung der Hauptversuchsreihen und der daraus erhaltenen Ergebnisse.

6.1 Versuchsaufbau zur Umsetzung in einem Drehrohrföfen

Der abschließende Versuch fand in einem Drehrohrföfen vom Typ Nabertherm RS 120/1000/13S statt. Als am besten geeignete Parameter für die Oxidation der Mo-50W-Legierung stellte sich nach der Auswertung jene des Versuchs Nummer 10 dar (Tabelle 10).

Tabelle 10: Parameter für den Drehrohrtestlauf

Korngröße [mm]	Temperatur [°C]	Sauerstoffgehalt [%]
2–4	925	40

Die Neigung des Ofenrohres betrug 4° , um eine ausreichend lange Aufenthaltszeit des Probenmaterials in der beheizten Zone zu gewährleisten. Der Volumenstrom wurde auf einen Wert von 20 l/min eingestellt damit trotz des größeren Rohrdurchmessers ähnliche Verhältnisse der Gasströmung im Vergleich zum Carbolite-Ofen auftreten.

Zum Sammeln des Durchlaufmaterials erfolgte am Ende des Rohres die Installation eines Auffangbehälters. Das gebildete Molybdänoxid konnte am anderen Rohrende resublimieren und das restliche Abgas entwich über einen Glaskolben und eine Waschflasche direkt in die Absaugung.

6.2 Versuchsdurchführung im Drehrohrföfen

Der Ofen wurde zuerst auf die Versuchstemperatur vorgeheizt. Sobald eine Temperatur von 925°C erreicht war, startete die Chargierung des Materials. Insgesamt erfolgte zehnmal eine Zugabe von ungefähr 30 g Probenmaterial in einem zeitlichen Abstand von jeweils zehn Minuten. Nach dem Chargieren der letzten Probezugabe lief die Anlage einschließlich der Heizung noch für eine Stunde weiter, um solange die Prozesstemperatur zu halten. Erst danach schloss die Abkühlung des Drehrohres an Luft an.

Um eine gleichmäßige Durchgasbarkeit des Rohres zu gewährleisten und Anbackungen an der Innenwand zu vermeiden (Abbildung 26), fand bei jeder Probenzugabe eine Rohrreinigung im Eintrittsbereich des Rohmaterials und dem Austrittsbereich des MoO_3 -beladenen Abgases mittels Metallschieber statt.

