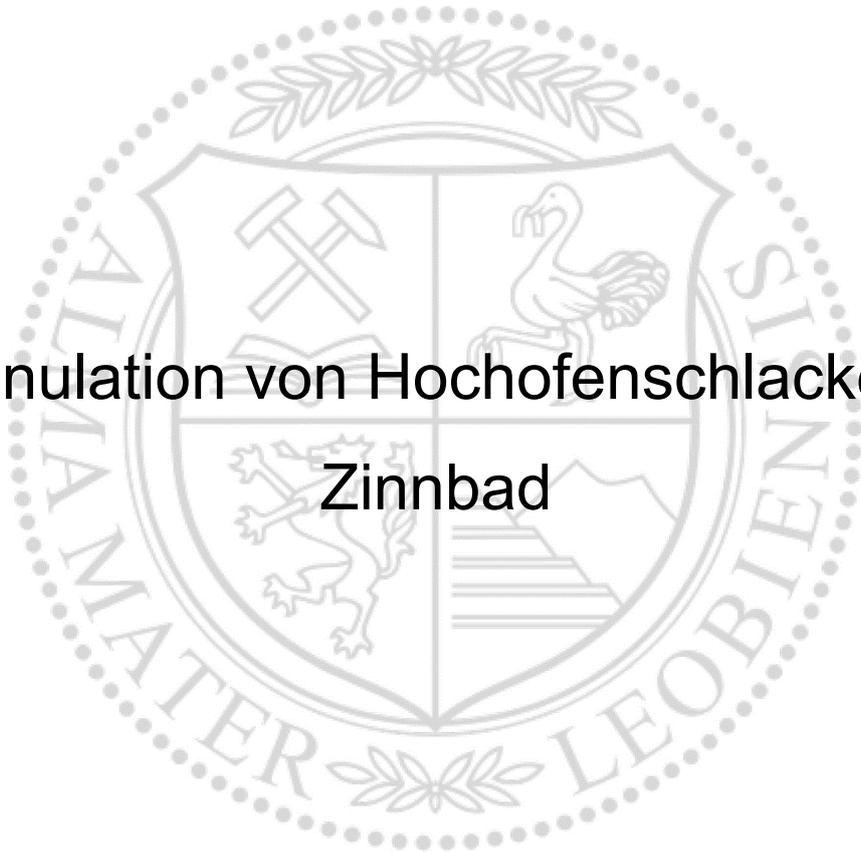




Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie

Masterarbeit



Granulation von Hochofenschlacke im
Zinnbad

Maximilian Haider, BSc

Mai 2020

Danksagung

Vorrangig möchte ich dem Leiter des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie an der Montanuniversität Leoben, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch, danken. Sein Bemühen um die Anliegen der Studenten ermöglichte mir diese Arbeit. Ganz besonderer Dank geht an meinen Diplomarbeitsbetreuer Herrn Dipl.-Ing. Stefan Wibner, der meine Arbeit durch seine fachliche und persönliche Unterstützung begleitete.

Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Alfred Edlinger der Fa. M.I.T. Metallurgy & Inorganic Technology bedanken, der das Projekt in Auftrag gegeben hat, in dessen Rahmen ich diese Arbeit verfassen konnte. Weiterer Dank gilt den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie Herrn Ing. Andreas Sprung und Frau Maya Aigner für die Unterstützung während der Versuche.

Besonderer Dank gilt auch meiner Familie, die mich in meinem akademischen Werdegang stets in jeder Hinsicht unterstützt hat sowie meiner Freundin und allen Weggefährten, die mich während meiner Studienzeit begleitet haben.

Abstract

In this thesis the granulation of liquid blast furnace slag in a tin bath is examined. First off, an elaborate literature review discusses the state of the art regarding slag granulation and the essential processes – in addition to already established technology, there are new approaches for energy recovery – are presented. Furthermore, the origin of the blast furnace slag, its intended use as well as its composition and the accumulating quantities are described. The granulation in a tin bath is carried out as part of the practical experiments in the laboratory. Liquid blast furnace slag is quenched in a stirred Sn-bath at different temperatures of 300 °C, 400 °C, 500 °C and 600 °C. At 300 °C and 600 °C, one trial without stirring is performed additionally. The temperature of the metal bath and also of the added or removed masses are permanently recorded in order to draw different conclusions. Slag and tin bath are sampled before and after each experiment for further analysis. Optical emission spectrometry, scanning electron microscopy, X-ray powder diffraction, inductively coupled plasma optical emission spectrometry and X-ray fluorescence analysis are used as analysis methods.

The results of the examination show that a temperature range from 350–400 °C is ideal for slag granulation in a tin bath. The bath has to undergo turbulence, e. g. due to stirring, and it can be considered inert (except for dissolving iron from the slag). The slag does not change significantly in its composition by granulation and it solidifies amorphously. Only Sn and SnO₂ are enriched. A clean separation of slag and tin, a continuous dissipation of thermal energy and an improvement of the protection of the Sn-bath against oxidation remain the subject of further research.

Kurzfassung

In dieser Arbeit erfolgt die Untersuchung der Granulation flüssiger Hochofenschlacke in einem Zinnbad. Im Rahmen der Literaturstudie wird der momentane Stand der Technik bezüglich Schlackengranulation erläutert und wesentliche Verfahren – neben bewährter Technik gibt es auch neuere Ansätze zur Energierückgewinnung – vorgestellt. Des Weiteren wird auf die Herkunft der Hochofenschlacke und auf den Verbleib bzw. Verwendungszweck derselben eingegangen. Auch die Zusammensetzung und anfallende Mengen dieser werden präsentiert. Im Zuge praktischer Untersuchungen im Labor erfolgt die Granulation im Zinnbad. Flüssige Hochofenschlacke wird dabei in einem gerührten Sn-Bad abgeschreckt, welches bei unterschiedlichen Temperaturen vorliegt. Diese betragen 300 °C, 400 °C, 500 °C und 600 °C. Bei 300 °C und 600 °C findet zusätzlich je ein Experiment ohne Rühren statt. Es erfolgt eine permanente Aufzeichnung der Temperatur des Metallbades und ebenso der hinzugefügten sowie entnommenen Massen. Schlacke und Zinnbad werden vor und nach jedem Experiment beprobt und anschließend analysiert. Als Analyseverfahren kommen die Funkenspektrometrie, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und die Röntgenfluoreszenzanalyse zum Einsatz.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass für die Schlackengranulation im Sn-Bad ein Temperaturbereich von 350–400 °C ideal ist. Das Bad muss dabei eine Turbulenz, z. B. durch Rühren, aufweisen und kann (außer dem Lösen von Eisen aus der Schlacke) als inert angesehen werden. Auch die Schlacke verändert sich durch das Granulieren nicht wesentlich in ihrer Beschaffenheit und erstarrt amorph. Nur Sn und SnO₂ reichern sich in ihr an. Eine saubere Trennung von Schlacke und Zinn, eine kontinuierliche Abführung der Wärmeenergie sowie eine Verbesserung des Schutzes des Sn-Bades vor Oxidation bleiben Gegenstand weiterer Forschungen.

Eidesstattliche Erklärung

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

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu „Gute wissenschaftliche Praxis“ gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Affidavit

I declare on oath that I wrote this thesis independently, did not use other than the specified sources and aids, and did not use any unauthorized aids.

I declare that I have read, understood, and complied with the guidelines of the senate of the Montanuniversität Leoben for “Good Scientific Practice”.

Furthermore, I declare that the electronic and printed version of the submitted thesis are identical, both, formally and with regard to content.

Maximilian Haider, BSc

Leoben, Mai 2020

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	TECHNISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1	Allgemeines zur Hochofenschlacke.....	3
2.1.1	Der Hochofenprozess	3
2.1.2	Zusammensetzung von Hochofenschlacke	7
2.1.3	Anfallende Mengen von Hochofenschlacke.....	8
2.1.4	Verwertungsmöglichkeiten von Hochofenschlacke.....	10
2.1.5	Anforderungen der Zementindustrie für Hüttensand.....	13
2.1.6	Vorteile für die Umwelt durch Substitution von Zementklinker	16
2.2	Schlackengranulation.....	16
2.2.1	Nassgranulation	17
2.2.2	Trockenschlackengranulation.....	21
2.2.3	Weitere Entwicklungen hinsichtlich der Granulationsverfahren	23
2.3	Glasstruktur des Hüttensandes	27
2.3.1	Der Glaszustand	27
2.3.2	Bestimmung des Glasgehaltes.....	28
3	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN.....	29
3.1	Vorhergehende Berechnungen	29
3.1.1	Ermittlung der Wärmekapazität von Zinn.....	29
3.1.2	Berechnung der benötigten Schlackenmenge.....	30
3.2	Versuchsplan	31
3.3	Einsatzmaterial	32
3.4	Versuchsaufbau und -durchführungen	32
3.4.1	Versuchsaufbau	32
3.4.2	Schmelzversuche.....	35
3.4.3	Probenanalyse	39
4	AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE	41
4.1	Temperaturen und Massenbilanz des Zinnbades.....	41
4.2	Temperaturen und Massen der geschmolzenen Schlacken	44
4.3	Ermittlung des Wärmeübergangs bzw. -stroms der Schlacke ins Zinnbad und des Rührerleistungseintrags.....	45
4.4	Analyse der Schlacken- und Zinnproben.....	49
4.4.1	Funkenspektrometeranalysen	49
4.4.2	REM-EDX-Analyse	51
4.4.3	XRPD-Analyse	53
4.4.4	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	55
4.4.5	ICP-OES-Analyse	56
4.5	Optische Beurteilung der granulierten Schlacke.....	56
5	DISKUSSION.....	59
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	63
7	LITERATURVERZEICHNIS.....	64

8	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	67
9	TABELLENVERZEICHNIS	70
10	ANHANG	72

1 Einleitung

CO₂-Reduktion und Effizienzsteigerung von Prozessen gewinnen derzeit an Bedeutung. Daher ist es das Ziel vieler Forschungsarbeiten, Energiepotenziale metallurgischer Verfahren nutzbar zu machen, wie die Wärmeenergie flüssiger Schlacken, insbesondere jener beim Hochofenprozess entstehenden. Da weltweit große Mengen an Roheisen produziert werden, fällt dieses Nebenprodukt auch in entsprechend großen Mengen an.

In den Anfängen der Eisenerzeugung stellt Schlacke noch ein Abfallprodukt dar, welches zur damaligen Zeit großteils deponiert wird. Mittlerweile erfolgt jedoch die Weiterverarbeitung in ein hochwertiges Zementklinker-Substitut. Das Ersetzen von herkömmlich gebranntem Klinker spart viel CO₂ ein, da bei dessen Brennprozess große Mengen dieses Treibhausgases frei werden. Um als Produkt vermarktet werden zu können, benötigt die Schlacke latent-hydraulische Eigenschaften, welche durch schnelle Abschreckung und daraus folgender glasartiger Morphologie entstehen. [1, 2]

Stand der Technik ist das Granulieren der Schlacke in einem Wasserstrahl. Dieses Verfahren lässt aber keine Nutzung der Wärmeenergie zu. Außerdem setzt die Verdampfung des Kühlwassers oft toxische und hoch korrosive Emissionen frei. Wird der dabei entstehende Dampf – statt in die Atmosphäre entlassen – kondensiert, verursacht dies einen hohen Energiebedarf, das entsprechende Kühlsystem betreffend. Des Weiteren bremst im H₂O-Strahl der Leidenfrost-Effekt die Abschreckung, weil der um die Schlacketröpfchen entstehende Dampffilm eine isolierende Wirkung aufweist. [3, 4]

In dieser Arbeit soll die Abschreckung der Hochofenschlacke in einem flüssigen Sn-Bad untersucht werden. Die Forschungstätigkeit erfolgt im Rahmen des von der FFG geförderten Projektes "Chem2Gran", das bereits internationalen Patentschutz besitzt (PCT/AT2019/0000034: Priorität Österr. Patent mit Anmeldetag 18.12.2018, Geschäftszahl 4AA377/2018-4). Der bedeutendste Vorteil von Zinn ist der große Temperaturbereich von 231,97–2.601,85 °C [5], in dem dieses flüssig vorliegt. Somit entstehen keine Verdampfungsverluste durch das Abschrecken der ca. 1.500 °C heißen Schlacke und sie kann auf Temperaturen im Bereich von 300–600 °C abgekühlt werden. Je niedriger diese sind, desto mehr Wärmeenergie lässt sich zurückgewinnen. Mit dieser kann beispielsweise Elektrizität erzeugt werden, wodurch eine Verringerung der Verwendung fossiler Energieträger, welche in kalorischen Kraftwerken eingesetzt werden, stattfindet. Auf diesem Weg wird effektiv CO₂ reduziert. Des Weiteren erfolgt eine Substitution von Klinker, was zur zusätzlichen Einsparung von Energie und CO₂ führt. [2]

Durch experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab soll in dieser Arbeit geklärt werden, ob eine Schlackengranulation im Zinnbad durchführbar ist. Dabei ist eine hohe Qualität des

Endproduktes vorrangiges Ziel. Die Temperatur des Sn-Bades wird in drei 100 °C-Schritten von 300 °C auf 600 °C erhöht und bei jeder Stufe erfolgen ein bis zwei Granulationsversuche. Die Bewegung des flüssigen Zinns findet bei vier Versuchen mittels Rührer statt, bei zwei Experimenten kommt beim Abschrecken eine ruhende Schmelze zur Anwendung. Die chemische Zusammensetzung des Sn-Bades wird mit einem Funkenspektrometer untersucht, um mögliche Veränderungen, die durch die Schlackengranulation entstehen, feststellen zu können. Mittels Rasterelektronenmikroskops (REM-EDX), optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) erfolgen die Untersuchungen von Ausgangsschlacke und Granulat hinsichtlich der chemischen Zusammensetzungsänderungen. Die Analyse im Röntgen-Pulverdiffraktometer gibt Auskunft darüber, ob ein amorpher Zustand des Produktes vorliegt. Dieser ist notwendig, um das Granulat als Zementklinker-Substitut einsetzen zu können.

Mithilfe der Laborversuche und entsprechender Analysen sollen Erfahrungen gesammelt und eventuelle Problemstellungen dieses neuartigen Verfahrens aufgezeigt werden.

2 Technische Grundlagen

Flüssige Hochofenschlacke fällt bei der Roheisenproduktion an. Sie stellt eine mineralische Schmelze dar, die durch schnelle Abkühlung in eine hochreaktive Zementkomponente umgewandelt werden kann. In diesem Kapitel erfolgt die Beschreibung der Entstehung von Schlacke im Hochofen bis zu ihrer Umwandlung in ein Granulat. Des Weiteren sind Informationen zu den anfallenden Mengen, Zusammensetzungen und der inneren Struktur enthalten.

2.1 Allgemeines zur Hochofenschlacke

Bei der Roheisenproduktion im Hochofen entstehen als Nebenprodukte Schlacke und Gichtgas. Davon ist die Schlacke bezüglich ihrer Menge das bedeutendste. [6]

2.1.1 Der Hochofenprozess

Dieses Verfahren stellt das wichtigste zur Herstellung von Roheisen dar. Die Geschichte vom einfachen Radwerk zum modernen vollautomatisierten Hochofen erstreckt sich über mehrere Jahrhunderte. Der Hochofen A der Voestalpine in Linz, wie in Abbildung 1 zu sehen, ist seit seiner Generalsanierung 2018 mit allen technischen Neuheiten ausgestattet. Zu den miteingebauten Raffinessen zählen etwa eine automatisierte Temperaturmessung im Inneren des Hochofens und ein 3D-Radar zur Ermittlung der optimalen Rohstoffverteilung. Die digitale Abbildung des gesamten Anlagenbereichs sowie einzelner Prozessszenarien erfolgt durch eine spezielle Simulationssoftware. [7]

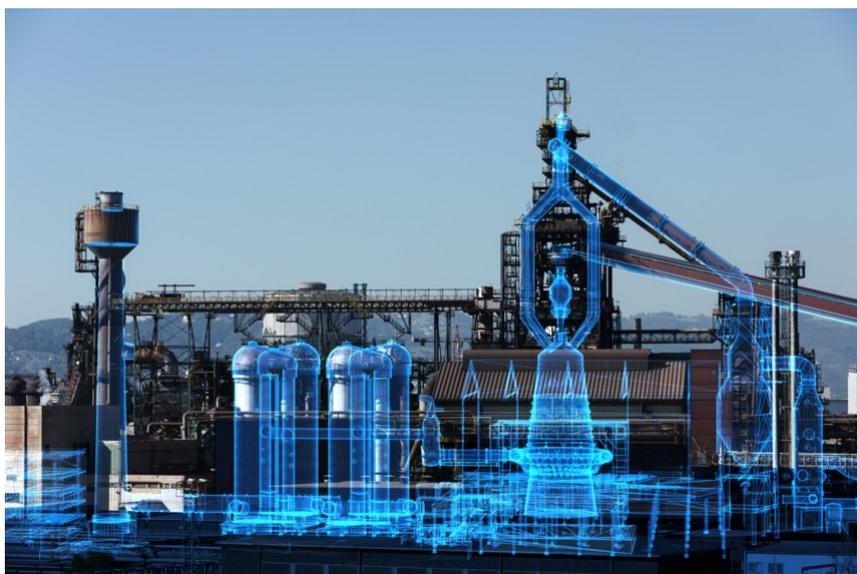


Abbildung 1: Darstellung vom Hochofen A der Voestalpine Linz [7]

Ein Hochofen ist ein Aggregat, in welches eisenhaltige Materialien (Eisenerzklumpen, Sinter und Pellets), Additive (Schlackenbildner, wie z. B. Kalkstein, Dolomit und Quarz) und Reduktionsmittel (Koks) möglichst kontinuierlich von oben durch ein Beschickungssystem, welches zusätzlich ein Entweichen von Hochofengas (Gichtgas) verhindert, eingebracht werden. Das Gemisch aus eisenhaltigen Materialien und Zuschlagsstoffen (Additiven) ohne Reduktionsmittel wird als Möller bezeichnet. Abbildung 2 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus eines Hochofens mit Gichtverschluss und Winderhitzer. Dieses Aggregat arbeitet nach dem Gegenstromprinzip und ist in die fünf Zonen – Gicht, Schacht, Kohlsack, Rast und Gestell – unterteilt. [8]

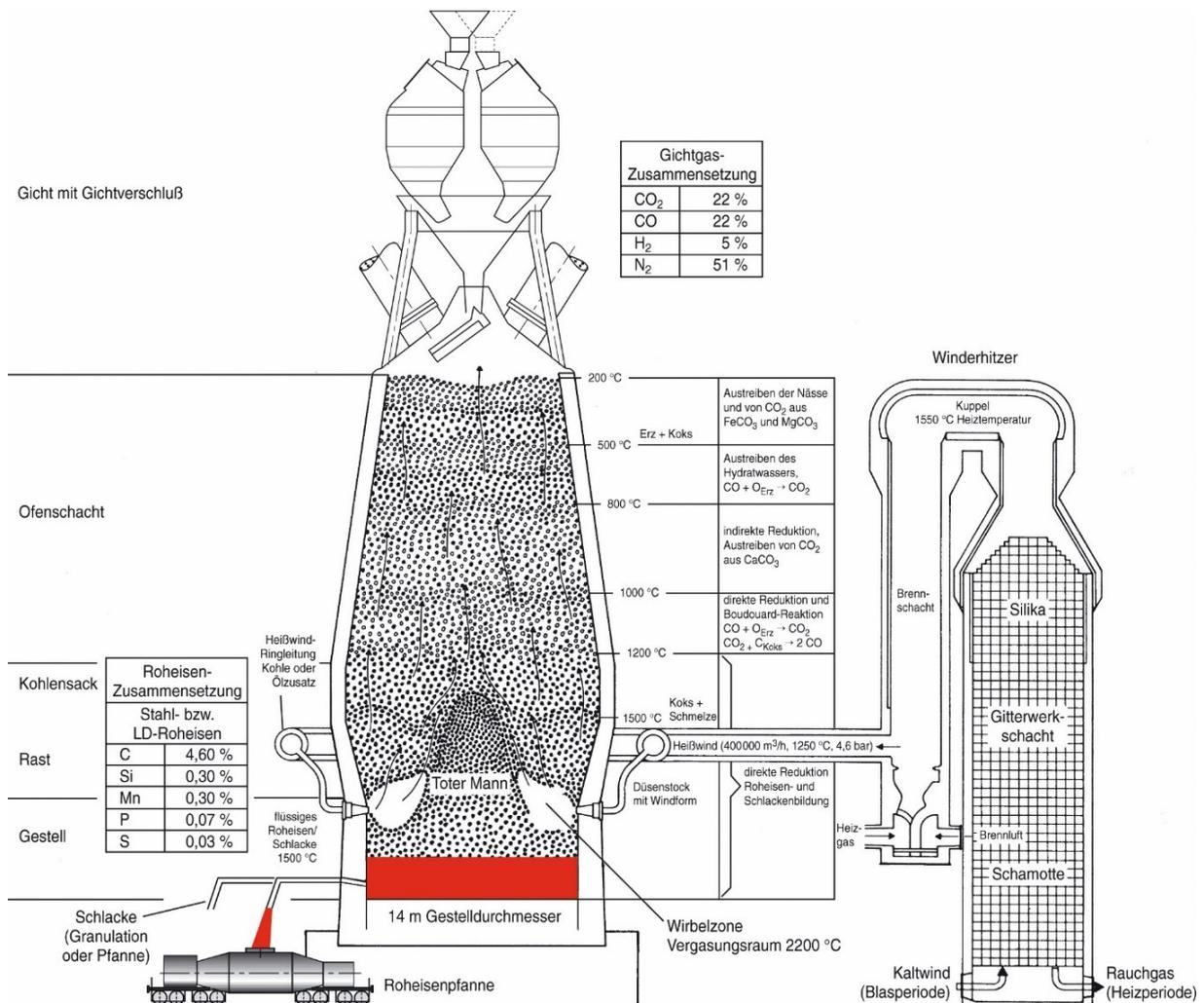


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Hochofens [9]

Das Ausgangsprodukt aller verwendeten eisenhaltigen Materialien für den Hochofen ist Eisenerz. Heutzutage verarbeiteter Rohstoff enthält einen hohen Anteil an Hämatit (Fe₂O₃) und meist geringere Mengen an Magnetit (Fe₃O₄). Vom steirischen Erzberg gewonnenes Gestein stellt eine Ausnahme dar, da dieser das größte Sideritvorkommen (FeCO₃) weltweit aufweist. [10]

Additive helfen beispielsweise als Flussmittel den Schmelzpunkt des tauben Gesteins, der sogenannten Gangart, zu senken oder bewirken eine Verbesserung der Schwefelaufnahme durch die Schlacke, wodurch sich die Qualität derselben und die des Roheisens verbessern. Somit ist die Weiterverarbeitung der Schlacke zu einem verkaufsfähigen Produkt gewährleistet. [8]

Als Reduktionsmittel stehen verschiedene Stoffe zur Verfügung: [8]

- Koks (Kohlenstoff),
- Kohlenwasserstoffe in Form von Granulat oder Kohlepulver,
- Schweröl,
- Ölrückstände,
- gebrauchte Öle,
- Fette und Emulsionen,
- tierische Fette,
- pflanzliche Öle,
- Erdgas,
- Koksofengas,
- Gichtgas,
- Kunststoffabfälle und
- Kohlenteer.

Diese sind in der Regel in ausreichenden Mengen und zu angemessenen Kosten verfügbar. Die Wahl des richtigen Reduktionsmittels wird aber nicht allein durch diese bestimmt. So dient etwa Koks nicht nur der Reduktion, sondern auch als Strukturmaterial bzw. Träger des Möllers im Hochofen. Ohne die Tragfähigkeit des Koks ist der Hochofenbetrieb also nicht möglich. Des Weiteren sorgt dieser für die Durchgasbarkeit des Möllers. [8]

Über Windformen (Düsen) erfolgt das Einblasen von, mit Sauerstoff und Reduktionshilfsmitteln angereicherter, Verbrennungsluft im unteren Teil des Hochofens, welche sich im Gegenstrom zu Möller und Koks nach oben bewegt. Der Heißwind reagiert mit den Reduktionsmitteln unter Energiefreisetzung. Die Temperaturen im Hochofen steigen von der Gicht weg bis hinab zum Düsenstock stetig an. Mit zunehmendem Absinken des Möllers und des Koks im Hochofen verbessert sich daher die Kinetik der chemischen Reaktionen. Die Beschickung erfährt durch chemische Prozesse im Inneren des Hochofens eine Reihe von Zusammensetzungsänderungen. Der Koks entzieht entweder direkt den Fe-Oxiden den Sauerstoff (direkte Reduktion) oder er vergast zuerst zu Kohlenmonoxid und reagiert dann mit dem Erz (indirekte Reduktion). Vorhandener Wasserstoff wirkt ebenso als Reduktionsmittel, indem er mit Sauerstoff aus dem Erz unter Bildung von Wasser reagiert. Das reduzierte metallische Eisen verflüssigt sich anschließend und wird zusammen mit der Schlacke im sogenannten Gestell gesammelt, wo beide regelmäßig ausgeleitet („abgestochen“) werden. Die erzeugte

Hochofenschlacke stellt eine komplexe Mischung mit einer geringeren Dichte als die der Eisenschmelze dar, wodurch eine Trennung der beiden Phasen möglich ist. Das flüssige Roheisen gelangt in Torpedopfannen weiter zum Stahlwerk. Aus dem Koks entsteht letztendlich Gichtgas, welches im oberen Ofenteil, der sogenannten Gicht, gesammelt und im Werk weiterbehandelt wird. Hier dient das Gas als Brennstoff zum Heizen oder zur Stromerzeugung. [8, 11]

Die grundlegende Unterteilung eines Hochofens erfolgt – wie zuvor beschrieben – in fünf Zonen mit unterschiedlichen Temperaturbereichen. Oftmals wird die Wirbelzone als zusätzlicher Abschnitt bezeichnet. Eine detaillierte Beschreibung ist im Folgenden gegeben: [8]

- Gicht mit Gichtverschluss: Hier findet die Beschickung des Hochofens mit Möller und Koks sowie das Ausleiten des Gichtgases bei ca. 200 °C statt.
- Ofenschacht: Im Schacht gibt das heiße Gichtgas seine Wärmeenergie an den Möller ab. Dieser trocknet und gebundenes CO₂ wird ausgetrieben, wobei die Temperatur bis auf ca. 950 °C steigt und Eisenoxide bereits teilweise reduziert werden.
- Kohlesack: Er verbindet den Schacht mit der sogenannten Rast. In diesem Abschnitt steigt die Temperatur von 950 °C auf ungefähr 1.250 °C an. Eine weitere Reduktion des Eisenoxids sowie die sogenannte Boudouard-Reaktion finden statt (laut Gleichung (1)).



- Rast: Das Eisen schmilzt und Schlacke entsteht bei über 1.500 °C.
- Wirbelzone: Hier wird der heiße Wind über eine Reihe von Blasdüsen in den Ofen eingeleitet und der Koks verbrannt. Es können Temperaturen von über 2.000 °C auftreten und die Oxide werden vollständig reduziert.
- Gestell: Hier erfolgt der Abstich vom flüssigen Metall und der Schlacke bei ca. 1.500 °C.

Die Aufgaben bzw. Eigenschaften der Schlacke im Hochofen lassen sich wie folgt zusammenfassen: [12]

- Aufnahme aller nichtflüchtigen Elemente der Gangart und der Asche von Koks und Kohle.
- Möglichst niedrige Viskosität.
- Gute Aufnahmefähigkeit von Schwefel.
- Geringer Gehalt an Eisenoxiden (hohes Ausbringen).
- Enges Schmelzintervall, damit die -zone im Hochofen möglichst weit unten ist.
- Anfall der Endschlacke als ein verkaufsfähiges Produkt.

Diese Anforderungen sollen mit einer möglichst geringen Schlackenmenge bewerkstelligt werden. [12]

2.1.2 Zusammensetzung von Hochofenschlacke

Die chemische Zusammensetzung von Hochofenschlacke (HOS) ist abhängig von der Gangart, den Additiven und dem produzierten Roheisen. Tabelle 1 stellt mögliche Hauptbestandteile aus verschiedenen Literaturquellen gegenüber.

Tabelle 1: Hauptbestandteile der Hochofenschlacke in Massen-% [2, 11, 13, 14]

Literaturquelle:	[13]	[13]	[11]	[14]	[2]
	Mittelwert	Maximalwert	Spannweiten	Spannweiten	Spannweiten
SiO₂	36,7	40	33–40	35–40	30,5–40,8
Al₂O₃	10,2	12	8–14	8–12	5,9–17,6
CaO	39,5	43	31–42	33–40	30,9–46,1
MgO	9,4	16	7–15	8–10	1,66–17,31
Na₂O	0,4	0,8	0,3–1,2	–	0,09–1,73
K₂O	0,5	0,9	0,6–1,2	–	0,08–1,51
Na₂O-Äquivalent	–	–	–	–	0,19–2,61
TiO₂	1,1	2,5	0,1–2,7	–	0,07–3,70
P₂O₅	k. Ang.	k. Ang.	<0,05	–	–
FeO	–	–	–	–	0,12–4,72
Fe_{ges}	0,4	0,7	0,2–0,7	<0,3	–
MnO	–	–	–	–	0,07–3,12
MnO₂	0,6	1,3	–	<1,5	–
Mn_{ges}	–	–	0,2–0,8	–	–
SO₃²⁻	–	–	–	–	0,00–0,86
S²⁻	–	–	–	–	0,42–2,29
S_{ges}	1,5	1,9	0,7–1,6	<1,5	–
Unlöslicher Rückstand	–	–	–	–	0,03–4,06

$$\text{Na}_2\text{O-Äquivalent} = (\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \cdot \text{K}_2\text{O})$$

Wie in der Tabelle 1 ersichtlich ist, sind SiO₂ und CaO die beiden Hauptbestandteile, weshalb auch von sogenannter „kalksilikatischer Schlacke“ gesprochen wird. In modernen Hochöfen ist die Fahrweise dahingehend optimiert, dass Roheisen und Schlacke hohe Qualitäten aufweisen. [11, 15]

In Tabelle 2 sind wesentliche Nebenbestandteile von Hochofenschlacken aus zwei verschiedenen Literaturquellen zusammengefasst und gegenübergestellt.

Tabelle 2: Nebenbestandteile der Hochofenschlacke in mg/kg [13, 14]

Literaturquelle:	[13]	[13]	[14]
	Mittelwert	Maximalwert	Spannweiten
As	<1	<1	0,2–<1
Cd	<1	<1	0,1–<1
Cr	20	40	24–40
Co	4	8	2–8
Cu	5	10	9–10
Hg	<1	<1	0,1–<1
Mo	<2	<2	<2
Ni	<2	<2	<2
Pb	5	<21	6–21
Se	2	2	2
Tl	<1	<1	<0,5–<1
V	30	50	50
Zn	<100	<100	70–<100
Anionen			
F	600	<900	–

Hüttenwerksstandorte haben sich früher in der Nähe der Lagerstätten von Kohle und Erz befunden. Das hat – je nach den verhütteten Erzen – zu standorttypischen Schlackenzusammensetzungen geführt. Aufgrund des globalen Handels mit Erzen und Koks sind diese Unterschiede heutzutage allerdings bis auf wenige Ausnahmen bedeutungslos. [16] Um Schlacke als Produkt weiterverkaufen zu können, spielt neben der chemischen Zusammensetzung auch die Auslaugbarkeit von Inhaltsstoffen eine wichtige Rolle. Diese wird auch als Eluation bezeichnet. Das besondere Augenmerk liegt hier auf den Schwermetallen. Sie gefährden die Umwelt und dürfen daher nicht in diese gelangen. Eluatanalysewerte von Stückschlacke und Hüttensand sind im Anhang 1 in Tabelle 19 angeführt. Aufgrund der Ergebnisse der Analyse ist Hochofenschlacke als unbedenklich einzustufen. [11]

2.1.3 Anfallende Mengen von Hochofenschlacke

Die Menge an produzierter Schlacke hängt von der Zusammensetzung des im Hochofen verwendeten Erzes, der Menge an Zuschlagstoffen und der Reduktionsmittelart ab. Etwa 220–300 kg Hochofenschlacke entstehen bei der Produktion von einer Tonne Roheisen. Mitte des 20. Jahrhunderts lag die Schlackenmenge noch bei etwa 700 kg pro Tonne Roheisen. Eine weitere Reduktion ist aus verfahrens- und produktionstechnischen Gründen praktisch kaum mehr möglich. Der Abstich erfolgt üblicherweise mit einer Temperatur von etwa 1.500 °C

bei einem Massenstrom von ca. 2 t/min. Es kommen aber auch Schlackenflüsse von bis zu 6 t/min vor. [4, 6]

In Tabelle 3 sind die Mengen anfallender Hochofenschlacke (HOS) aus der Roheisenproduktion in Europa angeführt.

Tabelle 3: Produktion von Hochofenschlacke in Europa 2016 [2]

Bezeichnung	Menge	Einheit
Granulierte HOS	78,9	Massen-%
Luftgekühlte HOS	21,1	Massen-%
Produktion HOS total	24,6	Mio. t
Produktion Roheisen	91,3	Mio. t
Ergibt	269,4	kg Schlacke/ t Roheisen

Abbildung 3 stellt den prozentualen Anteil der granulierten HOS an der Gesamtschlackenmenge in Europa grafisch dar. Die Zahlen stammen aus Tabelle 3 und zeigen, dass der Großteil der anfallenden Menge bereits für die Zementindustrie aufbereitet wird, da eine Granulation stattfindet. Die luftgekühlte HOS findet im Straßenbau und als Betonzuschlagsstoff Verwendung. [17]

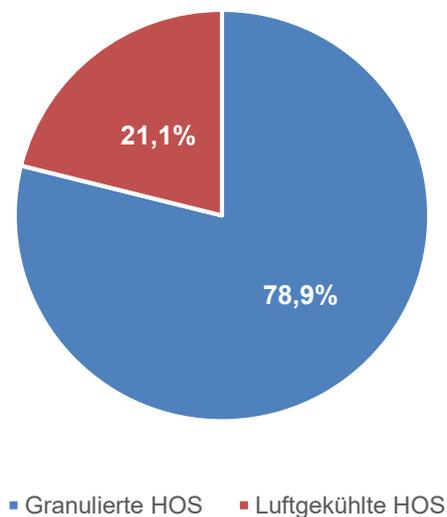


Abbildung 3: Grafische Darstellung der Verwertung von HOS in Europa 2016 [18]

Abbildung 4 stellt die Verwendungszwecke von Hochofenschlacke in Europa im Jahr 2016 prozentuell dar. Es ist deutlich erkennbar, dass mehr als drei Viertel der Produktionsmenge in die Zement- und Betonindustrie gehen. Über 97 % werden insgesamt im Baugewerbe eingesetzt.

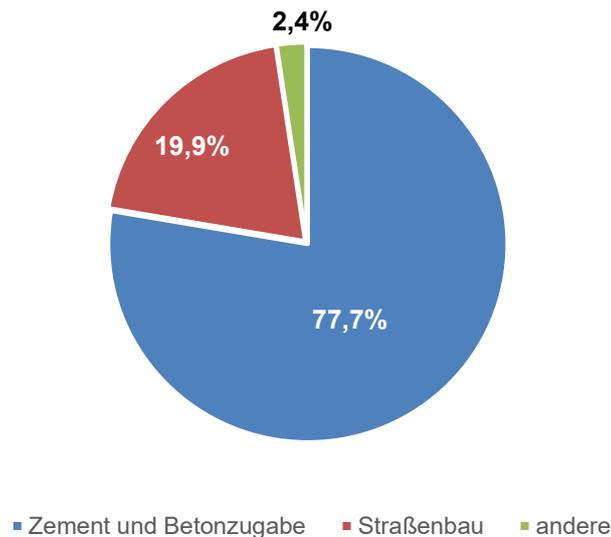


Abbildung 4: Grafische Darstellung der Verwendung von HOS in Europa 2016 [18]

Weltweit beträgt im Jahr 2011 das Schlacke/Roheisen-Verhältnis noch 300 kg Schlacke/t Roheisen. Als Anhaltspunkt dazu dient der Vergleich des Schlacke/Rohstahl-Verhältnisses in Deutschland mit einem Wert von 315 kg Schlacke/t Rohstahl im selben Jahr. [19, 20]

Die Weltroheisenproduktion beläuft sich im Jahr 2017 auf 1.180,49 Mio. t Roheisen [21]. Ausgehend von einem ähnlichen Schlacke/Roheisen-Verhältnis wie in Europa (siehe Tabelle 3), ergibt das eine Welt-Hochofenschlacken-Produktionsmenge von rund 318 Mio. t. Laut Werner et al. [4], einem Forschungsbericht zum Thema „Trockenschlackengranulation“, beträgt die weltweit im Jahr 2016 hergestellte HOS-Menge ca. 400 Mio. t. Die World Steel Association rechnet mit durchschnittlich 400 kg Schlacke, welche im Hochofen und LD-Prozess anfällt, pro Tonne Stahl [22]. Aufgerechnet auf die Jahresproduktion von Rohstahl 2017 (1.690,5 Mio. t) [21] ergeben sich 676,2 Mio. t Eisen- und Stahlschlacke. In einem Faktenblatt der World Steel Association [22] werden mehr als 400 Mio. t für das Jahr 2018 angegeben. Auf der Global Slag Konferenz 2016 [23] wurde publiziert, dass aus den 1.600 Mio. t Eisen- und Stahlproduktion weltweit nur rund 250 Mio. t Schlacke anfallen, was einer Menge von ca. 150 kg Schlacke/t Rohstahl entspricht.

2.1.4 Verwertungsmöglichkeiten von Hochofenschlacke

Aus der Hochofenschlacke entsteht je nach Behandlung entweder feinkörniger, glasiger Hüttensand, kristalline Hochofenstückschlacke oder porige Hochofenschaumschlacke, der sogenannte Hüttenbims. Die jeweiligen Erstarrungszustände sind über die Abkühlbedingungen einstellbar. [6]

Abbildung 5 fasst die Verwertungsmöglichkeiten von Eisenhüttenschlacken zusammen, welche in Stahlwerk- und Hochofenschlacken unterteilt werden. Je nach Hauptbestandteil und Erstarrungszustand ist eine weitere Gliederung möglich. Im unteren Teil der Abbildung 5 ist der jeweilige Verwendungszweck angeführt.