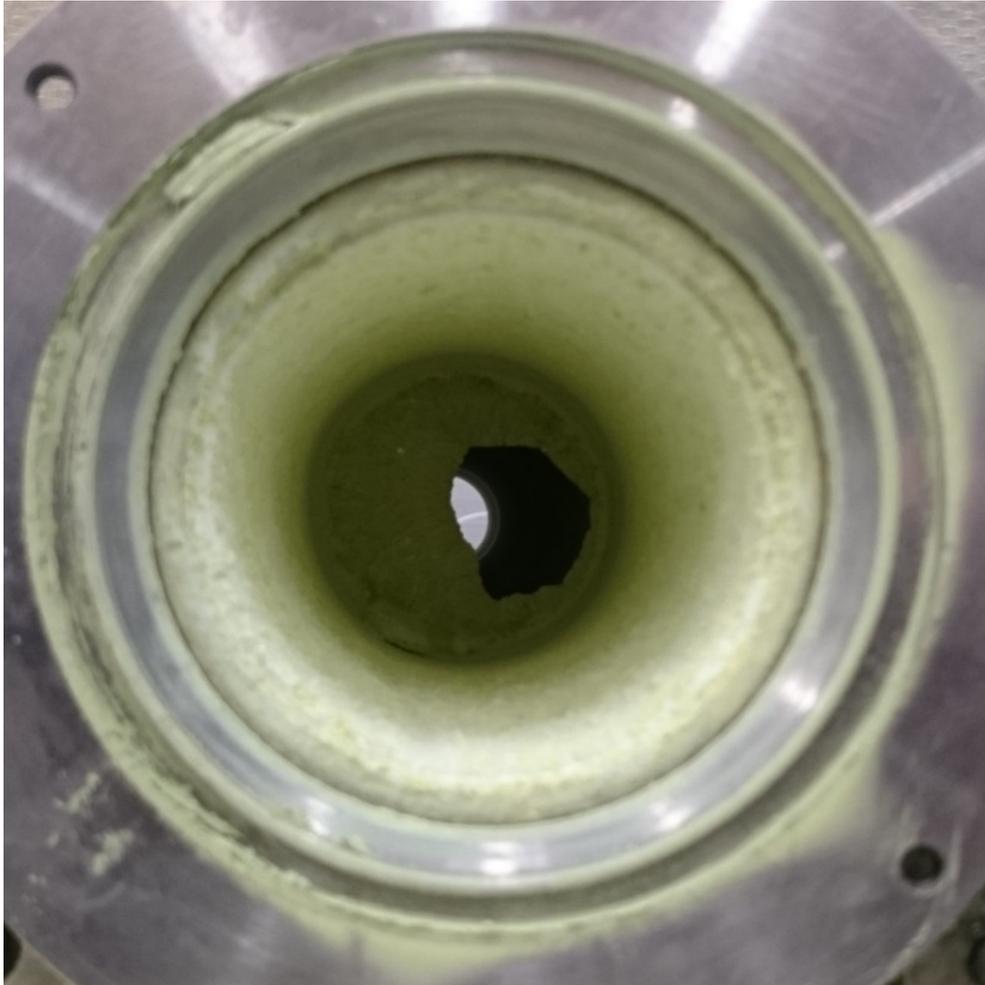


Abbildung 26: Anhaftungen von gebildetem Molybdänoxid im Rohr am Ende der Heizzone

Die behandelte Mo-50W-Legierung und das Resublimat wurden danach aufbereitet und analysiert.

6.3 Versuchsauswertung zum Testlauf

Bereits kurz nach der ersten Proben-Zugabe zeigte sich eine starke Bildung von gelbem Molybdänoxid (MoO₃). Ein Teil davon resublimierte am Rohrende (Abbildung 27), der Rest wurde mit dem Luftstrom aus dem Rohr ausgetragen und teilweise in einem Glaskolben gesammelt. Das Abgas entwich danach über einen Glaskolben in die Absaugung.



Abbildung 27: Resublimiertes Molybdänoxid im Bereich der Rohmaterialzuföhr

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Einwaagen und Auswaagen des Drehrohrversuchs

Einwaage gesamt [g]	Masse im Endbehälter [g]	Masse an Resublimat im Glaskolben [g]	Masse an Resublimat am Rohrende [g]
300	202,4	10,138	16,321

Hier zeigt sich eine große Massenabnahme der Probe im Verlauf des Versuches. Der Unterschied zwischen den gesamten Endmassen und der Einwaage kann durch Verluste von sublimierten Oxiden aufgrund der Probenchargierung entstanden sein, da hierbei das Drehrohr zu öföfnen war, sowie dessen Verteilung im gesamten Innenraum und der Austragung mit dem Abgas.

Eine erste Analyse der Proben erfolgte mittels REM/EDX. Die resublimierte Molybdänoxidprobe wurde zusätzlich mittels RFA-Analyse untersucht. In der folgenden Tabelle 12 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 12: Analysenergebnisse der Materialien aus dem Drehrohrversuch

Gehalt an Mo im W-Oxid [Gew-%]	Gehalt an W im Mo-Oxid (EDX) [Gew-%]	Gehalt an W im Mo-Oxid (RFA) [Gew-%]
8,9	2,4	3,65

Die Analysenergebnisse weisen ähnliche Werte wie bei den zuvor durchgeführten Rohrexperimenten auf. Das Ausbringen von Mo aus der Legierung ist im Vergleich zum Versuch im Rohföfen mit den gleichen Parametern etwas schlechter (8,9 % bzw. 7,7 % Restgehalt). Auch der Gehalt an W im resublimierten Molybdänoxid ist, je nach Analysenmethode knapp zwei (EDX; 2,4 % zu 1,4 %) bis drei Mal (RFA; 3,65 % zu 1,4 %) so hoch.

Der höhere Mo-Gehalt kann mit der kürzeren Reaktionsdauer im Drehrohr erklärt werden. Diese lässt sich jedoch einfach über die Rohrneigung und -drehzahl regeln, um bessere Ergebnisse zu erhalten. Der erhöhte Gehalt von W im resublimierten Oxid resultiert aus der stärkeren Gasströmung in Verbindung mit der ständigen Materialumwälzung im Rohr. Dadurch können auch feine Partikel mit weniger flüchtigen Komponenten aus dem Ofenraum ausgetragen werden. Um die Trennung von Mo- und W-Oxid zu verbessern, ist eine geringere Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases anzudenken. In Kombination mit der Anpassung der Ofenneigung und der -drehzahl sollten sich bessere Trennschärfen erzielen lassen.

7. Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit war das Recycling einer Mo-50W-Legierung mittels Auftrennung der beiden Legierungskomponenten. Um dies zu erreichen, wurde eine Trennung von Molybdän und Wolfram über die Bildung der jeweiligen Oxide angestrebt. Die unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen und -geschwindigkeiten stellten dabei eine Möglichkeit dar.

Die Oxidationsversuche fanden in einem Carbolite-Rohröfen statt, um die atmosphärischen Bedingungen genau regeln zu können. Dazu wurden Proben unterschiedlicher Korngrößen (< 1 mm, 1–2 mm, 2–4 mm, 4–6,3 mm, > 6,3 mm) in AlSint-Schiffchen eingewogen und bei vorgegebenen Temperaturen (850 °C, 875 °C, 900 °C, 925 °C) und Sauerstoffgehalten (21 %, 40 %, 60 %) des Reaktionsgases (synthetische Luft mit N₂ und O₂) in den Ofen eingegeben.

Die Massenabnahme wurde durch Abwaage der Proben im zeitlichen Abstand von 20 Minuten überprüft. Der Versuch endete, wenn die Reduktion der Masse weniger als 1 % zwischen zwei Wägungen betrug. Die Untersuchungsdauer bewegte sich dabei in einem Bereich von 140 bis 300 Minuten. Die beträchtlichen zeitlichen Unterschiede ergaben sich durch die große Anzahl an möglichen Kombinationen der Versuchsparameter. Um eine gute Auswertung zu erzielen, erfolgte schlussendlich die Bestimmung eines festen Bezugswertes der Massenabnahme (85 % der Anfangsmasse), sodass eine bessere Vergleichbarkeit gewährleistet wurde.

Die Rückgewinnung des sublimierten Molybdänoxids fand aufgrund der Durchleitung des Abgasstromes mittels eines Glaskolbens statt, wo das Oxid resublimierte. Das restliche Abgas wurde über eine Gaswaschflasche in die Absaugung geleitet. Das zurückgebliebene Oxid in den Schiffchen konnte nach der Abkühlung aufbereitet und analysiert werden. Die Analyse beider Oxidproben erfolgte mittels REM/EDX.

Es wurden insgesamt 20 Versuche durchgeführt, wobei die Trennung von Molybdän- und Wolframoxid als durchschnittlich einzustufen ist. Bei den Wolframoxid-Proben konnte ein Restgehalt an Molybdän in einem Bereich von 7–16,3 % festgestellt werden. Im Gegenzug erreichten die Werte an Wolfram im resublimierten Molybdänoxid 0–1,5 % weshalb dieses Ergebnis als zufriedenstellend betrachtet werden kann. Als erfolgreichstes Experiment lässt sich Versuch Nummer 10 mit einem Mo-Gehalt im Wo-Oxid von 7,7 % und einem W-Gehalt im Mo-Oxid von 1,4 % definieren.

Die Parameter dieser Untersuchung fanden abschließend in einem Drehrohr im Labormaßstab Einsatz. Bei diesem Experiment konnten Restgehalte an Mo von 8,9 % und an W von 2,4 % (EDX-Analyse) bzw. 3,65 % (RFA-Analyse) erzielt werden. Da nur ein einziger abschließender Test durchgeführt wurde, sind noch Optimierungen bezüglich der Versuchsparameter wie Neigung des Ofenrohres oder Umdrehungsgeschwindigkeit möglich.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Trennung der Oxide von Molybdän und Wolfram aufgrund ihrer thermodynamischen Eigenschaften gut möglich und mit geringem Aufwand an die Anlagentechnik durchzuführen ist. Zu beachten sind jedoch die starken Einflüsse der Temperatur und der Korngröße. Des Weiteren zeigte sich, dass die statische Versuchsanordnung in Schiffchen im Rohrofen nicht ideal ist. Dies ist durch den Vergleich mit dem Versuch im Drehrohrrofen ersichtlich, welcher eine ähnlich gute Trennung der beiden Oxide erreichte, wobei jedoch noch Optimierungen möglich sind.