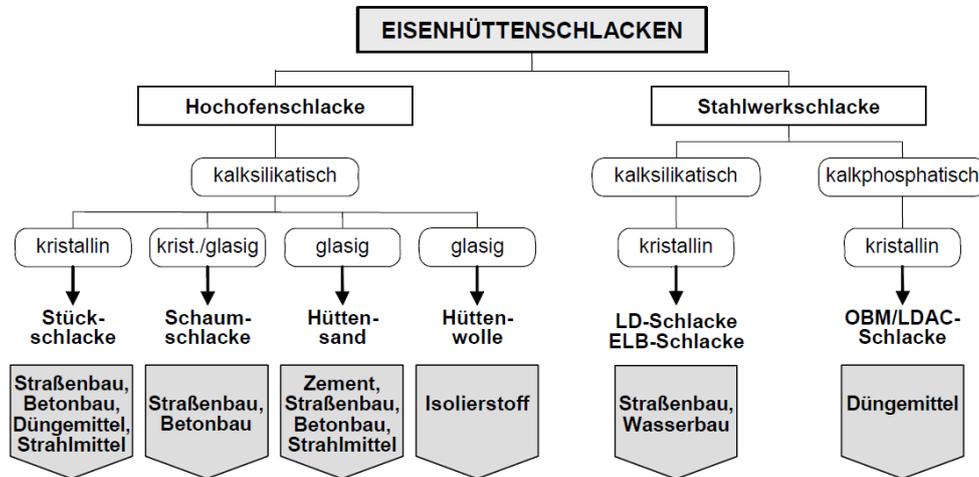


Abbildung 5: Möglichkeiten der Eisenhüttenschlackenverwertung [6]

In Tabelle 4 sind die Möglichkeiten der Hochofenschlackenbehandlung beschrieben. Die Produkte Hüttenwolle und Hochofenpellets werden in Österreich nicht erzeugt und die Herstellung von Hüttenbims ist ebenso eingestellt worden. [11]

Tabelle 4: Behandlungsmöglichkeiten von Hochofenschlacke [11]

HOS-Behandlung	Struktur	Produkt
Langsame Abkühlung an der Luft	Kristallines Gefüge	Hochofenstückschlacke
Mittlere Abkühlung in Verbindung mit gezieltem Einleiten von Gasen oder durch freigesetzte Gase bei der Erstarrung	Hochporös, teils glasig, teils kristallin erstarrt	Hüttenbims
Sehr schnelle Abkühlung mit Wasser in Granulationsanlagen	Glasig, amorph	Hütten-sand
Verdüsung mit Luft oder Wasserdampf	Feinfaserig, glasig erstarrt	Hüttenwolle
Flüssige Schlacke fließt auf rotierende, wassergekühlte Walze und wird dabei zerkleinert	Feine Fraktion: Fast völlig glasig, grobe Fraktion: Teils glasig, teils kristallin	Hochofenschlackenpellets

Im Folgenden sind unterschiedliche Produkte aus Hochofenschlacke beschrieben. [6, 8, 11]

- Hochofenstückschlacke

Wird die Restschlacke in sogenannte Schlackengruben oder Beete gegossen und langsam an der Luft abgekühlt, erstarrt sie zu kristalliner Hochofenstückschlacke. Sie kann so z. B. im Straßenbau verwendet werden. Erfolgt eine anschließende Aufbereitung (Mahlen, Anreicherung mit Rohphosphat und Granulieren) entsteht hochwertiger Dünger, der sogenannte Hüttenkalk, für die Landwirtschaft. Die enthaltenen Pflanzennährstoffe weisen eine hohe Bio-Verfügbarkeit auf. [6, 11]

- Hüttensand

Beim Abschrecken der Hochofenschlacke mit Wasser entsteht Hüttensand, ein feinkörniges, glasartiges Granulat. Dieser kommt aufgrund seiner guten hydraulischen Eigenschaften vor allem bei der Zementherstellung zum Einsatz. Die Anwendung von Hüttensand führt zu Energieeinsparungen, da dieser nur gemahlen und – anders als der Klinker – nicht gebrannt werden muss. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein Granulat herzustellen, welches mindestens den Anforderungen dieses Produkts entspricht. [8, 11]

- Hüttenbims

Durch rasche Abkühlung der Hochofenschlacke in einer Wanne, in welche von unten und seitlich Wasser eingedüst wird, lässt sich in Schäumenanlagen Hüttenbims erzeugen. Dabei erstarrt die Schlacke teils glasig, teils kristallin. Hüttenbims dient als Zusatzstoff für leichte Betone, wird aber auch für den Straßenbau verwendet. Immer mehr Hüttenwerke stellen dessen Produktion jedoch ein, da das Verfahren aufwändig ist und dabei schädliche SO_2 -Emissionen entstehen. [11]

- Hüttenwolle

Mit Druckluft wird bei diesem Herstellungsprozess die flüssige Hochofenschlacke zur feinfaserigen Wolle verblasen, wobei sie glasig erstarrt. Ihre Produktion erfolgt immer seltener, obwohl sie eigentlich gute Eigenschaften für die Schall-, Wärme- und Kälteisolierung besitzt. [6, 11]

- Hochofenschlackenpellets

Die noch flüssige Hochofenschlacke gelangt auf eine Kohlenstoffplatte, wie in Abbildung 6 zu sehen ist. Auf dieser wird sie zu einer möglichst breiten, dünnen Schicht verteilt und anschließend von Hochdruckwasserstrahlen in mehrere Fragmente zerkleinert. Diese Schmelzschichtstücke fallen zur weiteren Zerkleinerung auf eine rotierende, wassergekühlte Trommel. Vom Schleudervorgang in die Luft befördert, werden die Partikel im Flug abgerundet

und aufgrund der eingeschlossenen Gase aufgebläht. Kleine Partikel erstarren eher glasig und fallen als Granulat an, welches aufgrund einer anderen Flugbahn abgeschieden werden kann. Die größere Fraktion besteht aus teils kristallinen, teils glasig erstarrten Pellets. Die Herstellung erfolgt möglichst trocken, um den Anfall an Abwasser zu minimieren. Hochofenschlackenpellets kommen im Bau- und Zementgewerbe zum Einsatz. [6, 8, 11]

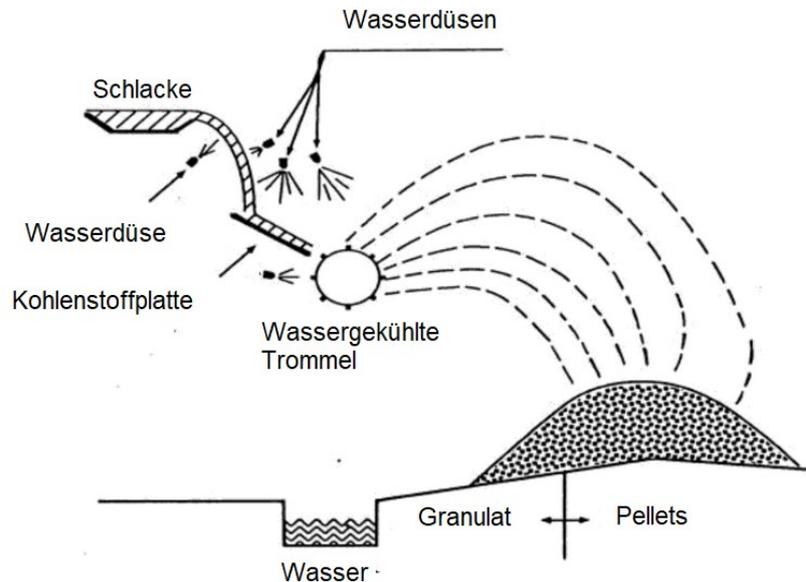


Abbildung 6: Schlackenpelletierung mittels wassergekühlter Drehtrommel [24]

- Aufbereitung von Eisenhüttenschlacken mit Wärmerückgewinnung

Heiße, flüssige Hochofen- und Stahlwerksschlacken fallen bei Temperaturen von 1.450–1.650 °C an. Die Wärmeenergie geht bei den bisher betrachteten Verfahren verloren. Um diese nutzen zu können, müssen Anlagen entwickelt werden, die eine Energierückgewinnung ermöglichen und gleichzeitig ein marktfähiges Schlackenprodukt erzeugen. Stand der Technik sind hierbei Trockenschlackengranulationsanlagen, die im Folgenden noch ausführlicher beschrieben werden. [11]

2.1.5 Anforderungen der Zementindustrie für Hüttensand

Die Europäische Norm EN 197-1 (Zementnorm) enthält Anforderungen an den Glasgehalt und die Basizität von granulierter Hochofenschlacke zur Zementherstellung. Die Oxid-Zusammensetzung dieser ist ein Richtwert für eine mögliche Reaktivität. Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Bewertung nur auf Grundlage des Chemismus oder anderer Einzelparameter keine zuverlässigen Ergebnisse liefert. Die Wechselwirkung der Schlacke mit Portlandzementklinkern, Kalziumsulfaten und anderen Materialien muss berücksichtigt werden. [2]

Der Ausgangsstoff jeder Zementart ist Portlandzementklinker, zu dem – je nach Zementart – unterschiedliche Mengen an granulierter Hochofenschlacke gemischt werden können. Des Weiteren ist die Beimengung anderer Zusatzstoffe wie Flugasche oder Kalkstein möglich.

Eine typische chemische Zusammensetzung von Portlandzementklinker ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung von Portlandzementklinker in Massen-% [2]

SiO₂	Al₂O₃	CaO	CaO_{frei}	MgO	Na₂O	K₂O
19,8–23,4	4,0–6,5	64,1–68,4	0,30–2,37	0,72–4,66	0,03–0,38	0,37–1,30
Na₂O-Äquivalent	TiO₂	Fe₂O₃	Mn₂O₃	SO₃²⁻	Unlöslicher Rückstand	
0,47–1,07	0,13–0,30	1,50–3,80	0,01–0,28	0,14–1,84	0,04–0,72	
Na ₂ O-Äquivalent = (Na ₂ O + 0,658·K ₂ O)						

Von den 27 angegebenen Normalzementarten werden in Österreich aufgrund der klimatischen Bedingungen elf eingesetzt. Diese sind in Tabelle 6 beschrieben.

Tabelle 6: Zusammensetzung der wichtigsten in Österreich verwendeten Zemente in Massen-% [25]

Zementart	Bezeichnung	Kennzeichnung	Portlandzementklinker	Hütten-sand	Kiesel-säurereiche Flugasche	Kalkstein	Nebenbestandteile
I	Portlandzement	I	95–100	–	–	–	0–5
	Portlandhüttenzement	II/A-S	80–94	6–20	–	–	0–5
II/B-S		65–79	21–35	–	–	0–5	
II	Portlandflugaschezement	II/AV	80–94	–	6–20	–	0–5
		II/B-V	65–79	–	21–35	–	0–5
	Portlandkalksteinzement	II/A-L	80–94	–	–	6–20	0–5
		II/B-L	65–79	–	–	21–35	0–5
	Portlandcompositzement	II/A-M	80–94	–	6–20	–	0–5
		II/B-M	65–79	–	21–35	–	0–5
III	Hochofenzement	III/A	35–64	36–65	–	–	0–5
		III/B	20–34	66–80	–	–	0–5

Die vereinfachte Kennzeichnung von Normalzementen in der Tabelle 6 setzt sich aus einer Kombination aus Zahlen und Buchstaben zusammen. Zuerst ist die Zementart angeführt, dann ein Buchstabe (A, B oder C), der den Anteil der Zusatzstoffe angibt. Nach einem Bindestrich steht ein weiterer Buchstabe, der die Art dieses Stoffes beschreibt.

Bei der Zementart steht „I“ für Portlandzemente, welche nur aus Klinker, Abbindeergler und maximal 5 Massen-% an Zusätzen bestehen. „II“ bezeichnet die Gruppe der Portlandhütten-, Portlandflugaschen-, Portlandkalkstein- und Portlandkompositzemente. Der Buchstabe „A“ bedeutet 6–20 Massen-% und „B“ 21–35 Massen-% des jeweiligen Hauptinhaltsstoffes. Zementart „III“ sind die Hochofenzemente (A = 36–65 Massen-%, B = 66–80 Massen-% und C = 81–95 Massen-% Hüttensand). Weiter existieren noch die Arten „IV“ (Puzzolanzemente) und „V“ (Kompositzemente). [25]

Die Arten der Zumahlstoffe sind wie folgt definiert: [25]

- „S“ steht für Hüttensand,
- „V“ für silikatische Flugasche,
- „L“ für Kalkstein und
- „M“ für Mischung.

Eigenschaften wie Farbe, Feuchtigkeitsgehalt, Masse, Dichte, Porosität, Kornform und Mahlbarkeit der granulierten Hochofenschlacke werden durch unterschiedliche chemische Zusammensetzungen beeinflusst. Auch Schmelztemperatur und Granulationsprozessbedingungen wirken sich auf diese aus. Je nach Inhaltsstoffen, Granulationsmethode und -parameter kann die Morphologie von granulierten HOS-Partikeln von einer dichten Struktur ohne Poren bis zur porösen, bröckeligen Form variieren. Im Allgemeinen entstehen scharfkantige Partikel, die gelegentlich langgestreckte Nadeln bilden. [2]

Nassgranulierte Hochofenschlacke wird oftmals gelagert, damit überschüssige Feuchtigkeit verflüchtigen kann, und anschließend – falls erforderlich – durchgemischt. Abhängig von der Anlagenkonfiguration erfolgt eine teilweise Vortrocknung der granulierten HOS. Danach wird dieses Material in eine Mühle transportiert und dort auf die gewünschte Feinheit gemahlen, wobei auch hier eine Trocknung durchführbar ist. Magnete vor und während des Mahlprozesses entfernen das restliche metallische Eisen. Für die Schlackenzementherstellung ist es möglich, granulierten Hochofenschlacke auch direkt mit Portlandzementklinker und Kalziumsulfat gemeinsam zu zerkleinern. Normalerweise wird diese jedoch zu einer höheren Feinheit als gewöhnlicher Portlandzement gemahlen, um eine erhöhte Frühfestigkeit des Zements zu erhalten. In einigen Fällen ist ein langsames Abbindeverhalten aber durchaus erwünscht. Es beugt bei großen Bauwerken wie Staudämmen, Brücken und Schleusen einer Rissbildung vor. [2, 19]

Granulierte Hochofenschlacke – der Hüttensand – wird also durch Feinstzerkleinerung zu gemahlener granulierter HOS, dem sogenannten Hüttensandmehl verarbeitet. Die Anforderungen an dieses, für die Verwendung in Beton und Mörtel, sind in der Norm DIN EN 15167-1 festgelegt und in Tabelle 7 zusammengefasst.

Der Aktivitätsindex gibt das Verhältnis der Druckfestigkeit von einem Gemisch aus 50 Massen-% eines Prüfzements mit 50 Massen-% des Hüttensandmehls zum reinen Prüfzement in Prozent an. Die Erstarrungszeit des 50/50-Gemisches darf sich dabei maximal verdoppeln. Das bedeutet, dass die Zeit bis zum Beginn der Verfestigung des Gemisches im Vergleich zum reinen Prüfzement maximal um 100 % steigen darf. [26]

Tabelle 7: Anforderungen an Hüttensandmehl nach DIN EN 15167-1 [26]

Spezifische Oberfläche	≥2.750	cm ² /g	
Glasgehalt	≥66,6	Massen-%	
Glühverlust	≤3,0	Massen-%	
Gehalt (MgO+CaO+SiO ₂)	≥66,6	Massen-%	
MgO	≤18,0	Massen-%	
Sulfat (SO ₃)	≤2,5	Massen-%	
Chlorid (Cl ⁻)	≤0,10	Massen-%	
Aktivitätsindex	7 Tage	45	%
	28 Tage	70	%
Erstarrungszeit	<100	%	

2.1.6 Vorteile für die Umwelt durch Substitution von Zementklinker

In Europa entstehen bei der Produktion von 1 t Portlandzement im Durchschnitt etwa 1,2 t CO₂, während die Erzeugung von 1 t Hochofenschlackenzement (mit 50 Massen-% gemahlenem Hüttensandmehl) nur 0,54 t CO₂ erzeugt. Diese Daten umfassen CO₂-Emissionen aus dem Kalzinierungsprozess, der Verbrennung fossiler Brennstoffe und der Elektrizitätserzeugung. Somit ist die Verwendung von Hüttensand in der Zementherstellung eine sehr effektive und wirtschaftliche Methode zur Reduzierung des Energiebedarfs und der damit verbundenen CO₂-Emissionen. Darüber hinaus haben Mörtel und Beton aus Hüttensand einen geringeren Gehalt an Chrom-VI, welches beim Umgang mit Beton ohne Hautschutz zu Reizungen führen kann. [2]

2.2 Schlackengranulation

Damit die Hochofenschlacke als Produkt außerhalb des Eisen- und Stahlwerks akzeptiert wird, sind zusätzliche Maßnahmen erforderlich. Es müssen die Schlackenzusammensetzung und bestimmte physikalische Eigenschaften genau definiert und gewährleistet sein. Die vollständige stoffliche Verwertung ist in den meisten Ländern der EU ein bereits erreichtes Ziel. [8]

Drei Hauptverfahren zur Behandlung von flüssigen Hochofenschlacken kommen in Europa zur Anwendung: [8]

- Schlackengranulation mit Wasser (75 %),
- Schlackenpelletierung (2 %) sowie
- Abkühlung in Schlackenruben, das heißt Luft dient als Kühlmedium (23 %).

Die häufigste Verwertungsart ist die Granulation. In Tabelle 8 sind physikalische Eigenschaften eines derartigen Materials dargestellt. [11]

Tabelle 8: Physikalische Eigenschaften von granulierter HOS [2]

Glasgehalt	60,4–100,0	Vol.-%
Reindichte	2,8–3,1	g/cm ³
Rohdichte	2,0–2,8	g/cm ³
Schüttdichte	0,7–1,4	g/cm ³
Porosität	2,5–31,2	Vol.-%
Korngrößenanteil <0,5 mm	3,6–78,6	Massen-%
Korngrößenanteil <3,2 mm	81,1–100,0	Massen-%

Die schnelle Abkühlung – welche für eine Granulation notwendig ist – wird gemäß dem heutigen Stand der Technik in Wasser vorgenommen (Nassgranulation). In den letzten Jahren erfolgte die zunehmende Erforschung der Trockengranulation, da hier eine Energierückgewinnung möglich ist. [27]

Die eingesetzten Verfahren zur Granulation von Hochofenschlacke, also der Produktion des Hüttensandes, werden im Folgenden vorgestellt.

2.2.1 Nassgranulation

Flüssige Schlacke wird bei diesem Verfahren von oben gleichmäßig in eine Rinne mit Wasser, das mit hohem Druck aus Düsen schießt, eingegossen. Dabei entstehen mehrere Lamellen aus dem Schlackenfluss, der direkt aus dem Hochofen kommt, welche bei weiterer Wasserkühlung erst in Fäden, dann in Tropfen übergehen. Danach erfolgt die Abtrennung des Wassers, welches wieder im Kreis geführt wird. [3]

Der Granulationsprozess insgesamt erfolgt in zwei Schritten: Granulation und Entwässerung. Der erste Schritt bestimmt die Qualität des herzustellenden Produktes, indem z. B. die gewünschte Partikelgröße eingestellt wird. Die Trennung des Wasser-Sandgemisches findet im zweiten Schritt statt und gibt die verbleibende Feuchte des Sandes und die Reinheit des Abwassers vor. Von wesentlicher Bedeutung ist des Weiteren das Kühlsystem, welches gleichzeitig einen Emissionsschutz darstellt. Das Kondensieren des Wasserdampfes

verhindert ein Austreten von Schadstoffen in die Umwelt. Kommt keine Kühlung zur Anwendung, so ist das Verfahren einfacher zu handhaben und billiger in Betrieb und Wartung. Allerdings ist der Glasgehalt des Hüttensandes dann um bis zu 3 % geringer. Kühlsystem bzw. Emissionsschutz funktionieren durch eine Bedüsung des entstehenden Dampfes mit Wasser im oberen Teil des Granulationsturms. Die nun im Wasser gelösten Schadstoffe bindet zugesetzter Kalk. So können ca. 60 % der H_2S - bzw. SO_2 -Emissionen neutralisiert werden. [11]

Abbildung 7 zeigt eine schematische Darstellung des Nassgranulationsprozesses.

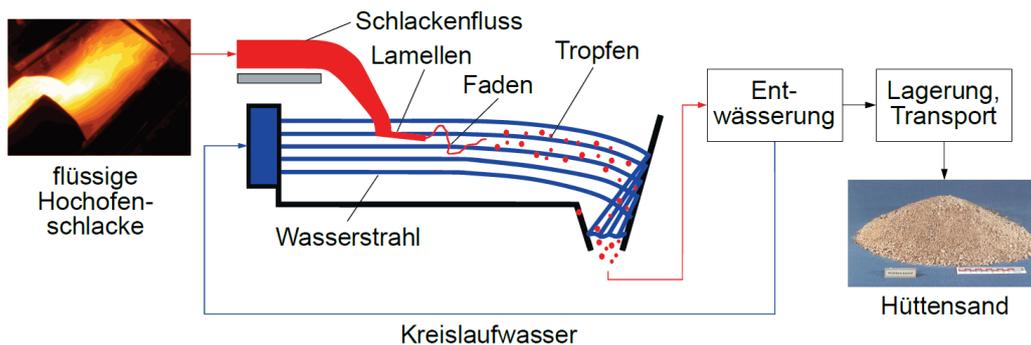


Abbildung 7: Schematische Darstellung einer Nassgranulationsanlage [3]

Im Folgenden werden die Verfahren zur Nassgranulation genauer beschrieben. Sie unterscheiden sich durch die Art der Entwässerung. [8, 11]

- Granulation mit OCP- oder Filterbettentwässerung

Die Abkürzung OCP steht für „Open Circuit Process“. Die Granulation findet dabei in einer Wasserrinne statt. Die Trennung des Hüttensand-Wassergemisches erfolgt im Filterbett aus Kies bzw. im OCP-Filterbecken, wie in Abbildung 8 dargestellt. H_2O sickert durch eine Kiesschicht hindurch und diese hält den entwässerten Hüttensand zurück. [11]

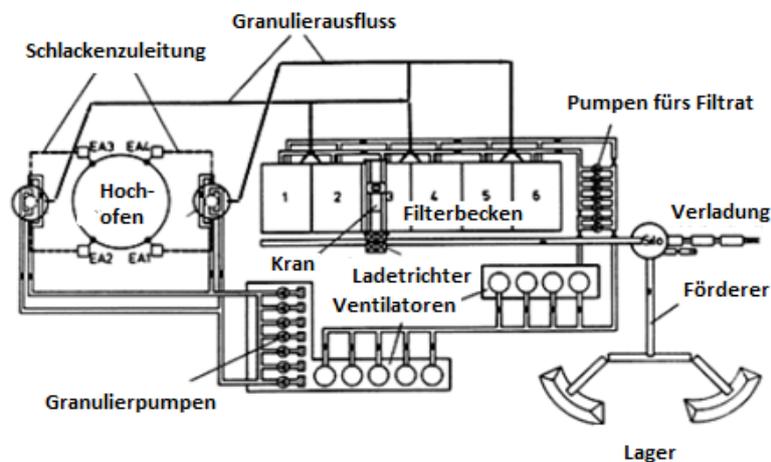


Abbildung 8: Schematische Darstellung des OCP-Prozesses [8]

Das Wasser wird im Kreislauf geführt. Kommt keine Kühlung zur Anwendung, so entweichen hier Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid mit dem Wasserdampf. [11]

- Granulation mit Entwässerung im Filterbunker

Abbildung 9 zeigt die schematische Darstellung einer Filterbunker-Anlage in Salzgitter in der Bundesrepublik Deutschland.

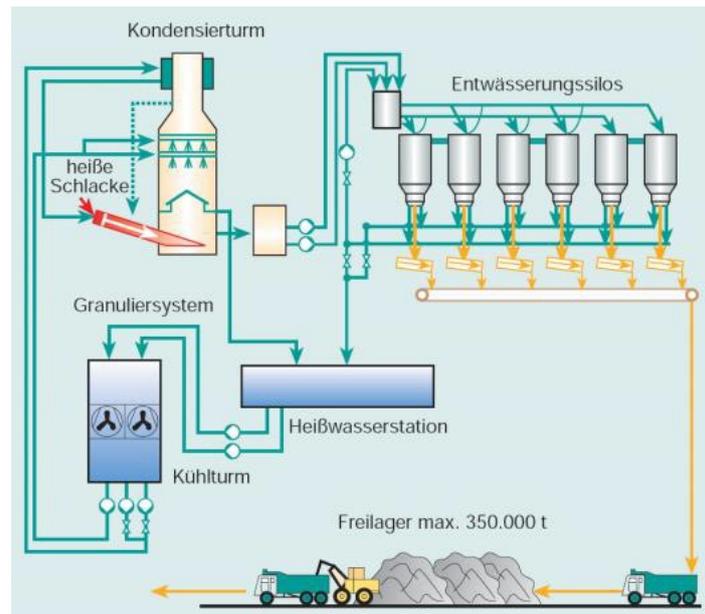


Abbildung 9: Fließbild der Granulationsanlage mit Filterbunker im Werk Salzgitter [28]

Die Granulation findet wiederum in einer Rinne statt. Pumpen befördern das Wasser-Sandgemisch in Filterbunker, welche als Entwässerungssilos zum Trennen des Gemisches dienen. Das H_2O läuft oben über Filter ab und wird im Kreislauf geführt, während sich der Hüttensand absetzt. [11]

- Granulation mit drehendem Schöpfrad

Wie bei den vorhergehenden Verfahren gelangt auch bei diesem die heiße, flüssige Schlacke im freien Fall in eine Granulationsrinne. Die Trennung des Hüttensand-Wassergemisches erfolgt nun mithilfe eines Schöpfrades, welches in Abbildung 10 ersichtlich ist. Dieses dreht sich in einem Becken, wo sich Granulat und H_2O befinden. Es nimmt das feuchte Gemisch über Schaufeln auf, an denen ein Unterdruck angelegt ist. Das Wasser kann durch ein Sieb in den Kammern nach innen ablaufen, trennt sich somit vom Granulat und gelangt wieder in den Kreislauf. [11]

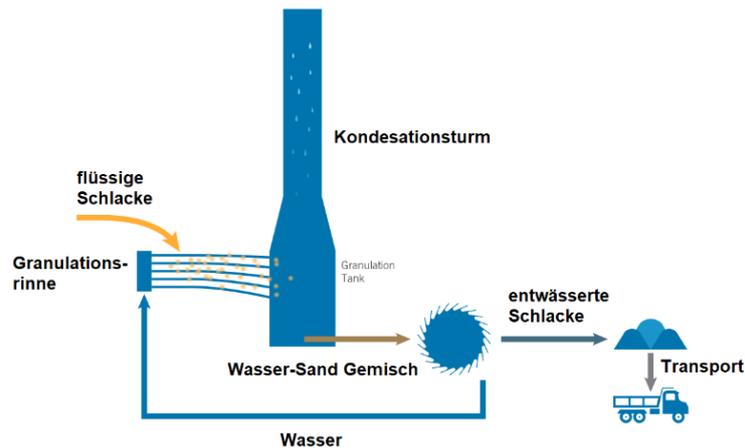


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Granulation mit Schöpfrad zur Entwässerung [29]

- Granulation mit Trommelentwässerung (INBA®)

Auch hier kommt eine Rinne für die Granulation zum Einsatz und das dabei entstehende Sand-Wassergemisch fällt in einen Behälter, welcher zu einer Drehtrommel führt. Die Trennung erfolgt an einem feinen Maschengeflecht in der sich drehenden Filtertrommel, die in Abbildung 11 dargestellt ist. Das H_2O läuft in einen Wassertank ab und wird im Kreis geführt. Nach einer halben Drehung gibt die Vorrichtung die entwässerten Schlackengranalien an ein Förderband ab. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass keine zusätzliche Klärvorrichtung notwendig ist. Der Feinpartikelanteil ist minimal, weil eine dünne Schicht aus Sand, die am Boden der Trommel zurückbleibt, als zusätzlicher Filter wirkt. So werden auch kleinste Teilchen zurückgehalten. [11]

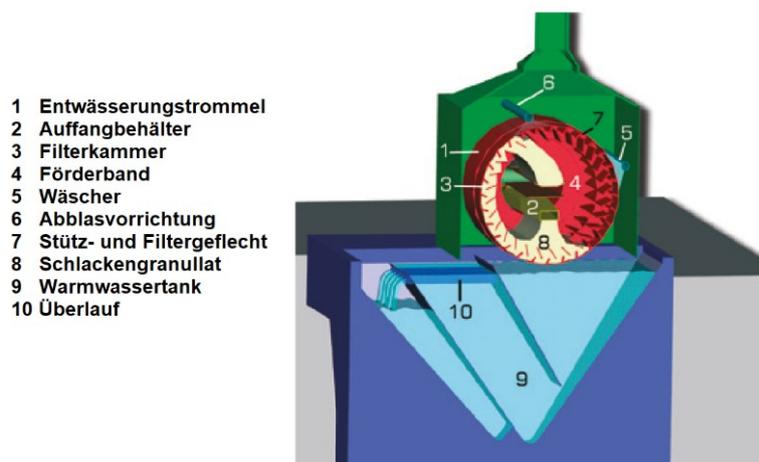


Abbildung 11: Trommelentwässerung beim INBA-Prozess [30]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Nassgranulation ein gut geeignetes Verfahren zur Herstellung von Hüttensand ist. Hierbei erfolgt eine sehr schnelle Abkühlung des Schlackenstroms und es entsteht Hüttensand amorpher Struktur. Dieser besitzt die geforderten latent-hydraulischen Eigenschaften, welche eine Verwendung im Zementwerk als

Klinkersubstitut ermöglichen. Ein großer Vorteil des Nassgranulationsprozesses ist seine Stabilität bei sich verändernden Schlackeneigenschaften. [3]

Nachteile der Nassgranulation sind im Folgenden aufgelistet: [31]

- Die Temperatur des zur Granulation verwendeten Wassers muss bei geschlossener Kreislaufführung wieder gesenkt werden. Für den Betrieb von Kühltürmen oder Luftwärmetauschern sind große Energieaufwände für die Pumpen bzw. Gebläse notwendig. Die Wärme wird dann ungenutzt an die Umgebung abgegeben.
- Wird flüssige Hochofenschlacke in offenen Wasserkreisläufen ohne Kühlung und somit ohne Kondensation des Wasserdampfes granuliert, entweicht umweltbelastender, hochkorrosiver sowie schwefelhaltiger Wasserdampf. Zusätzlich verbraucht eine derartige Anlage große Mengen an Frischwasser (ca. 1 m³/t Schlacke).
- Das hohe Energiepotenzial der ca. 1.500 °C heißen Hochofenschlacke geht beim Abschrecken mit Wasser verloren. Die Wärme des Kühlwassers fällt auf einem niedrigen Temperaturniveau an und ist somit nicht mehr nutzbar.
- Hüttensand mit einer Feuchtigkeit von über 10 %, welcher bei einer mechanischen Entwässerung zurückbleibt, ist als Klinkersubstitut unbrauchbar. Dieser muss nachfolgend, unter hohem Energieaufwand (mehr als 100 kWh/t Schlacke), getrocknet werden.

2.2.2 Trockenschlackengranulation

Aufgrund der erwähnten Nachteile der Granulation von Hochofenschlacke in Wasser wurde ein neues Verfahren erarbeitet, die sogenannte Trockenschlackengranulation, welche in Abbildung 12 ersichtlich ist. Hierbei soll durch schnelle Abkühlung an der Luft der hohe Wasser- und Energieaufwand einer Nassschlackengranulation vermindert und gleichzeitig die Qualität des Hüttensandes beibehalten werden. Außerdem ermöglicht es dieses Verfahren, die thermische Energie der Schlacke nutzbar zu machen. [3, 31]

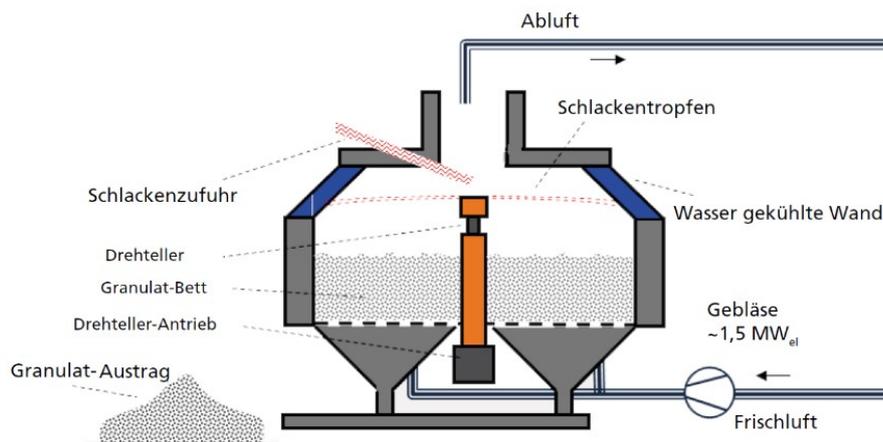


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer Trockengranulationsanlage [31]

Die Trockenschlackengranulation basiert auf dem Verfahrensprinzip der Rotationszerstäubung von Fluiden mithilfe einer Drehscheibe. Im Zentrum dieses Aggregates befindet sich ein Drehteller. Die Schlacke gelangt über eine Rinne vom Hochofen zu dieser drehzahlgeregelten Scheibe. Mittels radialer und tangentialer Beschleunigungen wird die HOS in kleine Tropfen zerstäubt. Form und Durchmesser des rotierenden Tellers beeinflussen diesen Prozess und die Drehzahl passt sich dem jeweiligen Schlackenstrom an. Erste Erfahrungen wurden mit einer Pilotanlage der Firma Primetals, die sich am Gelände der Voestalpine in Linz befindet, gesammelt und ausgewertet. [4, 31]

Die vom Drehteller geschleuderten Partikel mit einer Korngröße von 0,5–3 mm treffen in weiterer Folge auf eine geneigte Wand und fallen danach zu Boden in ein Granulatbett. Die Kühlung erfolgt einerseits während der Flugphase und andererseits an der geneigten, indirekt wassergekühlten Wand. Dabei müssen die anfangs noch flüssigen Tröpfchen so schnell wie möglich unter die Erstarrungstemperatur gebracht werden, um eine möglichst glasige Struktur zu erzielen. Eine aktive Steuerung der Luftströme im Granulatbett sorgt dafür, dass dieses in einem stabilen Wirbelzustand bleibt. Hier geben die Partikel den größten Teil ihrer Wärmeenergie an die umgebenden Luftströme ab. Durch einen Trichter fällt das gekühlte Granulat nach unten und die heiße Prozessluft gelangt über eine Abzughaube zu einer Wärmerückgewinnungsvorrichtung. [3, 31]

Nassgranulierte Schlacke ist scharfkantig und weist eine helle, sandähnliche Färbung auf. Der trockengranulierte Hüttensand der Pilotanlage in Linz ist hingegen kugelförmig, glatt und besitzt eine ähnliche Färbung. [3]

Wird eine Weltproduktionsrate von ungefähr 400 Mio. t Hochofenschlacke pro Jahr für die Trockenschlackengranulation (mit Wärmerückgewinnung) herangezogen, so lassen sich im Vergleich zur herkömmlichen Nassgranulation folgende Verbesserungen erzielen: [3]

- Senkung des Wasserverbrauchs der Granulation um bis zu 95 %.

- Wärmerückgewinnung von bis zu 284 Petajoule an thermischer Energie pro Jahr.
- Jährliche Reduktion des CO₂-Ausstoßes um ca. 17 Mio. t.
- Einsparung von etwa 100 Petajoule an Trocknungsenergie pro Jahr.

2.2.3 Weitere Entwicklungen hinsichtlich der Granulationsverfahren

Das am häufigsten angewendete Verfahren der Nassgranulation und der relativ junge Prozess der Trockenschlackengranulation wurden bereits erläutert. Dieses Kapitel stellt weitere vielversprechende Entwicklungen auf dem Gebiet der Schlackengranulation vor.

- Tropfenwärmetauscher (Liquid Droplet Heat Exchanger)

Ein Forschungsprojekt der „Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation“ (CSIRO) ist der „Liquid Droplet Heat Exchanger“ (LDHX). Hierbei erfolgt die Verdüsung eines Schlackenstroms zu Tropfen und ein Trägermedium entzieht die enthaltene Wärmeenergie. Das System zur Wärmerückgewinnung bei diesem Verfahren ist noch nicht ausgereift und derzeit Gegenstand von Forschungen. In einer Versuchsanlage wird synthetische Schlacke in einer Schmelzkammer unter Inertgasatmosphäre auf 1.700 °C erhitzt und die entstehende Schmelze mit einem Druck von etwa 2 bar durch eine Düse gepresst. Pneumatisches Klopfen mit Frequenzen von 200 Hz bewirkt eine Reduzierung der Schlackenstrahllänge um bis zu 40 %. Die Abmessungen der erzeugten Tropfen sind mit einer Streuung von 1 mm äußerst homogen, wobei die durchschnittliche Größe eines glasig erstarrten Kornes bei 2,3 mm liegt. Der realisierbare Massenstrom beträgt momentan etwa 10 g/s bzw. 36 kg/h. Aufgrund der Möglichkeit präziser Einstellung der Korngröße der granulierten Schlacke ist der LDHX ein interessantes Verfahren. Eine baldige Realisierung im großen Maßstab ist allerdings noch nicht absehbar. [27, 32]

Abbildung 13 zeigt auf der linken Seite die Schlackenstrahllängen bei verschiedenen Pressdrücken und rechts den schematischen Aufbau einer Graphitdüse für den LDHX.

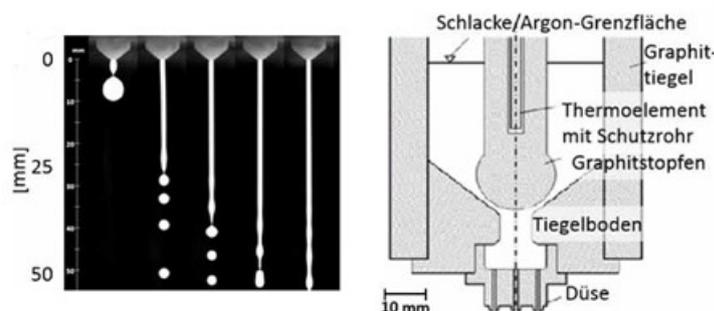


Abbildung 13: Vergleich der Schlackenstrahllängen bei unterschiedlichem Pressdruck (links), schematische Darstellung einer dreiköpfigen LDHX-Graphitdüse (rechts) [27]

- Muldenband nach Hulek

Das Muldenband nach Anton Hulek erlaubt eine Nutzung der Wärmeenergie von Hochofenschlacke. Jedoch kann sich auf Grund der geringen Abkühlrate keine amorphe Struktur der Schlacke ausbilden. Die Nutzung dieser als Zementklinkersubstitut ist also nicht möglich. Ein Vorteil ist allerdings, dass der Prozess ohne Verwendung von Wasser trocken abläuft und somit keine H_2S -Emissionen auftreten. Der Aufbau der Anlage ist in Abbildung 14 ersichtlich, welche aus Verteilerrinne, Muldenband und Kühlturm besteht. [27]

Im ersten Anlagenbereich, der Verteilerrinne, wird die flüssige Hochofenschlacke gepuffert, um eine gleichmäßige Beschickung des nachgeschalteten Muldenbandes zu gewährleisten. Dieses ist mit stählernen oder gusseisernen Mulden bestückt, welche mit flüssiger Schlacke befüllt werden. Die Übertragung der thermischen Energie der HOS erfolgt durch Strahlung und Konvektion an ein Wärmeträgermedium. Die Schlacke erstarrt in den Mulden zu Blöcken, deren Temperatur am Ende des Bandes bei 1.000 °C liegt. Die Zerkleinerung dieser findet mittels Stachelbrecher statt. Das gebrochene Material wird dann in einem Luft-Wärmetauscher auf etwa 200 °C abgekühlt und durch die gewonnene Wärmeenergie – aufgrund der Temperaturdifferenz – in einem Kessel Dampf erzeugt. [27, 33]

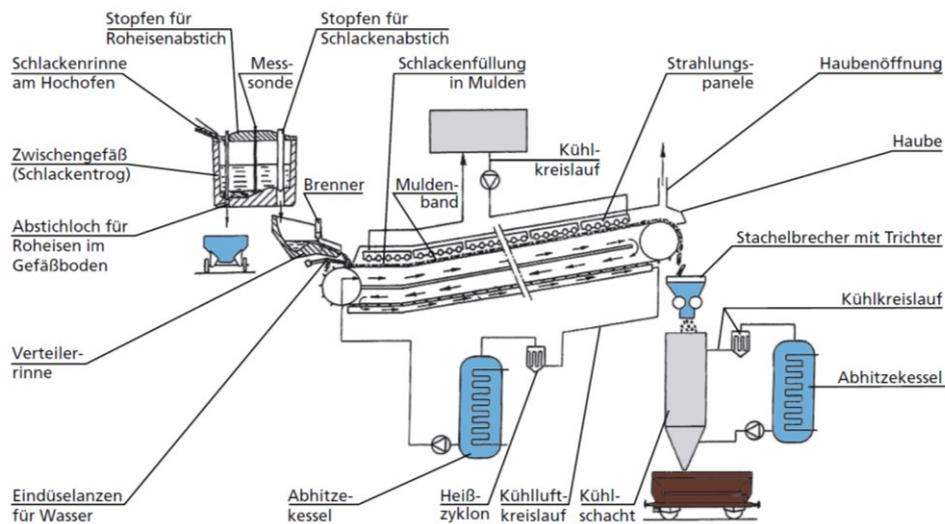


Abbildung 14: Schematischer Aufbau des Muldenbandes nach Hulek [27]

- Schlacke-Stahlkugel-Konzept von Paul Wurth

Ein Verfahren zur Trockenschlackengranulation mit Wärmenutzung und gleichzeitiger amorpher Erstarrung des Endproduktes hat die Firma Paul Wurth entwickelt. Der Ablauf dieses Schlacke-Stahlkugel-Konzepts ist in Abbildung 15 ersichtlich.



Abbildung 15: Schematische Darstellung des technischen Konzepts der Paul Wurth Anlage [27]

Die ungefähr 1.450 °C heiße, flüssige Hochofenschlacke wird mit Stahlkugeln, welche eine Temperatur von 20 °C aufweisen, vermengt. Das so gewonnene Schlacke-Stahl-Gemisch besitzt eine mittlere Temperatur von etwa 650 °C. Durch den Mischvorgang erfolgt eine schnelle Abkühlung der HOS, welche an den Stahlkugeln haftet und amorph erstarrt. Zur Wärmerückgewinnung wird das Gemenge durch einen Gegenstrom-Festbett-Wärmetauscher gefördert und nach einer Abkühlung auf unter 50 °C mittels Backenbrecher zerkleinert. Die Abtrennung der Stahlkugeln erfolgt mittels Magnetscheider, wobei diese anschließend wiederverwendet werden können. Die Schlacke liegt nach der Zerkleinerung als Hüttensand vor. In einer Pilotanlage der Dillinger Hüttenwerke ist es gelungen, mit diesem Verfahren bis zu 80 t HOS pro Tag zu verarbeiten. Nachteilig ist der Verschleiß der Stahlkugeln aufgrund der für den Prozess notwendigen Zerkleinerung mit dem Backenbrecher. Des Weiteren ist der Anteil an amorpher Schlacke mit etwa 92 % zu gering. Davon abgesehen erweist sich das Verfahren als äußerst robust und zuverlässig. Hinzu kommt, dass ein Großteil der Wärmeenergie der Schlacke rückgewonnen werden kann. [27]

- TRSC und GLASS-A der RWTH Aachen

Der TRSC („Twin-Roll-Slag-Caster“) und das GLASS-A-Konzept („Granulation of Liquid to Amorphous Solidified Slag-Aggregate“) sind zwei Verfahren, die das Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen in den letzten Jahren zur trockenen Granulation von Hochofenschlacke entwickelt hat. [27]

Beim TRSC trifft die flüssige HOS auf Rollen, welche indirekt mit Wasser gekühlt sind. Parameter, wie der Abstand der Achsen und die Umdrehungsgeschwindigkeit, können variiert werden. Ähnlich dem Kaltstrang des Stranggusses wird das Aggregat beim Anfahren zuerst mit einem Kaltstopfen verschlossen. Das Material erstarrt aufgrund der hohen Abkühlraten zu

mindestens 95 % amorph und springt. Die entstehenden spontanen, spröden Brüche sind von Vorteil, da für den anschließenden Mahlvorgang weniger mechanische Arbeit aufzuwenden ist. Der hohe Glasgehalt erlaubt die Verwendung der erstarrten Schlacke als Zementklinkersubstitut. [27]

Das zweite Konzept des Institutes für Eisenhüttenkunde in Aachen trägt die Bezeichnung „GLASS-A“. Das Aggregat zur trockenen Granulation von Hochofenschlacke mit integrierter Wärmerückgewinnung ist in Abbildung 16 dargestellt.

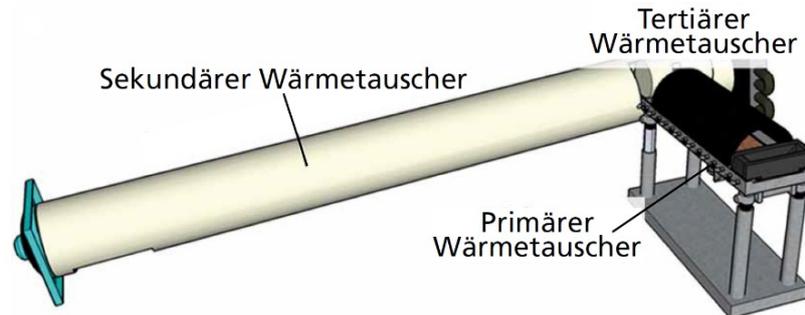


Abbildung 16: Schematische Darstellung des prinzipiellen Aufbaus des GLASS-A-Konzepts [27]

Die Unterteilung erfolgt in drei Module: [27]

- primärer,
- sekundärer und
- tertiärer Wärmetauscher.

In Tabelle 9 ist ersichtlich, dass jedes dieser Module für eine bestimmte Wärmeübertragungsart optimiert ist.

Tabelle 9: Zuordnung der Module des GLASS-A zu Mechanismen der Wärmeübertragung [27]

	Wärmeübertragung		
	Konduktion	Konvektion	Strahlung
Primärer Wärmetauscher	x		
Sekundärer Wärmetauscher		x	
Tertiärer Wärmetauscher		x	x

Neben der Rückgewinnung der Wärmeenergie der Schmelze, sollen außerdem amorph erstarrte Schlackenplatten als Produkt erzeugt werden. Das Herz der Anlage ist eine indirekt wassergekühlte, kupferne oder stählerne Kühlplatte. Damit sollen SO₂- oder H₂S-Emissionen verhindert werden, indem kein direkter Kontakt von Schlacke und Wasser gegeben ist. Hohe Abkühlraten bewirken einen glasigen Zustand des Produktes. Berechnungen zeigen, dass bei einem Schlackenmassenstrom von 12,0 kg/s ein amorpher Anteil von mindestens 95 Vol.-%

der Schlacke erreicht werden kann. Des Weiteren ist rund die Hälfte der thermischen Energie rückgewinnbar. [27]

2.3 Glasstruktur des Hüttensandes

Für die Hydratation des Hüttensandes, welche die Anlagerung von Wassermolekülen beschreibt, ist die Glasstruktur von entscheidender Bedeutung. Hierbei ist es sinnvoll, die für SiO_2 -reiche Gläser entwickelten Modelle heranzuziehen. [1]

2.3.1 Der Glaszustand

Der amorphe Zustand von Glas ist am einfachsten als „eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit“ beschreibbar. Beim langsamen Abkühlen einer Schmelze bis zu seiner Liquidustemperatur (T_{liq}) beginnt der Kristallisationsvorgang, wobei das Volumen und damit auch die innere Energie bei T_{liq} sprunghaft abnehmen. Erfolgt jedoch die Abkühlung plötzlich, wie beim Abschreckvorgang der Granulation von HOS, steigt die Viskosität so schnell, dass Keimbildung und Kristallwachstum nicht mehr möglich sind. Somit liegt eine unterkühlte Schmelze im metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht vor, die sich im Übergangsbereich zwischen T_{liq} und der sogenannten Transformationstemperatur (T_g) befindet. Unterhalb von T_g ist die Viskosität des Mediums so hoch, dass ein Festkörper, das Glas, vorliegt. Dieses ist energiereicher als Kristalle gleicher chemischer Zusammensetzung. Bei Hochofenschlacken hat die Basizität, die das Verhältnis von CaO zu SiO_2 beschreibt, einen wesentlichen Einfluss auf die Erstarrung. Je geringer diese ist, umso eher findet eine amorphe Erstarrung statt. Zur Veranschaulichung des beschriebenen Phänomens dient Abbildung 17. [1, 34]

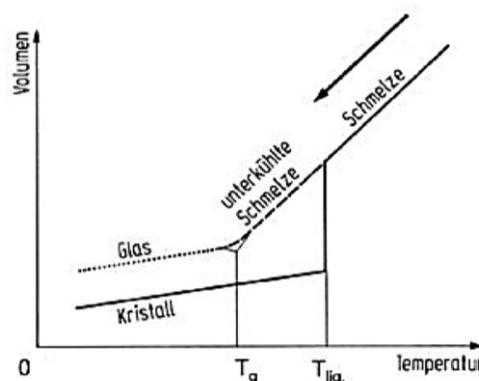


Abbildung 17: Temperaturabhängigkeit des Volumens und damit der inneren Energie [1]

2.3.2 Bestimmung des Glasgehaltes

Die Ermittlung des Glasgehaltes eines Stoffes kann auf zwei Arten erfolgen. Bei der mikroskopischen Bestimmung wird eine Probe leicht vorzerkleinert und eine geeignete Korngrößenfraktion abgeseibt. Die glasigen werden von den kristallinen Bestandteilen getrennt und ausgezählt. Für die zweite Bestimmungsmethode, die Röntgenbeugungsanalyse, muss eine Probe im Vorhinein sehr fein aufgemahlen werden. Im Röntgendiffraktogramm sind glasige Anteile durch den sogenannten Glasbuckel erkennbar. Kristalline Bestandteile erzeugen Ausschläge (Peaks) im Diagramm. Eine genaue quantitative Bestimmung ist für Hüttensand schwierig, da der geringe kristalline Anteil nur wenige Peaks verursacht. Um trotzdem quantitative Aussagen treffen zu können, wird die Rietveld-Methodik (Rechenverfahren) angewendet. Abbildung 18 stellt die Röntgenbeugungsreflexion eines weitgehend glasigen Hüttensandes und jene einer kristallinen Hochofenstückschlacke gegenüber. Für einen amorphen Hüttensand ist der Glasbuckel im Bereich 20–40 ° typisch. [1, 34]

Die Röntgenbeugungsanalysen finden bei pulverförmigen Proben in einem Pulverdiffraktometer statt. Dieses besteht aus Röntgengenerator, -röhre, Probenhalter und Detektor. Das Pulverdiffraktogramm ist für jede Substanz charakteristisch und kann daher, durch den Vergleich mit einer Datenbank, zur Identifikation dieser herangezogen werden. Selbst in einem Gemisch behält jede Substanz ihr individuelles Diffraktogramm, wobei sich die Ausschläge überlappen und/oder summieren können. Zusätzlich kann die Kristallstruktur der analysierten Verbindungen ermittelt werden. [35]

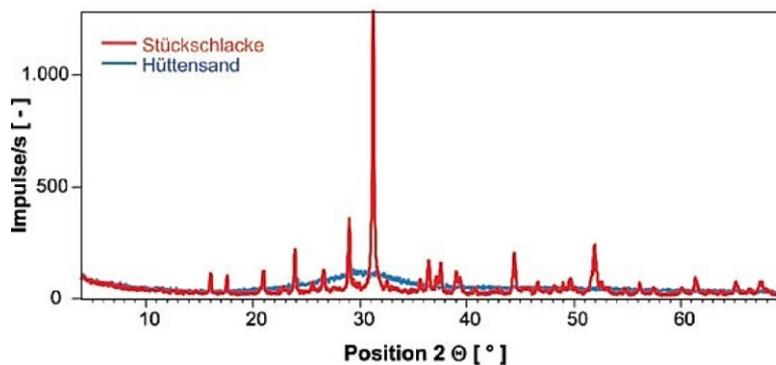


Abbildung 18: Röntgenbeugungsaufnahme von kristalliner Hochofenstückschlacke und glasigem Hüttensand gleicher chemischer Zusammensetzung [1]

3 Experimentelle Untersuchungen

Um das Verhalten beim Granulationsprozess von flüssiger Schlacke in Zinn beobachten und Daten gewinnen zu können, erfolgen Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen des Bades, welches bei einigen Experimenten zusätzlich gerührt wird. Dazu werden zuerst Berechnungen angestellt, um die benötigten Schlackenmengen für die Versuche zu erhalten. Es folgt die Aufstellung eines Versuchsplans und die genauere Beschreibung des Einsatzmaterials sowie des Aufbaus und der Durchführung der Schmelzexperimente.

3.1 Vorhergehende Berechnungen

Vor den Versuchen erfolgt die Ermittlung der Masse an zu granulierender Hochofenschlacke, damit eine definierte Temperaturerhöhung des Sn-Bades nicht überschritten wird. Dafür ist zuerst die spezifische Wärmekapazität von Zinn bei einer bestimmten Ausgangstemperatur zu berechnen.

3.1.1 Ermittlung der Wärmekapazität von Zinn

Die Wärmekapazität des Zinns errechnet sich aus der empirischen Näherung in Formel (2) für beliebige Temperaturen zwischen 505,12–4.700 K. Die Werte der Koeffizienten A, B, C und D sind nachfolgend angeführt.

$$c_p = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (2)$$

c_p Wärmekapazität [J/kg K]

T..... Temperatur [K]

A Koeffizient [J/kg K]

B Koeffizient [J/kg K²]

C Koeffizient [J K/kg]

D Koeffizient [J/kg K³]

Berechnung (3) erfolgt bei einer Zinnbadtemperatur von $T = 300 \text{ °C}$ mit folgenden Werten: [5]

- $A = 212,28 \text{ J/kg K}$,
- $B = 17,77 \text{ J/kg K}^2$,
- $C = 68,99 \text{ J K/kg}$,
- $D = -1,37 \text{ J/kg K}^3$ und
- $T = 573,15 \text{ K}$.

$$c_{p \text{ Zinn}, 300^\circ\text{C}} = 212,28 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} + 17,77 \frac{\text{J}}{\text{kg K}^2} \cdot 10^{-3} \cdot 573,15 \text{ K} + 68,99 \frac{\text{J K}}{\text{kg}} \cdot 10^5 \cdot (573,15 \text{ K})^{-2} + (-1,37 \frac{\text{J}}{\text{kg K}^3}) \cdot 10^{-6} \cdot (573,15 \text{ K})^2 \quad (3)$$

$$c_{p \text{ Zinn}, 300^\circ\text{C}} = 243,02 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$$

Die spezifische Wärmekapazität des Zinns bei einer Badtemperatur von 300 °C ergibt sich zu 243,02 J/kg K.

3.1.2 Berechnung der benötigten Schlackenmenge

Wird einer Masse Energie durch Erwärmen zugeführt, so steigt ihre Temperatur. Die für einen Temperaturanstieg ΔT aufzubringende Wärmeenergie Q ist über die spezifische Wärmekapazität c_p proportional zu diesem und zur Masse m der Probe. Diese Beziehung wird durch Formel (4) ausgedrückt und gilt für konstantes c_p . [36]

$$Q = c_p \cdot m \cdot \Delta T \quad (4)$$

Q Wärmeenergie [J]

m Masse [kg]

ΔT Temperaturdifferenz [K]

Die Berechnungen der Wärmeenergie Q erfolgen durch Einsetzen der spezifischen Wärmekapazität des Zinns bei Starttemperatur. Es wird angenommen, dass sich c_p während der Temperaturzunahme des Sn-Bades nicht ändert. Diese Vereinfachung ist aufgrund der geringen Temperaturerhöhung bei den Versuchen legitim, da die Änderung des c_p -Wertes kaum relevant ist.

Beim Eingießen der Schlacke ist die von ihr abgegebene Wärmemenge gleich der vom Zinnbad aufgenommenen (siehe Gleichung (5)).

$$c_{p \text{ Schlacke}} \cdot m_{\text{Schlacke}} \cdot (T_{\text{Schlacke}} - T_{\text{max Zinnbad}}) = c_{p \text{ Zinn}} \cdot m_{\text{Zinn}} \cdot (T_{\text{max Zinnbad}} - T_{\text{Zinn}}) \quad (5)$$

$c_{p \text{ Schlacke}}$ Durchschnittliche Wärmekapazität der Schlacke [J/kg K]

$c_{p \text{ Zinn}}$ Wärmekapazität des Zinns (zur Vereinfachung wird jene bei der Ausgangsbadtemperatur herangezogen) [J/kg K]

$m_{\text{Schlacke}}, m_{\text{Zinn}}$... Massen an Schlacke bzw. Zinn [kg]

$T_{\text{Schlacke}}, T_{\text{Zinn}}$ Ausgangstemperaturen der flüssigen Schlacke bzw. des Zinnbades [K]

$T_{\text{max Zinnbad}}$ Maximale Temperaturerhöhung im Zinnbad [K]

Umgeformt ergibt Formel (5) die Masse an Schlacke, die granuliert werden muss, um die gewünschte Temperaturerhöhung des Sn-Bades zu erreichen (siehe Gleichung (6)).

$$m_{\text{Schlacke}} = \frac{c_{p \text{ Zinn}} \cdot m_{\text{Zinn}} \cdot (T_{\text{max Zinnbad}} - T_{\text{Zinn}})}{c_{p \text{ Schlacke}} \cdot (T_{\text{Schlacke}} - T_{\text{max Zinnbad}})} \quad (6)$$

Die notwendige Schlackenmasse für eine definierte Temperaturerhöhung des Zinnbades von 10 °C wird in Gleichung (7) berechnet, wenn die Sn-Bad-Anfangstemperatur 300 °C beträgt und jene der geschmolzenen Schlacke bei 1.500 °C liegt. $T_{\text{max Zinnbad}}$ ist um 10 K höher als T_{Zinn} und $c_{p \text{ Schlacke}}$ wird als konstant angenommen.

- $T_{\text{Zinn}} = 573,15 \text{ K}$,
- $T_{\text{Schlacke}} = 1.773,15 \text{ K}$,
- $T_{\text{max Zinnbad}} = 583,15 \text{ K}$,
- $c_{p \text{ Zinn}} = 243,02 \text{ J/kg K}$ (aus Berechnung (3)),
- $c_{p \text{ Schlacke}} = 1.190 \text{ J/kg K}$ [5] und
- $m_{\text{Zinn}} = 24,36 \text{ kg}$ (siehe Tabelle 12, Anfangsmasse).

$$m_{\text{Schlacke}} = \frac{243,02 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 24,362 \text{ kg} \cdot (583,15 \text{ K} - 573,15 \text{ K})}{1.190 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot (1.773,15 \text{ K} - 583,15 \text{ K})} = 0,042 \text{ kg} = 42 \text{ g} \quad (7)$$

Beim Granulieren von 42 g 1.500 °C heißer Schlacke in 24,36 kg flüssigem Zinn, dessen Temperatur 300 °C beträgt, erwärmt sich dieses bei idealem Wärmeübergang um 10 °C.

3.2 Versuchsplan

Tabelle 10 zeigt den für die Experimente im Labormaßstab entworfenen Versuchsplan.

Tabelle 10: Versuchsplan für die Experimente im Labormaßstab

	Rührer	Temperatur Zinnbad °C	Schlackenmenge g	Schlackentemperatur °C
Versuch 0	Nein	300	42	1.500
Versuch 1	Ja	300	210	1.550
Versuch 2	Ja	400	210	1.550
Versuch 3	Ja	500	210	1.550
Versuch 4	Nein	600	210	1.550
Versuch 5	Ja	600	210	1.550

Für eine gute Wärmenutzung und ein schnelles Abkühlen sind Temperaturen des Sn-Bades nah am Erstarrungspunkt des Zinns von Interesse. Dieser liegt bei 231,97 °C, weshalb der Temperaturbereich von 300–600 °C für die Experimente ausgewählt wird. Der Bereich ist in

der 100 °C-Schritte unterteilt. Die Granulation der Schlacke mit Rühren wird demnach insgesamt bei vier verschiedenen Temperaturen durchgeführt, wobei bei 300 °C und 600 °C zusätzlich Versuche ohne Rühren stattfinden. Menge und Temperatur der eingesetzten HOS sind für das erste Experiment, welches als Tastversuch dient, berechnet. Diese werden nach Versuch 1 angepasst. Kapitel 3.4.2 führt Gründe für die Korrektur der berechneten Werte an.

3.3 Einsatzmaterial

Die von der Voestalpine Donawitz bereitgestellte Schlacke wird in Abbildung 19 dargestellt. Diese ist bei der Roheisenerzeugung im Hochofen angefallen, wobei die Probenahme noch vor der Granulation mit Wasser erfolgte. Des Weiteren fand eine glasige Erstarrung statt und sie weist eine schwarze Farbe mit dunkelgrünem Schimmer auf. Aufgrund des amorphen Zustands ist sie sehr hart und spröde und lässt sich mit einem Hammer zerschlagen.



Abbildung 19: Darstellung der glasig erstarrten Hochofenschlacke von der Voestalpine Donawitz

Insgesamt erfolgt die Entnahme einer Schlackenprobe von 50 kg, von welcher nur ein kleiner Anteil als Einsatzmaterial für die Experimente im Labormaßstab dient.

3.4 Versuchsaufbau und -durchführungen

In diesem Kapitel erfolgen die Beschreibung des Versuchsaufbaus und nähere Erläuterungen zur Durchführung der Schmelzexperimente im Labormaßstab.

3.4.1 Versuchsaufbau

Der Induktionstiegelofen Indutherm MU700 dient zum Aufschmelzen der Schlacke, welche anschließend im Zinnbad granuliert wird und ist in Abbildung 20 zu sehen.

Dies geschieht durch induktive Erwärmung von Tiegel bzw. Schmelzgut, sofern diese leitfähig sind. Über eine, von hochfrequentem Wechselstrom durchflossene, wassergekühlte Kupferspule wird ein elektromagnetisches Feld erzeugt, wodurch Wirbelströme in elektrisch leitfähigen Materialien entstehen. Aufgrund des elektrischen Innenwiderstands der zu

schmelzenden Stoffe erfolgt die Entstehung von Wärmeenergie. Die induktive Erwärmung ist sehr effizient, da sich die Wirbelströme direkt im Gut bilden.

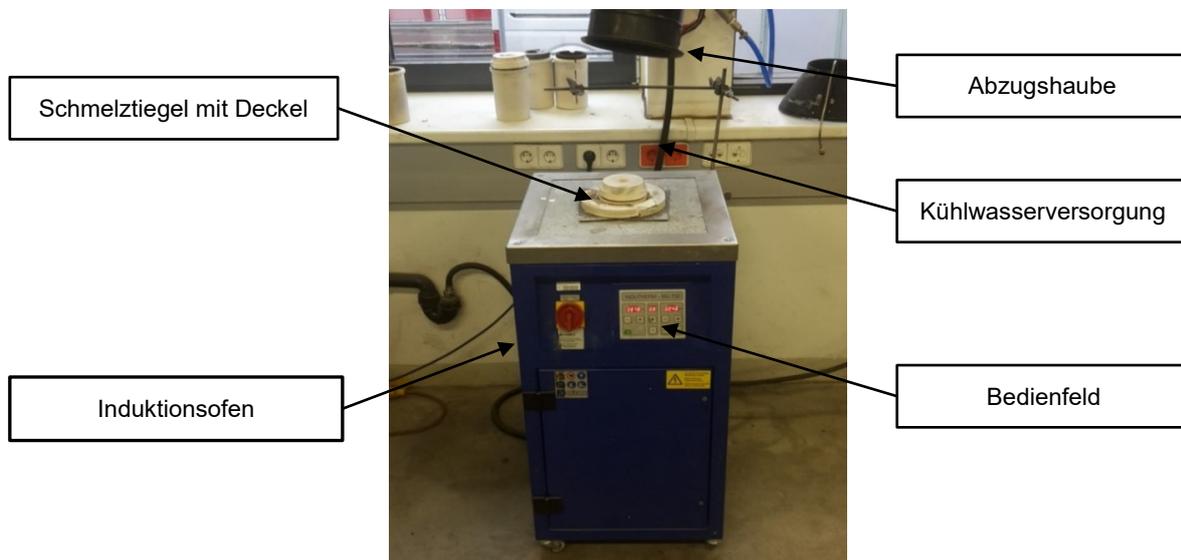


Abbildung 20: Induktionstiegelofen Indutherm MU700 zum Schmelzen der Schlacke

Der für die Experimente verwendete Tiegel besteht aus leitfähigem Graphit, um selbst auch als Wärmequelle dienen zu können und besitzt sehr gute Feuerfest-Eigenschaften. Der Nachteil eines Kohlenstofftiegels ist der Abbrand unter Entstehung von CO und CO₂ in sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

Abbildung 21 zeigt den Versuchsaufbau beim Kipptiegelofen Nabertherm K20/13/S (1.300 °C). Über dem Ofen sorgt eine Abzugshaube dafür, dass eventuell entstehende Gase abgesaugt werden.

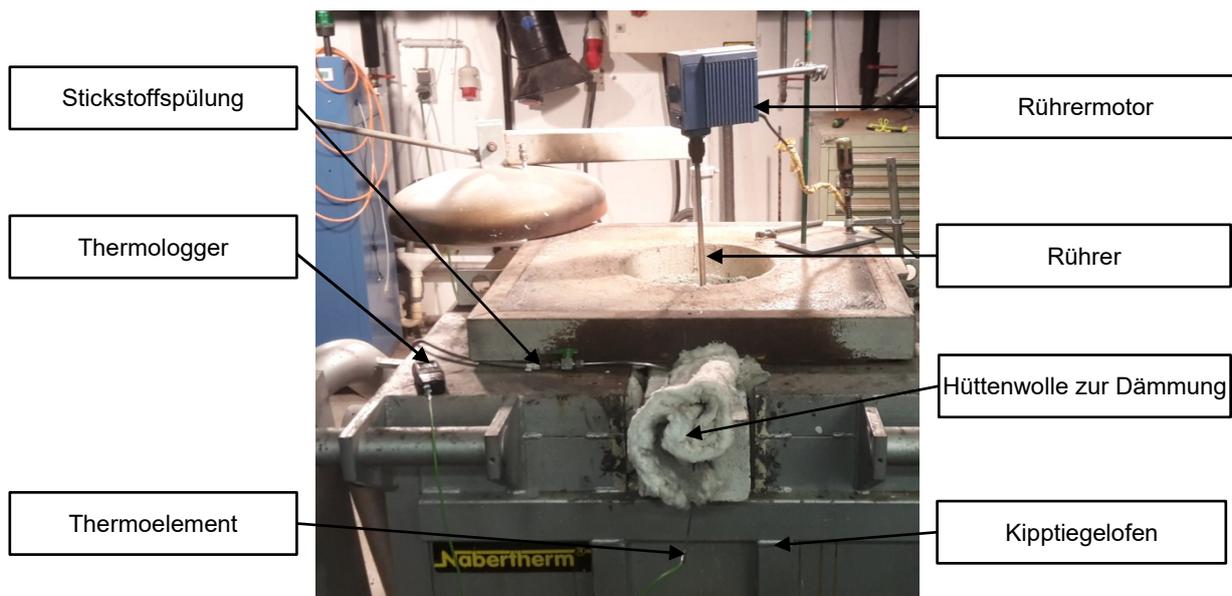


Abbildung 21: Versuchsaufbau beim Nabertherm Kipptiegelofen

Eine Stickstoffspülung verhindert eine zu starke Oxidation des geschmolzenen Zinns beim Rühren. Die mit einem Druck von 0,8 bar beaufschlagte N_2 -Leitung endet direkt über dem mit Sn gefüllten Tiegel. Zur Temperaturoaufzeichnung während der Versuche kommt ein Thermologger mit einem Thermoelement vom Typ K (NiCr-Ni) zum Einsatz. Stickstoff- und Messleitung werden durch die Ausgussöffnung des Ofens in den Innenraum geführt, welche mit Hüttenwolle abgedichtet ist. Die Positionierung von Rührer und dessen Motor erfolgt über ein Laborstativ.

Die mechanische Leistung des Rührers im flüssigen Sn-Bad soll über die anliegende elektrische Spannung und die Stromaufnahme errechnet werden. Die Messung dieser findet zum einen während des Rührbetriebs im Zinnbad und zum anderen im Leerlauf an der Luft statt. Dazu kommt ein Multimeter mit Wattmeterfunktion zum Einsatz. Die Ermittlung der Leistung erfolgt bei nur einem Versuch. Da die Viskosität temperaturabhängig ist, gilt der Rührerleistungseintrag nur für diese Bad-Temperatur.

Abbildung 22 zeigt den Versuchsaufbau im Kipptiegelofen. In dessen Innenraum befindet sich ein separater Tongraphittiegel vom Typ AG30.

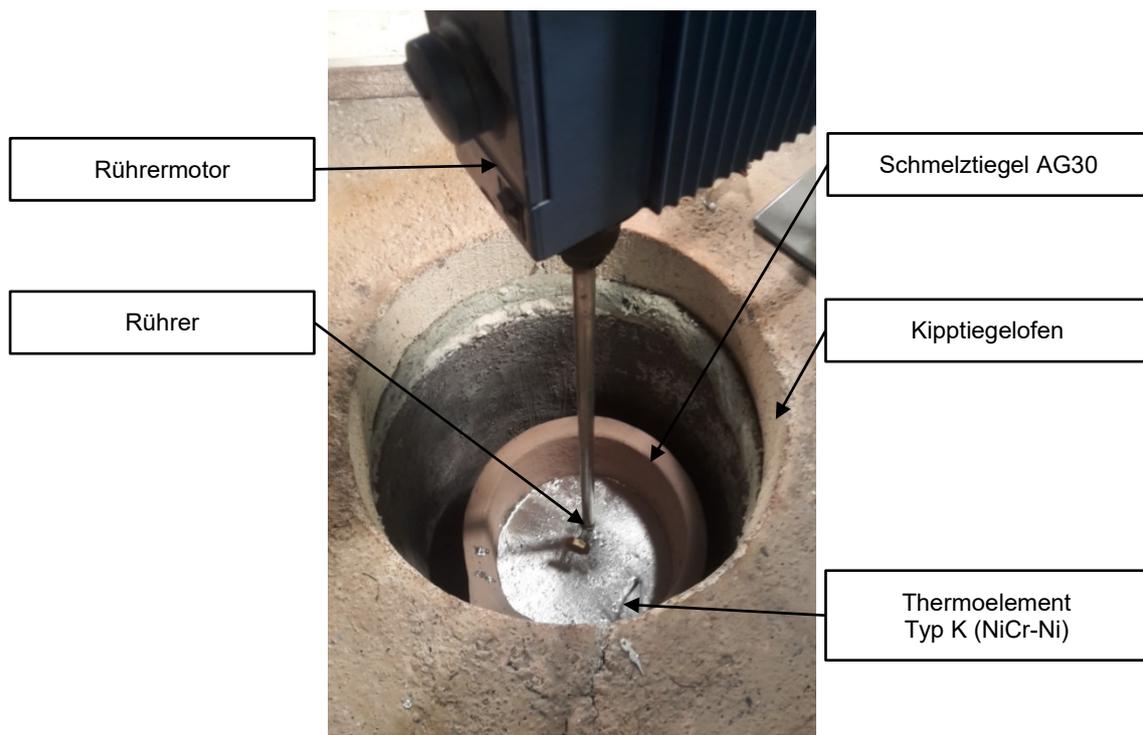


Abbildung 22: Versuchsaufbau im Nabertherm Kipptiegelofen

Es ist darauf zu achten, das Thermoelement so zu fixieren, dass es sich nicht im Rührer verfangen kann. Dieser ist derart über dem Schmelzbad montiert, dass im eingeschalteten Zustand bei Ausbildung eines Wirbels im Sn-Bad die Wendel des Rührers nicht an der Oberfläche sichtbar ist. Um die flüssige Schlacke gut einkippen zu können, ist der

Wendelrührer, dessen Drehzahl sich stufenweise regeln lässt, exzentrisch positioniert. Dieser ist in Abbildung 23 ersichtlich.



Abbildung 23: Darstellung des Wendelrührers

Die Öfen sowie deren Tiegel werden vor Inbetriebnahme gereinigt und inspiziert. Ein Schöpfer und eine Kokille für die chemische Probennahme sowie ein Löffel zum Abschöpfen des Granulats, welche in Abbildung 24 zu sehen sind, liegen ebenfalls bereit. Alle Utensilien, die mit schmelzflüssigem Material in Kontakt stehen, werden mit Keramikschlichte bzw. Bornitrid überzogen, um ein Anhaften der Schmelze zu verhindern. Wesentlich ist die vollständige Trocknung der Schlichte, um den Kontakt von Feuchtigkeit mit schmelzflüssigem Material zu unterbinden.



Abbildung 24: Darstellung von Schöpfer, Löffel und Kokille, geschlichtet mit Bornitrid

3.4.2 Schmelzversuche

Im Kipptiegelofen befinden sich anfangs 24,36 kg Zinn. Für Versuch 0 werden im Induktionstiegelofen 42 g Schlacke auf 1.500 °C erhitzt und in den schmelzflüssigen Zustand überführt. Diese Menge ergibt sich aus der Vorgabe, das Sn-Bad um maximal 10 °C zu erwärmen. Die Berechnung erfolgt – wie zuvor beschrieben – laut Formel (7).

Der erste Granuliersversuch (Versuch 0) findet bei einer Temperatur des Sn-Bades von 300 °C statt, wobei dieses nicht gerührt wird (siehe Tabelle 10). Die Oberflächenverunreinigungen werden vorher abgeschöpft und eine chemische Probe der Schmelze entnommen, um die Zusammensetzung des anfänglichen Zinnbades ermitteln zu können. Anschließend erfolgt das langsame und kontinuierliche Eingießen der 1.500 °C heißen Schlacke in das Sn-Bad, welches zu Beginn von Experiment 0 exakt 308,8 °C aufweist. Durch das fehlende Einrühren bleibt die Schlacke jedoch kompakt und schwimmt nach sehr kurzer Zeit obenauf, wie in Abbildung 25 zu sehen ist. Die Temperatur des Zinnbades erhöht sich nicht wie erwartet, was auf einen schlechten Wärmeübergang hindeutet. Die erstarrte Schlacke wird abgeschöpft und abgewogen. Abschließend werden wiederum die Oberflächenverunreinigungen entfernt und eine Probe der Sn-Schmelze nach dem Versuch entnommen.



Abbildung 25: Darstellung von Versuch 0: Kurz nach dem Einkippen der Schlacke (links), aufschwimmende Schlacke (rechts)

Versuch 0 zeigt, dass 42 g Schlacke eine zu geringe Menge für ein aussagekräftiges Ergebnis sind, da beim Transport vom Induktionstiegelofen zum Widerstandsofen annähernd bereits die Erstarrung der Schlacke stattgefunden hat. Eine Verfünffachung der Schlackenmenge für die nächsten Versuche auf ca. 210 g ist für deutlichere Versuchsaussagen zielführend. Dadurch wird die Temperatur des Sn-Bades bei gutem Wärmeübergang erwartungsgemäß über 10 °C steigen. Die tatsächlich zu erwartende Temperaturerhöhung wird im Folgenden berechnet.

- Berechnung der zu erwartenden Temperaturerhöhung

Formel (5) kann so umgeformt werden, dass das Ergebnis die zu erwartende Temperatur des Zinnbad-Schlackengemisches darstellt (siehe Gleichung (8)). Dieser Wert würde sich bei optimalem Wärmeübergang von der Schlacke in das Zinnbad einstellen. Die Schlackenmenge

ist nun laut Tabelle 10 vorgegeben und die maximale Temperatur wird in Berechnung (9) für Versuch 1 ermittelt.

$$T_{\max \text{ Zinnbad}} = \frac{c_{p \text{ Schlacke}} \cdot m_{\text{Schlacke}} \cdot T_{\text{Schlacke}} + c_{p \text{ Zinn}} \cdot m_{\text{Zinn}} \cdot T_{\text{Zinn}}}{c_{p \text{ Schlacke}} \cdot m_{\text{Schlacke}} + c_{p \text{ Zinn}} \cdot m_{\text{Zinn}}} \quad (8)$$

Anzumerken ist, dass eine Erhöhung der Schlackentemperatur von 1.500 °C auf 1.550 °C erfolgt, um die Abkühlung während des Transportes vom Induktions- zum Widerstandsofen kompensieren zu können.

Bei der Berechnung der zu erwartenden Sn-Bad-Temperatur für Versuch 1 in Gleichung (9) kommen folgende Werte zur Anwendung:

$$T_{\text{Zinn}} = 562,85 \text{ K (laut Tabelle 11),}$$

$$T_{\text{Schlacke}} = 1.823,15 \text{ K (laut Tabelle 10),}$$

$$m_{\text{Schlacke}} = 0,210 \text{ kg (laut Tabelle 10),}$$

$$c_{p \text{ Zinn}} = 243,63 \text{ J/kg K (ermittelt mit Formel (2) für } T_{\text{Zinn}} = 562,85 \text{ K),}$$

$$c_{p \text{ Schlacke}} = 1.190 \text{ J/kg K [5] und}$$

$$m_{\text{Zinn}} = 23,606 \text{ kg (laut Tabelle 12).}$$

$$T_{\max \text{ Zinnbad}} = \frac{1.190 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 0,210 \text{ kg} \cdot 1.823,15 \text{ K} + 243,63 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 23,605 \text{ kg} \cdot 562,85 \text{ K}}{1.190 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 0,210 \text{ kg} + 243,63 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 23,61 \text{ kg}} \quad (9)$$

$$T_{\max \text{ Zinnbad}} = 615,23 \text{ K} = 342,08 \text{ °C}$$

Bei vollständigem Wärmeübergang soll sich bei der Granulation von ca. 210 g HOS, laut Berechnung (9), eine Temperaturerhöhung von 52,38 °C auf 342,08 °C einstellen.

Das folgende Experiment (Versuch 1) findet nochmals bei 300 °C Sn-Bad-Temperatur statt, jedoch wird nun der Rührer auf Stufe 3 eingeschaltet. 209,54 g Schlacke werden auf 1.550 °C erhitzt und die Oberflächenverunreinigungen wiederum vom Zinnbad entfernt. Anschließend erfolgt der Abschreckvorgang der Schlacke. Hierbei ist eine deutliche Verbesserung der Granulation zu beobachten, wie in Abbildung 26 ersichtlich ist.



Abbildung 26: Darstellung von Versuch 1: Eingießen der Schlacke (links), granuliert Schlacke (rechts)

Die aufschwimmende Schlacke wird nach der Erstarrung abgeschöpft und verwogen. Die abermalige Entfernung der Oberflächenverunreinigungen und die Entnahme einer chemischen Probe des Sn-Bades schließen diesen Versuch ab.

Die Experimente 2 bis 5 verlaufen alle nach demselben Schema. Bei den jeweiligen Zinnbadtemperaturen laut Tabelle 10 werden ca. 210 g Schlacke eingewogen und auf 1.550 °C erhitzt. Vor dem Eingießen erfolgt das Abziehen von Oberflächenverunreinigungen und die flüssige HOS wird daraufhin im Sn-Bad granuliert und anschließend abgeschöpft. Es folgt ein abermaliges Entfernen der Verunreinigungen und die Probenahme des Zinnbades. Diese stellt gleichzeitig die chemische Probe vor dem nächsten Versuch dar.

Ab Experiment 3 – also ab einer Zinnbadtemperatur von 500 °C – entsteht trotz Stickstoffbeaufschlagung eine graue Pulverschicht an der Sn-Bad-Oberfläche. Diese ist in Abbildung 27 deutlich zu sehen und bildet sich auch nach dem Abschöpfen sehr schnell erneut. Das Pulver kontaminiert die granulierten Schlacke. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM-EDX-Analyse) des Granulats von Versuch 3 stellt sich heraus, dass es sich bei den Oberflächenanhaftungen um Zinnoxid handelt. Die Analyse ist in Tabelle 30 im Anhang 3 zu finden.



Abbildung 27: Verunreinigungen durch Pulverschicht bei Versuch 3

Bei Versuch 4, welcher bei 600 °C stattfindet, wird der Rührer, wie bereits bei Experiment 0, ausgeschaltet, um ein weiteres Vergleichsexperiment ohne Turbulenz bei höherer Sn-Bad-Temperatur durchzuführen. Die Farbe der Oberflächenverunreinigungen geht bei dieser Temperatur in das Rötliche über. Wieder sind negative Einflüsse auf die Granulation und den Wärmeübergang feststellbar, da die Schlacke relativ kompakt bleibt und nach kurzer Zeit aufschwimmt.

Bei Versuch 5, der ebenfalls bei 600 °C stattfindet, wird der Rührer wieder eingesetzt und zusätzlich detektiert ein Multimeter mit entsprechender Messfunktion die elektrische Leistung.

Nach Abkühlen des Zinns erfolgt die Ermittlung der Masse, um eine vollständige Bilanzierung zu ermöglichen.

In Abbildung 28 ist das Sn-Bad nach Beendigung der sechs Versuche zu sehen.



Abbildung 28: Sn-Bad-Oberfläche nach Beendigung der Versuche

Die Zinnoberfläche im Tiegel weist eine graue bis rötliche Färbung durch die Verunreinigungen auf. Eine Analyse dieses Pulvers ist in Tabelle 42 bis Tabelle 47 im Anhang 3 zu finden. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus Zinn- und Eisenoxid, welche ab 600 °C auftritt.

3.4.3 Probenanalyse

Die bereitgestellte Hochofenschlacke wird zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) vorbereitet. Dazu erfolgt die Auswahl einiger repräsentativer Schlackenstücke und das einminütige Aufmahlen dieser mit der Scheibenschwingmühle TS 1000, um eine pulverförmige Probe zu erhalten. Die Untersuchung findet mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und Rasterelektronenmikroskopie (REM-EDX) statt. Neben dem Ausgangsmaterial wird auch eine Probe der granulierten Hochofenschlacke des vielversprechenden Versuches 2 über die RFA charakterisiert.

Mittels eines Spectromaxx Funkenspektrometers (FSM) erfolgt die chemische Analyse der sieben Proben des Zinnbades während der Versuche.

Zur Untersuchung der granulierten Hochofenschlacke kommt das Rasterelektronenmikroskop Jeol JSM-IT300 zum Einsatz. Die sechs Proben des hergestellten Granulats und das Ausgangsmaterial werden dazu in Kunstharz eingegossen. Zur Anwendung kommt das Harz Araldit DBF (1 Teil Härter und 5 Teile Harz). Die Proben werden in Einbettformen gelegt und mit Harz ausgegossen. Um eingeschlossene Luftbläschen im noch zähflüssigen Einbettmaterial zu entfernen, erfolgt eine anschließende Vakuumbehandlung bei 90 kPa für 7 min im Gerät PolyVacc. Danach wird das Harz im Leckomat bei 2,5 bar 48 h lang

ausgehärtet. Die Proben werden nach Aushärtung mit der Schleif- und Poliermaschine Struers Tegramin 30 geschliffen und poliert. Mithilfe des Rasterelektronenmikroskops besteht die Möglichkeit auch sogenannte Stamps zu analysieren. Dies sind kleine Stempel, die mit leitender Kohlenstoffolie beklebt und anschließend in die pulverförmige Probe gedrückt werden. Zur Analyse der grauen und rötlichen Oberflächenverunreinigungen, welche vor allem bei Versuch 5, aber auch teilweise bei den vorhergehenden Experimenten auf dem Zinnbad entstanden sind, werden Stamps angefertigt.

In der Scheibenschwingmühle werden für die Röntgendiffraktometeranalyse (RDA) je ca. 20 g der sechs granulierten Schlackenproben gemahlen. Zuvor erfolgt eine möglichst gute Trennung der Schlacke vom vorhandenen, teilweise miteingeschlossenen Zinn. Für die RDA kommt das Gerät D8 Advance der Firma Bruker zur Anwendung.

Des Weiteren ist eine Atomemissionsspektrometrie, auch optische Emissionsspektrometrie (OES), mit induktiv gekoppeltem Plasma – im Englischen auch als ICP-Analyse (inductively coupled plasma) bezeichnet – zur Elementanalyse der granulierten Schlacke von Versuch 3 und des Ausgangsmaterials durchgeführt worden. Die ICP-OES-Analyse wurde am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart durchgeführt.

Eine Übersicht der Probenanalyse als Flussdiagramm ist in Abbildung 29 zu sehen.

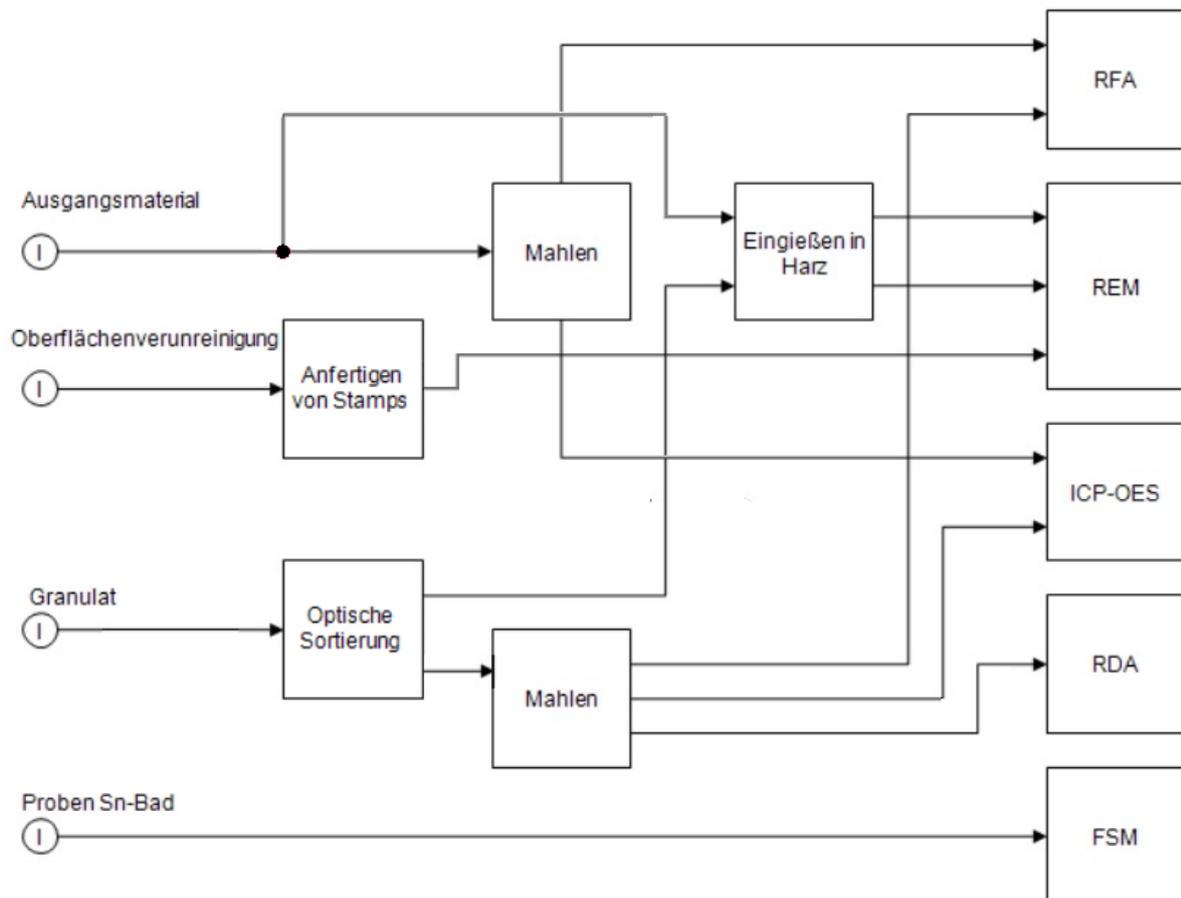


Abbildung 29: Flussdiagramm der Probenanalyse bei den erstarrten Schlacken

4 Auswertung der Ergebnisse

In diesem Kapitel erfolgen die Auswertung der Daten von Temperaturmessung, Rührerleistungsmessung, Funkenspektrometeranalyse, Pulverdiffraktometrie, Atomemissionsspektrometrie und Röntgenfluoreszenzanalyse. Des Weiteren ist die Massenbilanz über alle Experimente zusammengefasst dargestellt und eine optische Beurteilung der granulierten HOS findet statt.

4.1 Temperaturen und Massenbilanz des Zinnbades

In Abbildung 30 ist der gesamte Temperaturverlauf des Zinnbades in Abhängigkeit von der Zeit für alle Versuche ersichtlich. Diese ist in drei 100 °C-Schritten erhöht worden (siehe Tabelle 10). Die Experimente 0 und 1 sowie 4 und 5 haben bei derselben Temperatur stattgefunden, um jeweils einmal mit und einmal ohne Rühren granulieren zu können. Bei Versuch 4 ist die Abkühldauer der HOS beim Granulieren am höchsten. Die Bereichsmarkierungen unterhalb der Temperaturlinie symbolisieren die Dauer der Versuche und geben einen Überblick zum zeitlichen Verlauf dieser.

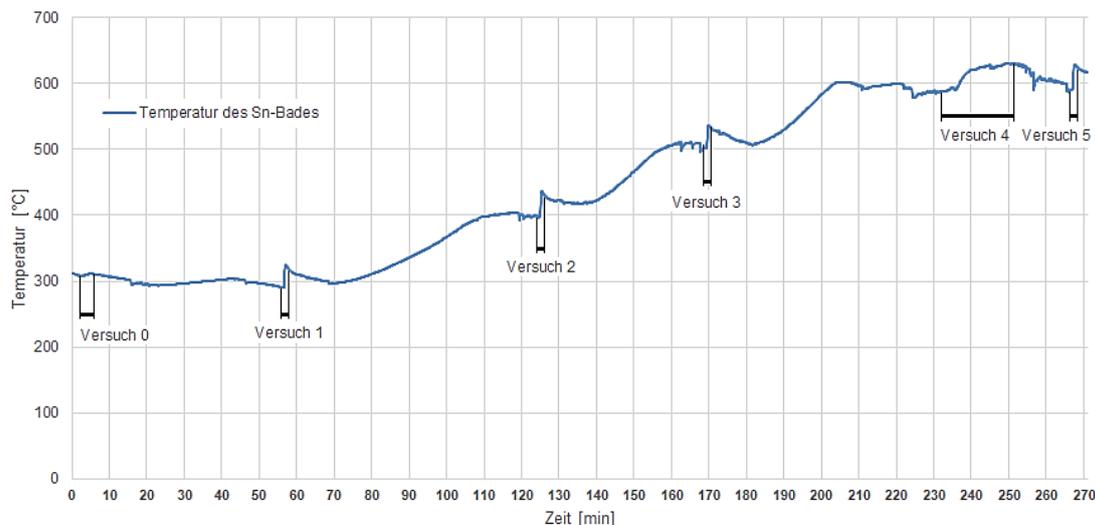


Abbildung 30: Sn-Bad-Temperaturverlauf für alle Versuche

Eine vergrößerte Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Temperatur während eines Versuches ermöglicht die Auslesung derselben bei Beginn und am Ende des Experiments. Als Versuchsdauer wird die Zeitspanne zwischen niedrigster und höchster Temperatur während des jeweiligen Experiments herangezogen, da davon auszugehen ist, dass bei Erreichen des Maximalwertes dieser der Abschreckvorgang der HOS beendet ist. Des Weiteren ist aus dem Diagramm die Temperaturdifferenz zu ermitteln.

Als Beispiel erfolgt die Darstellung der Sn-Bad-Temperatur von Experiment 1 in Abbildung 31.

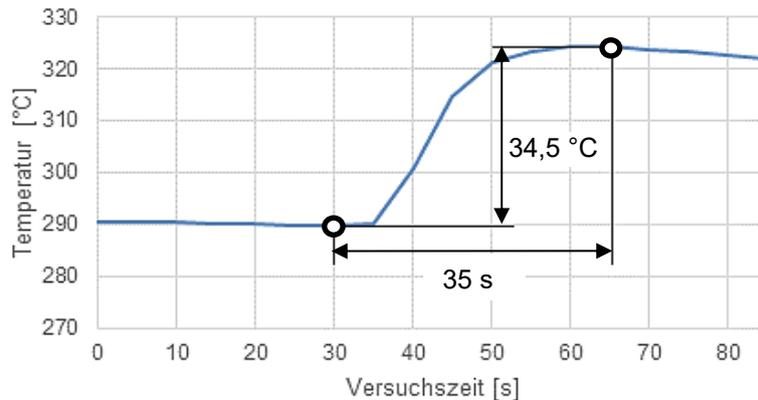


Abbildung 31: Sn-Bad-Temperaturverlauf für Versuch 1

Alle gemessenen Temperaturen des Zinnbades vor und nach den Versuchen mit der daraus ermittelten Differenz sowie die jeweilige Dauer der Experimente sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Die Diagramme der restlichen Versuche sind im Anhang 2 zu finden.

Tabelle 11: Übersicht der Temperaturen des Sn-Bades vor und nach den Versuchen sowie deren Dauer

	Versuch 0	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5	
T. Zinn Anfang	308,10	289,70	397,30	500,90	588,20	591,60	°C
T. Zinn Ende	581,25	562,85	670,45	774,05	861,35	864,75	K
Diff.	3,50	34,50	38,80	35,70	42,30	37,00	°C
Dauer	02:25	00:35	00:35	00:45	17:50	00:30	mm:ss
	145	35	35	45	1.070	30	s

In Tabelle 12 sind die Massenbilanzen aller Versuche dargestellt. Mit diesen lässt sich das Gewicht des Zinnbades während der Experimente verfolgen. Der Ablauf jedes Versuches findet immer nach demselben Schema statt:

- Oberflächenverunreinigungen vom Sn-Bad entfernen,
- Eingießen der Schlacke,
- Abschöpfen des Granulats,
- Erneutes Abziehen der Oberflächenverunreinigungen und
- Entnahme einer chemischen Probe.

Tabelle 12 zeigt die Summe der Oberflächenverunreinigungen vor und nach dem Granulationsprozess in einer Spalte, da sie auch zusammen eingewogen wurden. Die Masse dieser Kontaminationen direkt nach Abschöpfen des Granulats stellt sich als vernachlässigbar

klein heraus. Chemische Proben, Oberflächenverunreinigungen und granuliert HOS werden jeweils in der Bilanz subtrahiert, da sie dem Bad entnommen werden, die abgeschreckten geschmolzenen Schlacken hingegen addiert, wie in den Formeln (10) und (11) beispielhaft für Versuch 1 zu sehen ist. Als Grundlage für die Wärmekapazitätsberechnungen dient die Masse des Zinnbades vor dem jeweiligen Versuch, weswegen sie hier separat berechnet ist.

$$m_{\text{Zinnbad vor Versuch 1}} = m_{\text{Zinnbad nach Versuch 0}} - m_{\text{Oberflächenverunreinigung 1}} \quad (10)$$

$$m_{\text{Zinnbad nach Versuch 1}} = m_{\text{Zinnbad vor Versuch 1}} + m_{\text{Schlacke 1}} - m_{\text{Granulat 1}} - m_{\text{Probe 1}} \quad (11)$$

Bei der Berechnung der Masse des Zinnbades vor und nach Versuch 1 kommen folgende Werte aus Tabelle 12 zur Anwendung:

$$m_{\text{Zinnbad nach Versuch 0}} = 23.720,00 \text{ g,}$$

$$m_{\text{Oberflächenverunreinigung}} = 114,05 \text{ g,}$$

$$m_{\text{Schlacke}} = 209,54 \text{ g,}$$

$$m_{\text{Granulat}} = 322,10 \text{ g,}$$

$$m_{\text{Probe}} = 281,00 \text{ g.}$$

$$m_{\text{Zinnbad vor Versuch 1}} = 23.720,00 \text{ g} - 114,05 \text{ g} = 23.605,95 \text{ g} \quad (12)$$

$$m_{\text{Zinnbad nach Versuch 1}} = 23.605,95 \text{ g} + 209,54 \text{ g} - 322,10 \text{ g} - 281,00 \text{ g} \quad (13)$$

$$m_{\text{Zinnbad nach Versuch 1}} = 23.212,39 \text{ g}$$

Tabelle 12: Massenbilanz aller Erstarrungsversuche in Gramm

Massen [g]						
Anfangsmasse Zinn		24.362,70				
Anfangsprobe 0		273,00				
	Oberflächenverunreinigung	Masse Zinnbad vor Versuch	Hinzugefügte Schlacke	Granulierte Schlacke	Chemische Probe	Masse Zinnbad nach Versuch
Versuch 0	100,35	23.989,35	41,10	50,85	259,60	23.720,00
Versuch 1	114,05	23.605,95	209,54	322,10	281,00	23.212,39
Versuch 2	14,55	23.197,84	209,42	621,50	266,10	22.519,66
Abguss Sonderprobe: 204,8						
Versuch 3	51,40	22.263,46	209,64	330,60	274,74	21.867,76
Versuch 4	250,40	21.617,36	209,09	387,35	282,40	21.156,70
Versuch 5	198,60	20.958,10	208,86	518,50	274,10	20.374,36
Endmasse des Zinns im Tiegel						20.080
Schwund						294,36

Als Differenz von errechneter Endmasse des Zinns durch die Bilanz und jener, die sich am Ende der Versuchsreihe im Tiegel tatsächlich befindet, ergibt sich der Schwund. Dieser erklärt sich daraus, dass beim Reinigen der eingesetzten Gerätschaften – wie dem Schöpfer, dem Rührer, der Kokille usw. – zwischen den Versuchen, Zinnanhaftungen an diesen verloren gehen. Tatsächlich wird der Schwund noch etwas höher sein, da der durch Oxidation in den Verunreinigungen gebundene Sauerstoff nicht berücksichtigt ist.

4.2 Temperaturen und Massen der geschmolzenen Schlacken

Die Massen der im Induktionstiegelofen aufgeschmolzenen Hochofenschlacken werden in Tabelle 13 aufgelistet. Ebenso sind die Temperaturen der HOS vor dem Eingießen und jene des Zinnbades nach dem Granulieren, welche der erreichten Maximaltemperatur beim jeweiligen Experiment entsprechen, angegeben. Zusätzlich ist auch die Temperatur, die das Sn-Bad theoretisch bei vollständigem Wärmeübergang erreichen müsste, in Tabelle 13 eingetragen. Diese Werte werden mithilfe von Formel (8) errechnet. Zur Ermittlung kommen jedoch, im Gegensatz zur Berechnung (9), die exakt gewogenen Massen von Schlacke (aus Tabelle 13) und Zinn (aus Tabelle 12) zum Einsatz.

Tabelle 13: Temperaturen und Massen der geschmolzenen Schlacken

	Versuch 0	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5	
Masse Schlacke	0,041	0,210	0,209	0,210	0,209	0,209	kg
	41,10	209,54	209,42	209,64	209,09	208,86	g
T Schlacke Anfang	1.500	1.550	1.550	1.550	1.550	1.550	°C
	1.773,15	1.823,15	1.823,15	1.823,15	1.823,15	1.823,15	K
T Schlacke Ende gemessen	311,6	324,2	436,1	536,6	630,5	628,6	°C
	584,75	597,35	709,25	809,75	903,65	901,75	K
T Schlacke Ende errechnet	318,03	342,07	446,90	547,90	632,95	637,48	°C
	591,18	615,22	720,05	821,05	906,10	910,63	K

Die in der Tabelle 13 abgebildeten Werte dienen zusammen mit denen aus Tabelle 11 und Tabelle 12 als Grundlage für die Berechnung vom Wärmeübergang der Schlacke in das Zinnbad. Anzumerken ist, dass die gemessenen und errechneten Temperaturen der Schlacke am Ende des jeweiligen Experiments auch jener des Sn-Bades entsprechen.

4.3 Ermittlung des Wärmeübergangs bzw. -stroms der Schlacke ins Zinnbad und des Rührerleistungseintrags

Um den Wärmeübergang von der Schlacke in das Sn-Bad bestimmen zu können, werden die Wärmeenergie, die das Zinnbad tatsächlich aufgenommen hat und die in der Schlacke theoretisch enthaltene, errechnet und verglichen. Dies gibt Auskunft über den Erfolg der Granulation. Bei niedrigem Wärmeübergang, wie es beispielsweise bei unzureichendem Kontakt von Schlacke und Sn der Fall ist, geht nur wenig Energie in das Bad und der überwiegende Teil an die Umgebung verloren. Eine schlechte Wärmeübertragung kann des Weiteren ein Hinweis darauf sein, dass das Granulat zu früh abgeschöpft wurde. Ein möglichst vollständiger Übergang ist selbstverständlich erwünscht, weil nur dann die Wärmeenergie effizient wiedergewonnen werden kann. Der Wärmestrom gibt an, wieviel Wärmeenergie pro Zeiteinheit übertragen wird. Die Definition ist in Formel (14) dargestellt. Ein hoher \dot{Q} ist von Vorteil, da damit eine Steigerung des Schlackenmassenstroms möglich ist, welcher im Zinnbad granuliert wird. Die für die Berechnung benötigte Wärmemenge $Q_{in\ Zinn}$ wird mit Formel (15) errechnet. Sie gibt jene Wärmeenergie an, die tatsächlich von der Schlacke in das Sn-Bad übergeht. Hierbei sind für $T_{max\ Zinnbad}$ und T_{Zinn} die Messwerte während der Experimente laut Tabelle 14 einzusetzen.

$$\dot{Q} = \frac{c_p \cdot m \cdot \Delta T}{t} = \frac{Q}{t} \quad (14)$$

$$Q_{in\ Zinn} = c_{p\ Zinn} \cdot m_{Zinn} \cdot (T_{max\ Zinnbad} - T_{Zinn}) \quad (15)$$

t..... Versuchsdauer [s]

\dot{Q} Wärmestrom [J/s] oder [W]

Als Berechnungsbeispiel erfolgt zuerst in Gleichung (16) die Ermittlung der Wärmemenge, die vom Sn-Bad tatsächlich in Versuch 1 aufgenommen wird und anschließend in (17) die Ermittlung des zugehörigen Wärmestroms. Die dafür benötigten Werte lauten:

- $m_{Zinn} = 23,606$ kg (aus Tabelle 12),
- $T_{Zinn} = 562,85$ K (aus Tabelle 14),
- $T_{max\ Zinnbad} = 597,35$ K (aus Tabelle 14),
- $c_{p\ Zinn} = 243,63$ J/kg K (mit Formel (2) ermittelt) und
- $t = 35$ s (aus Tabelle 14).

$$Q_{in\ Zinn} = 243,63 \frac{J}{kg\ K} \cdot 23,606\ kg \cdot (597,35\ K - 562,85\ K) = 198.414\ J = 198\ kJ \quad (16)$$

$$\dot{Q} = \frac{198.414\ J}{35\ s} = 5.669 \frac{J}{s} = 5.669\ W = 5,7\ kW \quad (17)$$

Das Zinnbad hat bei Versuch 1 in 35 s 198 kJ Wärmeenergie aufgenommen. Das entspricht einem Wärmestrom von 5,7 kW.

Nun wird die Wärmemenge, die theoretisch in der flüssigen Schlacke vorhanden ist, mithilfe von Formel (18) und Berechnung (19) ermittelt. Damit ist eine Aussage zur Effektivität des Wärmeübergangs möglich.

$$Q_{Schlacke} = c_{p\ Schlacke} \cdot m_{Schlacke} \cdot (T_{Schlacke} - T_{max\ Zinnbad}) \quad (18)$$

Die Daten für Versuch 1 lauten:

- $m_{Schlacke} = 0,20954\ kg$ (aus Tabelle 13),
- $T_{Schlacke} = 1.823,15\ K$ (aus Tabelle 14),
- $T_{max\ Zinnbad} = 615,22\ K$ (aus Tabelle 13),
- $c_{p\ Schlacke} = 1.190\ J/kg\ K$ [5].

$$Q_{Schlacke} = 1.190 \frac{J}{kg\ K} \cdot 0,20954\ kg \cdot (1.823,15\ K - 615,22\ K) = 301.142\ J \quad (19)$$

$$Q_{Schlacke} = 301\ kJ$$

Es stehen also 301 kJ Wärmeenergie zur Verfügung, von denen das Zinnbad 198 kJ aufnimmt. Das entspricht einem Wärmeübergang von 65,87 %. Die Differenz, und damit der Verlust, beträgt 103 kJ absolut und 34,13 % prozentual. Diese wird an die Umgebung abgegeben. In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der Wärmeübergänge und -ströme aller Versuche mit exakten Daten (das heißt nicht gerundet) dargestellt. Des Weiteren werden die Werte für $c_{p\ Zinn}$ mit den gemessenen Sn-Bad-Temperaturen ermittelt.

Der Wärmeübergang funktioniert umso besser, je höher die Temperatur des Zinnbades ist. Der Grund dafür kann in der niedrigeren Viskosität des Bades liegen. Bei den Versuchen 1 und 4 – ohne Rührer – deutet der kleine Wärmestrom auf eine geringe -übertragung hin. Bei einem prozentuell hohen Wärmeübergang muss die Versuchsdauer ebenfalls berücksichtigt werden. Versuch 3 weist einen geringeren Wärmestrom als die anderen gerührten Experimente auf. Es ist anzunehmen, dass die Zinnoxidverunreinigungen an der Sn-Bad-Oberfläche durch das Eingießen der Schlacke am Granulat haften bleiben und so die Wärmeübertragung negativ beeinflussen.

Tabelle 14: Übersichtstabelle zu den Wärmeübergängen und Wärmeströmen aller Experimente

	Versuch 0	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5	
Dauer	145	35	35	45	1070	30	s
Masse Zinn	23,99	23,61	23,20	22,26	21,62	20,96	kg
T Zinn Anfang	308,1	289,7	397,3	500,9	588,2	591,6	°C
T Zinn Ende	311,6	324,2	436,1	536,6	630,5	628,6	°C
C_p Zinn (T Zinn Anfang)	242,57	243,63	238,93	236,73	235,87	235,85	J/ kg K
Q in Zinnbad	20,4	198,4	215,1	188,2	215,7	182,9	kJ
Wärmestrom \dot{Q}	0,140	5,669	6,144	4,181	0,202	6,096	kW
Masse Schlacke	0,041	0,210	0,209	0,210	0,209	0,209	kg
T Schlacke Anfang	1500	1550	1550	1550	1550	1550	°C
Errechnete T Schlacke Ende	318,03	342,07	446,90	547,90	632,95	637,48	°C
Q Potenzial in Schlacke	57,8	301,1	274,9	250,0	228,2	226,8	kJ
Verlorenes Q	37,4	102,8	59,8	61,8	12,5	43,9	kJ
Verlust	64,77	34,13	21,77	24,74	5,47	19,36	%
Wärme- übergang	35,23	65,87	78,23	75,26	94,53	80,64	%

Über die Leistungsmessung des Rührermotors kann der Energieeintrag des Wendelrührers in das Zinnbad berechnet werden. Dazu erfolgt die Ermittlung der Leistung während des Betriebs im Sn-Bad sowie an der Luft. Dies ist für spätere Versuche im größeren Maßstab von Interesse. Als Messgerät dient ein Multimeter Unigor 390, welches über eine Leistungsmessfunktion verfügt und zur Ermittlung der Spannungs- und Stromaufnahme des Motors dient.

Die Scheinleistung S ist ein Maß für die Baugröße von Betriebsmitteln, wie z. B. Transformatoren. Sie fasst Wirk- und Blindleistung zusammen und ergibt sich aus der Multiplikation von gemessener Spannung U und Strom I . Formel (20) stellt diesen Zusammenhang dar. Aus dem Zeigerdiagramm einer ohmsch-induktiven Reihenschaltung – welche der Rührermotor im Prinzip darstellt – ergeben sich für die Blindleistung und die Wirkleistung die jeweiligen Formeln (21) und (22). Der Phasenwinkel φ liegt im Zeigerdiagramm zwischen Strom und Spannung. [37]

In den Berechnungen (23) bis (25) ergeben sich die restlichen gesuchten Werte der Leistungsberechnung.

$$S = U \cdot I \quad (20)$$

$$P = U \cdot I \cdot \cos \varphi = S \cdot \cos \varphi \text{ und } \varphi = \cos^{-1}\left(\frac{P}{S}\right) \quad (21)$$

$$Q = U \cdot I \cdot \sin \varphi = S \cdot \sin \varphi \quad (22)$$

S Scheinleistung [VA]

P Wirkleistung [W]

Q Blindleistung [Var]

φ Phasenwinkel [°]

Gemessen wird die Spannung U, der Strom I und die Wirkleistung P an Luft sowie im Zinnbad. Beim Rühren an Luft – außerhalb des Bades – betragen die Werte:

- $U = 239,3 \text{ V}$
- $I = 0,07 \text{ A}$
- $P = 8,6 \text{ W}$

$$S = 239,3 \text{ V} \cdot 0,07 \text{ A} = 16,751 \text{ VA} \quad (23)$$

$$\varphi = \cos^{-1}\left(\frac{8,6 \text{ W}}{16,75 \text{ VA}}\right) = 59,109^\circ \quad (24)$$

$$Q = 16,751 \text{ VA} \cdot \sin(59,109^\circ) = 14,375 \text{ Var} \quad (25)$$

Tabelle 15 zeigt die gemessenen Wirkleistungen, Spannungen und Ströme, welche bei Versuch 5 sowie an der Luft gemessen wurden (Rührerstufe 3 des Antriebsmotors). Für beide Messungen erfolgen aus den Daten die Ermittlung von Scheinleistung, Blindleistung und Phasenwinkel.

Tabelle 15: Rührerleistung bei Versuch 5 und an Luft gemessen

Wattmetermessungen							
	Gemessene Daten: I, U und P				Errechnete Werte: S, φ und Q		
	Strom I	Spannung U	Wirk- leistung P	Wirk- leistung P	Schein- leistung S	Phi φ	Blind- leistung Q
	A	V	kW	W	VA	°	Var
An Luft	0,070	239,3	0,0086	8,6	16,751	59,109	14,375
Im Sn-Bad	0,152	241,2	0,0218	21,8	36,662	53,514	29,476
In Sn-Bad abgegebene mechanische Rührerleistung (Differenz P): 15,101 W							

Der Wendelrührer bringt beim betrachteten Experiment 15,101 W mechanische Leistung in das flüssige Zinn ein. Die Masse des Zinnbades bei Versuch 5 beträgt 20,96 kg (aus Tabelle 12). Das ergibt einen Leistungseintrag von 0,72 W/kg Zinn (bei 600 °C). Bei niedrigeren Sn-Bad-Temperaturen müsste die aufzubringende Rührerleistung, aufgrund steigender Viskosität, etwas höher sein.

4.4 Analyse der Schlacken- und Zinnproben

Mit den Proben der Ausgangsschlacke, der Granulate und des Zinnbades wurde eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt. Als Übersicht der Analysen dient das Flussdiagramm in Abbildung 29 (Kapitel 3.4.3). Die Ergebnisse werden im Folgenden präsentiert.

4.4.1 Funkenspektrometeranalysen

Jede Sn-Bad-Probe wurde viermal analysiert. Tabelle 16 zeigt die jeweiligen Mittelwerte.

Tabelle 16: Ergebnisse der Funkenspektrometeranalysen in Massen-%

	Ag	Al	As	Bi	Au	Cd	Cu	Fe	
Mittelwert Probe 0	<0,0002	0,0005	<0,0025	0,011	<0,0010	<0,0002	0,0052	0,0026	
Mittelwert Probe 1	<0,0002	0,0005	<0,0025	0,010	<0,0010	<0,0002	0,0051	0,0028	
Mittelwert Probe 2	<0,0002	0,0005	<0,0025	0,010	<0,0010	<0,0002	0,0051	0,0039	
Mittelwert Probe 3	<0,0002	0,0005	<0,0025	0,010	<0,0010	<0,0002	0,0052	0,0120	
Mittelwert Probe 4	<0,0002	0,0005	<0,0025	0,011	<0,0010	<0,0002	0,0054	0,0310	
Mittelwert Probe 5	<0,0002	0,0005	<0,0025	0,010	<0,0010	<0,0002	0,0053	0,0560	
Mittelwert Probe 6	<0,0002	0,0005	<0,0025	0,011	<0,0010	<0,0002	0,0053	0,0800	
	In	Ni	P	Pb	S	Sb	Zn	Ge	Sn
Mittelwert Probe 0	0,0040	0,0004	<0,0015	0,025	<0,0015	0,0066	0,0033	0,0065	99,935
Mittelwert Probe 1	0,0040	0,0003	<0,0015	0,024	<0,0015	0,0068	0,0026	0,0064	99,937
Mittelwert Probe 2	0,0041	0,0004	<0,0015	0,024	<0,0015	0,0066	0,0015	0,0065	99,937
Mittelwert Probe 3	0,0040	0,0005	<0,0015	0,024	<0,0015	0,0064	0,0005	0,0065	99,930
Mittelwert Probe 4	0,0040	0,0008	<0,0015	0,024	<0,0015	0,0062	0,0006	0,0067	99,910
Mittelwert Probe 5	0,0040	0,0011	<0,0015	0,024	<0,0015	0,0068	0,0005	0,0064	99,885
Mittelwert Probe 6	0,0039	0,0017	<0,0015	0,024	<0,0015	0,0068	<0,0002	0,0062	99,861

Die Entnahme von Probe 0 hat vor dem ersten Experiment stattgefunden und stellt somit die Zusammensetzung des Ausgangs-Sn-Bades dar. Nach dem ersten Granuliersversuch (Versuch 0) folgt die Entnahme der Schmelzprobe 1. Die Analyse von Probe 6 zeigt die Zusammensetzung des Zinnbades nach Experiment 5, also nach Beendigung der Versuchsreihe.

Der Anteil aller Elemente, die oberhalb ihrer Nachweisgrenze messbar sind, kann im Verlauf der Versuche grafisch dargestellt werden. Dies ist möglich, da das Sn-Bad nie erneuert wird und auch keine Verdünnung mit reinem Sn stattgefunden hat. Die entsprechenden Verläufe sind in Abbildung 32 ersichtlich. Für eine übersichtlichere Darstellung ist Eisen nur teilweise und Blei nicht eingezeichnet. Fe steigt sehr deutlich an und würde das Diagramm sonst zu stark verzerren. Der Wert von Blei bleibt konstant bei 0,024 Massen-%. Außer dem von Eisen ändern sich nur die Gehalte von Zink und Nickel geringfügig. Während Ni im Zinnbad im Verlauf der Versuche leicht angereichert wird, fällt der Gehalt von Zink leicht ab. Das hängt mit großer Wahrscheinlichkeit mit der für Metalle relativ niedrigen Verdampfungstemperatur von 907 °C [38] zusammen. Das Zn verflüchtigt teilweise im Verlauf der Experimente – bei denen 1.550 °C heiße Schlacke granuliert – aus dem Zinnbad. Die Gehalte aller anderen Elemente bleiben konstant.

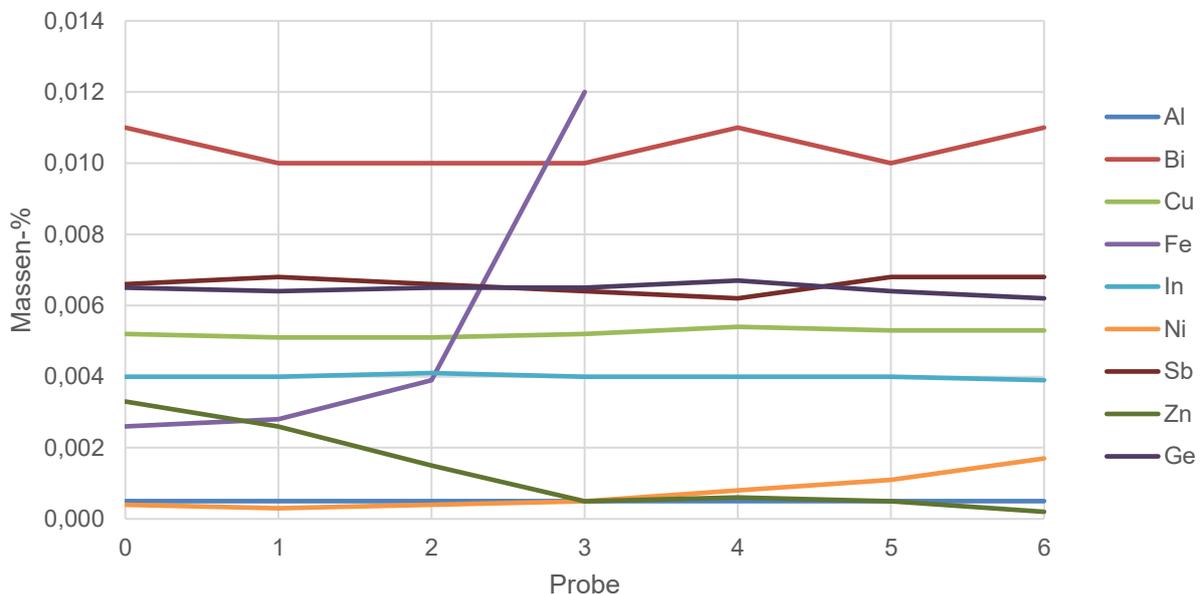


Abbildung 32: Verlauf der Elementengehalte oberhalb der Nachweisgrenze (Fe nur bis Probe 3 dargestellt) ohne Pb

Der Eisengehalt bedarf genauer Betrachtung, da dieser markant ansteigt, wie in Abbildung 33 zu sehen ist. Darauf wird im Kapitel 5 genauer eingegangen.

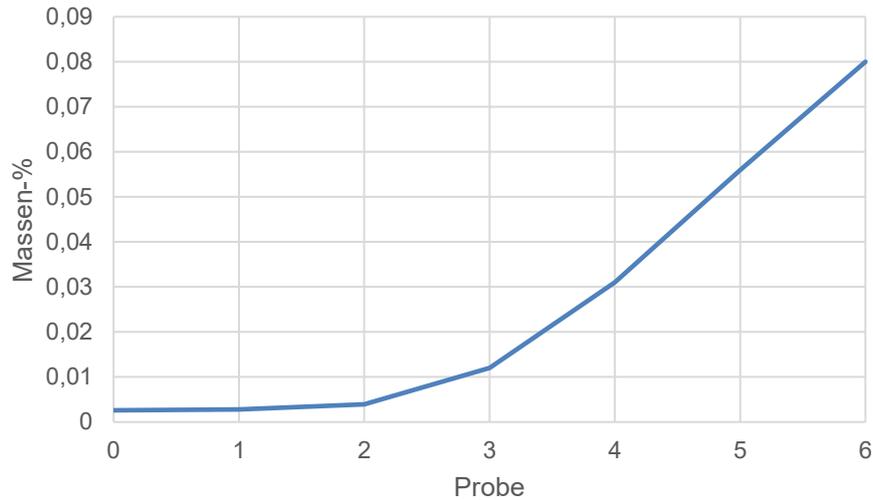


Abbildung 33: Eisengehalt im Zinnbad im Verlauf der Experimente

4.4.2 REM-EDX-Analyse

Im Rasterelektronenmikroskop Jeol JSM-IT300 werden alle in Harz gegossenen Proben der granulierten HOS sowie der Ausgangsschlacke analysiert. Zusätzlich findet die Detektion der chemischen Zusammensetzung der rötlichen Oberflächenverunreinigungen statt, welche bei Versuch 4 und 5 auftreten (Beschreibung siehe Abschnitt 3.4.3). Es erfolgt die Anfertigung eines Stamps, welcher mittels REM-EDX-Analyse untersucht wird.

In Abbildung 34 ist das Elektronenbild der granulierten Hochofenschlacke von Versuch 1 dargestellt.

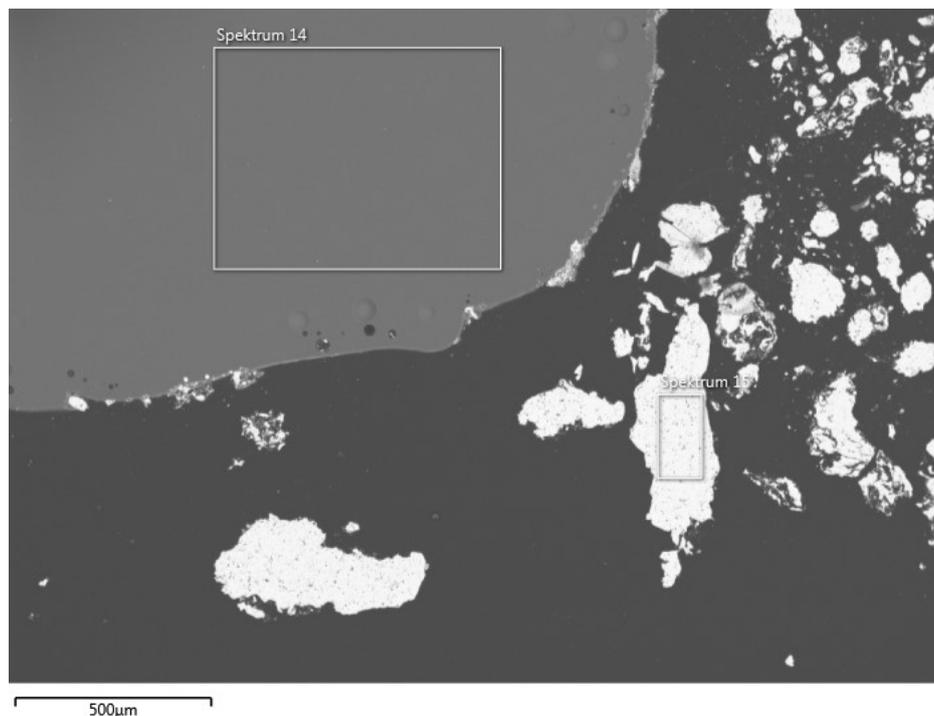


Abbildung 34: Elektronenbild der Schlacke von Versuch 1

Zwei Spektren sind in Abbildung 34 eingezeichnet, welche mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) genauer untersucht werden. Damit ist die Analyse der chemischen Zusammensetzung ausgewählter Sektoren der Probe möglich. Spektrum 14 befindet sich im Bereich der granulierten Schlacke und Spektrum 15 zeigt eingeschlossenes Sn. Die dunkle Fläche stellt das Harz dar, in dem die Probe eingegossen ist. Bei Darstellung des Rückstreuелеlektronenkontrasts, welcher auch bei den hier durchgeführten Untersuchungen verwendet wird, weisen helle Bereiche auf Elemente mit hoher und dunkle auf Substanzen mit niedriger Ordnungszahl hin.

Von jedem Versuch wird die granulierten Hochofenschlacke mittels EDX untersucht. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Zum Vergleich ist zusätzlich die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (AM), welches ebenfalls mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht wurde, gegenübergestellt.

Tabelle 17: Chemische Zusammensetzung der granulierten Hochofenschlacke und des Ausgangsmaterials (AM) laut REM-EDX-Analyse in Massen-%

	AM	Probe 0	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
O	35,17	39,65	40,44	37,43	36,37	36,23	38,05
Mg	8,43	8,49	8,49	8,52	8,57	8,53	8,40
Al	7,14	7,13	6,63	7,19	7,18	7,18	7,19
Si	20,04	19,03	18,19	19,79	20,15	20,68	19,52
K	2,11	1,18	1,58	1,56	1,87	1,82	1,55
Ca	23,40	21,38	21,18	22,62	22,46	22,53	22,03
Mn	2,99	2,41	2,31	2,45	2,72	2,64	2,46
Ti	0,37	0,28	0,44	0,45	0,42	0,40	0
Na	0,35	0	0	0	0,26	0	0
Ba	0	0	0	0	0	0	0,80
S	0	0,45	0,72	0	0	0	0

Bei keiner der Schlackenproben sind im Rasterelektronenmikroskop Dendriten feststellbar. Dies würde auf eine gerichtete Erstarrung und langsame Abkühlung hinweisen. Da dies nicht der Fall ist, kann von amorpher Struktur der granulierten HOS ausgegangen werden. Bei den Oberflächenverunreinigungen – also dem rötlichen Pulver, welches bei höheren Zinnbadtemperaturen entsteht – die mittels Stamp untersucht wurden, handelt es sich laut REM-EDX-Analyse um ein Eisenoxid-Zinnoxid-Gemisch. Die übrigen Elektronenbilder und Ergebnisse der REM-EDX-Analysen sind im Anhang 3 zu finden.

4.4.3 XRPD-Analyse

Die Pulverdiffraktometer-Analyse (englisch: X-ray pulver diffraction, XRPD) erfolgt bei der gemahlene Ausgangsschlacke sowie bei allen pulverförmigen granulierten HOS aus den einzelnen Versuchen.

Das Ergebnis der Untersuchung vom Ausgangsmaterial ist in Abbildung 35 als Diffraktogramm der Röntgenbeugung dargestellt. Auf der Ordinate ist die Anzahl der Impulse des Detektors des Röntgendiffraktometers und auf der Abszisse der Winkel zwischen Strahlungsquelle, Probe und Detektor (2θ -Winkel) abzulesen. Deutlich zu erkennen ist der Glasbuckel, welcher auf die amorphe Erstarrung der Schlacke hinweist. Je stärker dieser ausgeprägt ist, desto höher ist der amorphe Anteil. Signalausschläge, welche beispielsweise durch Verunreinigungen (bei Versuchen mit höheren Temperaturen) verursacht werden, verringern den amorphen Anteil in der Probe und führen zu einer schwächeren Ausprägung des Glasbuckels. Diese ist aber mit der XRPD-Analyse nicht quantifizierbar.

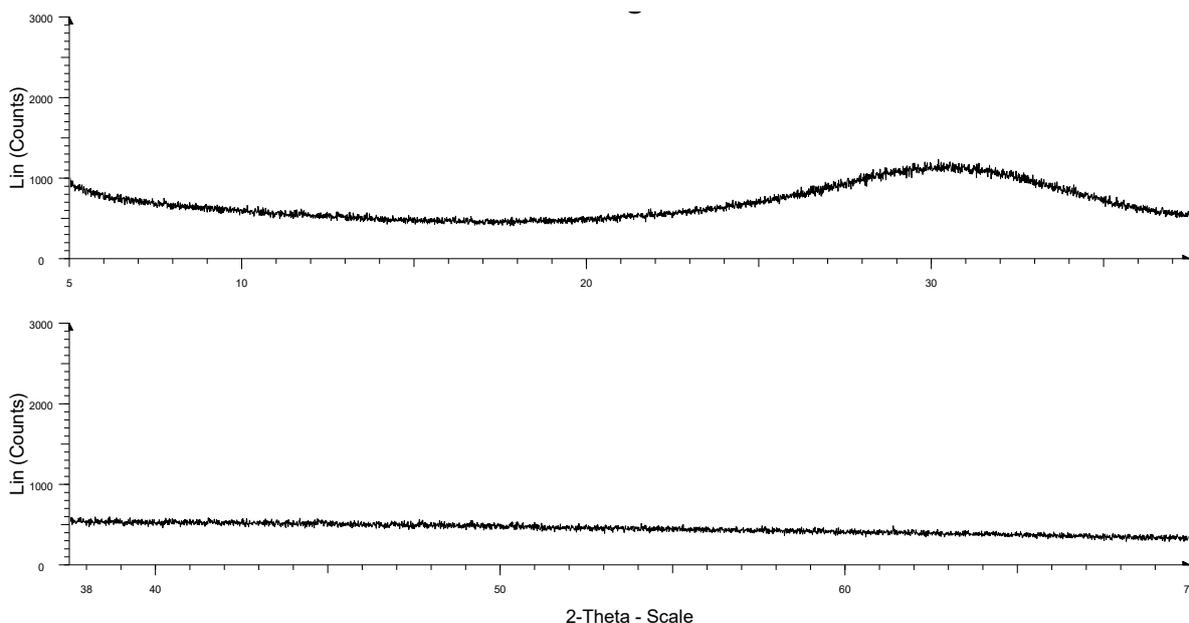


Abbildung 35: Röntgendiffraktogramm des Ausgangsmaterials

In Abbildung 36 ist das Diffraktogramm von Versuch 1 schwarz dargestellt, welches bei 3.000 counts abgeschnitten ist, um eine bessere Übersicht zu erzielen, da einige Peaks so hoch sind, dass bei vollständiger Darstellung dieser der Glasbuckel nicht mehr erkennbar wäre. Deutlich zu erkennen sind hierbei die amorphe Erstarrung und die Detektorsignale für Zinn. Das rote Diffraktogramm des Ausgangsmaterials ist für eine bessere Vergleichbarkeit darüber gelegt. Die roten vertikalen Linien zeigen Ausschläge für tetragonales Sn. Das bedeutet, dass metallisches Zinn in der Schlacke nachzuweisen ist.

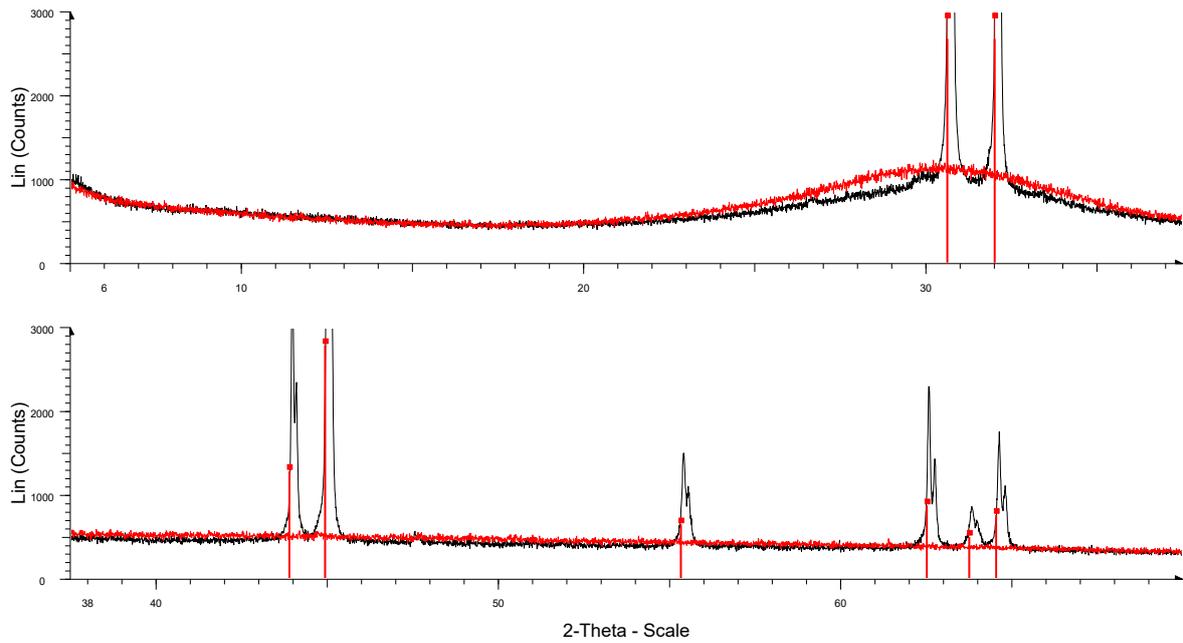


Abbildung 36: Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 1 und des Ausgangsmaterials

Bei Versuch 5, welcher bei 600 °C stattgefunden hat, sind Sn und Sn-Oxid signifikant nachzuweisen (siehe Abbildung 37). Die Peaks des Sn-Oxides sind mit blauen vertikalen Linien markiert. Trotzdem ist ein Glasbuckel erkennbar, jedoch weniger ausgeprägt als beim Ausgangsmaterial.

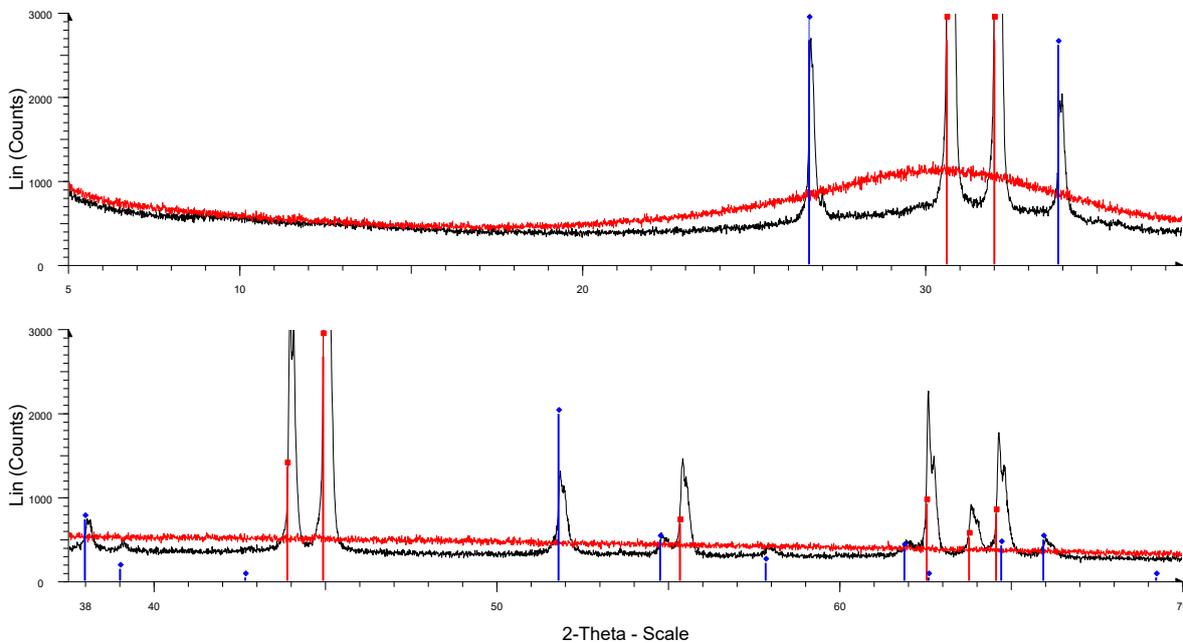


Abbildung 37: Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 5 und des Ausgangsmaterials

Die weiteren Röntgendiffraktogramme sind im Anhang 4 zu finden.

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse aller XRPD-Analysen gegenübergestellt. Quantitative Aussagen können mit diesen aber nicht getroffen werden. Die Probennummern in der Tabelle entsprechen den jeweiligen Versuchen.

Tabelle 18: Übersicht zu den Ergebnissen der XRPD-Analyse

			Proben-Nr.						
			HOS	0	1	2	3	4	5
Sn-Bad-Temperaturen			–	300	300	400	500	600	600
Glas-zustand	Glasbuckel		ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
	Zinn	tetragonal	nein	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Kristall-strukturen	Zinnoxid (SnO ₂)	tetragonal (Kassiterit)	nein	ja	nein	ja	ja	ja	ja
		ortho-rhombisch	nein	nein	nein	ja	nein	nein	nein

Eine Feststellung aus den Röntgendiffraktometeruntersuchungen ist es, dass mit höheren Temperaturen des Sn-Bades die SnO₂-Peaks ausgeprägter werden. Die Kontamination der Schlacke mit Zinnoxid nimmt mit steigenden Temperaturen zu, da auch die Oxidation des flüssigen Zinns steigt. Dies lässt sich durch eine erhöhte Kinetik erklären. Auch wird der zum Spülen verwendete Stickstoff in der Nähe des Sn-Bades erwärmt und steigt dadurch auf, wodurch es zum Kontakt mit dem Luftsauerstoff kommt.

4.4.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die RFA ist eine der am häufigsten eingesetzten zerstörungsfreien Messmethoden. Sie beruht auf der spontanen Emission von Licht kurz nach der Anregung eines Materials durch Röntgenstrahlung und erlaubt eine qualitative und quantitative Bestimmung der elementaren Zusammensetzung einer Probe. Das Ausgangsmaterial und die granulierten Schlacke von Versuch 2 werden mit diesem Verfahren untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 48 im Anhang 5 zu finden, wo sie der Schlackenzusammensetzung aus der Literatur [13] gegenübergestellt werden. Bei der Analyse erfolgte die Aufrechnung der Gehalte aller Elemente (außer Sn) auf ihre stabilsten Oxide, wobei sie tatsächlich nicht in dieser Form vorliegen müssen.

Die HOS der Voestalpine Donawitz weist einen höheren Kalziumoxidgehalt auf, dafür geringere Anteile von Silizium-, Aluminium- und Magnesiumoxid, was ihr einen basischeren Charakter verleiht.

Der Zinngehalt in der Schlacke erhöht sich durch den Granuliertvorgang nur leicht. Das bedeutet, dass nur wenig metallisches Sn vom Bad in das Granulat gelangt. Ebenso steigt der Anteil von Barium- und Kalziumoxid an. Alle anderen Elementgehalte fallen oder bleiben relativ konstant. Der Anstieg von BaO und CaO ist unerwartet, könnte aber durch lokale

Inhomogenitäten in der Schlacke erklärt werden. Ansonsten bleibt die Zusammensetzung annähernd konstant.

4.4.5 ICP-OES-Analyse

Diese Messmethode beruht auf der Anregung der Elemente zur optischen Emission durch ein induktiv gekoppeltes Argon-Plasma. Untersucht werden die Ausgangsschlacke und jene aus Granulationsversuch 3. Dieser hat bei einer Temperatur von 500 °C stattgefunden. Die beiden Analyseergebnisse sind in Tabelle 49 im Anhang 6 zu finden. Bei der vorliegenden Analyse erfolgt eine Aufrechnung aller Elemente auf ihre stabilsten Oxide. Auch hier müssen sie tatsächlich nicht in dieser Form vorliegen.

Der Zinnoxidanteil steigt von ca. 0 % bei der Ausgangsschlacke auf ca. 18 % beim Granulat. Dadurch sinken alle anderen prozentuellen Gehalte ab. Eine Nicht-Berücksichtigung des SnO₂-Gehalts findet statt, um besser erkennen zu können, ob Elementanteile zu- oder abnehmen. Die Anteile von Silizium-, Chrom-, Zink-, Blei- und Antimonoxid steigen durch das Granulieren leicht. Ebenso erhöht sich der Wert von Cobaltoxid, der Schwefelgehalt sinkt jedoch leicht. Auch hier kann der Anstieg einiger Oxide durch lokale Unterschiede in der Zusammensetzung der Schlacke erklärt werden. Andere Gründe für diese Phänomene liegen möglicherweise in Analysenungenauigkeiten durch Einflüsse bei der Probenvorbereitung. Ansonsten verändert sich die Zusammensetzung der Schlacke, außer dem SnO₂-Gehalt, nicht signifikant.

4.5 Optische Beurteilung der granulierten Schlacke

Die im Sn-Bad granulierten Schlacken der einzelnen Versuche werden in diesem Kapitel optisch bewertet und die Granulationsbedingungen dieser noch einmal zusammengefasst.

- Versuch 0

Bei Versuch 0 werden 42 g Schlacke bei 300 °C ohne Rühren granuliert. Die Temperatur soll sich nicht um mehr als 10 °C erhöhen. Das Problem besteht darin, dass die Schlacke nur kurz im Sn-Bad untertaucht und dann sofort wieder aufschwimmt. Sie kann so nur langsam Temperatur an das Bad abgeben. Viel Wärmeenergie geht auch an die Umgebungsluft verloren, denn die Temperatur des Zinns erhöht sich lediglich um ca. 3,5 °C. Die Schlacke bleibt kompakt, wie in Abbildung 67 im Anhang 7 zu sehen ist.

- Versuch 1

Um ein aussagekräftigeres Ergebnis zu erhalten, erfolgt eine Verfünffachung der Schlackenmenge. Auch wird die Temperatur dieser um 50 °C auf 1.550 °C erhöht, um den

Wärmeverlust beim Transport des Tiegels vom Induktionsofen zum Kipptiegelofen zu kompensieren. Dieser Versuch bei 300 °C läuft zufriedenstellend, denn unter Einsatz des Rührers erfolgt eine sehr gute Granulation der Schlacke, wie in Abbildung 68 im Anhang 7 erkennbar ist. Es wird aber eine relativ hohe Menge Zinn mit dem Granulat ausgetragen, da viel an diesem haften bleibt.

- Versuch 2

Der Versuch bei 400 °C liefert ebenfalls sehr gut granuliert Schlacke. Es ist das optisch beste Ergebnis der Versuchsreihe und in Abbildung 38 zu sehen.

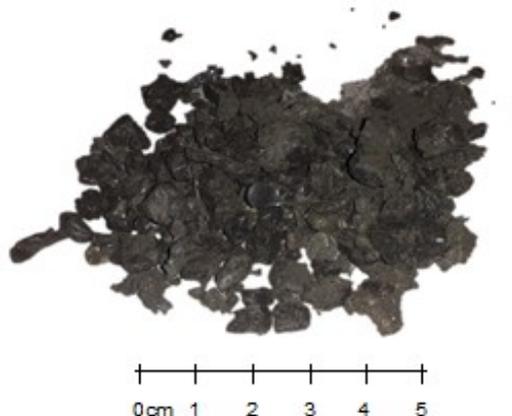


Abbildung 38: Darstellung der granulierten Schlacke von Versuch 2

Die Granulatkörner besitzen eine relativ gleichmäßige Korngrößenverteilung. Bei diesem Experiment verdoppelt sich allerdings die Masse der Schlacke, was auf eine hohe Verunreinigung mit Zinn schließen lässt.

- Versuch 3

Dieser Versuch findet bei 500 °C Sn-Bad-Temperatur unter Rühren statt. Die Zinnbadoberfläche ist trotz des ständigen Abschöpfens der Oberflächenverunreinigungen stark verschmutzt. Diese bilden sich zusätzlich ständig neu nach. Das macht sich auch optisch bei der granulierten Schlacke bemerkbar, deren Oberfläche mit einer grauen Pulverschicht bedeckt ist, wie in Abbildung 70 im Anhang 7 erkennbar. Die Analyse mittels REM-EDX (siehe Tabelle 30 im Anhang 3) zeigt, dass es sich dabei um Zinnoxid handelt, welches ab Temperaturen über 500 °C verstärkt entsteht. Mögliche Gründe für die Oxidation des Sn-Bades sind bereits in Kapitel 4.4.3 erläutert worden.

- Versuch 4

Versuch 4 wird bei 600 °C Sn-Bad-Temperatur und ohne Rühren durchgeführt. Es ändert sich im Vergleich zu Versuch 0 nichts am Verhalten der Schlacke im Zinnbad. Wieder schwimmt

diese auf und bleibt relativ kompakt. Hier benötigt die HOS aufgrund der fünffachen Menge länger zum Abkühlen als bei Versuch 0. Ähnlich wie bei Experiment 3 bleibt auch hier pulverförmiges Zinnoxid an der Oberfläche der granulierten HOS haften. Abbildung 71 im Anhang 7 zeigt den kompakten Kern und einige granulierten Schlackenstücke.

- Versuch 5

Versuch 5, dessen Granulat in Abbildung 37 zu sehen ist, findet wieder unter Rühren des Zinnbades statt.

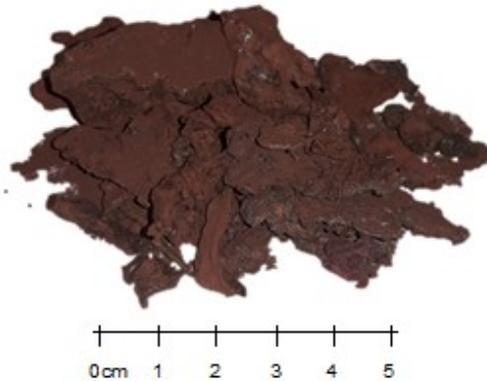


Abbildung 39: Darstellung der granulierten Schlacke vom Versuch 5

Die Temperatur dieses beträgt 600 °C, wie bei Versuch 4. Die Granulation der Schlacke erfolgt zwar aufgrund des Rührens wesentlich besser, jedoch werden wegen der größeren Oberfläche des Granulats auch mehr Verunreinigungen mitausgetragen. In Abbildung 39 ist die rötliche Färbung dieser gut sichtbar. Laut REM-EDX-Analyse in Tabelle 43 im Anhang 3 ist dieses Pulver eine Mischung aus Zinn- und Eisenoxid. Die Färbung der Oberflächenanhaftungen geht während der letzten drei Versuche von einem Grau- in einen Rotton über. Diese rötliche Färbung weist auf einen höheren Eisenoxidanteil in den Oberflächenverunreinigungen hin.

Die Bilder aller Versuche sind im Anhang 7 noch einmal gegenübergestellt.

5 Diskussion

Das Ziel der Versuchsreihe ist es, eine möglichst feine Körnung des Granulats zu erreichen, um für dessen Weiterverarbeitung durch Mahlen wenig Energie investieren zu müssen. Des Weiteren soll die Wärmeenergie der Schlacke genutzt werden, indem ein hoher Wärmeübergang zustande gebracht wird. Die Anforderungen an das Produkt sind eine glasartige Erstarrung und Vermeidung von Zinn-Verunreinigungen. Das Zinnbad soll in seiner Zusammensetzung konstant bleiben und so wenig wie möglich mit der Schlacke interagieren bzw. reagieren. In den durchgeführten Experimenten ist keine chemische Reaktion zwischen Hochofenschlacke und Sn-Bad feststellbar. Anders als bei einer Granulation in einem Wasserbad, bei welcher der in der Schlacke gelöste Schwefel mit H_2O unter Schwefelwasserstoffbildung reagiert.

Um gute Ergebnisse für die Schlackengranulation zu erreichen, sind einige Parameter wesentlich. Die Schlackenmenge bei Versuch 1 war zu gering, um aussagekräftige Versuchsdaten zu erhalten. Die Temperatur dieser sinkt am kurzen Weg vom Induktionsofen zum Kipptiegelofen zu stark und müsste vor dem Granulieren erneut gemessen werden. Das Verhältnis der Massen an Schlacke zu Zinn ist bei den Experimenten ebenfalls ein wesentlicher Bestandteil. Ein hoher Wert führt zu einer starken Erhitzung des Bades und die Berechnungen können aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität nicht mehr so vereinfacht durchgeführt werden. Ein niedriges Verhältnis macht es schwierig, Aussagen zur Granulation treffen zu können, da die Temperatur nur minimalst ansteigt. Um eventuelle Reaktionen zwischen HOS und Sn leichter detektieren zu können, ist es hilfreich, eine Mindestmenge an Schlacke zu granulieren. Für eine möglichst vollständige Nutzung der Wärmeenergie der flüssigen HOS sind eher niedrige Temperaturen des Zinnbades von Vorteil, da lediglich die Differenz zwischen Schlacken- und Sn-Bad-Temperatur genutzt werden kann. Jedoch zeigen die Versuchsdaten, dass der Wärmeübergang bei höheren Temperaturen besser funktioniert. Dies kann auf eine niedrigere Viskosität aber auch auf eine Verbesserung des Einkippens der Schlacke in das Zinnbad im Laufe der Versuche zurückgeführt werden. Wichtig hierbei ist ein gleichmäßiger und feiner HOS-Strahl, der direkt in eine möglichst turbulente Zone des Zinnbades trifft. Deutlich zu erkennen ist die Notwendigkeit des Rührens. Entfällt dies, so steigt die Schlacke sofort an die Oberfläche und verbindet sich zu einem oder mehreren großen Klumpen. Das hat einen schlechten Wärmeübergang sowie längere Abkühlzeiten zur Folge. Die hohe Wärmeübertragung bei Versuch 4 ist eine Folge der langen Verweildauer der Schlacke auf dem Zinnbad. Bei der granulierten HOS von Versuch 4 ist die Homogenität der Korngrößenverteilung durch teilweises Verklumpen nicht gegeben. Ab Temperaturen des Zinnbades von über 400 °C beginnt die Oxidation des Zinns trotz Stickstoffspülung deutlich anzusteigen. Bei 600 °C kommt es zu Ausfällungen eisenhaltiger

Oxide. Der Schmelzpunkt des Zinns beträgt 231,93 °C [5], dies erschwert eine Abtrennung des Zinns vom Granulat bei niedrigen Badtemperaturen. Das an der HOS haftende Sn erreicht beim Abschöpfen schnell den Erstarrungspunkt und kann nicht mehr ablaufen. Deutliche Metallablagerungen an der granulierten Hochofenschlacke sind die Folge. Die optimale Temperatur des Zinnbades liegt demnach im Bereich von 350–400 °C.

Das Sn-Bad bleibt während der Versuche chemisch nahezu unverändert. Das einzige Element, das sich anreichert, ist Eisen aus der Schlacke, welches sich im Sn löst. Abbildung 40 stellt das Eisen-Zinn-Phasendiagramm dar. Es zeigt, dass sich Eisen im flüssigen Zinnbad bei Temperaturen zwischen 300–600 °C (573–873 K) lösen kann. Dieses reagiert an der Oberfläche mit Sauerstoff und fällt als Eisenoxid aus. Eine Oxidation ist trotz Spülung mit Stickstoff möglich, da sich vor allem durch die Thermik über dem heißen Bad N₂ ständig mit Luft vermischt. Eisenoxid ist zu 1,50–3,80 Massen-% (siehe Abbildung 5, Kapitel 2.1.5) im Portlandzement enthalten. Selbst mit HOS, welche einen Fe-Gesamtanteil von 0,7 Massen-% (siehe Tabelle 1, Kapitel 2.1.2) enthält, würde der Eisenoxid-Gehalt bei einer Beimischung eher sinken als steigen. Somit dürften die beim Granulieren entstehenden Fe-Sauerstoff-Verbindungen einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Qualität des fertigen Betons haben. Wie sich dieses jedoch auf die Prozessführung in größeren Maßstäben auswirkt, muss bei weiteren Versuchen geklärt werden.

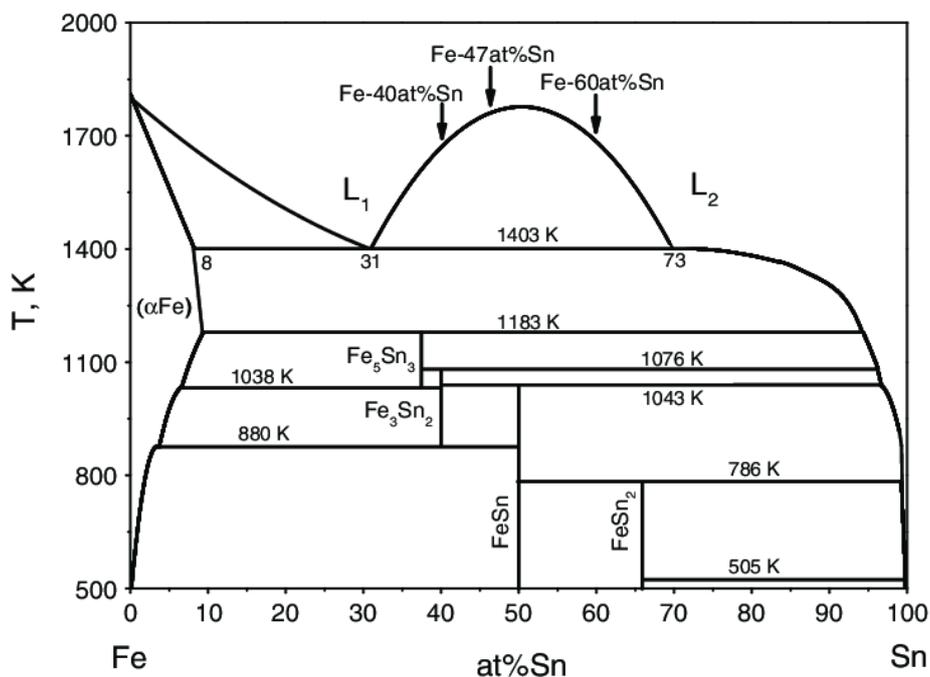


Abbildung 40: Eisen-Zinn-Phasendiagramm [39]

Das Element Schwefel bleibt während der Versuche im Sn-Bad immer unter der Nachweisgrenze. Es scheint sich nicht in diesem anzureichern. Für die Zementqualität ist ein

hoher Schwefelanteil im Hüttensand von Vorteil. In Form von Sulfaten verbessert er die Bindungseigenschaften des fertigen Zements. Ein zu hoher Schwefelgehalt kann aber auch zu einer vermehrten Alterung und Korrosion des fertigen Betons führen. [40]

Bei den Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen der Schlacke kann optisch keine dendritische Erstarrung festgestellt werden. Das bedeutet, dass alle untersuchten Granalienproben amorph erstarrt sind.

Die XRPD bestätigt die Untersuchungen der REM-EDX-Analyse. Bei allen Proben ist der Glasbuckel deutlich zu erkennen. Selbst die Probe von Versuch 4, bei der die Abkühldauer am längsten war, zeigt eine amorphe Struktur. Als kristalline Phase liegt vor allem Zinnoxid unterschiedlich stark vor. Es könnte sein, dass diese Peaks andere kristalline Phasen überdecken. Daher bleibt das Gegenstand nachfolgender Untersuchungen, bei denen das Sn-Oxid noch exakter aussortiert werden muss. Es sind zwar nur qualitative Aussagen bezüglich Glasgehalt und Zinnverunreinigung möglich, jedoch lassen sich gewisse Trends erkennen. Zinn ist bei jedem Experiment im Granulat nachzuweisen. Bei den Versuchen, die ohne Rühren stattgefunden haben und somit länger zum Abkühlen benötigten (Nr. 0 und 4), liegt immer zusätzlich auch Zinnoxid vor. Am reinsten ist die Probe von Versuch 1. Es kann hier bei 300 °C nur Zinn nachgewiesen werden, während ab 400 °C (Versuch 2) bereits SnO₂ analysiert wird. Generell lässt sich sagen, dass bei höheren Temperaturen des Zinnbades die SnO₂-Peaks dominieren. Dies spricht wiederum für die Einstellung eher niedrigerer Temperaturen des Zinnbades. Die ICP-Analyse und die RFA der granulierten Schlacken von Versuch 2 und 3 zeigen, dass sich die Zusammensetzung dieser durch den Granuliertvorgang nicht signifikant ändert. Nur Sn bzw. SnO₂ reichern sich an. Ab Temperaturen von 500 °C (Versuch 3) kommt es zu starken SnO₂-Kontaminationen durch Oberflächenanhaftungen. Dies bestätigen die REM-EDX-Analysen der granulierten Schlacken aller Versuche. Es kann keine wesentliche Änderung der Zusammensetzung während des Granulierens gemessen werden.

- Verfahrensempfehlung

Für weitere Versuche wird – wie schon beschrieben – eine Temperatur des Zinnbades von 350–400 °C empfohlen. Zudem muss zum Schutz vor Oxidation auf eine inerte Umgebungs-Atmosphäre geachtet werden. Dies kann z. B. durch eine Einhausung mit Stickstoffspülung erreicht werden, in der der Granulationsvorgang stattfindet. Um Einflüsse des Einkippens der HOS in das Zinnbad besser zu beobachten, sollte dieser Vorgang so realisiert werden, dass einzelne Parameter veränderbar sind. Beispielsweise wäre mithilfe einer Rinne Durchfluss, Höhe und Zielzone im Sn-Bad anzupassen. Das Schlacke-zu-Zinnverhältnis kann durchaus noch erhöht werden. Bei den durchgeführten Experimenten lag das Verhältnis bei ca. 0,21 kg Schlacke zu 24 kg Zinn. Eine Verdreifachung der HOS-Menge im nächsten Schritt wäre durchaus anzudenken. Jedoch sollte eine Überschreitung der Sn-Bad-Temperatur von 400 °C

vermieden werden. Hierzu könnte für Versuche im kleineren Maßstab bereits ein Kühlmechanismus, beispielsweise in Form einer Kühlschlange mit Wasserspülung, installiert werden. Als große Herausforderung neben der Oxidation stellt sich die Trennung von fertigem Granulat und Sn heraus. Hier besteht großes Verbesserungspotenzial. Umsetzbar wäre diese im größeren Versuchs-Maßstab beispielweise durch ein Schöpfrad – wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben – mit Stickstoffbedüsung, um Zinn abzuspülen. Andere Verfahren zur Trennung von Flüssigkeit und Granulat aus diesem Kapitel können ebenfalls angedacht werden, wie beispielsweise ein Sandbettfilter. Auch neue Ansätze, wie z. B. ein feines Siebband, sind denkbar. Wichtig ist dabei die saubere Trennung und Rückgewinnung des wertvollen Zinns vom Granulat. Untersuchungen mit einem hydraulischen Wassermodell, die zeigen, dass eine Abtrennung des Zinns von der Schlacke möglich ist, wurden bereits durchgeführt. Weitere Forschungsarbeit ist hier notwendig.

Generell muss für die Anwendung im industriellen Maßstab ein kontinuierlicher Prozess entwickelt werden, der es ermöglicht, bei ständiger Schlackengranulation und Abschöpfung auch die anfallende Wärmeenergie kontinuierlich abzuführen und zu nutzen. Eine einfache Kühlschlange mit Wasserspülung wird für diese Aufgabe nicht ausreichen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit erfolgten Versuche, in welchen eine Granulation von Hochofenschlacke in einem Zinnbad stattfand. Die Schlacken sowie das Sn-Metallbad wurden während der Experimente intensiv überwacht und die Ergebnisse analytisch untersucht. Die Laborversuche zeigen, dass eine derartige Granulierung technisch möglich ist. Als wichtigste Faktoren sind Badbewegung und die Temperatur des Zinnbades zu nennen. Mithilfe der Untersuchungen kann als Optimum für eine Schlackengranulation ein gerührtes Zinnbad im Temperaturbereich von 350–400 °C genannt werden.

Die chemische Zusammensetzung des Zinnbades ändert sich im Verlauf der Versuche nur durch Lösen von Eisen aus der Schlacke bei höheren Temperaturen signifikant. Ansonsten kann das Sn-Bad als inert angesehen werden. Auch die Schlacke verändert sich durch das Granulieren nicht wesentlich in ihrer Beschaffenheit. Nur Sn und SnO₂ sind nach dem Eintauchvorgang zu detektieren. Dies kann durch eine unzureichende Trennung von Metallbad und Schlacke und zunehmender Oxidation durch Luftsauerstoff bei höheren Sn-Bad-Temperaturen erklärt werden.

Bei den Granulatproben aller Versuche ist eine amorphe Erstarrung feststellbar (XRPD-Analyse), wobei die Peaks von Zinn und Zinnoxid einen wesentlichen Einfluss auf die Analyse haben. Hinzu kommt eine deutliche Zunahme der Oxidation des Sn-Bades ab einer Temperatur von 400 °C.

Für die Weiterverwendung der granulierten Schlacke in der Industrie sind jedoch noch einige Fragestellungen zu beantworten. So sollte geklärt werden, wie sich Zinn und Zinnoxid auf die Zementqualität auswirken, da sich eine 100 %-Abtrennung nur schwer realisieren lässt. Des Weiteren sind Maßnahmen zu treffen, um die Oxidation des Sn-Bades zu unterbinden. Eine verbesserte Inertgasatmosphäre wäre hier ein guter Lösungsansatz, denn trotz Stickstoffspülung kommt Sauerstoff durch entstehende Thermik und Verwirbelung mit Luft an die Badoberfläche. Zudem kann durch eine Betriebstemperatur des Metallbades zwischen 350–400 °C eine derartige Oxidbildungen verhindert oder zumindest minimiert werden. Die Temperierung des Sn-Bades stellt jedenfalls eine technische Herausforderung dar.

Anzustreben ist außerdem eine saubere Trennung von Schlacke und Zinn, um Sn-Verluste zu vermeiden und die Produktqualität zu optimieren.

Zusammengefasst wird festgestellt, dass die bisherigen Ergebnisse vielversprechend für die weitere Entwicklung und Umsetzung einer Prototypanlage sind.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Ehrenberg A.: Hüttensand – Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft – Teil 1: Zeitschrift Beton-Informationen, Seiten 35–63.
- [2] EUROSLAG: Granulated Blastfurnace Slag. Internet: <https://www.euroslag.com/research-library-downloads/downloads/> (Zugriff: 04.02.2020).
- [3] Staltner D.: Modellierung des instationären Wärmeverlusts von Schlackenpartikel im Freeboardbereich einer Trockenschlackengranulationstechnologie. Diplomarbeit, TU Wien, Wien (2018).
- [4] Werner A. et al.: Endbericht Forschungsvorhaben zur Wärmerückgewinnung mittels Trockenschlackengranulation, Wien (2016).
- [5] Roine A., P. Lamberg und P. Björklund: HSC Chemistry 7 (2012).
- [6] Winter B. et al.: Abfallvermeidung und -verwertung: Aschen, Schlacken und Stäube in Österreich. Detailstudie des Umweltbundesamtes, Wien (2005).
- [7] Pastl M.: Hochofen A mit modernster Technik. Internet: <https://www.voestalpine.com/stahl/Stories/Hochofen-A-mit-modernster-Technik> (Zugriff: 04.12.2019).
- [8] EIPPCB; Umweltbundesamt und Europäische Kommission (Hg.): BVT-Merkblatt "Eisen- und Stahlerzeugung" (2012).
- [9] Wirtschaftsvereinigung Stahl: Roheisen- und Rohstahlerzeugung. Internet: <https://www.stahl-online.de/index.php/service/stahlerzeugung/> (Zugriff: 30.01.2020).
- [10] VA Erzberg GmbH: Geologie. Internet: <http://www.vaerzberg.at/erzproduktion/geologie.html?showall=1> (Zugriff: 23.02.2020).
- [11] Gara S. und S. Schrimpf: Behandlung von Reststoffen und Abfällen in der Eisen- und Stahlindustrie. Monographien Band 92, Wien (1998).
- [12] Gmelin L., R. Durrer und H. Trenkler: Metallurgie des Eisens. Verl. Chemie (Bd 5 ff Springer), Weinheim (1978).
- [13] Larm A. und W. Cornelius: Entwicklung des LAGA Richtlinien. Internet: http://www.titro.de/phstarti/larmbew/fehs_1_4.htm#Kap4 (Zugriff: 05.02.2020).
- [14] Thienel K.-C.: Schlacken und Hüttensand. Vorlesungsskript, Universität der Bundeswehr München, München (2017).

-
- [15] Reimann D. O. (Hg.): Entsorgung von Schlacken und sonstigen Reststoffen. Schmidt Verlag, Berlin (1994).
- [16] Schlackenatlas. Verl. Stahleisen, Düsseldorf (1981).
- [17] Meyer F.: Flow chart of blast furnace slag (ABS /GBS) production process. Internet: https://www.euroslag.com/wp-content/uploads/2019/01/Blast_Furnace_Slags_neu.pdf (Zugriff: 10.04.2020).
- [18] EUROSLAG: Statistik 2016. Internet: <https://www.euroslag.com/research-library-downloads/downloads/> (Zugriff: 16.01.2020).
- [19] Thomé-Kozmiensky K. J., A. Versteyl und R. Bialucha: Schlacken aus der Metallurgie. Thomé-Kozmiensky Verlag, Neuruppin (2011), Seiten 104–105.
- [20] Thomé-Kozmiensky K. J. (Hg.): Aschen, Schlacken, Stäube. Thomé-Kozmiensky Verlag, Neuruppin (2013), Seiten 465–466.
- [21] World Steel Association: World Steel Yearbook 2018, Brüssel (2019).
- [22] World Steel Association: Fact Sheet. Internet: https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:1b916a6d-06fd-4e84-b35d-c1d911d18df4/Fact_By-products_2018.pdf (Zugriff: 16.12.2019).
- [23] Zynel C.: Zusammenfassung der 11. Global Slag Konferenz. Internet: <https://www.globalslag.com/conferences/global-slag/review/global-slag-review-2016> (Zugriff: 04.12.2019).
- [24] Chowdhury R. N.: Geomechanics and Water Engineering in Environmental Management. CRC Press (2017).
- [25] Vereinigung Österreichischer Zementindustrie: Zementsorten in Österreich aus EN 197-1. Internet: <https://www.zement.at/zement-2/zement/zementsorten-bezeichnungennormen> (Zugriff: 04.12.2019).
- [26] Heidelbergzement: Hüttensandmehl (HSM) nach DIN EN 15167-1. Internet: <https://www.betontechnische-daten.de/de/4-2-huettensandmehl-hsm-nach-din-en-15167-1> (Zugriff: 04.02.2020).
- [27] Thomé-Kozmiensky K. J. (Hg.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle. Thomé-Kozmiensky Verlag, Neuruppin (2016), Seiten 279–291.
- [28] Basten M.: Zementrohstoffe in Deutschland. Verlag Bau und Technik, Düsseldorf (2002).

- [29] Dupon E. et al.: Blast furnace slag granulation plant technology. Internet: http://millennium-steel.com/wp-content/uploads/2014/05/pp28-31_ms14.pdf (Zugriff: 27.02.2020).
- [30] Leyser P. und C. Cortina: INBA® slag granulation system with environmental control of water and emissions. Internet: <https://www.millennium-steel.com/wp-content/uploads/articles/pdf/2006/pp67-72%20MS06.pdf> (Zugriff: 19.01.2020).
- [31] Thiel S. et al. (Hg.): Mineralische Nebenprodukte. Thomé-Kozmiensky Verlag, Neuruppin (2019), Seiten 228–245.
- [32] Wegener M. et al.: Controlled Disintegration of Multiple Jets of Molten Slag. ISIJ International, 54 (2014), 2761–2766.
- [33] Hulek A.: EP 1 083 236 A1 – Verfahren und Anlage zur Trockenkühlung von metallurgischen Schlacken mit Wärmerückgewinnung.
- [34] Ehrenberg A.: Hüttensand – Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft – Teil 2: Zeitschrift Beton-Informationen, Seiten 67–95.
- [35] Lehrstuhl für Festkörperchemie: Pulverdiffraktometrie. Internet: https://www.physik.uni-augsburg.de/lehrstuehle/exp4/FP_A/material/FP26.pdf (Zugriff: 11.12.2019).
- [36] Tipler P. A., G. Mosca und M. Basler: Physik. Lehrbuch. Springer Spektrum, Berlin (2012).
- [37] Deimel F. et al.: Grundlagen der Elektrotechnik. Lehrbuch. Veritas, Linz (2006).
- [38] Zhang Y., J. R. G. Evans und S. Yang: Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks. Journal of Chemical & Engineering Data, 56 (2011), 328–337.
- [39] Nan Wang: Eisen-Zinn Phasendiagramm. Internet: https://www.researchgate.net/figure/The-phase-diagram-of-Fe-Sn-alloys-The-selected-compositions-are-marked-by-arrows_fig1_257361772 (Zugriff: 22.01.2020).
- [40] Szuppa T.: Kohlenstoff und Schwefel in der Zementindustrie. Internet: <https://www.git-labor.de/applikationen/analytik/kohlenstoff-und-schwefel-der-zementindustrie-ein-analytisches-kinderspiel> (Zugriff: 25.02.2020).

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Darstellung vom Hochofen A der Voestalpine Linz [7]	3
Abbildung 2:	Schematische Darstellung des Aufbaus eines Hochofens [9]	4
Abbildung 3:	Grafische Darstellung der Verwertung von HOS in Europa 2016 [18].....	9
Abbildung 4:	Grafische Darstellung der Verwendung von HOS in Europa 2016 [18]	10
Abbildung 5:	Möglichkeiten der Eisenhüttenschlackenverwertung [6].....	11
Abbildung 6:	Schlackenpelletierung mittels wassergekühlter Drehtrommel [24]	13
Abbildung 7:	Schematische Darstellung einer Nassgranulationsanlage [3]	18
Abbildung 8:	Schematische Darstellung des OCP-Prozesses [8]	18
Abbildung 9:	Fließbild der Granulationsanlage mit Filterbunker im Werk Salzgitter [28] ..	19
Abbildung 10:	Schematische Darstellung der Granulation mit Schöpfrad zur Entwässerung [29].....	20
Abbildung 11:	Trommelentwässerung beim INBA-Prozess [30]	20
Abbildung 12:	Schematische Darstellung einer Trockengranulationsanlage [31].....	22
Abbildung 13:	Vergleich der Schlackenstrahllängen bei unterschiedlichem Pressdruck (links), schematische Darstellung einer dreiköpfigen LDHX-Graphitdüse (rechts) [27].....	23
Abbildung 14:	Schematischer Aufbau des Muldenbandes nach Hulek [27]	24
Abbildung 15:	Schematische Darstellung des technischen Konzepts der Paul Wurth Anlage [27]	25
Abbildung 16:	Schematische Darstellung des prinzipiellen Aufbaus des GLASS-A- Konzepts [27]	26
Abbildung 17:	Temperaturabhängigkeit des Volumens und damit der inneren Energie [1].....	27
Abbildung 18:	Röntgenbeugungsaufnahme von kristalliner Hochofenstückschlacke und glasigem Hüttensand gleicher chemischer Zusammensetzung [1]	28
Abbildung 19:	Darstellung der glasig erstarrten Hochofenschlacke von der Voestalpine Donawitz	32
Abbildung 20:	Induktionstiegelofen Indutherm MU700 zum Schmelzen der Schlacke	33
Abbildung 21:	Versuchsaufbau beim Nabertherm Kipptiegelofen	33
Abbildung 22:	Versuchsaufbau im Nabertherm Kipptiegelofen.....	34
Abbildung 23:	Darstellung des Wendelrührers	35
Abbildung 24:	Darstellung von Schöpfer, Löffel und Kokille, geschichtet mit Bornitrid	35
Abbildung 25:	Darstellung von Versuch 0: Kurz nach dem Einkippen der Schlacke (links), aufschwimmende Schlacke (rechts).....	36

Abbildung 26:	Darstellung von Versuch 1: Eingießen der Schlacke (links), granuliert Schlacke (rechts).....	37
Abbildung 27:	Verunreinigungen durch Pulverschicht bei Versuch 3.....	38
Abbildung 28:	Sn-Bad-Oberfläche nach Beendigung der Versuche	39
Abbildung 29:	Flussdiagramm der Probenanalyse bei den erstarrten Schlacken	40
Abbildung 30:	Sn-Bad-Temperaturverlauf für alle Versuche.....	41
Abbildung 31:	Sn-Bad-Temperaturverlauf für Versuch 1	42
Abbildung 32:	Verlauf der Elementengehalte oberhalb der Nachweisgrenze	50
Abbildung 33:	Eisengehalt im Zinnbad im Verlauf der Experimente	51
Abbildung 34:	Elektronenbild der Schlacke von Versuch 1.....	51
Abbildung 35:	Röntgendiffraktogramm des Ausgangsmaterials	53
Abbildung 36:	Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 1 und des Ausgangsmaterials	54
Abbildung 37:	Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 5 und des Ausgangsmaterials	54
Abbildung 38:	Darstellung der granulierten Schlacke von Versuch 2.....	57
Abbildung 39:	Darstellung der granulierten Schlacke vom Versuch 5.....	58
Abbildung 40:	Eisen-Zinn-Phasendiagramm [39]	60
Abbildung 41:	Sn-Bad-Temperaturverlauf für Versuch 0	73
Abbildung 42:	Sn-Bad-Temperaturverlauf für Versuch 1	73
Abbildung 43:	Sn-Bad-Temperaturverlauf für Versuch 2	74
Abbildung 44:	Sn-Bad-Temperaturverlauf für Versuch 3	74
Abbildung 45:	Sn-Bad-Temperaturverlauf für Versuch 4	75
Abbildung 46:	Sn-Bad-Temperaturverlauf für Versuch 5	75
Abbildung 47:	Elektronenbild des Ausgangsmaterials.....	76
Abbildung 48:	Elektronenbild des Ausgangsmaterials (vergrößert)	76
Abbildung 49:	Elektronenbild der granulierten Schlacke von Versuch 0	78
Abbildung 50:	Elektronenbild der granulierten Schlacke von Versuch 1	79
Abbildung 51:	Elektronenbild der granulierten Schlacke von Versuch 2	81
Abbildung 52:	Elektronenbild 1 der granulierten Schlacke von Versuch 3	82
Abbildung 53:	Elektronenbild 2 der granulierten Schlacke von Versuch 3	83
Abbildung 54:	Elektronenbild 1 der granulierten Schlacke von Versuch 4	85
Abbildung 55:	Elektronenbild 2 der granulierten Schlacke von Versuch 4	85
Abbildung 56:	Elektronenbild 3 der granulierten Schlacke von Versuch 4	86
Abbildung 57:	Elektronenbild der granulierten Schlacke von Versuch 5	88
Abbildung 58:	Elektronenbild 1 der Verunreinigungen auf dem Stamp.....	90
Abbildung 59:	Elektronenbild 2 der Verunreinigungen auf dem Stamp.....	90

Abbildung 60:	Röntgendiffraktogramm des Ausgangsmaterials	93
Abbildung 61:	Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 0.....	94
Abbildung 62:	Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 1.....	95
Abbildung 63:	Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 2.....	96
Abbildung 64:	Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 3.....	97
Abbildung 65:	Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 4.....	98
Abbildung 66:	Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 5.....	99
Abbildung 67:	Darstellung der granulierten Schlacke von Versuch 0.....	102
Abbildung 68:	Darstellung der granulierten Schlacke von Versuch 1.....	102
Abbildung 69:	Darstellung der granulierten Schlacke von Versuch 2.....	103
Abbildung 70:	Darstellung der granulierten Schlacke von Versuch 3.....	103
Abbildung 71:	Darstellung der granulierten Schlacke von Versuch 4.....	104
Abbildung 72:	Darstellung der granulierten Schlacke von Versuch 5.....	104

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Hauptbestandteile der Hochofenschlacke in Massen-% [2, 11, 13, 14].....	7
Tabelle 2:	Nebenbestandteile der Hochofenschlacke in mg/kg [13, 14].....	8
Tabelle 3:	Produktion von Hochofenschlacke in Europa 2016 [2].....	9
Tabelle 4:	Behandlungsmöglichkeiten von Hochofenschlacke [11]	11
Tabelle 5:	Chemische Zusammensetzung von Portlandzementklinker in Massen-% [2]	14
Tabelle 6:	Zusammensetzung der wichtigsten in Österreich verwendeten Zemente in Massen-% [25].....	14
Tabelle 7:	Anforderungen an Hüttensandmehl nach DIN EN 15167-1 [26].....	16
Tabelle 8:	Physikalische Eigenschaften von granulierter HOS [2]	17
Tabelle 9:	Zuordnung der Module des GLASS-A zu Mechanismen der Wärmeübertragung [27].....	26
Tabelle 10:	Versuchsplan für die Experimente im Labormaßstab.....	31
Tabelle 11:	Übersicht der Temperaturen des Sn-Bades vor und nach den Versuchen sowie deren Dauer	42
Tabelle 12:	Massenbilanz aller Erstarrungsversuche in Gramm.....	43
Tabelle 13:	Temperaturen und Massen der geschmolzenen Schlacken	44
Tabelle 14:	Übersichtstabelle zu den Wärmeübergängen und Wärmeströmen aller Experimente	47
Tabelle 15:	Rührerleistung bei Versuch 5 und an Luft gemessen	48
Tabelle 16:	Ergebnisse der Funkenspektrometeranalysen in Massen-%	49
Tabelle 17:	Chemische Zusammensetzung der granulierten Hochofenschlacke und des Ausgangsmaterials (AM) laut REM-EDX-Analyse in Massen-%.....	52
Tabelle 18:	Übersicht zu den Ergebnissen der XRPD-Analyse	55
Tabelle 19:	Eluatanalysen, Auslaugverfahren DIN 38 414, S4, Analysenmethoden FGSV-Papier 28/1	72
Tabelle 20:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 10 der Abbildung 47.....	77
Tabelle 21:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 12 der Abbildung 48.....	77
Tabelle 22:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 12 der Abbildung 48.....	77
Tabelle 23:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 8 der Abbildung 49.....	78
Tabelle 24:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 9 der Abbildung 49.....	79
Tabelle 25:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 22 der Abbildung 50.....	80
Tabelle 26:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 23 der Abbildung 50.....	80
Tabelle 27:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 14 der Abbildung 51.....	81
Tabelle 28:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 15 der Abbildung 51.....	82

Tabelle 29:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 1 der Abbildung 53.....	83
Tabelle 30:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 2 der Abbildung 53.....	84
Tabelle 31:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 3 der Abbildung 53.....	84
Tabelle 32:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 4 der Abbildung 52.....	84
Tabelle 33:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 5 der Abbildung 52.....	84
Tabelle 34:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 16 der Abbildung 56.....	86
Tabelle 35:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 17 der Abbildung 56.....	86
Tabelle 36:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 18 der Abbildung 55.....	87
Tabelle 37:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 19 der Abbildung 55.....	87
Tabelle 38:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 20 der Abbildung 54.....	87
Tabelle 39:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 21 der Abbildung 54.....	88
Tabelle 40:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 6 der Abbildung 57.....	89
Tabelle 41:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 7 der Abbildung 57.....	89
Tabelle 42:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 42 der Abbildung 59.....	91
Tabelle 43:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 43 der Abbildung 59.....	91
Tabelle 44:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 44 der Abbildung 59.....	91
Tabelle 45:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 45 der Abbildung 58.....	91
Tabelle 46:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 46 der Abbildung 58.....	92
Tabelle 47:	REM-EDX-Analyse von Spektrum 47 der Abbildung 58.....	92
Tabelle 48:	RFA von der Ausgangsschlacke und der von Versuch 2 sowie deren Differenz verglichen mit der Schlacken-Zusammensetzung aus Literatur [13] in Massen-%.....	100
Tabelle 49:	ICP-OES-Analyse der Ausgangsschlacke und jener von Versuch 3.....	101

10 Anhang

Anhang 1: Überblick zu den Eluatwerten der Hochofenschlacke

Tabelle 19: Eluatanalysen, Auslaugverfahren DIN 38 414, S4, Analysemethoden FGSV-Papier 28/1

Literatur- quelle	[13]		[13]		[15]	[15]
	Stückschlacke Prüfkörnung 8–11 mm		Hüttensand Prüfkörnung 0–5 mm		Stückschlacke	Hüttensand
	Mittel- wert	Max.- wert	Mittel- wert	Max.- wert	Mittelwert	Mittelwert
pH-Wert	11	11,4	11	11,5	11	10
Leitf. [MS/m]	82	126	46	100		
CSB [mg/l]		182	<20	<20		
Angaben in mg/l:					(l.fr.: leicht freisetzbar)	
Al	1,3	2,9	0,07	1,1		
As	0,002	0,005	0,001	0,003	<0,001	<0,001
Cd	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0005	<0,0005
Co	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	
Cr	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
Cr^{VI}	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		
Cu	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	0,001
Hg	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Mo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		
Ni	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,004	<0,002
Pb	<0,001	0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001
Se	0,006	0,009	0,0009	0,002	0,001	<0,001
Tl	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005		
V	0,01	0,02	0,005	0,01		
Zn	0,01	0,02	0,01	0,01	<0,01	<0,01
F	0,5	1	<0,2	<0,2	0,2	0,2
Cl	5	10	<5	<5		
SO₄²⁻		598	34	106	150	30
S_{ges}					170	30
CN_{ges}	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		
CN_{l fr}	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		

Anhang 2: Darstellung der Temperaturverlaufskurven aller Granulationsversuche in den Abbildungen 41–46. Zusätzlich sind bei jedem Versuch die Dauer sowie der Temperaturanstieg eingezeichnet.

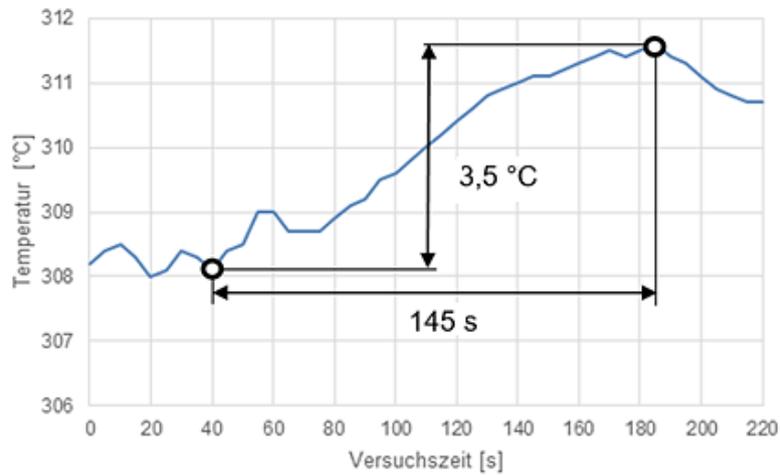


Abbildung 41: Sn-Bad-Temperaturverlauf für Versuch 0

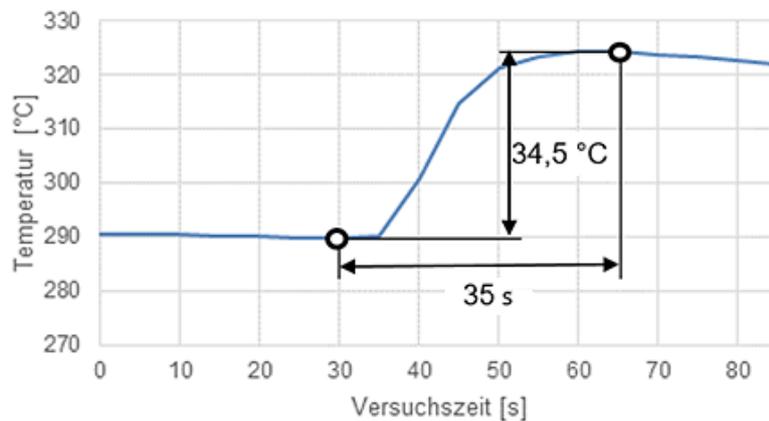


Abbildung 42: Sn-Bad-Temperaturverlauf für Versuch 1

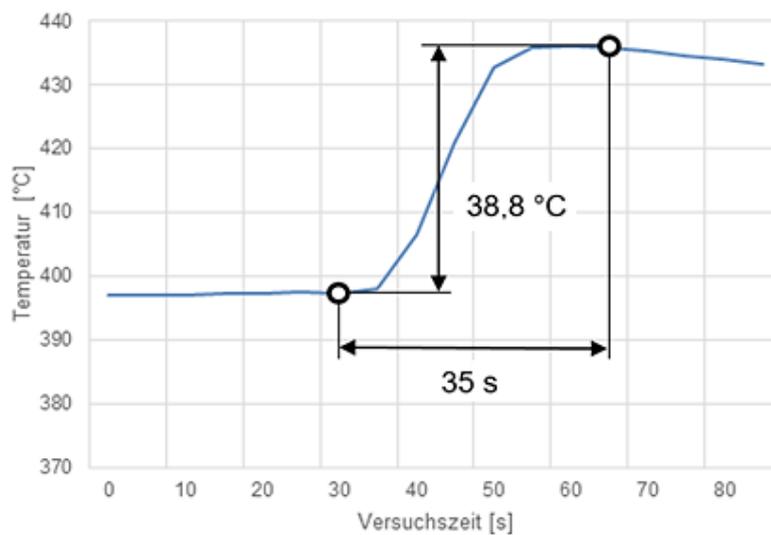


Abbildung 43: Sn-Bad-Temperaturverlauf für Versuch 2

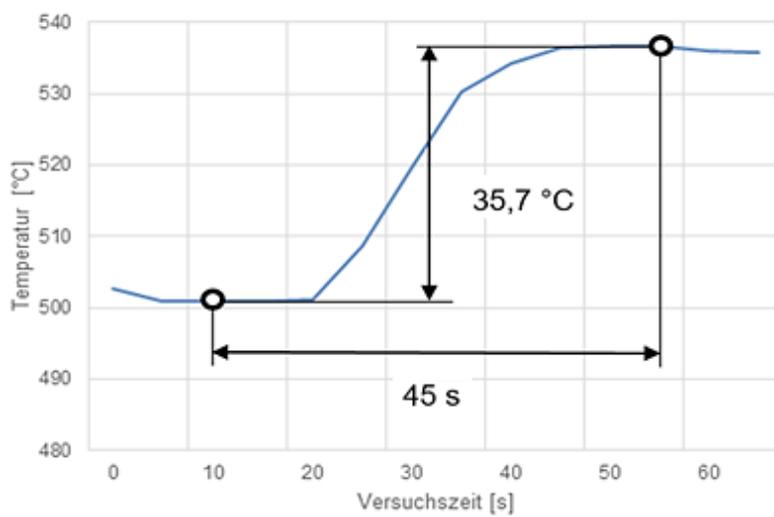


Abbildung 44: Sn-Bad-Temperaturverlauf für Versuch 3

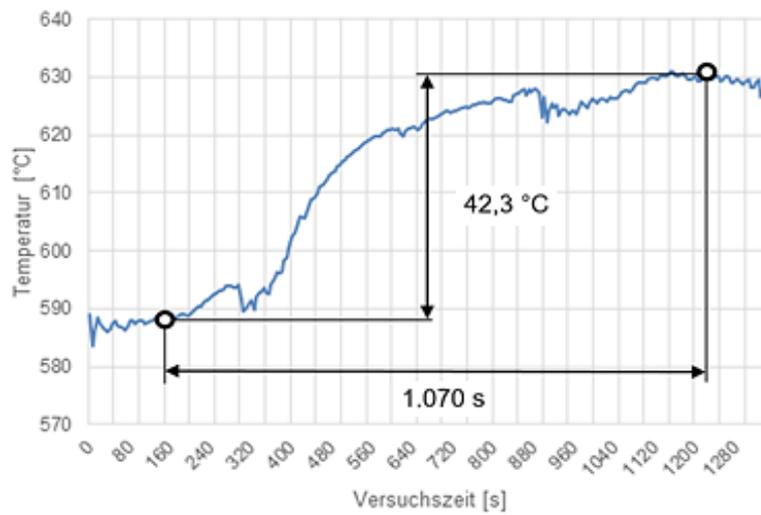


Abbildung 45: Sn-Bad-Temperaturverlauf für Versuch 4

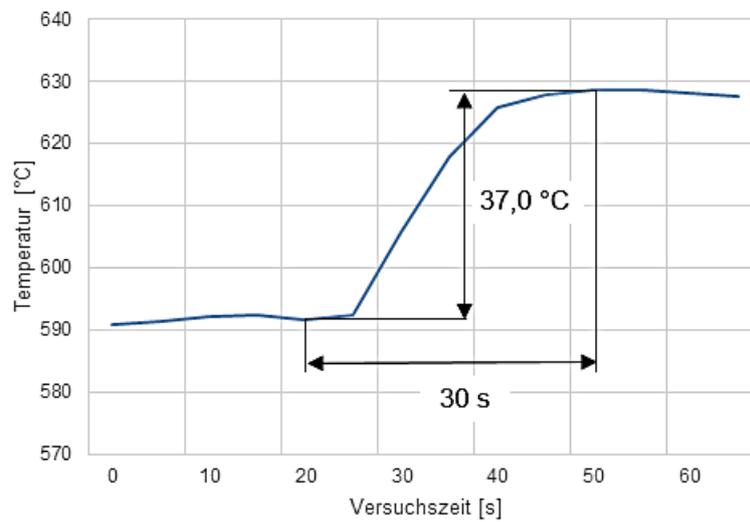


Abbildung 46: Sn-Bad-Temperaturverlauf für Versuch 5

Anhang 3: Rasterelektronenmikroskop-Bilder und REM-EDX-Analysen**Ausgangsmaterial:**

Abbildung 47 und Abbildung 48 zeigen Elektronenbilder des Ausgangsmaterials mit den eingezeichneten Spektren, deren REM-EDX-Analysen in den nachfolgenden Tabellen 20–22 zu sehen sind.

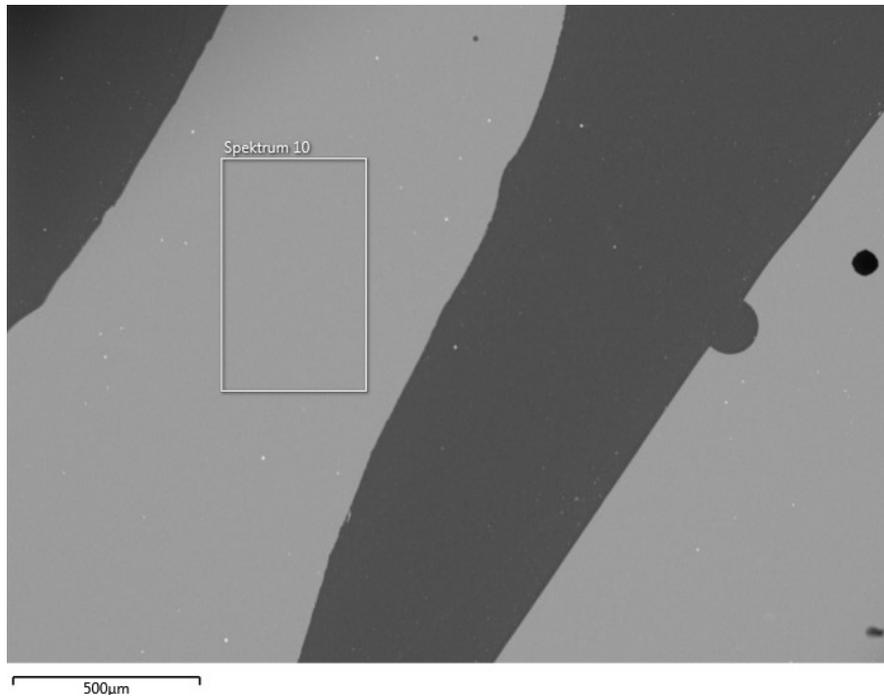


Abbildung 47: Elektronenbild des Ausgangsmaterials

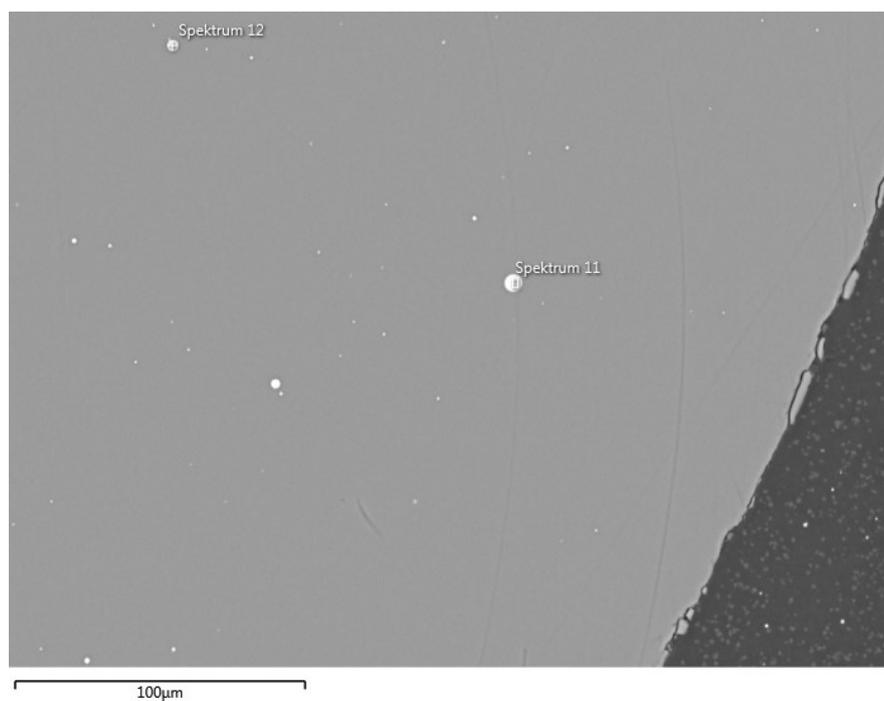


Abbildung 48: Elektronenbild des Ausgangsmaterials (vergrößert)

Die Elementanteile lassen sich in Massen-% und Atom-% darstellen. Massen-% Sigma ist jeweils die Standardabweichung der Massenanteile.

Tabelle 20: REM-EDX-Analyse von Spektrum 10 der Abbildung 47

Spektrum 10	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	35,17	0,55	51,87
Na	0,35	0,1	0,36
Mg	8,43	0,17	8,18
Al	7,14	0,16	6,24
Si	20,04	0,26	16,83
S	0	0	0
K	2,11	0,1	1,28
Ca	23,4	0,29	13,77
Ti	0,37	0,1	0,18
Mn	2,99	0,18	1,29
Gesamt	100		100

Tabelle 21: REM-EDX-Analyse von Spektrum 12 der Abbildung 48

Spektrum 11	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
C	9,5	0,71	32,75
P	0	0	0
Ca	0,65	0,09	0,67
Fe	89,85	0,71	66,58
Gesamt	100		100

Tabelle 22: REM-EDX-Analyse von Spektrum 12 der Abbildung 48

Spektrum 12	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
C	13,72	0,71	42,43
Ca	0,77	0,09	0,71
Fe	85,51	0,71	56,86
Gesamt	100		100

Die Abbildungen 49-57 zeigen die Elektronenbilder der granulierten Schlacken der Versuche 0–5 mit den eingezeichneten Spektren, deren REM-EDX-Analysen in den anschließenden Tabellen 23–41 zu sehen sind. Die Elementanteile sind wieder in Massen-% und Atom-% dargestellt. Massen-% Sigma ist die Standardabweichung der Massenanteile.

Versuch 0:

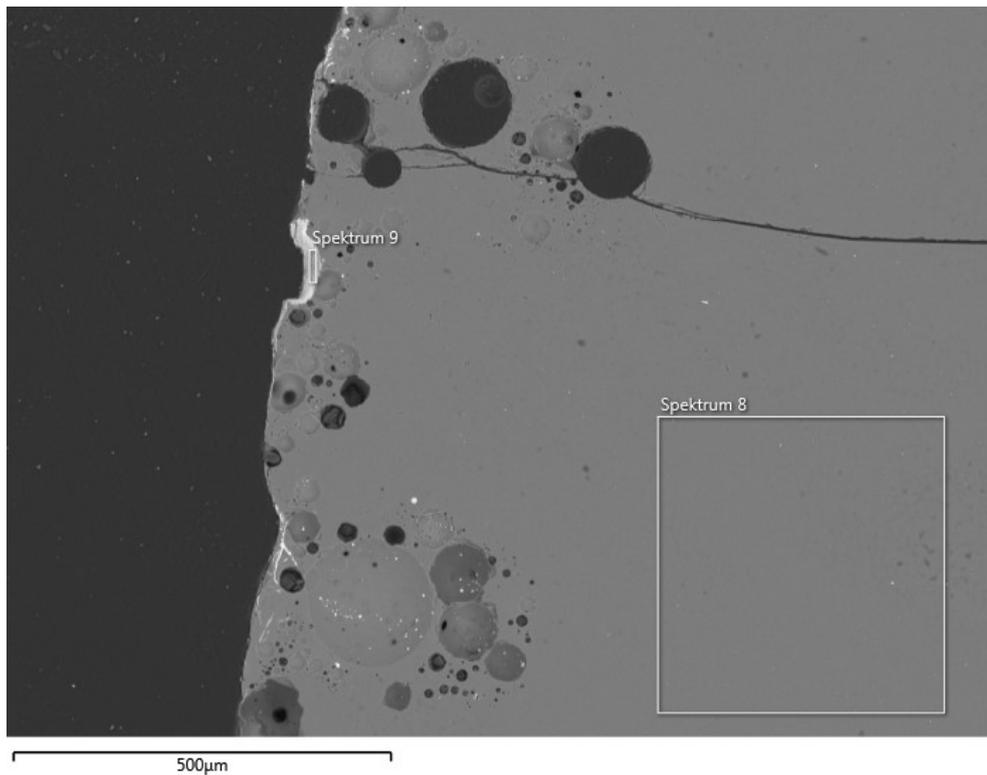


Abbildung 49: Elektronenbild der granulierten Schlacke von Versuch 0

Tabelle 23: REM-EDX-Analyse von Spektrum 8 der Abbildung 49

Spektrum 8	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	39,65	0,51	56,37
Mg	8,49	0,17	7,94
Al	7,13	0,16	6,01
Si	19,03	0,25	15,41
S	0,45	0,08	0,32
K	1,18	0,08	0,68
Ca	21,38	0,27	12,13
Ti	0,28	0,09	0,13
Mn	2,41	0,16	1,00
Gesamt	100		100

Tabelle 24: REM-EDX-Analyse von Spektrum 9 der Abbildung 49

Spektrum 9	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	33,54	0,58	62,88
Mg	4,68	0,16	5,77
Al	3,57	0,13	3,96
Si	8,99	0,18	9,6
K	0,44	0,14	0,34
Ca	9,7	0,25	7,26
Mn	1,08	0,15	0,59
Sn	38,01	0,52	9,61
Gesamt	100		100

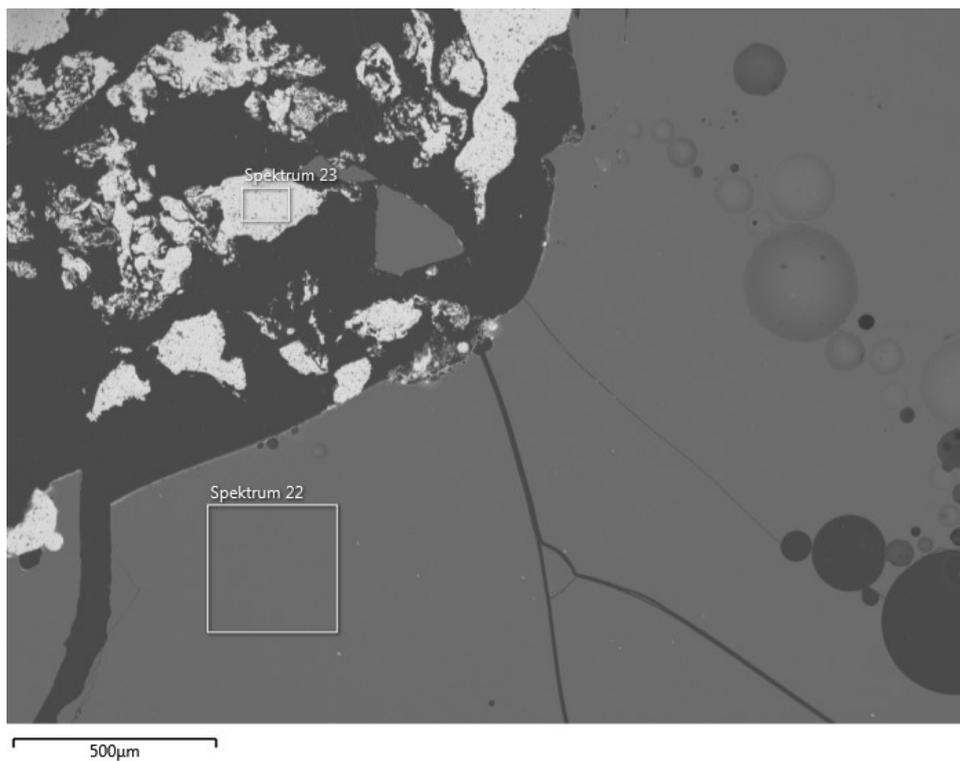
Versuch 1:

Abbildung 50: Elektronenbild der granulierten Schlacke von Versuch 1

Tabelle 25: REM-EDX-Analyse von Spektrum 22 der Abbildung 50

Spektrum 22	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	40,44	0,56	57,60
Mg	8,49	0,16	7,86
Al	6,63	0,14	5,51
Si	18,20	0,25	14,70
S	0,73	0,07	0,43
K	1,58	0,08	0,85
Ca	21,18	0,28	12,01
Ti	0,44	0,08	0,16
Mn	2,31	0,14	0,92
Gesamt	100		100

Tabelle 26: REM-EDX-Analyse von Spektrum 23 der Abbildung 50

Spektrum 23	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	4,27	0,57	21,59
Si	3,11	0,13	8,71
Sn	92,62	0,74	69,69
Gesamt	100		100

Versuch 2:

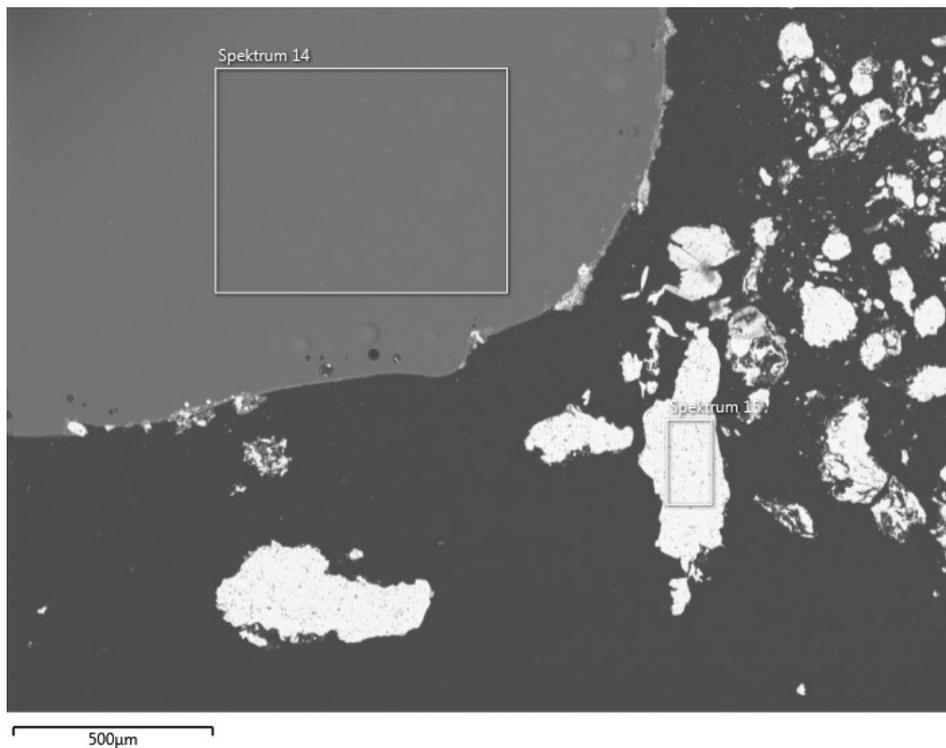


Abbildung 51: Elektronenbild der granulierten Schlacke von Versuch 2

Tabelle 27: REM-EDX-Analyse von Spektrum 14 der Abbildung 51

Spektrum 14	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	37,43	0,52	54,17
Mg	8,52	0,17	8,11
Al	7,19	0,16	6,17
Si	19,79	0,25	16,31
S	0	0	0
K	1,56	0,09	0,92
Ca	22,62	0,28	13,07
Ti	0,45	0,09	0,22
Mn	2,45	0,16	1,03
Gesamt	100		100

Tabelle 28: REM-EDX-Analyse von Spektrum 15 der Abbildung 51

Spektrum 15	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
Si	2,00	0,15	7,94
Sn	98,00	0,15	92,06
Gesamt	100		100

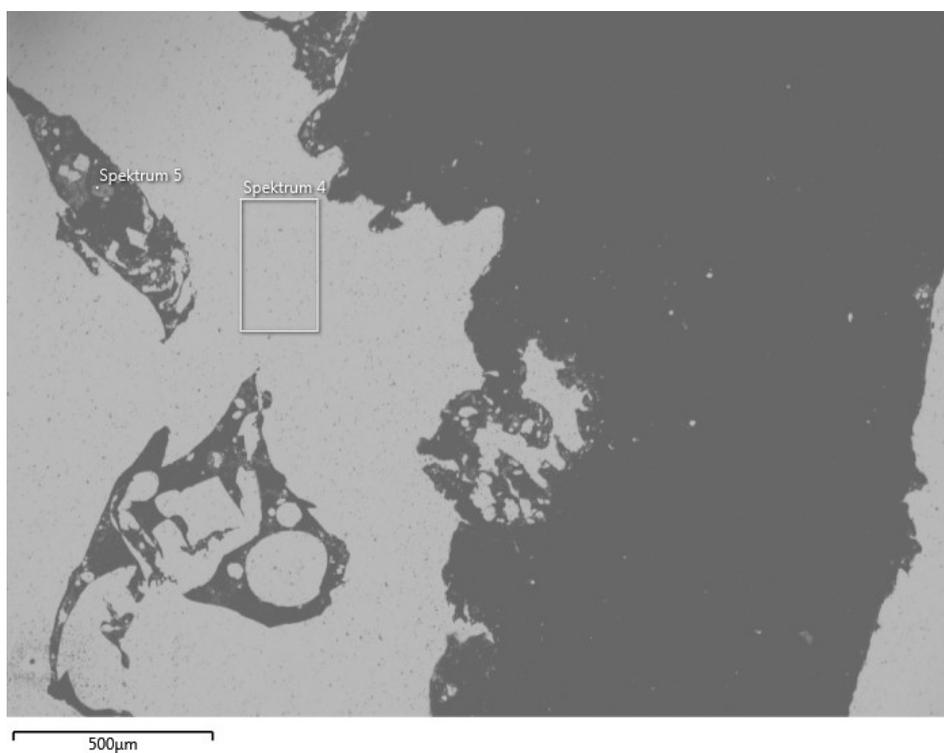
Versuch 3:

Abbildung 52: Elektronenbild 1 der granulierten Schlacke von Versuch 3

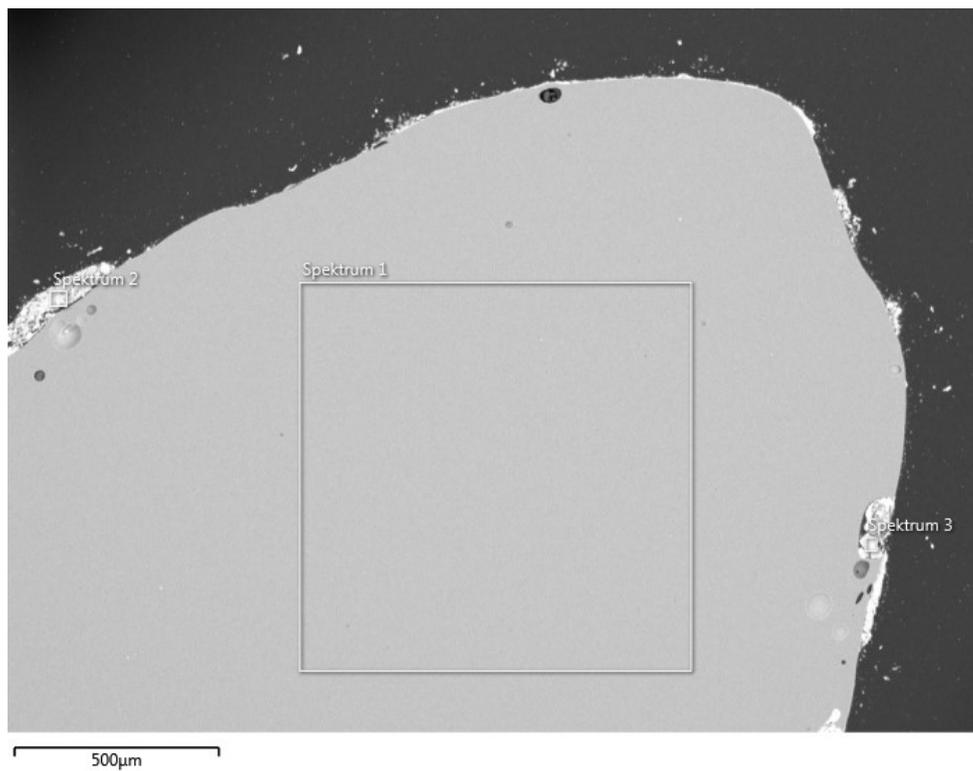


Abbildung 53: Elektronenbild 2 der granulierten Schlacke von Versuch 3

Tabelle 29: REM-EDX-Analyse von Spektrum 1 der Abbildung 53

Spektrum 1	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	36,37	0,41	53,03
Na	0,26	0,08	0,27
Mg	8,57	0,13	8,22
Al	7,18	0,12	6,21
Si	20,15	0,2	16,74
S	0	0	0
K	1,87	0,08	1,11
Ca	22,46	0,22	13,07
Ti	0,42	0,07	0,20
Mn	2,72	0,13	1,15
Gesamt	100		100

Tabelle 30: REM-EDX-Analyse von Spektrum 2 der Abbildung 53

Spektrum 2	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	21,47	0,74	66,98
Sn	78,53	0,74	33,02
Gesamt	100		100

Tabelle 31: REM-EDX-Analyse von Spektrum 3 der Abbildung 53

Spektrum 3	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	8,44	0,71	40,27
Si	0,42	0,12	1,14
Sn	91,13	0,72	58,59
Gesamt	100		100

Tabelle 32: REM-EDX-Analyse von Spektrum 4 der Abbildung 52

Spektrum 4	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
Si	1,14	0,14	4,63
Sn	98,86	0,14	95,37
Gesamt	100		100

Tabelle 33: REM-EDX-Analyse von Spektrum 5 der Abbildung 52

Spektrum 5	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	28,48	0,64	60,32
Si	15,70	0,27	18,94
Zr	55,82	0,63	20,73
Gesamt	100		100

Versuch 4:

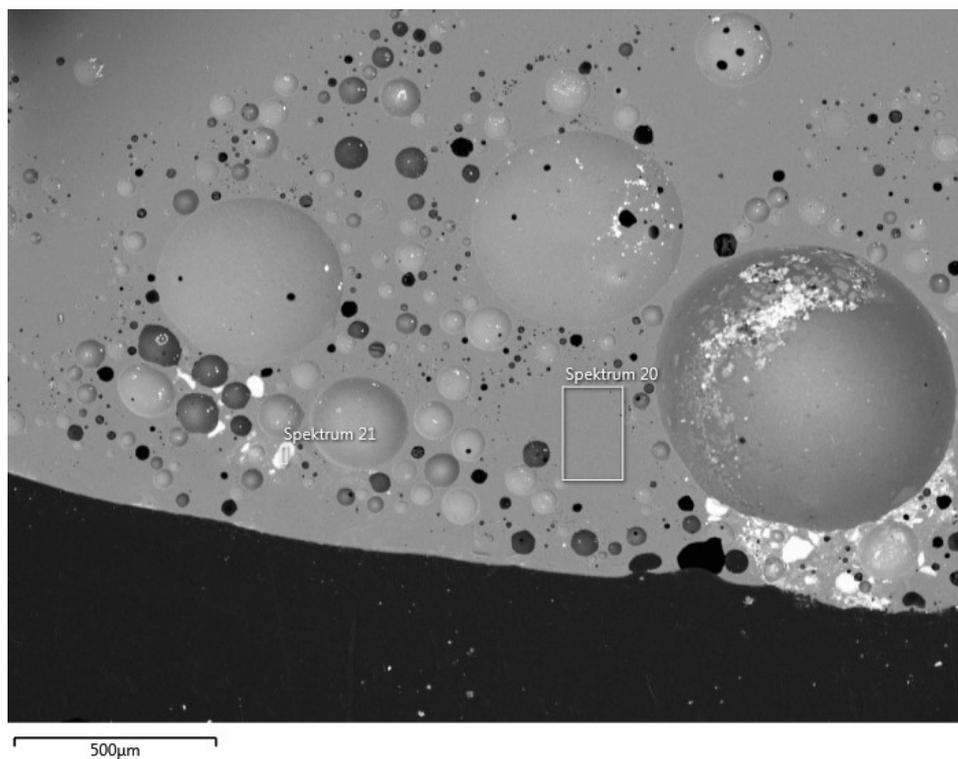


Abbildung 54: Elektronenbild 1 der granulierten Schlacke von Versuch 4

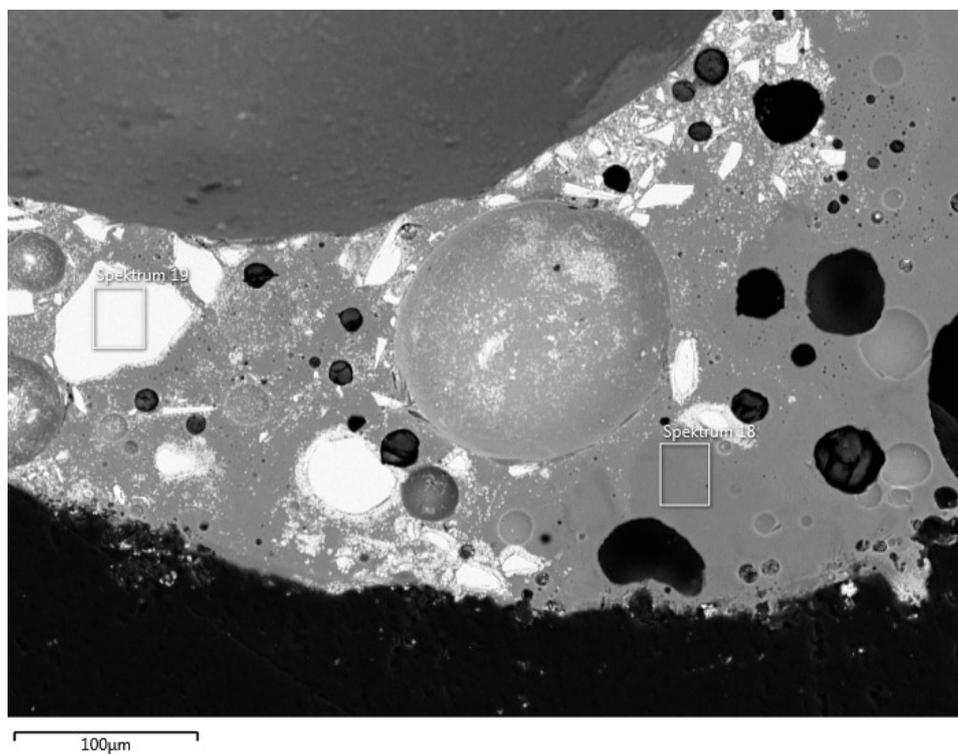


Abbildung 55: Elektronenbild 2 der granulierten Schlacke von Versuch 4



Abbildung 56: Elektronenbild 3 der granulierten Schlacke von Versuch 4

Tabelle 34: REM-EDX-Analyse von Spektrum 16 der Abbildung 56

Spektrum 16	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
Si	1,07	0,14	4,38
Sn	98,93	0,14	95,62
Gesamt	100		100

Tabelle 35: REM-EDX-Analyse von Spektrum 17 der Abbildung 56

Spektrum 17	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	24,13	0,74	70,23
Sn	75,87	0,74	29,77
Gesamt	100		100

Tabelle 36: REM-EDX-Analyse von Spektrum 18 der Abbildung 55

Spektrum 18	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	36,12	0,58	52,84
Mg	8,54	0,18	8,22
Al	7,10	0,17	6,16
Si	20,38	0,28	16,98
K	1,56	0,1	0,93
Ca	23,07	0,30	13,47
Ti	0,37	0,10	0,18
Mn	2,86	0,18	1,22
Gesamt	100		100

Tabelle 37: REM-EDX-Analyse von Spektrum 19 der Abbildung 55

Spektrum 19	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	27,80	0,64	59,45
Si	15,98	0,28	19,46
Zr	56,22	0,63	21,09
Gesamt	100		100

Tabelle 38: REM-EDX-Analyse von Spektrum 20 der Abbildung 54

Spektrum 20	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	36,23	0,57	52,88
Mg	8,53	0,18	8,19
Al	7,18	0,17	6,21
Si	20,68	0,28	17,19
S	0	0	0
K	1,82	0,10	1,09
Ca	22,53	0,30	13,12
Ti	0,40	0,10	0,19
Mn	2,64	0,18	1,12
Gesamt	100		100

Tabelle 39: REM-EDX-Analyse von Spektrum 21 der Abbildung 54

Spektrum 21	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	27,75	0,64	59,58
Si	15,61	0,27	19,09
Zr	56,64	0,62	21,33
Gesamt	100		100

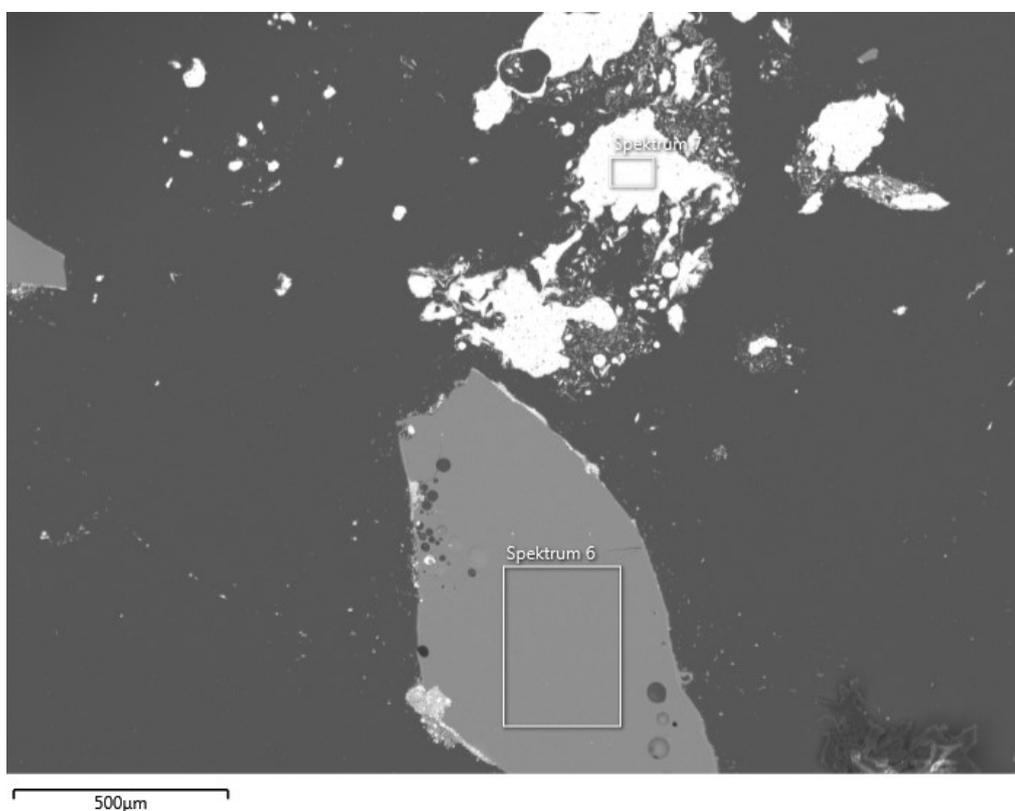
Versuch 5:

Abbildung 57: Elektronenbild der granulierten Schlacke von Versuch 5

Tabelle 40: REM-EDX-Analyse von Spektrum 6 der Abbildung 57

Spektrum 6	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	38,05	0,55	54,99
Mg	8,40	0,17	7,99
Al	7,19	0,16	6,16
Si	19,52	0,26	16,07
S	0	0	0
K	1,55	0,09	0,91
Ca	22,03	0,29	12,71
Mn	2,46	0,17	1,04
Ba	0,80	0,22	0,13
Gesamt	100		100

Tabelle 41: REM-EDX-Analyse von Spektrum 7 der Abbildung 57

Spektrum 7	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
Si	1,46	0,14	5,90
Sn	98,54	0,14	94,1
Gesamt	100		100

Abbildung 58 und Abbildung 59 zeigen die Elektronenbilder der rötlichen Oberflächenverunreinigung von Versuch 5. Die REM-EDX-Analysen der eingezeichneten Spektren sind in den nachfolgenden Tabellen 42–47 zu sehen.

Oberflächenverunreinigungen auf dem Stamp:

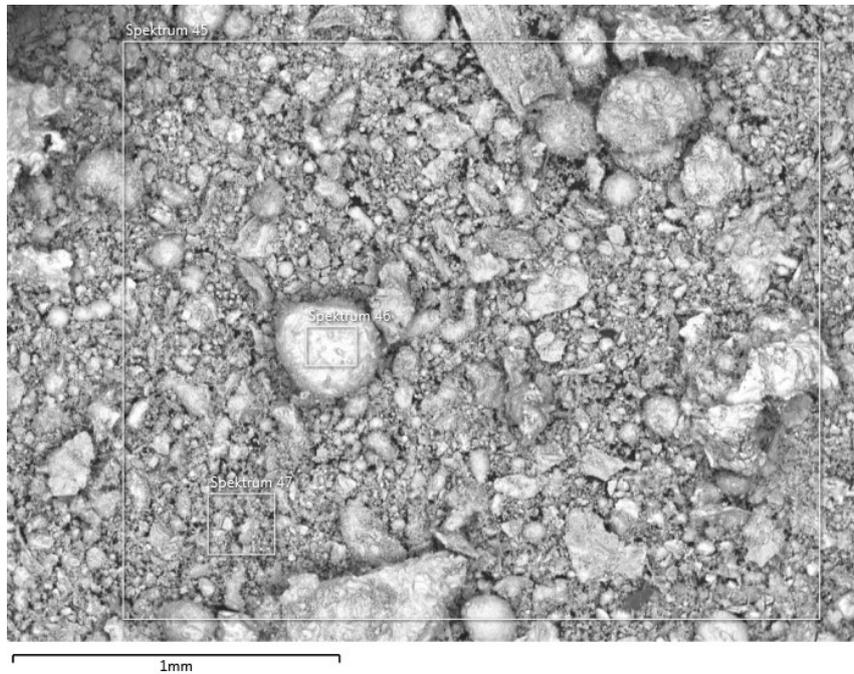


Abbildung 58: Elektronenbild 1 der Verunreinigungen auf dem Stamp

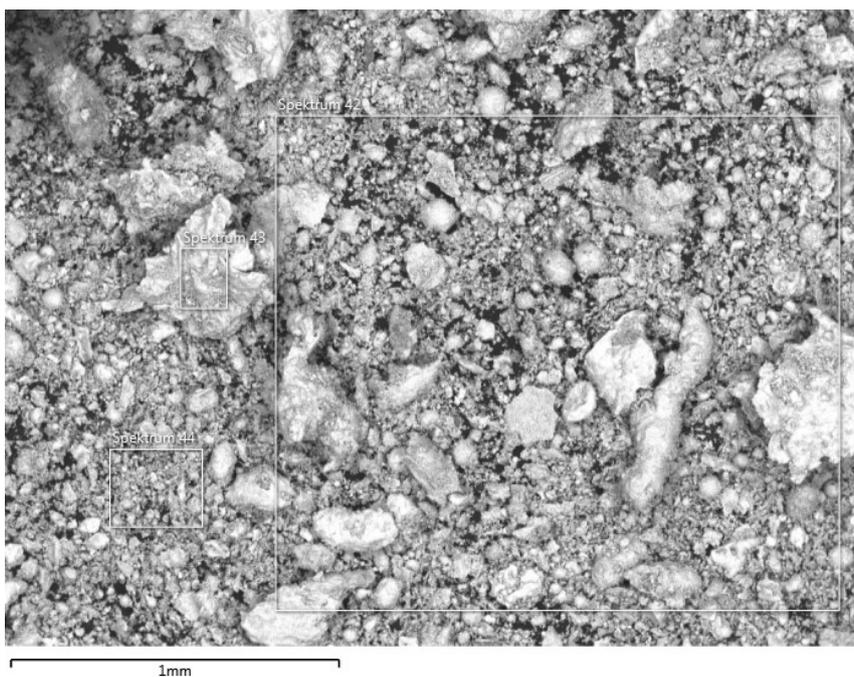


Abbildung 59: Elektronenbild 2 der Verunreinigungen auf dem Stamp

Tabelle 42: REM-EDX-Analyse von Spektrum 42 der Abbildung 59

Spektrum 42	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	30,21	0,45	72,23
Al	0,36	0,07	0,51
Fe	13,47	0,24	9,22
Sn	55,96	0,42	18,03
Gesamt	100		100

Tabelle 43: REM-EDX-Analyse von Spektrum 43 der Abbildung 59

Spektrum 43	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	35,23	0,56	77,03
Fe	11,71	0,28	7,33
Sn	53,06	0,52	15,64
Gesamt	100		100

Tabelle 44: REM-EDX-Analyse von Spektrum 44 der Abbildung 59

Spektrum 44	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	31,28	0,54	73,31
Fe	13,93	0,27	9,35
Sn	54,80	0,48	17,31
Gesamt	100		100

Tabelle 45: REM-EDX-Analyse von Spektrum 45 der Abbildung 58

Spektrum 45	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	30,28	0,36	72,44
Al	0,29	0,05	0,40
Fe	13,13	0,19	9,00
Sn	56,31	0,34	18,16
Gesamt	100		100

Tabelle 46: REM-EDX-Analyse von Spektrum 46 der Abbildung 58

Spektrum 46	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	27,69	0,58	70,42
Al	0,31	0,08	0,47
Fe	11,48	0,28	8,37
Sn	60,52	0,56	20,73
Gesamt	100		100

Tabelle 47: REM-EDX-Analyse von Spektrum 47 der Abbildung 58

Spektrum 47	Massen-%	Massen-% Sigma	Atom-%
O	28,65	0,58	70,88
Al	0,38	0,08	0,55
Fe	13,06	0,3	9,26
Sn	57,91	0,55	19,31
Gesamt	100		100

Anhang 4: In den folgenden Darstellungen 60–66 sind die Röntgendiffraktogramme des Ausgangsmaterials und der granulierten Schlacken ersichtlich.

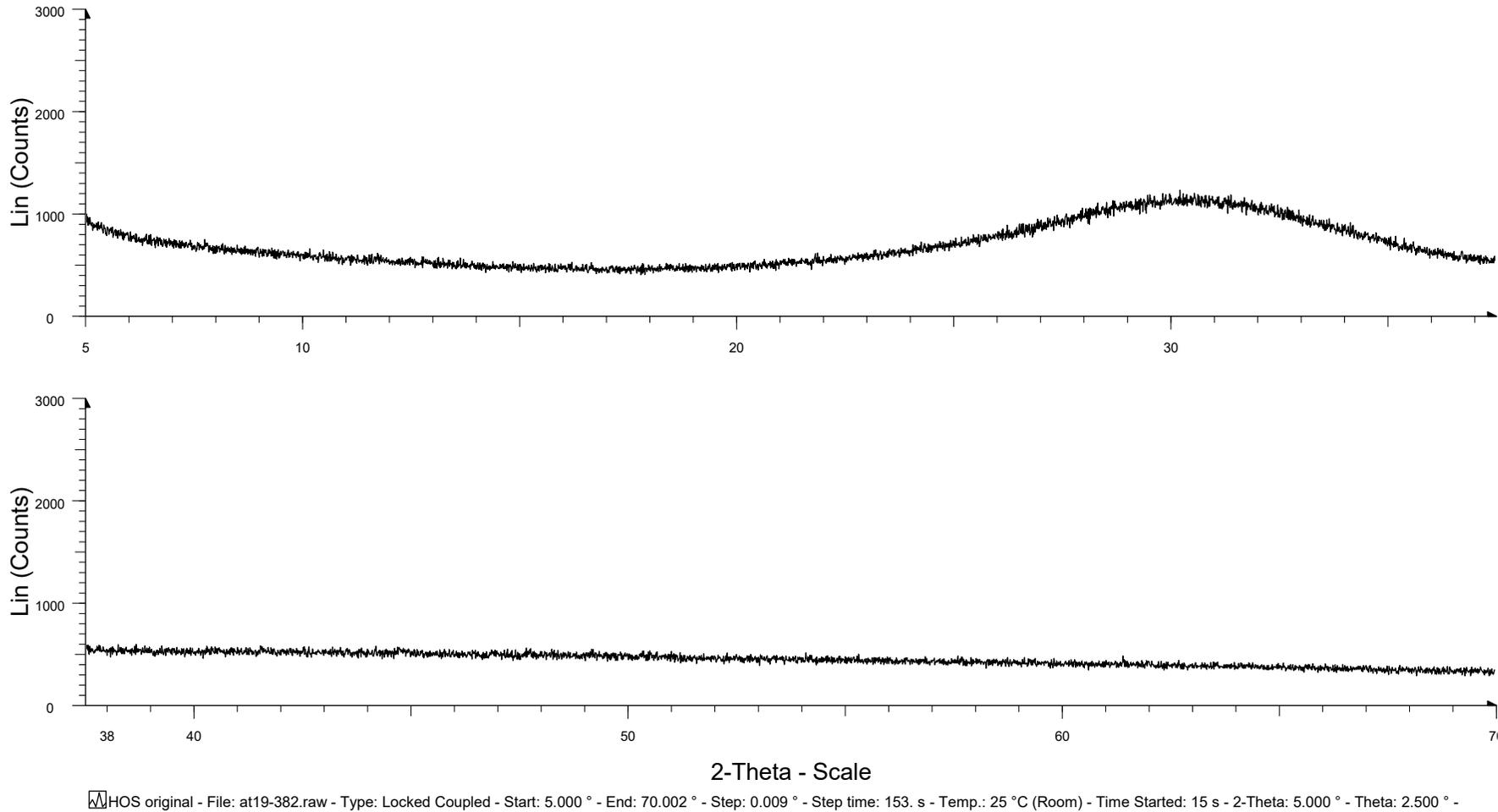


Abbildung 60: Röntgendiffraktogramm des Ausgangsmaterials

Zur besseren Vergleichbarkeit ist das Röntgendiffraktogramm des Ausgangsmaterials, bei den folgenden Diffraktogrammen (siehe Abbildungen 61 bis 66) der granulierten Schlacken der einzelnen Versuche (schwarz dargestellt), in Rot abgebildet.

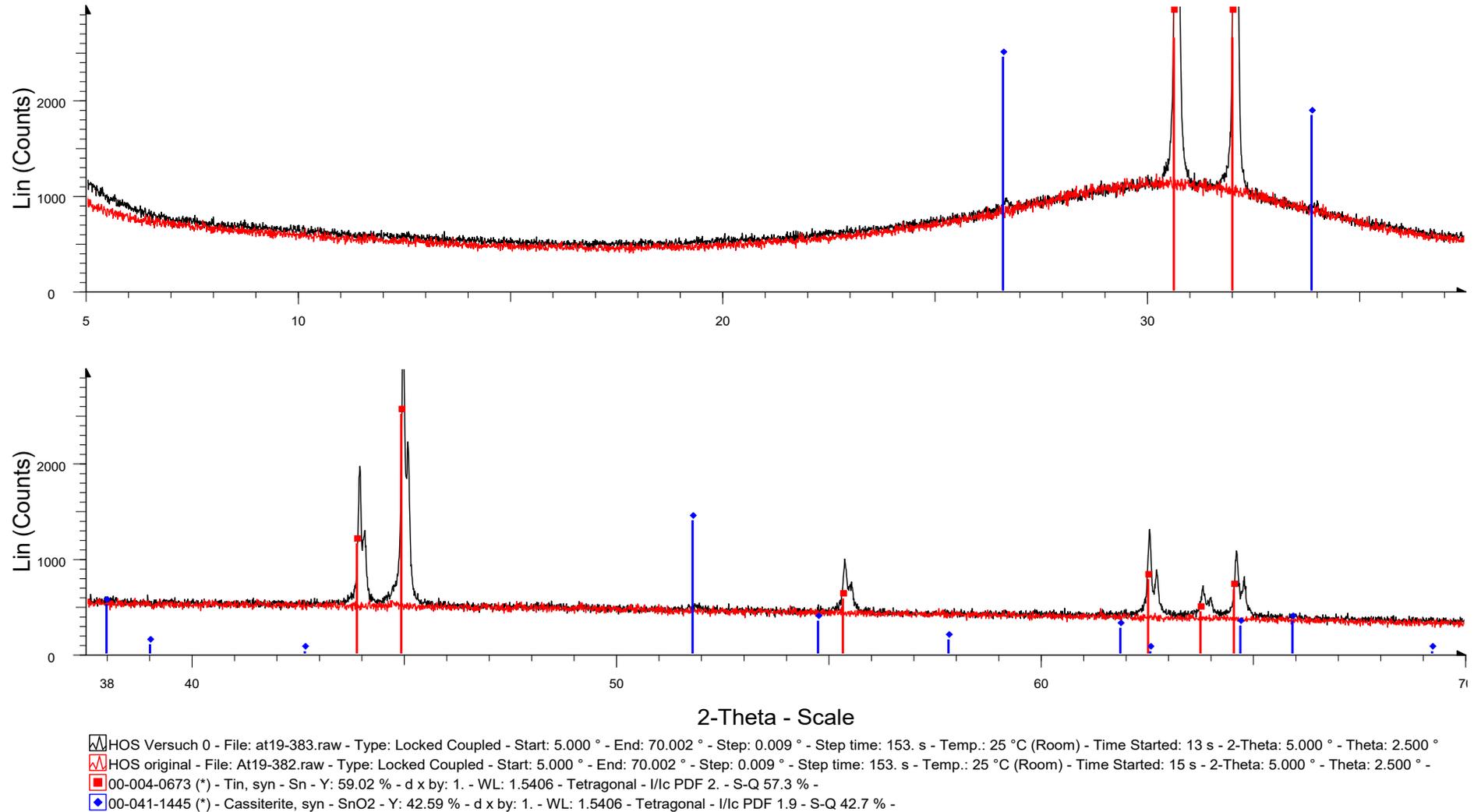
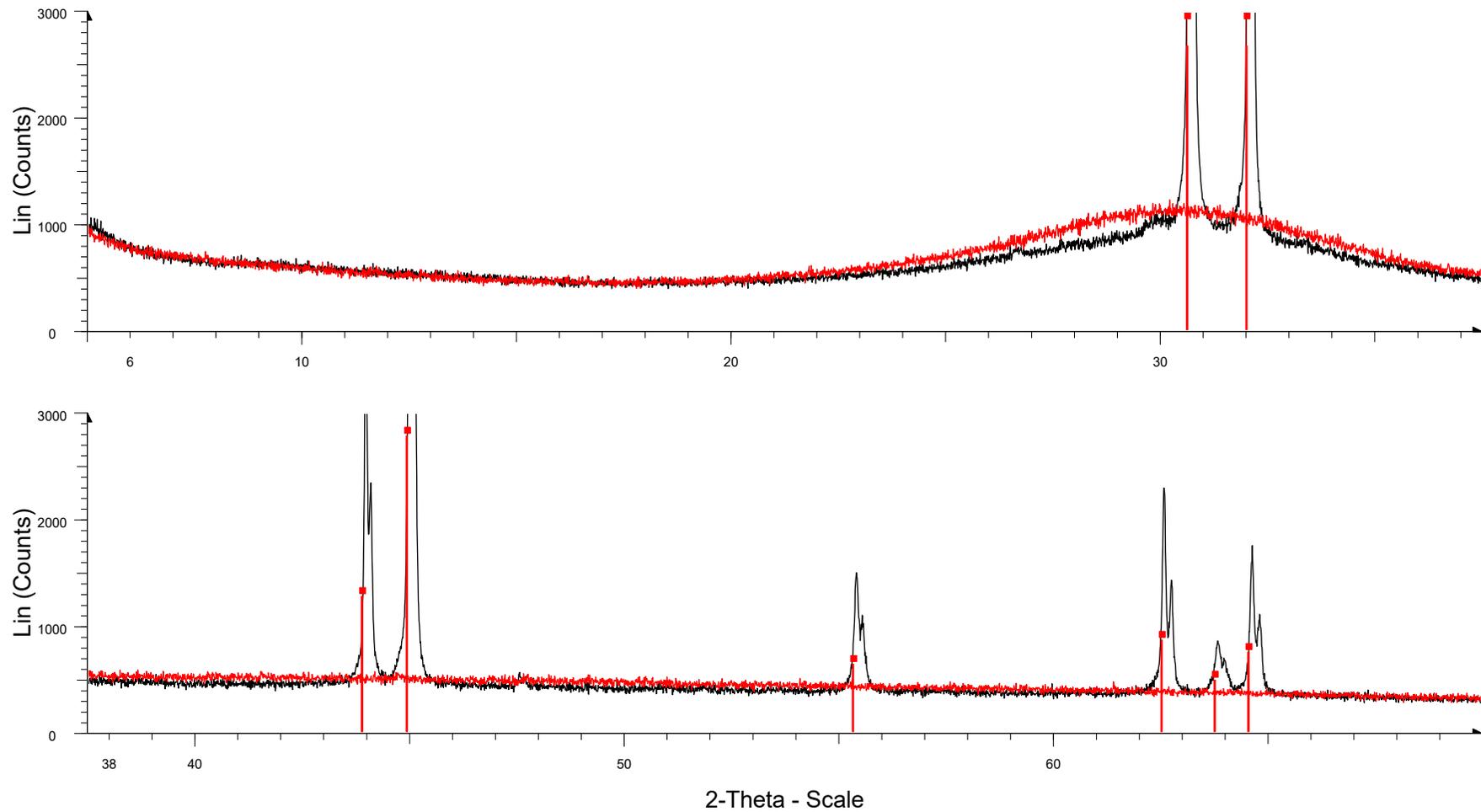


Abbildung 61: Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 0

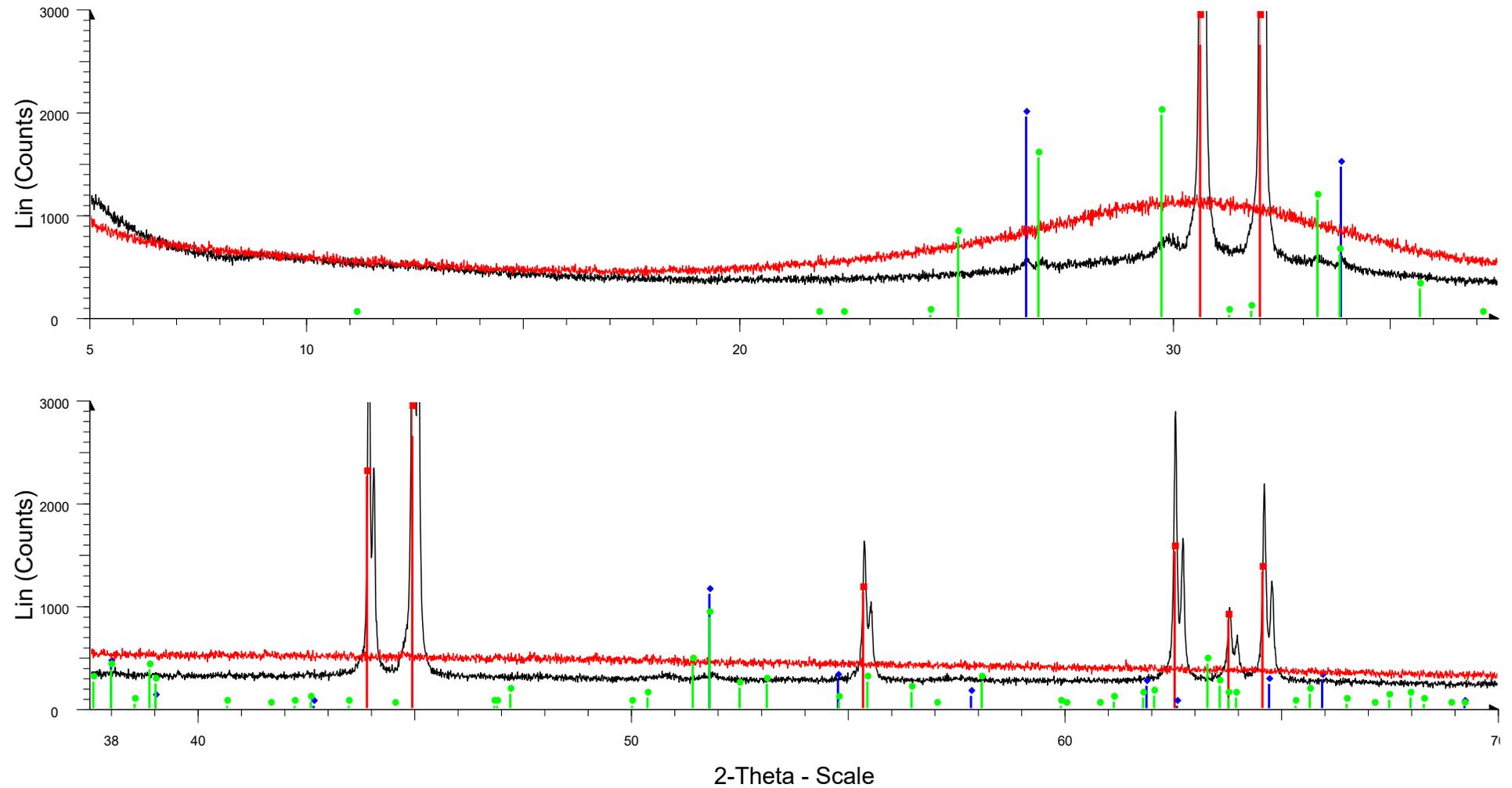


▣ HOS Versuch 1 - File: at19-384.raw - Type: Locked Coupled - Start: 5.000 ° - End: 70.002 ° - Step: 0.009 ° - Step time: 153. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 °
Operations: Import

▣ HOS original - File: At19-382.raw - Type: Locked Coupled - Start: 5.000 ° - End: 70.002 ° - Step: 0.009 ° - Step time: 153. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° -
Operations: Import

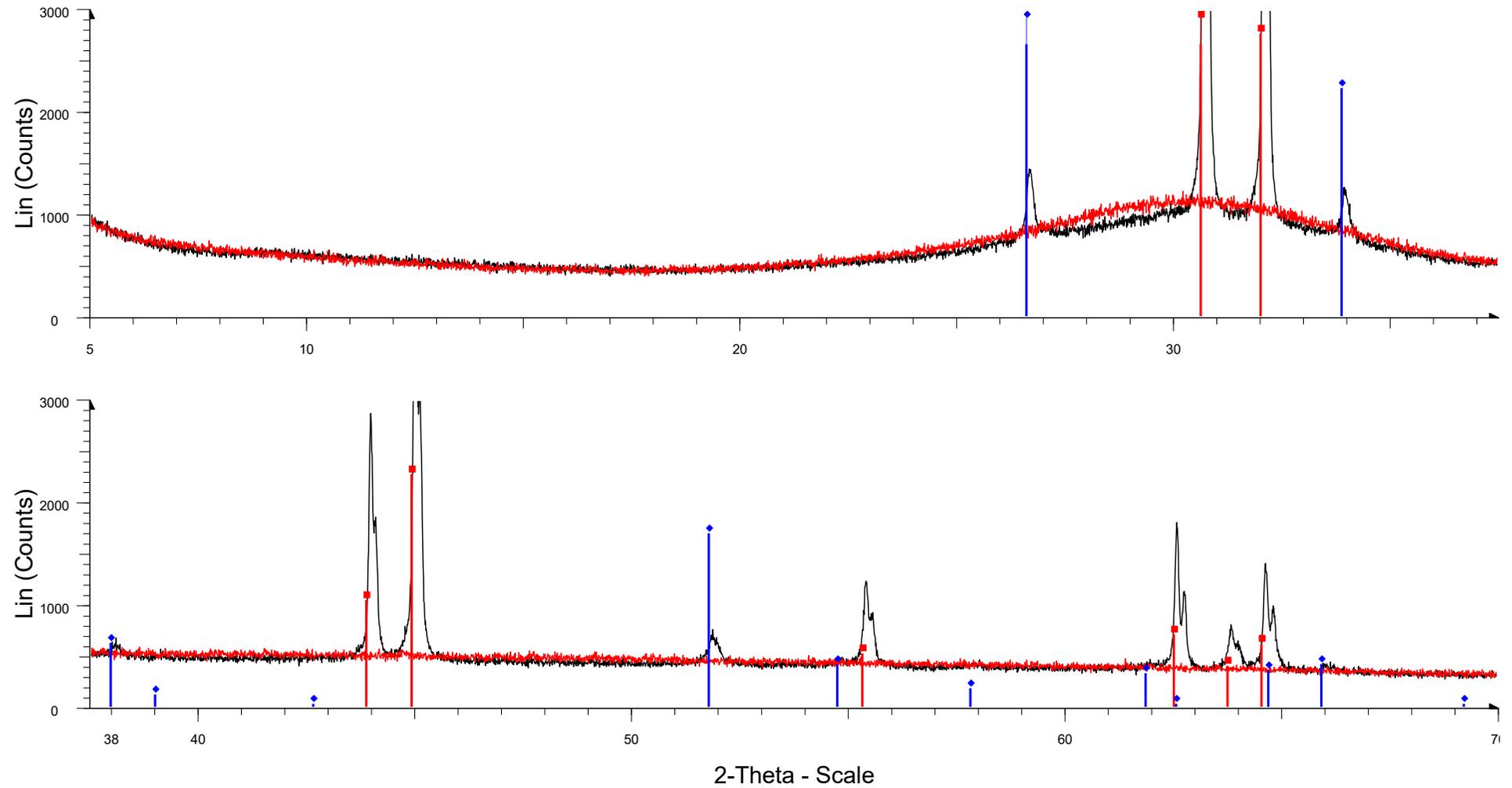
▣ 00-004-0673 (*) - Tin, syn - Sn - Y: 31.89 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - I/Ic PDF 2. - S-Q 100.0 % -

Abbildung 62: Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 1



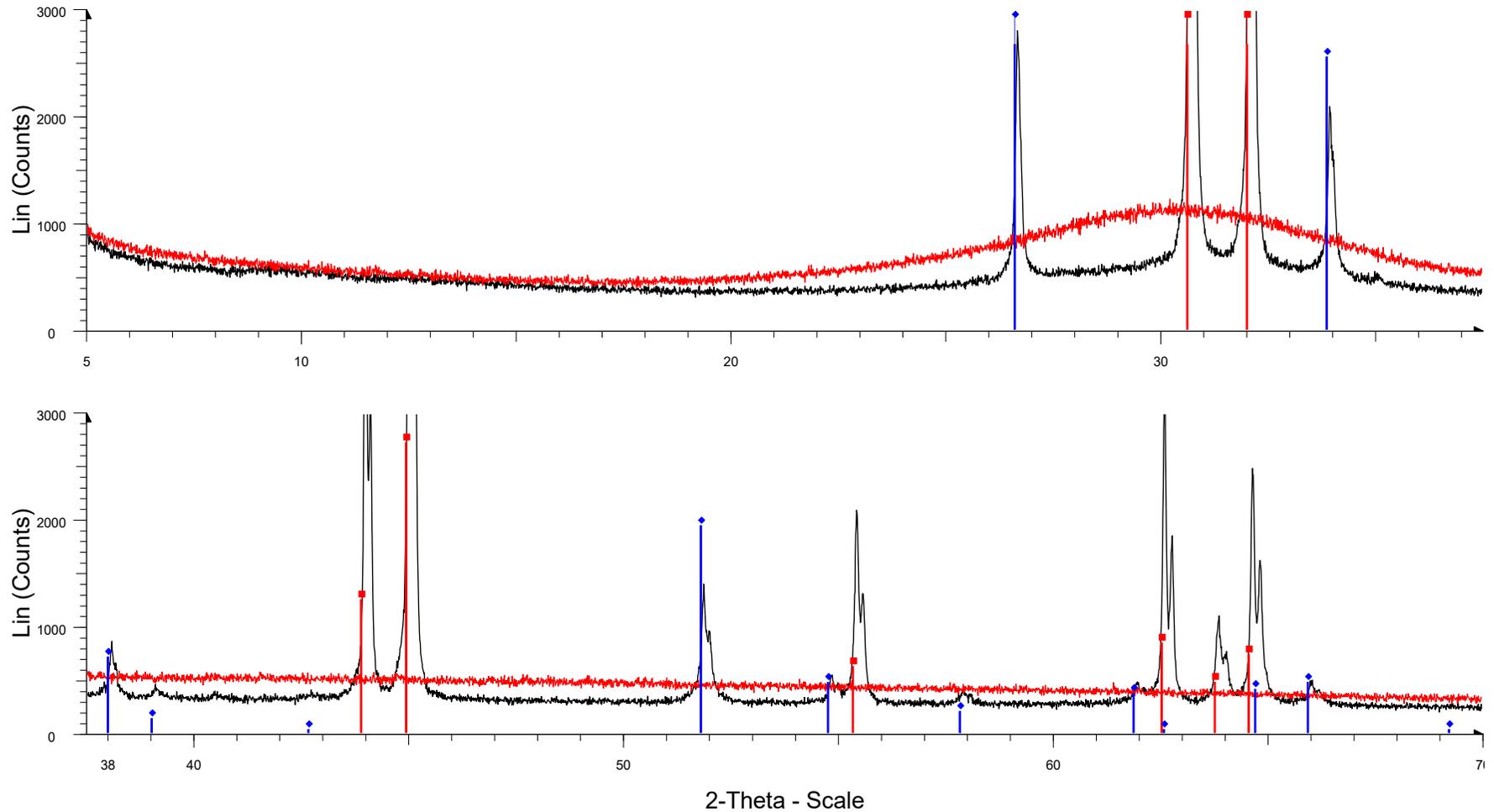
- ▬ HOS Versuch 2 - File: at19-385.raw - Type: Locked Coupled - Start: 5.000 ° - End: 70.002 ° - Step: 0.009 ° - Step time: 153. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 14 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 °
- ▬ HOS original - File: At19-382.raw - Type: Locked Coupled - Start: 5.000 ° - End: 70.002 ° - Step: 0.009 ° - Step time: 153. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° -
- 00-004-0673 (*) - Tin, syn - Sn - Y: 52.88 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - I/Ic PDF 2. - S-Q 70.7 % -
- ◆ 00-041-1445 (*) - Cassiterite, syn - SnO₂ - Y: 15.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - I/Ic PDF 1.9 - S-Q 21.5 % -
- 01-078-1063 (C) - Tin Oxide - SnO₂ - Y: 15.68 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - I/Ic PDF 5.3 - S-Q 7.8 % -

Abbildung 63: Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 2



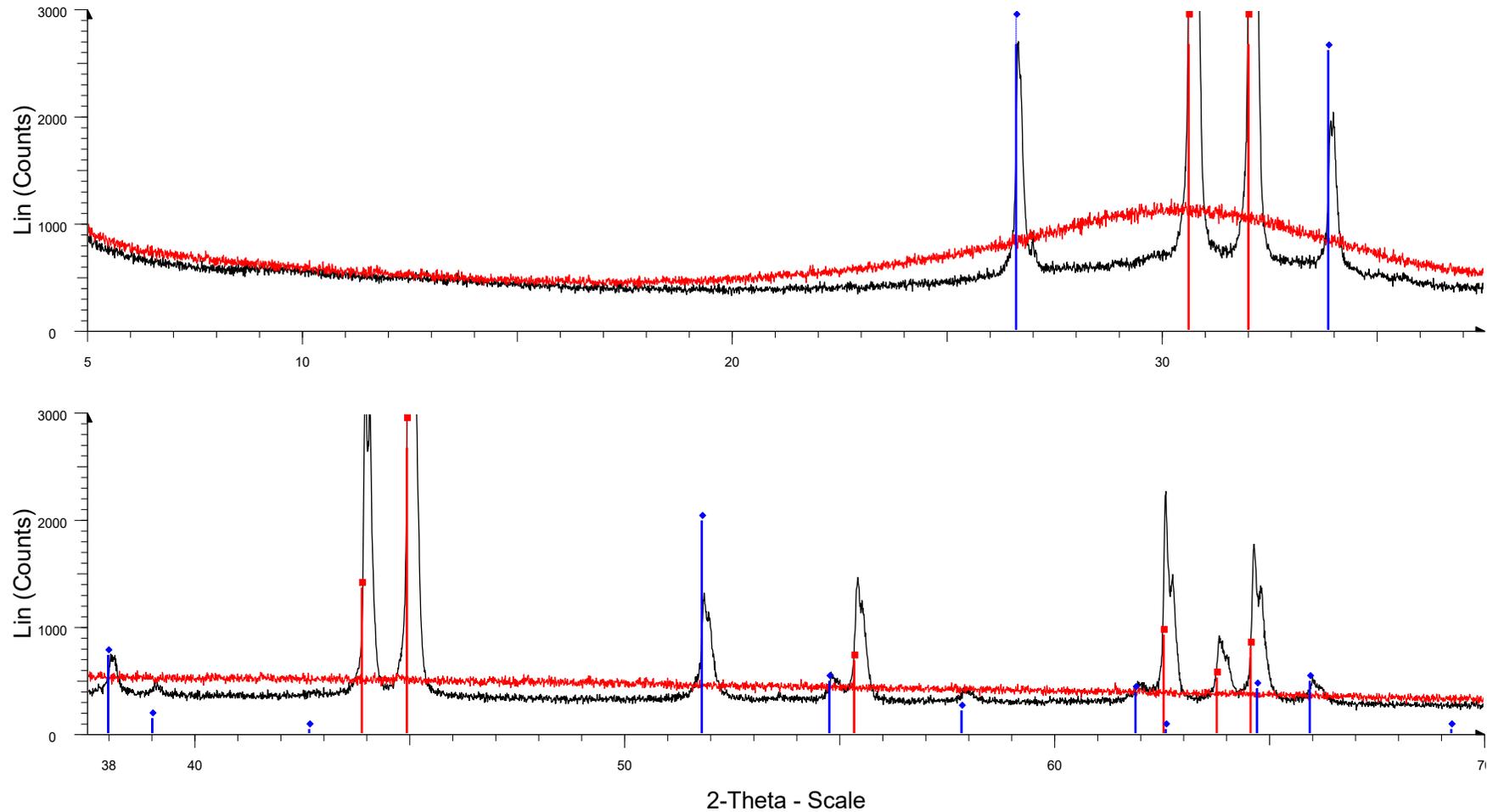
▭ HOS Versuch 3 - File: at19-386.raw - Type: Locked Coupled - Start: 5.000 ° - End: 70.002 ° - Step: 0.009 ° - Step time: 153. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 13 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 °
 ▭ HOS original - File: At19-382.raw - Type: Locked Coupled - Start: 5.000 ° - End: 70.002 ° - Step: 0.009 ° - Step time: 153. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° -
 ▭ 00-004-0673 (*) - Tin, syn - Sn - Y: 37.33 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - I/lc PDF 2. - S-Q 50.0 % -
 ▭ 00-041-1445 (*) - Cassiterite, syn - SnO₂ - Y: 36.13 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - I/lc PDF 1.9 - S-Q 50.0 % -

Abbildung 64: Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 3



HOS Versuch 4 - File: At19-387.raw - Type: Locked Coupled - Start: 5.000 ° - End: 70.002 ° - Step: 0.009 ° - Step time: 153. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 12 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 °
 Operations: Import
 HOS original - File: At19-382.raw - Type: Locked Coupled - Start: 5.000 ° - End: 70.002 ° - Step: 0.009 ° - Step time: 153. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° -
 Operations: Import
 00-004-0673 (*) - Tin, syn - Sn - Y: 22.32 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - I/lc PDF 2. - S-Q 51.0 % -
 00-041-1445 (*) - Cassiterite, syn - SnO2 - Y: 20.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - I/lc PDF 1.9 - S-Q 49.0 % -

Abbildung 65: Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 4



HOS Versuch 5 - File: At19-388.raw - Type: Locked Coupled - Start: 5.000 ° - End: 70.002 ° - Step: 0.009 ° - Step time: 153. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 13 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 °
 Operations: Import
 HOS original - File: At19-382.raw - Type: Locked Coupled - Start: 5.000 ° - End: 70.002 ° - Step: 0.009 ° - Step time: 153. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° -
 Operations: Import
 00-004-0673 (*) - Tin, syn - Sn - Y: 38.87 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - I/lc PDF 2. - S-Q 52.6 % -
 00-041-1445 (*) - Cassiterite, syn - SnO₂ - Y: 33.89 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - I/lc PDF 1.9 - S-Q 47.4 % -

Abbildung 66: Röntgendiffraktogramm der granulierten Schlacke von Versuch 5

Anhang 5: In Tabelle 48 sind die Ergebnisse der RFA von Ausgangsmaterial (AM) und Versuch 2 sowie der Schlacken-Zusammensetzung aus der Literatur [13] gegenübergestellt. Die Differenz von AM weniger Probe 2 ist ebenso in einer Spalte dargestellt. Alle Elemente außer Sn wurden auf die stabilsten Oxide aufgerechnet.

Tabelle 48: RFA von der Ausgangsschlacke und der von Versuch 2 sowie deren Differenz verglichen mit der Schlacken-Zusammensetzung aus Literatur [13] in Massen-%

Analyt	zusammengesetzte Formel	Literatur [13]	AM	Probe 2	Differenz	Einheit
					AM - P2	
Na	Na ₂ O	0,4	0,43	0,36	-0,07	%
Mg	MgO	9,4	11,85	11,68	-0,17	%
Al	Al ₂ O ₃	10,2	11,76	11,84	0,08	%
Si	SiO ₂	36,7	37,94	36,87	-1,07	%
S	SO ₃	1,5	1,27	1,25	-0,02	%
K	K ₂ O	0,5	1,98	1,52	-0,47	%
Ca	CaO	39,5	29,12	29,47	0,35	%
Ti	TiO ₂	1,1	0,50	0,49	-0,01	%
Mn	MnO	0,6	4,20	3,50	-0,70	%
Fe	Fe ₂ O ₃	0,4	0,34	0,13	-0,21	%
Cu	CuO		0,02	0,01	0,00	%
Zn	ZnO		0,01	0,01	0,00	%
Sr	SrO		0,11	0,11	0,00	%
Y	Y ₂ O ₃		0,01	0,01	0,00	%
Ba	BaO		0,18	0,31	0,13	%
Sn	Sn		<0,01	2,24	2,24	%
Summe		100,30	99,70	99,80		%

Anhang 6: Tabelle 49 zeigt die Ergebnisse der ICP-OES von Ausgangsmaterial (AM) und jener von Versuch 3. Die Differenz wird durch die Subtraktion der Werte von Versuch 3 (ohne Sn) und AM ermittelt. Alle Elemente wurden auf ihre stabilsten Oxide aufgerechnet.

Tabelle 49: ICP-OES-Analyse der Ausgangsschlacke und jener von Versuch 3

Probenname	HOS, Ausgangsmaterial AM	granulierte Schlacke, Versuch 3		Differenz	
		mit SnO ₂	ohne SnO ₂	V3 - AM	
Konsistenz, Aussehen	fest, pulverig	fest, feinkörnig - pulverig			
Farbe	lichtgrau	kieselgrau			
Geruch	ohne	ohne			
Besonderheiten	keine	keine			
Elementaranalyse (% = Massen-%)					
Wasser (105 °C)	<0,1	<0,1	<0,1	0	%
Gesamtschwefel	0,571	0,412	0,511	-0,06	%
Sulfid Schwefel	0,243	0,188	0,233	-0,01	%
Elementoxide					
Siliziumoxid (SiO ₂)	34,8	28,5	35,3	0,53	%
Kalziumoxid (CaO)	29,7	21,6	26,8	-2,93	%
Zinnoxid (SnO ₂)	<0,001	18,2	0		%
Magnesiumoxid (MgO)	14,7	11	13,6	-1,07	%
Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)	12,5	9,04	11,2	-1,30	%
Manganoxid (MnO ₂)	3,49	2,7	3,3	-0,14	%
Kaliumoxid (K ₂ O)	2,22	1,59	1,97	-0,25	%
Schwefeltrioxid (SO ₃)	0,82	0,56	0,69	-0,13	%
Titanoxid (TiO ₂)	0,466	0,364	0,451	-0,01	%
Natriumoxid (Na ₂ O)	0,385	0,28	0,347	-0,04	%
Eisenoxid (Fe ₂ O ₃)	0,253	0,11	0,136	-0,12	%
Bariumoxid (BaO)	0,175	0,128	0,159	-0,02	%
Strontiumoxid (SrO)	0,0899	0,0653	0,0809	-0,01	%
Thalliumoxid (Tl ₂ O)	0,267	0,0213	0,0264	-0,24	%
Chromoxid (Cr ₂ O ₃)	0,0083	0,0093	0,0115	0,00	%
Zinkoxid (ZnO)	0,0066	0,0126	0,0156	0,01	%
Phosphoroxid (P ₂ O ₅)	0,0065	0,0032	0,0040	0,00	%
Bleioxid (PbO)	<0,001	0,0077	0,0095	0,01	%
Kupferoxid (Cu ₂ O)	0,0058	0,0037	0,0046	0,00	%
Arsenoxid (As ₂ O ₃)	0,0026	<0,001	<0,001	0,00	%
Cobaltoxid (CoO)	<0,001	0,0028	0,0028	0,00	mg/kg
Antimonoxid (Sb ₂ O ₃)	<0,001	0,0038	0,0047	0,00	%
Molybdänoxid (MoO ₃)	<0,001	<0,001	<0,001	0,00	%
Berylliumoxid (BeO)	0,0013	<0,001	<0,001	0,00	%
Vanadiumoxid (V ₂ O ₃)	0,0011	0,0005	0,0006	0,00	%
Cadmiumoxid (CdO)	<0,001	<0,001	<0,001	0,00	%
Nickeloxid (NiO)	<0,001	<0,001	<0,001	0,00	%
Selenoxid (SeO ₂)	<0,001	<0,001	<0,001	0,00	%
Telluroxid (TeO)	<0,001	<0,001	<0,001	0,00	%
Quecksilber (Hg)	0,0003	0,0003	0,0003	0,00	µg/kg
Summe Oxide	103,3	94,2	94,2		%

Zur besseren Veranschaulichung wurde Zinnoxid in der rechten Spalte von Versuch 3 nicht berücksichtigt.

Anhang 7: Hier sind die Aufnahmen aller granulierten Schlacken in den Abbildungen 67–72 gezeigt.

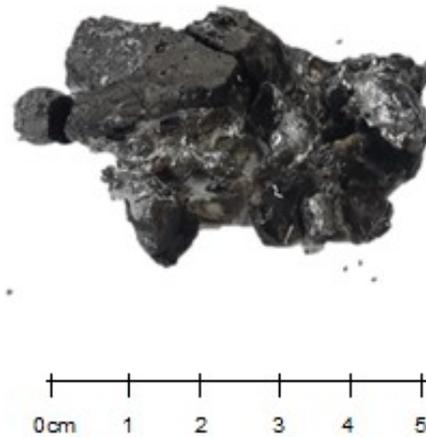


Abbildung 67: Darstellung der granulierten Schlacke von Versuch 0

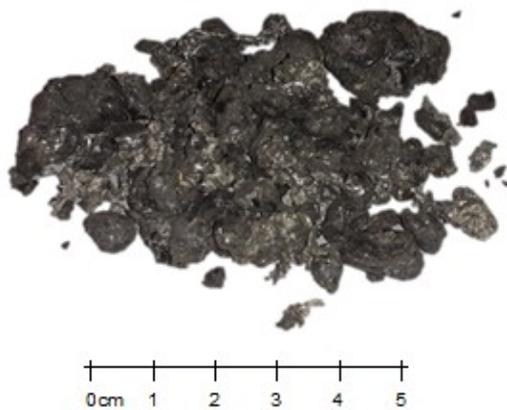


Abbildung 68: Darstellung der granulierten Schlacke von Versuch 1

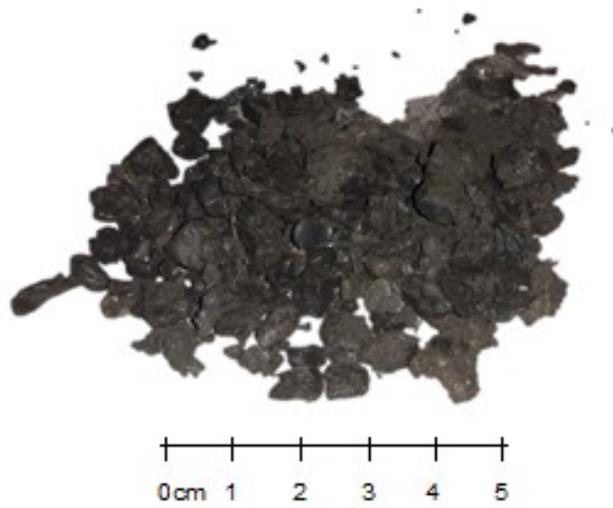


Abbildung 69: Darstellung der granulierten Schlacke von Versuch 2

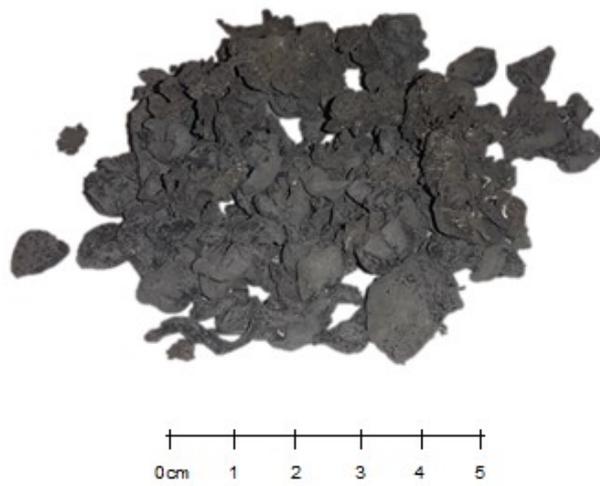


Abbildung 70: Darstellung der granulierten Schlacke von Versuch 3

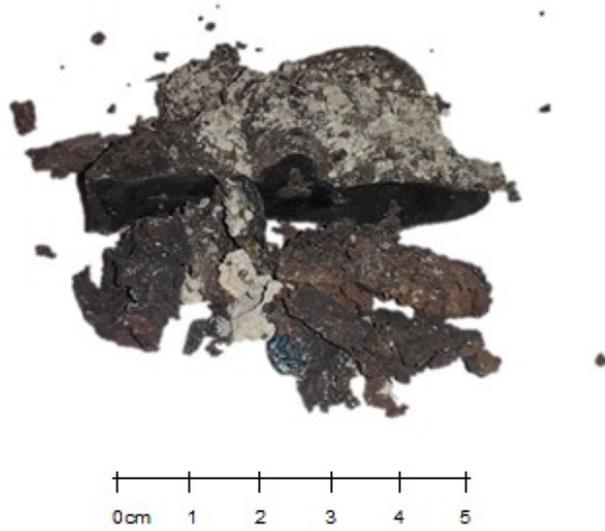


Abbildung 71: Darstellung der granulierten Schlacke von Versuch 4

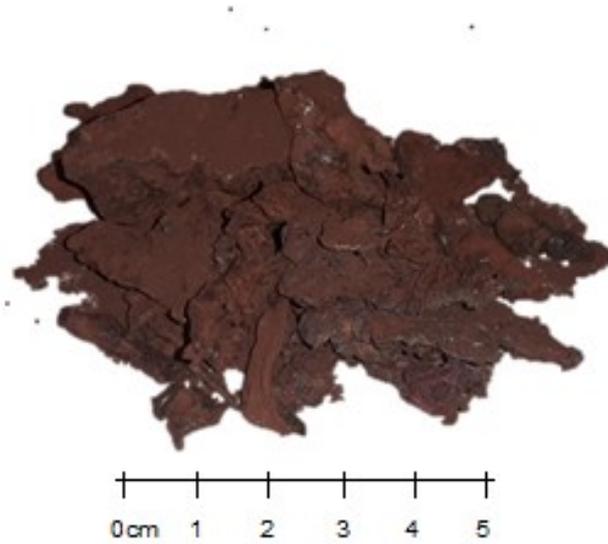


Abbildung 72: Darstellung der granulierten Schlacke von Versuch 5