8. Literaturangaben

- [1] Luidold, S.: Refraktärmetalle und Ferrolegierungen, Montanuniversität Leoben
Vorlesungsskriptum. Leoben 2012/2013

- [2] Eigenschaften von Wolfram. Internet: www.itia.info/tungsten-properties.html (Zugriff:
14.11.2015)

- [3] Srinivas, K., et al.: Studies on the recovery of tungsten from a composite wolframite–
scheelite concentrate. *Hydrometallurgy* 58 (2000) 1, 43–50

- [4] K. B. Shedd: Tungsten Recycling in the United States in 2000. USGS .2000

- [5] Kholmogorov, A. G. und O. N. Kononova: Processing mineral raw materials in Siberia.
Ores of molybdenum, tungsten, lead and gold. *Hydrometallurgy* 76 (2005) 1-2, 37–54

- [6] Becke-Goering, M.; Gmelin, L. (Hrsg.): Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie.
Ergänzungsband W Vol. B2. Berlin: Verlag Chemie .1979

- [7] Chakraborty, S. P., et al.: Studies on the synthesis of a Mo–30wt% W alloy by non-
conventional approaches. *Journal of Alloys and Compounds* 501 (2010) 2, 211–217

- [8] Lassner, E., Schubert, W.-D.: Tungsten. Properties, chemistry, technology of the
element, alloys, and chemical compounds. New York: Kluwer Academic .1999

- [9] Antrekowitsch, H.: Sekundärmetallurgie der Nichteisenmetalle, Montanuniversität
Leoben Vorlesungsskriptum. Leoben 2014

- [10] Luo, L., et al.: Recovery of tungsten and vanadium from tungsten alloy scrap.
Hydrometallurgy 72 (2004) 1-2, 1–8

- [11] Hairunnisha, S., et al.: Studies on the preparation of pure ammonium para tungstate
from tungsten alloy scrap. *Hydrometallurgy* 85 (2007) 2-4, 67–71

- [12] Anwendungen von Wolfram. Internet: <http://www.itia.info/applications.html> (Zugriff:
14.11.2015)

- [13] Eigenschaften von Molybdän. Internet:
<http://www.plansee.com/de/werkstoffe/molybdaen.html> (Zugriff: 14.11.2015)
- [14] Schulmeier, W. V. und H. M. Ortner: Mechanisms of hydrogen reduction of molybdenum oxides. *International Journal of refractory Metals & hard Materials* 20 (2002), 261–269
- [15] Cao, Z., et al.: A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate. *Hydrometallurgy* 99 (2009) 1-2, 2–6
- [16] Zhao, Z., et al.: Recovery and purification of molybdenum from Ni–Mo ore by direct air oxidation in alkaline solution. *Hydrometallurgy* 103 (2010) 1-4, 68–73
- [17] Kar, B. B., P. Datta und V. N. Misra: Spent catalyst. Secondary source for molybdenum recovery. *Hydrometallurgy* 72 (2004) 1-2, 87–92
- [18] Gupta, K. P.: The Co-Mo-W system (Cobalt-Molybdenum-Tungsten). *Journal of Phase Equilibria* 23 (2002) 3, 274–277
- [19] Paul, B., et al.: Sintering kinetics study of mechanically alloyed nanocrystalline Mo–30wt.% W. *Thermochimica Acta* 512 (2011) 1-2, 134–141
- [20] Ohser-Wiedemann, R., et al.: Spark plasma sintering of Mo–W powders prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 560 (2013), 27–32
- [21] Fluck, E.; Gmelin, L. (Hrsg.): *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungsband W Vol. B1*. Berlin: Verlag Chemie, 1978
- [22] Swars, K.; Gmelin, L. (Hrsg.): *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungsband Mo Vol. B1*. Berlin: Verlag Chemie, 1975

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Herstellung von WO_3 aus unterschiedlichen Rohstoffen [1].....	5
Abbildung 2: Verfahrensablauf zur Produktion von APT aus Wolframschrott [10].....	9
Abbildung 3: Verfahrensablauf der primären Produktion von Molybdänoxid [1]	11
Abbildung 4: Verfahrensablauf der sekundären Produktion von Molybdänoxid.....	13
Abbildung 5: Binäres Phasendiagramm für Mo-W [18]	15
Abbildung 6: Für die Versuche eingesetzter Carbolite Rohrofen STF 15/450/301	19
Abbildung 7: Einwaage der Probe in ein AISint-Schiffchen	20
Abbildung 8: Setzapparat nach Büttgenbach, welcher sich zur Trennung von Mo-W bzw. Mo eignet.....	21
Abbildung 9: Einwaage eines Versuchs (Versuchsnummer 6).....	22
Abbildung 10: Vollständig oxidierte Probe nach dem Versuchsende (Versuchsnummer 6)	22
Abbildung 11: Zusammengesinterte Mo-W-Körner	26
Abbildung 12: Massenabnahmen über die Zeit bei 850 °C	28
Abbildung 13: Massenabnahmen über die Zeit bei 875 °C	29
Abbildung 14: Massenabnahmen über die Zeit bei 900 °C	30
Abbildung 15: Unterschied zwischen Mo-W und reinem Mo am Ende des Versuchs 14.....	30
Abbildung 16: Massenabnahmen über die Zeit bei 925 °C	31
Abbildung 17: Signifikanz der Korngröße, der Temperatur sowie des Sauerstoffgehalts der Oxidationszeit.....	32
Abbildung 18: Diagramm zur Vorhersage der Oxidationszeit in Abhängigkeit von der Korngröße, Temperatur und dem Sauerstoffgehalts	33
Abbildung 19: Vergleich der erwarteten (durch das Modell berechneten) mit den beobachteten Werten für die Oxidationszeit	34
Abbildung 20: Signifikanz der Korngröße sowie der Temperatur des Mo-Gehalts im W- Oxid	35
Abbildung 21: Diagramm zur Abschätzung des Molybdängehalts im Wolframoxid	36
Abbildung 22: Vergleich der erwarteten (durch das Modell berechneten) mit den beobachteten Werten für den Molybdängehalt in Wolframoxid	36
Abbildung 23: Signifikanz der Korngröße, der Temperatur und des Sauerstoffgehalts des W-Gehalts im Mo-Oxid.....	37
Abbildung 24: Diagramm zur Abschätzung des Wolframgehalts im Molybdänoxid	38
Abbildung 25: Vergleich der erwarteten (durch das Modell berechneten) mit den beobachteten Werten für den Wolframgehalt in Molybdänoxid	39
Abbildung 26: Anhaftungen von gebildetem Molybdänoxid.....	41
Abbildung 27: Resublimiertes Molybdänoxid	42

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Wolfram.....	4
Tabelle 2: Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Molybdän [13].....	10
Tabelle 3: Parameter für die Versuchsreihen.....	18
Tabelle 4: Analysenergebnisse des Mo-W-Vormaterials.....	19
Tabelle 5: Angewendete Parameter und Einwaagen der Oxidationsversuche	22
Tabelle 6: Endmassen, Massenverluste und Dauer der Versuche.....	23
Tabelle 7: Restgehalt von Mo im Wolframoxid.....	24
Tabelle 8: Gehalt von W im Molybdänoxid.....	25
Tabelle 9: Endmassen, Massenverluste und	27
Tabelle 10: Parameter für den Drehrohr	40
Tabelle 11: Einwaagen und Auswaagen des Drehrohrversuchs	42
Tabelle 12: Analysenergebnisse der Materialien aus dem Drehrohrversuch.....	42

Akronyme

HF	Flusssäure
WC	Wolframkarbid
APT	Ammoniumparawolframat
REM	Rasterelektronenmikroskop
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse