

radex

RUNDSCHAU

RADENTHEIN, IM JÄNNER 1984

Inhalt

Heft 1

- | | |
|---|-----|
| Entsilizierung und Entphosphorung von Roheisenschmelzen bei gleichzeitiger Entschwefelung und ihre Auswirkung auf die Stoff- und Wärmebilanz des LD-Verfahrens
<i>Wolfgang Egger und Herbert Hiebler</i> | 285 |
| Untersuchungen zum Aushärtungs- und Festigkeitsverhalten elektronenstrahlgeschweißter martensitaushärtbarer Stähle
<i>Gerhard Kunze, Hans-Dieter Steffens, Günther Nowak und Hans Zeilinger</i> | 305 |
| Der Einsatz von Alternativbrennstoffen für die Befuerung von Zementrotieröfen
<i>Friedrich Dobrowsky</i> | 319 |
| Der Verdichtungsprozeß von feinkörnigen Stoffen in Walzenpressen unter pulsierender Druckkraft
<i>Zygmunt Drzymala</i> | 333 |
| Chromitanreicherungen und Magnesitmineralisation im Ultrabazit von Dağ-Küplü, Nordwestanatolien
<i>Josef Brosch</i> | 338 |
| Ableitung einer Berechnungsformel für den Temperaturverlauf, bedingt durch die Hydratationswärme, in Betonwänden
<i>Eckart Werthmann</i> | 348 |
| Wärmetechnische Analyse der zwei Alternativen der Verbrennungsluftvorwärmung bei Kammeröfen
<i>Svatopluk Černoč</i> | 352 |



Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, USA.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of General Refractories Company, USA.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie appartient exclusivement à la General Refractories Company, USA.

Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General Refractories Company et ses laboratoires de recherches.

Entsilizierung und Entphosphorung von Roheisenschmelzen bei gleichzeitiger Entschwefelung und ihre Auswirkung auf die Stoff- und Wärmebilanz des LD-Verfahrens*)

Wolfgang Egger, Linz, und Herbert Hiebler, Leoben**)

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, womit sich eine Vorbehandlung von Roheisen durchführen läßt und welche Randbedingungen und Anwendungsgrenzen sich aufgrund der Reaktionsabläufe ergeben. Dazu wurden Versuche mit Eisenoxid-Kalk-Gemischen und sodabasischen Schlackenbildnern durchgeführt und über Modellberechnungen Aussagen über die gesamten Stoff- und Wärmebilanzen eines Verfahrensweges Hochofen – Roheisenvorbehandlung – LD-Stahlwerk im Vergleich zur konventionellen Stahlherstellung gemacht.

Der konkrete Vorschlag zur Vorbehandlung von Roheisen auf dem Verfahrensweg Hochofen – LD-Tiegel unter Erzielung sehr niedriger P-Gehalte im erzeugten Stahl und einer Verwertbarkeit der Frischschlacke (unter Rückgewinnung des Eisen- und Kalkgehaltes, eventuell auch ihres Energieinhaltes) lautet:

- Entsilizierung des Roheisens durch eine Vorbehandlung mit Kalk-Eisenoxid-Gemischen als erster Schritt,
- Entphosphorung des Roheisens mit Soda als zweiter Schritt und dann
- Verblasen des Roheisens im Tiegel mit minimalen Schlackenmengen.

Der Vergleich dieses vorgeschlagenen Verfahrensweges mit dem konventionellen zeigt, daß er sinnvoll ist und unter bestimmten Voraussetzungen auch wirtschaftlich sein kann. Dies hängt vor allem von den Gesamtverbräuchen und den aktuellen Preisen der notwendigen Einsatzstoffe, von den technischen Voraussetzungen für eine optimale Durchführung der Roheisenvorbehandlung und von der Bewertung der anfallenden Schlacken ab.

De-silicization and de-phosphorization of molten pig iron during de-sulphurization and its effect on the material and heat balance of the LD-process

This paper examines which pre-treatment of molten pig iron is possible and which conditions and limitations affect the reaction process. For this, experiments were carried out with iron oxide – lime mixtures and soda basic slag forming materials, and by the use of model calculations, statements are made over the whole material and heat balances of the process route blast furnace – molten raw iron pre-treatment – LD-steel works compared with conventional steel production.

The actual proposal for the pre-treatment of raw iron in the process route blast furnace – LD-unit obtaining very low up contents in the steel produced and a useful value of the refining slag (the reclaiming of the iron and lime content, eventually also its energy content) is as follows:

- de-silicization of the raw iron by a pre-treatment with lime – iron oxide mixtures
- de-phosphorization of the raw iron with soda as a second step
- blowing of the raw iron in the LD-unit with minimum slag amounts

The comparison of this proposed process compared with the conventional process, shows that it can be appropriate and under certain conditions economical. This depends mainly on the amounts used and the actual prices of the necessary materials, on the technical conditions for an optimum performance of the pre-treatment of the raw iron and on the value of the slag produced.

„Désilicitation et déphosphoration de bains de fonte avec désulfuration simultanée et leurs effets sur le bilan des matières et le bilan thermique du procédé LD“

On a étudié dans ce travail les possibilités de préaffinage de la fonte ainsi que les conditions et les limites d'application à respecter d'après l'évolution des réactions. A cet effet on a effectué des essais avec des mélanges d'oxyde de fer et de chaux ou avec des formateurs de scories basiques à base de carbonate de sodium, puis on a obtenu, au moyen de calculs modèles, des indications sur les bilans de matières et les bilans thermiques globaux pour un schéma haut fourneau – préaffinage de la fonte – aciérie LD, par comparaison avec la production classique de l'acier.

La proposition concrète de préaffinage de la fonte selon le schéma hautfourneau – creuset LD avec obtention de très faibles teneurs en P dans l'acier et possibilité de mise en valeur de la scorie d'affinage (avec récupération de fer et de chaux et éventuellement aussi de l'énergie contenue) se présente comme suit:

- désilicitation de la fonte brute par préaffinage avec des mélanges de chaux et d'oxyde de fer en tant que première étape,
- déphosphoration de la fonte au carbonate de sodium en tant que seconde étape et enfin
- soufflage de la fonte en creuset avec des quantités minimales de scorie.

La comparaison de ce schéma de traitement avec la méthode généralement appliquée montre que ce préaffinage est efficace et que, dans certaines conditions, il peut aussi être économique. Cette dernière caractéristique dépend principalement des consommations globales et des prix courants des additions, des conditions techniques favorisant un préaffinage optimal et de la mise en valeur des scories formées.

*) Bericht aus dem Institut für Eisenhüttenkunde der Montanuniversität Leoben.

Auszug aus der Dissertation: „Untersuchung zur Verbesserung der Schlackenarbeit auf dem Verfahrensweg Hochofen – LD-Tiegel durch Vorbehandlung von Stahlroheisen und Möglichkeit der Wiederverwertung an Stahlwerksschlacke“ von Wolfgang Egger 1983.

**) Dr. mont. W. Egger, Erlenstraße 13, A-4481 Asten o. Univ.-Prof. Dr. mont. H. Hiebler, Schillerstraße 1, A-8700 Leoben



1. Einleitung

Die Vorbehandlung von Roheisen, wie sie heute vor allem aus dem japanischen Schrifttum bekannt ist (1) bis (9), hat meistens den Zweck, die Schmelze zu entphosphoren. Sie eröffnet die Möglichkeit, im LD-Verfahren Stähle mit Phosphorgehalten $\leq 0,01\%$ herzustellen und die anfallenden Schlacken weitgehend zu verwerten (10), (11).

Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen ist eine Entphosphorung von Roheisen durch Zugabe von Sauerstoffträgern und basischen Schlackenbildnern auch großtechnisch auf verschiedenen Wegen möglich (4), (5), (10), (12) bis (15), wobei gleichzeitig auch eine weitgehende Entschwefelung stattfindet. Voraussetzung ist jedoch die Einstellung eines niedrigen Siliziumgehaltes im Roheisen (4), (5), (16). Dadurch kommt es in der Regel zu einem zweistufigen Verfahren für Entsilizierung und Entphosphorung, das dem Stahlherstellungsprozeß vorgeschaltet wird.

Die dabei auftretenden Temperaturverluste des Roheisens und der Abbrand der Eisenbegleiter verringern den möglichen Schrottsatz im LD-Verfahren. Dies ist normalerweise eine unerwünschte Begleiterscheinung jeder Roheisenvorbehandlung. Für den LD-Prozeß hat das vorbehandelte Roheisen jedoch viele positive Seiten. Es entfallen die sauren Anfangsschlacken, es muß weniger Kalk gesetzt werden, und die Schlackenbildung ist nicht mehr so bestimmend für den Prozeßablauf. Als Summenwirkung können dadurch kürzere Chargenzeiten und ein geringerer Verschleiß der feuerfesten Zustellung der Konverter erwartet werden. Stähle mit Phosphorgehalten $\leq 0,01\%$ können im üblichen Einschlackenverfahren hergestellt werden.

Die metallurgische Verwertung der im Vergleich

zum üblichen Verfahren geringeren Frischschlackenmenge ist durch die unmittelbare Weiterverwendung für die nächste Charge in idealer Weise gegeben. In weiterer Folge ist eine Rückgewinnung des freien Kalkes und des gesamten Eisens über Sinteranlage und Hochofen möglich, da sich der Phosphor im Kreislauf nicht mehr aufschaukeln kann. Trotzdem kann die Roheisenvorbehandlung nur dann sinnvoll sein, wenn sich im gesamten niedrigere Rohstahlkosten ergeben und/oder damit Qualitätsansprüche erfüllt werden können, die auf der üblichen Verfahrenslinie nicht zu erreichen sind.

Für den großtechnischen Einsatz und zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit ist jedoch noch eine Reihe von Fragen zu klären. Sie betreffen vor allem die Art, Menge und Zusammensetzung der Behandlungsmittel in Verbindung mit den Behandlungsverfahren sowie die Veränderungen aller Stoffmengen auf der gesamten Verfahrenslinie bis zum Rohstahl unter Berücksichtigung der Wiederverwertung der dabei anfallenden Schlacken. Die vorliegende Arbeit soll ein Beitrag dazu sein. Es werden Ergebnisse von Laborversuchen mitgeteilt, ein Vorschlag für die Roheisenvorbehandlung gemacht und deren Auswirkung auf die Stoff- und Wärmebilanz des LD-Verfahrens besprochen.

2. Versuche zur Vorbehandlung von Roheisen

Es wurden folgende Versuchsreihen zur Entphosphorung und Entsilizierung von Roheisen durchgeführt:

1. Parallelversuche in kleinen Graphittiegeln unter stets gleichen Versuchsbedingungen mit unterschiedlichen Karbonat-Sulfat-Eisenoxid-Schlackenbildnern.

Tabelle 1

Zusammenstellung der Versuche zur Vorbehandlung von Roheisen

Ofen Behandlungsgefäß	Kammerofen Graphit-Tiegel	Induktionsofen MgO-gestampfter Tiegel	Induktionsofen MgO-gestampfter Tiegel	— offene RE-Pfanne
Einsatz Roheisen in kg	0,120	30,0	30,0	50.000
Schlackenbildner	Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ CaCO ₃ , Na ₂ SO ₄ MgSO ₄ , FeSO ₄ K ₂ SO ₄ , Fe ₂ O ₃ CaF ₂	Na ₂ CO ₃ Na ₂ SO ₄ MgSO ₄ Walzzunder	LD-Staub LD-Schlacke Walzzunder HO-Sinter CaO, CaF ₂	HO-Sinter LD-Staub CaO, CaF ₂
Menge in % des Eiseneinsatzes	10	5–6	3–8	3–4
Einbringungsart	Aufgabe	Einrühren oder Injektion	Aufgabe und Spülung	Aufgabe und Spülung
Anzahl der Versuche	42	17	19	3
Ausgangstemperatur in °C	1300	1450	1400	1310–1330
Versuchszeit in min	7	5–14	20	—
Versuchsreihe	1	2	3	4

Tabelle 2
Versuche im Graphittiegel

Nr.	Schlackenbildner	Massenverhältnis	Abbrand in %			
			ΔSi	ΔMn	ΔP	ΔS
1	Na_2CO_3	—	100	0	64	90
2	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$	4,5 : 1	86	8	47	75
3		1,8 : 1	82	15	23	50
4	Na_2SO_4	—	100	60	5	15
5	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgSO}_4$	5,3 : 1	96	14	60	85
6		2,1 : 1	93	29	27	70
7	MgSO_4	—	51	58	0	+255
8	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{FeSO}_4$	4,2 : 1	88	6	33	80
9		1,7 : 1	88	24	0	60
10	FeSO_4	—	100	85	9	+1365
11	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,0 : 1	86	5	36	80
12		1,2 : 1	91	13	53	85

Versuchsbedingungen: Roheiseneinsatz: 120 g (3,9% C, 0,45% Si, 0,80% Mn, 0,09% P, 0,02% S)
Schlackenbildnermenge: konst. 10% des Roheisengewichtes
Versuchstemperatur: 1300 °C
Versuchszeit: 7 Minuten

2. Versuche im offenen, basisch zugestellten Induktionsofen mit sodabasischen Schlackenbildnern.
3. Versuche im offenen, basisch zugestellten Induktionsofen mit Eisenoxid-Kalk-Gemischen.
4. Betriebsversuche in Roheisenpfannen mit Eisenoxid-Kalk-Gemischen zur Entsilizierung.

Die wesentlichen Angaben zur Versuchsdurchführung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Im folgenden wird eine Auswahl der wichtigsten Ergebnisse erörtert.

2.1. Ergebnisse mit sodabasischen Schlackenbildnern

In einer grundlegenden Arbeit hat O e l s e n (17) die Aufnahmefähigkeit von sodabasischen Schlacken für Phosphor festgestellt und gezeigt, daß damit eine Entphosphorung von Roheisen möglich ist. Diese Erkenntnisse haben später japanische Forscher aufgegriffen, weiterverfolgt (12) bis (15) und daraus das technisch allerdings recht aufwendige sogenannte ALPHER-Verfahren (Alkali-Pretreatment mit Hydro-Extracted Recycling) entwickelt.

Für eine Behandlung von Roheisen ist Soda sowohl als Oxidationsmittel als auch als hochbasischer Schlackenbildner zur stabilen Abbindung der Reaktionsprodukte wie (SiO_2) und (P_2O_5) sowie von Schwefel von Interesse. Die Reaktionsfähigkeit der Soda wird durch ihre geringe Viskosität wesentlich begünstigt. Zur Erhöhung des Sauerstoffangebotes können der Soda Sulfate oder Eisenoxide beigemischt werden. Grundsätzlich ist auch die Anwendung von gasförmigem Sauerstoff

möglich, wobei allerdings die Gefahr eines unerwünschten Kohlenstoffabbrandes besteht.

Zur vergleichenden Überprüfung der Wirksamkeit von Soda und verschiedener Soda-Sulfat-Eisenoxid-Gemische wurden diese Schlackenbildner, pulverförmig und bei 400 °C vorgetrocknet, in der ersten Versuchsreihe auf eine ruhende Roheisen-schmelze von 1300 °C aufgegeben. Nach 7 Minuten wurden die Versuche abgebrochen und die Veränderung in der Roheisenzusammensetzung festgestellt.

Die Versuchsbedingungen und charakteristischen Ergebnisse einiger ausgewählter Versuche, über die im einzelnen schon berichtet wurde (18), sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Der Abbrand der Eisenbegleiter ist in Prozent des jeweiligen Ausgangswertes ausgewiesen. Der Vermerk „+“ weist auf eine entsprechende Zunahme hin. Trotz der ungünstigen kinetischen Bedingungen ergab sich mit allen Schlackenbildnern ein hoher und offensichtlich bevorzugter Siliziumabbrand. Der Manganabbrand war bei Soda und den Soda-Eisenoxid-Mischungen gering, nahm aber mit dem Sulfatanteil im Gemisch deutlich zu. Gegenläufig dazu war der Phosphorabbrand, der aber im Vergleich zur guten Entschwefelungswirkung der Soda und Soda-Sulfat-Gemische doch eher enttäuschend war. Die vergleichsweise versuchten reinen Sulfate ergaben die erwartete Oxidationswirkung und bei MgSO_4 und FeSO_4 beträchtliche Schwefelzunahmen.

Die Versuche haben gezeigt, daß eine gleichzeitige Entphosphorung und Entschwefelung durch Soda bewirkt wird, wobei deren Oxidationspotential in allen Fällen ausreichend war. Bei geringe-

ren Mengen an Schlackenbildnern könnte ein Zusatz von Na_2SO_4 unter Umständen sinnvoll sein. Die Reaktionen der Schlackenbildner in Kontakt mit dem Roheisen werden später noch ausführlich besprochen. Es sei hier aber festgehalten, daß nach unseren Erfahrungen Versuche im Kohlenstofftiegel zwar eine relative Bewertung von Behandlungsmitteln und eine Vergleichbarkeit untereinander erlauben, durch die Reaktionsbeteiligung des Tiegelmaterials jedoch nur eine recht beschränkte Übertragbarkeit auf die metallurgische Praxis haben können, wo mit sauren, neutralen oder basischen Zustellungen gearbeitet wird. Deshalb wurden die weiteren Versuche in einem offenen, magnesitisch zugestellten Induktionsofen an 30 kg Roheisenschmelzen durchgeführt.

Nach Erreichen der Versuchstemperatur von 1450°C wurden Soda, Soda- Na_2SO_4 -, Soda- MgSO_4 - und Soda-Walzzunder-Gemische innerhalb von 2 bis 3 Minuten in das Eisenbad eingebläht.

Bei einer Reihe von Versuchsschmelzen wurden die Schlackenbildnergemische in jeweils 5 Minuten einstufig oder zweistufig – unter Zwischenabziehen der Erstschlacke – mit Hilfe eines Pulverinjektors, mit Stickstoff als Fördergas und einer Einblaslanze aus Graphit etwa 15 cm tief in das Roheisenbad eingeblasen, um für die gewünschten Phasengrenzreaktionen noch günstigere kinetische Voraussetzungen zu erzielen. Die Temperaturmessungen und die Probenahmen von Schmelze und Schlacke erfolgten nach einem vorgegebenen Zeitplan.

Die Versuchsbedingungen und die wichtigsten Ergebnisse mit Soda und Soda-Natriumsulfat-Gemischen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Da die Ergebnisse der Kombinationen von Soda mit MgSO_4 und Walzzunder durchwegs unbefriedigend waren (18), wurden sie nicht mehr berücksichtigt. Die günstigeren kinetischen Bedingungen im Induktionsofen und die basische Tiegelauskleidung bewirkten, daß trotz Verringerung der Gesamtmenge an Schlackenbildnern auf die Hälfte der im Kohlenstofftiegel verwendeten Mengen, bei in etwa vergleichbarer Reaktionszeit, auch etwa gleiche Entphosphorungs- und Entschwefelungsgrade erzielt wurden. Der Manganabbau war jedoch in allen Fällen deutlich höher. Nach 14 Minuten wurden bei den Einrührversuchen im Vergleich zur ersten Versuchsreihe durchschnittlich höhere Entphosphorungsgrade erzielt. Zwischen der Soda und den Soda-Sulfat-Gemischen ergab sich bis auf den höheren Manganabbau kein wesentlicher Unterschied.

Bei den Einblasversuchen kam es in der Schmelze sofort zu heftigen Reaktionen mit Auswurf von Schlacke und Schmelze. Deshalb wurden beim einmaligen Einblasen von 5% Schlackenbildnern im Durchschnitt schlechtere Ergebnisse erzielt als beim Einrühren. Mit dem zweistufigen Einblasen von jeweils 3% Schlackenbildnern und Zwischenabzug der ersten SiO_2 -reichen Schlacke

waren die Ergebnisse hingegen deutlich besser. Die Sodamengen wurden in der ersten Blasperiode offensichtlich zur Entsilizierung und Entschwefelung verbraucht. Na_2SO_4 wirkt als Oxidationsmittel verstärkend auf den Silizium-, Mangan- und Phosphorabbau. Nach dem Abschlacken kam es in der zweiten Blasperiode zum gewünschten Phosphorabbau bis zu 90%.

Der wesentliche Unterschied zwischen der ein- und zweistufigen Arbeitsweise ist in Abb. 1 dargestellt. Es wurden dafür alle Versuche mit reiner Soda aus Tabelle 3 verwendet. Bei Versuch Nr. 1 war der Ausgangssiliziumgehalt deutlich geringer als bei den übrigen Versuchen. Dennoch war der erreichte Entphosphorungsgrad bei dieser einstufigen Arbeitsweise niedriger als bei den zweistufigen Einblasversuchen. Dies unterstreicht die Notwendigkeit einer weitgehenden Vorentsilizierung und den Abzug der SiO_2 -reichen Schlacke, um einen befriedigenden Wirkungsgrad der eingesetzten Sodamengen auf die Entphosphorung zu erzielen.

Eine Rückphosphorung oder Rückschwefelung, die bei Versuchen in Kohlenstofftiegeln beobachtet wurde (3), konnte bei keinem der eigenen Versuche festgestellt werden. In Abhängigkeit von der Behandlungsdauer und dem Oxidationspotential ergaben sich, wie erwartet, geringe Kohlenstoffabbrände.

Trotz hoher Leistungsbeaufschlagung des Induktionsofens, die bei einer 30-kg-Roheisenschmelze ohne Schlackenbehandlung in 10 Minuten eine Temperatursteigerung um mindestens 150°C gebracht hätte, war der Temperaturabfall bei allen Versuchen mit etwa 100 bis 150°C sehr hoch.

Für die technische Nutzung sodabasischer Schlacken sind auch ihre Zusammensetzung nach der Roheisenvorbehandlung und ihr Verhal-

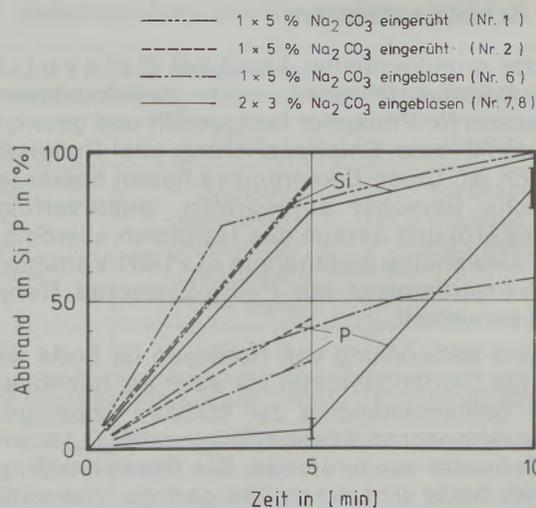


Abb. 1
Abbrandschaubild für Silizium und Phosphor im Roheisen bei Behandlungen mit Soda. Durchschnittliche Ausgangsgehalte: 0,8% Si, 0,08% P (Nummern entsprechen Tabelle 3)

Tabelle 3

Versuche im Induktionsofen – 30 kg Roheiseneinsatz
Schlackenbildner: Na_2CO_3 bzw. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$

Versuch Nr.	Schlackenbildner Massenverhältnis	Menge in g/kg RE	Dauer min	Temp. °C	Anfangs-Endanalyse %					Abbrand in %									
					C	Si	Mn	P	S	ΔC	ΔSi	ΔMn	ΔP	ΔS					
Schlackenbildner eingerührt																			
1	Na_2CO_3	50	0	1450	4,75	0,23	0,80	0,110	0,075										
			3	1280										3,2	41,6	10,0	30,9	69,3	
			7	1300										3,4	75,7	13,8	50,9	85,3	
			10	1300										3,2	91,2	12,5	57,3	90,7	
			14											4,50	0,00	0,70	0,038	0,006	5,2
2	Na_2CO_3	50	0	1450	4,50	0,78	0,89	0,086	0,016	0	89,7	15,7	44,2	62,5					
			5	1320	4,50	0,08	0,75	0,048	0,006										
3	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 5,2 : 1	50	0	1450	4,36	0,32	0,90	0,108	0,042										
			3	1300											0	60,8	28,9	44,4	59,5
			7	1310											1,3	85,9	33,3	57,4	76,2
			10	1310											2,7	95,6	28,9	67,6	83,3
			14												4,20	0,00	0,62	0,028	0,007
4	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1,8 : 1	50	0	1430	4,45	0,46	0,98	0,102	0,032										
			3	1290											0,9	68,6	42,9	51,0	40,6
			7	1310											2,4	84,6	49,0	57,8	62,5
			10	1320											3,1	90,1	46,9	56,9	68,8
			14												4,24	0,02	0,51	0,036	0,010
5	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1,8 : 1	50	0	1450	4,36	0,80	0,91	0,070	0,021	3,4	77,8	37,4	60,0	61,9					
			5	1340	4,21	0,18	0,57	0,028	0,008										
Schlackenbildner ein- oder zweimalig eingeblasen																			
6	Na_2CO_3	50	0	1450	4,56	0,83	0,92	0,072	0,029	5,0	89,0	7,6	30,6	96,5					
			5	1360	4,33	0,09	0,85	0,050	0,001										
7	Na_2CO_3	30 30	0	1450	4,37	0,86	0,96	0,080	0,030	0	80,8	3,1	2,5	66,7					
			5	1330	4,49	0,17	0,93	0,078	0,010										
			10	1340	4,24	0,01	0,90	0,015	0,005						3,0	98,9	6,2	81,2	83,3
8	Na_2CO_3	30 30	0	1450	4,55	0,83	0,92	0,078	0,022	0	81,6	3,3	10,3	59,1					
			5	1340	4,55	0,15	0,89	0,070	0,009										
			10	1300	4,08	0,01	0,87	0,004	0,003						10,3	98,9	5,4	94,9	86,4
9	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 2,0 : 1	50	0	1450	4,37	0,86	0,97	0,082	0,026	0,2	98,0	29,9	43,9	80,8					
			5	1350	4,36	0,02	0,68	0,046	0,005										
10	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 2,0 : 1	40 20	0	1450	4,67	0,63	0,90	0,082	0,027	7,3	90,8	32,2	21,9	25,9					
			5	1350	4,33	0,06	0,61	0,064	0,020										
			10	1300	3,95	0,02	0,57	0,020	0,004						15,4	97,6	36,7	75,6	85,2

ten gegenüber der Tiegelwand von Interesse. Die naßchemisch analysierten Proben der Endschlacken (siehe Tabelle 4) wiesen im Falle reiner Soda sehr niedrige Eisengehalte auf, die mit dem Sulfatanteil im Gemisch auf etwa 4% anstiegen. Die niedrige Viskosität der Endschlacken bewirkte eine Infiltration der Tiegelwand. Infolge von Aus-

waschungen in der Schlackenzone erwiesen sich Al_2O_3 -Stampfmassen nur bedingt, magnesitische Zustellungen hingegen als recht gut brauchbar. Über die Roheisen- und Endschlackenanalysen wurden für die zweistufigen Einblasversuche Mengbilanzen erstellt, um Auskunft über die Verschlackungsverhältnisse und die Zugabe- bzw.

Tabelle 4

Endschlackenanalysen bei zweistufiger Einblasbehandlung von Roheisen mit Soda bzw. einem $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Gemisch
Nummern entsprechen der Tabelle 3; - 1 = 1. Blasperiode / - 2 = 2. Blasperiode

Analyse in %							
Nr.	C	Si	Mn	P	S	Fe	Na
7 - 1	1,4	17,4	0,5	0,1	1,5	1,0	30,7
- 2	2,0	11,2	1,9	4,4	1,0	1,0	31,7
8 - 1	0,5	17,2	0,8	0,3	0,4	0,5	27,5
- 2	1,1	8,7	1,4	4,1	0,1	0,5	32,4
10 - 1	0,9	14,9	7,6	0,5	7,1	4,0	25,6
- 2	2,8	7,6	8,4	4,0	8,2	4,4	34,5

Verdampfungsverluste von Natrium zu bekommen. Aus dem Kohlenstoffgehalt der Schlacke konnte der Karbonatanteil der unverbrauchten Soda bestimmt werden. Demnach kam es bei allen Versuchen zu einer weitgehenden Zersetzung der Soda.

Es war besonders überraschend, daß die Natriumverluste in der ersten Blasperiode mit etwa 10% bedeutend geringer waren als in der zweiten, wo sie über 60% betragen. Beide Einblasstufen unterscheiden sich sehr wesentlich im absoluten Abbrand an Silizium. Dies läßt den Schluß zu, daß die Bindung von Na_2O an SiO_2 die Verdampfung von Natrium hemmt und erst bei einer Sodabehandlung von Roheisen mit niedrigen Siliziumgehalten starke Na-Verluste zu erwarten sind.

Bei Kalkschlacken und Phosphorausgangswerten, die etwa denen der Versuche entsprechen, wird das Verschlackungsverhältnis des Phosphors üblicherweise im System CaO-FeO-SiO_2 betrachtet. Dabei wird in der Literatur (19) für das Verhältnis $(\%P)/[\%P]^2$ ein Höchstwert im Sättigungsbereich des Dikalziumsilikates bei 1570°C und 10% (FeO) von 200, bei 40% (FeO) von 20.000 angegeben. Im Vergleich dazu zeigen die Mengenbilanzen für Soda im Temperaturbereich von 1300 bis 1350°C ohne wesentliche Eisenverschlackungen einen $(\%P)/[\%P]^2$ -Wert bis zu 200.000! Dies zeigt die große Phosphorkapazität der Sodaschlacken, solange nicht höhere Silikatgehalte entgegenwirken.

Für die Auswertung der Entphosphorungsversuche stellt sich die Frage, welche Reaktionen von Roheisen mit sodabasischen Schlackenbildnern erwartet werden können. Die diesbezüglichen Aussagen des Schrifttums sind oft unterschiedlich und bedürfen einer kritischen Gegenüberstellung. Zur Abschätzung des Energieverbrauches sind auch die Wärmetönungen solcher Reaktionen von Interesse.

Zusammengefaßt, zeigt Tabelle 5 die möglichen chemischen Reaktionen von Soda und die äußeren Energieumsetzungen bei 1600 K.

Für die thermische Zerlegung von Soda, die bei

854°C schmilzt, ist Gl. 2 anzusetzen, zusammen mit Gl. 3 ergibt sich die Verdampfungsreaktion (1). Nach den thermodynamischen Daten und Versuchen im Platintiegel (23) ist jedoch flüssiges Na_2CO_3 selbst bei Temperaturen von etwa 1500°C noch eine stabile Verbindung. Stabiler noch als Soda ist übrigens das als Oxidationsmittel verwendete Natriumsulfat (1).

Die Zerlegung von Soda in Kontakt mit dem Kohlenstoff des Roheisens ergibt nach Gl. 4 und 5 die hauptsächlich Gasentwicklung (1), (3), (6), (23), (24), (27).

Bei Versuchen im Graphittiegel (3), (24) kann nicht unmittelbar zwischen der Wirkung des Tiegelmaterials und des im Eisenbad gelösten Kohlenstoffes auf Soda unterschieden werden. Eine einfache Gleichgewichtsbetrachtung zeigt jedoch den wesentlichen Unterschied. Die Berechnung der Gibbs'schen freien Enthalpiedifferenz bei 1600 K mit Hilfe der thermodynamischen Daten (22) und dem Lösungsgleichgewicht für Kohlenstoff (20) weist für Gl. 4 (gelöster Kohlenstoff) einen Wert von $+34.872$ kJ/mol aus, für die gleiche Reaktion mit freiem Kohlenstoff jedoch von -1386 kJ/mol. Demnach ist die Triebkraft für die Reaktion von Soda mit festem Kohlenstoff wesentlich größer als mit dem im Eisenbad bis zur Sättigung gelösten Kohlenstoff.

Die bevorzugte Siliziumverschlackung verläuft nach Gl. 6, wobei es zu keiner Gasentwicklung kommt (6). Der sich einstellende Siliziumgehalt der Schlacke entsprach bei den eigenen Versuchen in guter Übereinstimmung mit der Literatur (25) nahezu der stöchiometrischen Verbindung $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$. Auch durch Röntgenbeugungsaufnahmen konnte nur die $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ -Phase nachgewiesen werden (6). Diese entsteht nach Gl. 8 allerdings auch infolge Zerlegung der Soda direkt in der Schlacke durch (SiO_2) (23). Daher ist es nicht sinnvoll, wenn sodabasischen Schlackenbildnern (SiO_2) beigemischt wird (24). Bei entsprechendem Sodaüberschuß ist schließlich auch eine Reaktion nach Gl. 7 möglich.

Für die Phosphorverschlackung mit Soda werden

Tabelle 5

Chemische Reaktionen von Na_2CO_3 und deren Enthalpien (ΔH) bei 1600 K, berechnet nach (20), (21), (22)

Nr.	Reaktionen	kJ/kg · E*)	kJ/kg Soda
1	$(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{1600}^{298} \rightarrow (\text{Na}_2\text{CO}_3)_{1600}$	—	2.370
2	$(\text{Na}_2\text{CO}_3)_l \rightarrow (\text{Na}_2\text{O})_l + \{\text{CO}_2\}$	—	2.985
3	$(\text{Na}_2\text{O})_l \rightarrow 2\{\text{Na}\} + 1/2\{\text{O}_2\}$	—	4.986
4	$[\text{C}] + (\text{Na}_2\text{CO}_3)_l \rightarrow (\text{Na}_2\text{O})_l + 2\{\text{CO}\}$	38.138	4.320
5	$[\text{C}] + (\text{Na}_2\text{O})_l \rightarrow 2\{\text{Na}\} + \{\text{CO}\}$	32.444	3.676
6	$[\text{Si}] + (\text{Na}_2\text{CO}_3)_l \rightarrow (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)_l + \text{C}$	-12.581	-3.333
7	$[\text{Si}] + 2(\text{Na}_2\text{CO}_3)_l \rightarrow (2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)_l + 2\{\text{CO}\}$	1.083	599
8	$(\text{SiO}_2) + (\text{Na}_2\text{CO}_3)_l \rightarrow (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)_l + \{\text{CO}_2\}$	—	—
9	$2[\text{P}] + 5/2(\text{Na}_2\text{CO}_3)_l \rightarrow (5/2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)_l + 5/2 \text{C}$	—	—
10	$2[\text{P}] + 3(\text{Na}_2\text{CO}_3)_l \rightarrow (3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)_l + \{\text{CO}\} + 2 \text{C}$	- 5.246	-1.022
11	$2[\text{P}] + 5(\text{Na}_2\text{CO}_3)_l \rightarrow (3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)_l + 2(\text{Na}_2\text{O})_l + 5\{\text{CO}\}$	23.802	1.202
12	$(3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)_l + 5[\text{C}] \rightarrow 2[\text{P}] + 3(\text{Na}_2\text{O})_l + 5\{\text{CO}\}$	—	—
13	$(3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)_l + 5/2[\text{Si}] \rightarrow 2[\text{P}] + 3(\text{Na}_2\text{O})_l + 5/2(\text{SiO}_2)$	—	—
14	$[\text{S}] + (\text{Na}_2\text{O})_l \rightarrow (\text{Na}_2\text{S})_l + [\text{O}]$	- 2.623	- 793
15	$[\text{S}] + 2\{\text{Na}\} \rightarrow (\text{Na}_2\text{S})_l$	-14.181	-4.290

*) kJ/kg verschlackter bzw. abgebrannter Eisenbegleiter (C, Si, P, S)

in der Literatur verschiedene Reaktionen angegeben (1), (3), (6), (16), (26), (27). Nach den thermodynamischen Daten und dem Zustandsschaubild P_2O_5 - Na_2O (Abb. 2), das bei etwa 57 Gew.-% Na_2O eine stabile, erst bei 1583°C kongruent schmel-

zende Verbindung zeigt, sollte beim entsilizierten Roheisen die Phosphorverschlackung nach Gl. 10 ablaufen.

Auch die Rückphosphorung aus der Schlacke durch die reduzierende Wirkung von Kohlenstoff oder Silizium (Gl. 12, 13) wird in einigen Veröffentlichungen besprochen (3), (6), (17), (24). Zu Gl. 12 ist allerdings anzumerken, daß diese ausschließlich aufgrund von Versuchen im Kohlenstofftiegel (3), (24) aufgestellt wurde und hier das Tiegelmateriale (s. Ausführung bezüglich der Gl. 4 und 5) die entscheidende Rolle gespielt haben dürfte. Für eine solche Rückreduktion des Phosphors gibt es bei Versuchen im MgO -Tiegel in der Literatur (6), (18) keine Hinweise; sie wurde auch bei den eigenen Versuchen nicht beobachtet. Bei höheren Siliziumgehalten im Roheisen kann es hingegen entsprechend Gl. 13 zu einer deutlichen Rückphosphorung auch bei basischem Tiegelmateriale (6) kommen, wodurch nochmals die Notwendigkeit einer Vorentsilizierung unterstrichen wird.

Für die Entschwefelung von Roheisenschmelzen mit Soda sind die Reaktionen nach Gl. 14 und 15 anzusetzen. Entsprechend der Gl. 14 entsteht dabei als Reaktionsprodukt neben $(\text{Na}_2\text{S})_l$ auch Sauerstoff, welcher für die weitere Silizium- und Phosphorverschlackung zur Verfügung steht. Beim Einblasen der Soda in Roheisenschmelzen ist auch eine Reaktion nach Gl. 15 möglich.

Die tatsächlichen Wärmetönungen der in Tabelle 5 angegebenen Reaktionen hängen natürlich stark vom jeweiligen Reaktionsverlauf ab. Die Reaktionsenthalpien können dabei von exotherm bis endotherm gehen. Nach den vorhergehenden Ausführungen dürften sowohl die Silizium- als

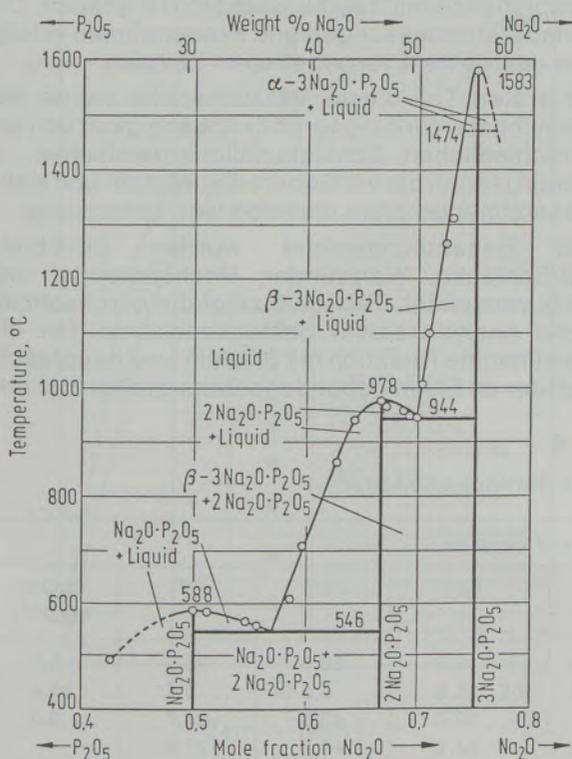


Abb. 2
Zustandsschaubild P_2O_5 - Na_2O , nach (28)

auch die Phosphorverschlackung (Gl. 6 bzw. 10) als wahrscheinlich exotherme Reaktionen anzusprechen sein. Wenn die zur Erwärmung des Schlackenbildners auf Reaktionstemperatur notwendige Energie (Gl. 1) berücksichtigt wird, könnte bei höchstmöglichem Ausnutzungsgrad der Soda insgesamt sogar eine ausgeglichene bzw. leicht positive Wärmebilanz berechnet werden. Dagegen werden die Reaktionen bei sinkendem Nutzungsgrad von Soda endotherm und wenn Soda thermisch dissoziiert (Gl. 2, 3) oder durch Kohlenstoff reduziert wird (Gl. 4, 5) sogar sehr stark endotherm.

Die Versuchsergebnisse zeigten, daß eine Soda-behandlung von Roheisen immer mit Verdampfungs- und Temperaturverlusten verbunden ist und daß die Soda in der Schlacke nahezu vollständig dissoziiert war.

Wenn nun für die Wärmebilanz im einfachsten Fall nur die Erwärmung (Gl. 1) und thermische Zerlegung der Soda (Gl. 2) berücksichtigt werden, wobei der Wärmegewinn durch Verschlackung der Eisenbegleiter die Wärmeverluste durch Sodaverdampfung (Gl. 3) und Kohlenstoffreduktion (Gl. 4) in etwa ausgleichen könnte, so ergäbe sich ein Energieverbrauch von etwa 5350 kJ/kg Soda. Das würde bei einer spezifischen Wärmekapazität von 880 kJ/t · °C für flüssiges Roheisen einen Temperaturverlust von ca. 6°C/kg Soda · tRE bedeuten. Dies stimmt mit den eigenen Temperaturverlusten und mit Angaben aus der Praxis (29), wonach mit einem Temperaturverlust von 5°C/kg Soda · tRE zu rechnen ist, recht gut überein.

Aufgrund all dieser Überlegungen müßten sich daher die Temperaturverluste, die Sodamengen und auch die Sodaverluste durch eine Vorentsilizierung mit anderen Behandlungsmitteln wesentlich verringern lassen.

2.2. Ergebnisse mit Eisenoxid-Kalk-Gemischen

Für eine Entsilizierung des Roheisens sollten grundsätzlich auch Eisenoxid-Kalk-Gemische einsetzbar sein.

Diese sind zwar, verglichen mit Soda und Na₂SO₄, reaktionsträger, doch auch wesentlich preiswer-

ter, nicht aggressiv gegenüber den feuerfesten Gefäßauskleidungen und verbrauchen keine Zerlegungswärme, sondern nur den fühlbaren Wärmebetrag zum Aufheizen auf Reaktionstemperatur und die notwendige Lösungswärme.

Eisenoxide fallen in einem Hüttenbetrieb auch als Abfallprodukte, wie LD-Staub, Walzzunder, in LD-Frischschlacken – im Vergleich zu den anderen Sauerstoffträgern zwar mit wesentlich geringerem Oxidationspotential, jedoch auch mit freiem CaO-Anteil – oder als Feinsinterrückgut an. Durch Einsatz solcher Schlackenbildner wäre zum Teil ein Aufarbeiten von Abfallstoffen unter Rückgewinnung von Eisen möglich.

Obwohl es schon einige Arbeiten über die Entsilizierung von Roheisen mit Eisenoxid-Kalk-Gemischen gibt (30) bis (34), waren doch eigene Untersuchungen notwendig, da über die zweckmäßige Zusammensetzung der Schlackenbildnermischungen und der -mengen sowie über den erreichbaren Ausnutzungsgrad der Reaktionsmittel und über den zu erwartenden Manganabbrand, vor allem in Abhängigkeit vom Verhältnis CaO/SiO₂ in den Endschlacken, keine befriedigenden Aussagen gemacht werden.

Für alle Versuchsschmelzen wurde wieder der offene, magnesitisch zugestellte Induktionsofen verwendet. Nach Erreichen einer Badtemperatur von 1400°C und Abzug der Einschmelzschlacke wurde das jeweilige Schlackenbildnergemisch innerhalb einer Minute auf die Roheisenschmelze aufgegeben. Anschließend wurde zur Durchmischung von Schlacke und Schmelze über eine Graphitlanze mit 1300 l_n Stickstoff/h gespült. Die Temperaturmessungen und Probenahmen erfolgten nach einem vorgegebenen Zeitplan.

Im ersten Teil dieser Versuchsreihe wurde der erreichbare Wirkungsgrad in Abhängigkeit von unterschiedlichen Schlackenbildnergemischen, in denen jedoch die verfügbare Sauerstoff- und Kalkgesamtmenge stets dieselbe war, untersucht.

Als Behandlungsmittel wurden LD-Staub, LD-Schlacke, Walzzunder, Hochofensinter und Kalk verwendet. Tabelle 6 zeigt die durchschnittliche Analyse dieser Schlackenbildner. Für die gewünschte Reaktion mit Silizium sind hauptsächlich der an Eisen gebundene Sauerstoffgehalt und

Tabelle 6
Durchschnittsanalyse der Schlackenbildner

	Analyse in %							
	CaO	MgO	SiO ₂	Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	O*)	CaO+MgO**)
LD-Staub	6,4	0,1	1,0	58,8	2,3	56,5	25,0	5,6
LD-Schlacke	35,3	1,1	11,8	22,3	15,8	6,5	6,4	25,4
HO-Sinter	7,3	4,2	8,2	54,2	10,7	43,5	21,7	3,9
Walzzunder	–	–	–	72,4	24,1	48,3	27,6	–
Kalk	95,1	0,1	1,2	–	–	–	–	94,1

*) Sauerstoffgehalt, an Eisenoxid gebunden

**) CaO+MgO – CaO gebunden als CaO · SiO₂

der Anteil an den frei verfügbaren basischen Komponenten CaO und MgO von Interesse. Diese beiden Werte bildeten die Basis zur Berechnung der Schlackenbildnermengen je Versuch, damit auch bei unterschiedlichen Mischungen das Gesamtangebot an Sauerstoff und Kalk stets gleich gehalten werden konnte.

Als Rechenbasis wurden der vollständige Abbrand von 0,6% Si sowie eine Abbindung zu CaO · SiO₂ angenommen und die stöchiometrisch notwendigen Mengen mit einem Überschußfaktor von 1,25 versehen. Der Mangengehalt im Roheisen wurde mit 0,2% konstant gehalten. Damit ergab sich für 30-kg-Roheisenschmelzen die Zugabe von 265 g an Eisen gebundenem Sauerstoff und 450 g CaO. Um den Kalk in möglichst kurzer Zeit in reaktionsfähigen Zustand zu bringen, wurde den Gemischen noch 120 g Flußspat zugegeben. Dazu zeigt Abb. 3 die Summenabbrandkurven der Versuche 1 bis 7 für Silizium. Bei gleichem Sauerstoff- und Kalkangebot verläuft der Abbrand sehr ähnlich, auch wenn unterschiedliche Schlackenbildnermischungen verwendet werden. Die Gemische mit Zunder (Nr. 2,4) bzw. LD-Staub (Nr. 3) ergaben im Durchschnitt etwas bessere Ergebnisse. Das Silizium verschlackte zum größten Teil in den ersten 10 Minuten; eine Behandlungsdauer von 15 Minuten wäre in allen Fällen ausreichend gewesen. Der Si-Endgehalt lag meist unter 0,1%.

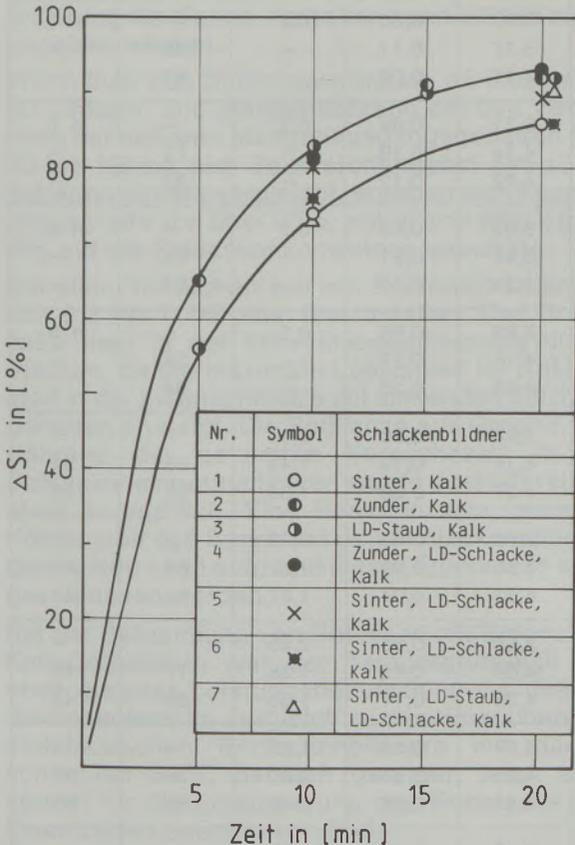


Abb. 3
Entsilizierungsgrad bei verschiedenen Eisenoxid/Kalk-Gemischen

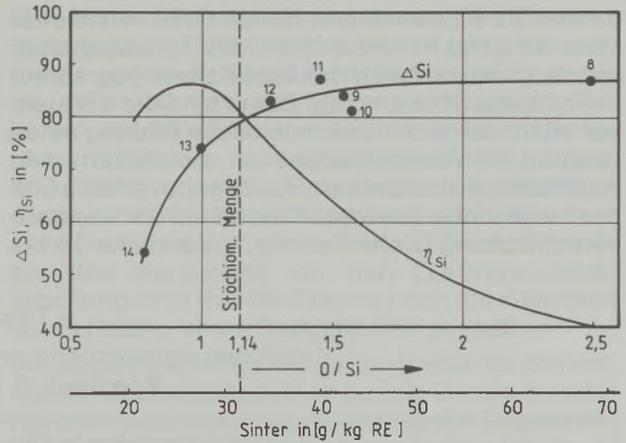


Abb. 4
Einfluß der eingesetzten Sintermenge auf Entsilizierungs- (ΔSi) und Ausnutzungsgrad (η_{Si})
1. Abszissenmaßstab: O/Si = g Sauerstoff Sinter/g Silizium Schmelze
2. Abszissenmaßstab: Äquivalente Sintermenge für einen Ausgangssiliziumgehalt von 0,6%

Bei allen Gemischen wurde die Schlacke innerhalb einer Minute nach Zugabe gebildet. Sie war zuerst zähflüssig und, bedingt durch die Gasspülung, schaumig. Nach wenigen Minuten fiel die Schaum Schlacke zusammen und blieb dann dünnflüssig bis zum Versuchsende. Die Endschlackenproben hatten ein homogenes Aussehen und erstarrten glasig; ihr Eisengehalt lag zwischen 5 und 10%.

Im zweiten Teil der Versuchsreihe mit Eisenoxid-Kalk-Gemischen wurde der Einfluß der Oxidationsmittelmengen, des Kalk- und Flußmittelan-teils und von höheren Mangengehalten auf die Entsilizierung im Roheisen untersucht. Als Sauerstoffträger wurde dabei ausschließlich Sinter mit unterschiedlichen Zusätzen an Kalk und Flußmittel verwendet, da bei den ersten Versuchen vor allem mit LD-Staub Zugabeverluste auftraten. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe zusammengefaßt.

Um den Einfluß der Zugabemengen an Sinter zu erkennen, wurden die Ergebnisse der Versuche 8 bis 14 verwendet. Die Ausgangssiliziumgehalte waren nicht bei allen Versuchen die gleichen. Daher wurden die mit unterschiedlichen Sintermengen erreichten Werte auf die Mengeneinheit des tatsächlich in der Schmelze vorhandenen Siliziums bezogen. Das Ergebnis zeigt Abb. 4. Unter Schlackenausnutzungsgrad η_{Si} ist das Verhältnis zwischen dem für die Siliziumverschlackung verbrauchten zu dem im Sinter angebotenen Sauerstoff zu verstehen. Mit einer stöchiometrischen Behandlungsmenge, die für einen Ausgangssiliciumgehalt von z. B. 0,6%, entsprechend dem zweiten Abszissenmaßstab, 32 g/kg Roheisen beträgt, ließe sich bei vollständiger Ausnutzung des Sinters theoretisch im Entsilizierungsgrad von 100% erreichen. In den Versuchen wurde jedoch damit ein ΔSi von rund 80% erzielt. Daher

sollten die Sintermengen bis auf $O/Si = 1,5$ oder etwa 40 g/kg Roheisen (für 0,6% Si) angehoben werden, weil dadurch der Entsilizierungsgrad auf knapp unter 90% anstieg. Damit sind die Verluste vor allem durch die unvermeidliche Bildung eines leichten Schlackenkranzes an der feuerfesten Auskleidung abzudecken, die Zugabeverluste und der zusätzliche Sauerstoffbedarf für die Manganverschlackung (siehe Tabelle 7, Versuche 15 bis

19). Darüber hinaus brachten auch wesentlich höhere Behandlungsmittelmengen keine Verbesserung mehr. Durch das Überangebot an Sauerstoff im Schlackenbildnermischungs sank der Ausnutzungsgrad, was zu höheren Eisengehalten in der Endschlacke führte.

Um die Auswirkungen des Kalkzusatzes zu überprüfen, wurde die zugegebene Kalkmenge (s. Tabelle 7) zwischen 0 und 20 g je kg Versuchs-

Tabelle 7
Entsilizierungsversuche an 30 kg Roheisenschmelzen
Konstant: 0,1% P; 0,03% S

Nr.	Zeit min	Temp. °C	Schlackenbildner in g/kg RE			Analyse in %			Abbrand in %	
			Sinter	Kalk	CaF ₂	C	Si	Mn	ΔSi	ΔMn
8	0	1400	67,0	13,3	4,0	4,38	0,58	0,2	—	n. b.
	10	1320				4,46	0,11	—	81	—
	20	1350				4,47	0,07	—	87	—
9	0	1400	40,0	13,3	4,0	4,36	0,56	0,2	—	n. b.
	10	1400				4,39	0,15	—	74	—
	20	1430				4,65	0,08	—	86	—
10	0	1400	40,0	6,7	0,0	3,73	0,55	0,2	—	n. b.
	10	1380				4,15	0,16	—	71	—
	20	1390				4,36	0,10	—	81	—
11	0	1400	40,0	0,0	2,0	3,67	0,60	0,2	—	n. b.
	10	1360				3,77	0,11	—	82	—
	20	1390				4,21	0,08	—	87	—
12	0	1400	40,0	0,0	0,0	3,71	0,69	0,2	—	n. b.
	10	1370				4,14	0,19	—	72	—
	20	1350				4,22	0,12	—	83	—
13	0	1400	26,7	9,0	2,7	3,83	0,58	0,2	—	n. b.
	10	1310				3,97	0,21	—	64	—
	20	1340				4,24	0,15	—	74	—
14	0	1410	20,0	6,7	2,0	3,63	0,56	0,2	—	n. b.
	10	1325				4,16	0,27	—	52	—
	20	1350				4,36	0,26	—	54	—
15	0	1400	40,0	20,0	2,0	3,94	0,60	2,19	—	—
	10	1360				4,14	0,19	1,44	68	34
	20	1350				4,27	0,09	1,53	85	30
16	0	1400	40,0	10,0	2,0	3,83	0,55	2,33	—	—
	10	1380				4,30	0,09	1,37	84	41
	20	1390				4,53	0,04	1,37	93	41
17	0	1400	40,0	0,0	2,0	3,68	0,55	2,35	—	—
	10	1410				4,08	0,12	1,35	77	43
	20	1390				4,36	0,11	1,35	80	43
18	0	1400	40,0	20,0	2,0	3,87	0,55	1,25	—	—
	10	1390				4,23	0,14	0,60	76	52
	20	1365				4,42	0,06	0,46	89	63
19	0	1400	40,0	0,0	0,0	4,18	0,62	1,50	—	—
	10	1400				4,46	0,15	0,78	77	48
	20	1420				4,58	0,09	0,75	86	50

schmelze variiert. Entsprechend den Ergebnissen besteht zwischen dem CaO-Anteil des Schlackenbildnergemisches und dem erreichten Entsilizierungsgrad kein erkennbarer Zusammenhang. Auch die Änderung des Flußmittelzusatzes zum Reaktionsgemisch brachte keine signifikanten Unterschiede.

Bei Übertragung dieses Ergebnisses auf die betriebliche Praxis ist zu beachten, daß bei den Laborversuchen ein weitgehender Ausgleich der Temperaturverluste bei Behandlung durch entsprechende Erhöhung der Leistungsaufnahme des Induktionsofens erzielt werden konnte und damit die Temperatur von Schlacke und Bad relativ hoch blieb. In niedrigeren Temperaturbereichen ist daher zur raschen Schlackenbildung je nach Betriebsverhältnissen ein gewisser Zusatz an Flußspat und Kalk empfehlenswert.

Auch die Manganverschlackung bei höheren Mangangehalten im Roheisen zeigt nach den Versuchen 15 bis 19 (Tabelle 7) keinen signifikanten Einfluß des Kalkzusatzes. Theoretisch sollte der Manganabbrand außer vom Eisengehalt der Schlacke im starken Ausmaß vom CaO/SiO₂-Verhältnis beeinflußt werden (20). Bei den angegebenen Versuchen lag die Basizität der Endschlacken zwischen extrem sauer (kein Kalkzusatz – Versuche 17 und 19) bis basisch ($B = 1,9$ – Versuche 15 und 18). Dennoch brannte Mangan immer um durchschnittlich 0,8% absolut ab. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann derzeit nicht gegeben werden.

Wenn man den Summenverbrauch an Sauerstoff für Silizium- und Manganabbrand bei den Versuchen mit höheren Manganausganggehalten (Nr. 15 bis 19) mit dem Sauerstoffangebot des zugegebenen Sinters vergleicht, ergeben sich Ausnutzungsgrade von über 90%, wobei sich (MnO) günstig auf die Schlackenkonsistenz auswirkte.

Bei allen Versuchen war ein Kohlenstoffzubrand von 0,3 bis 0,5% abs. festzustellen. Der Grund dafür liegt in der Aktivitätsbeeinflussung durch Silizium, da die maximale Löslichkeit für Kohlenstoff in der Eisenschmelze mit sinkenden Siliziumgehalten ansteigt. Die Spüllanze aus Graphit, die während der gesamten Versuchszeit in die Schmelze eingetaucht war, wurde deshalb relativ stark angegriffen. Eine Reaktion vom gelösten Kohlenstoff des Bades mit den Schlackenbildnergemischen kann aufgrund dieser Ergebnisse ausgeschlossen werden.

Bei der Behandlung von Roheisen mit Eisenoxid-Kalk-Gemischen war der Temperaturabfall bei etwa gleicher Leistungsbeaufschlagung des Induktionsofens im Vergleich zu den Versuchen mit sodabasischen Schlackenbildnern mit durchschnittlich 50°C deutlich geringer. Auch dies spricht für die Entsilizierung des Roheisens mit Eisenoxiden anstelle von Soda.

Um diese Erkenntnisse abzusichern und erste Anhaltswerte für die weiteren Überlegungen zu erhalten, wurden auch drei Betriebsversuche an

Mn-reichem Roheisen in offenen 50-t-Pfannen durchgeführt. Dabei wurden beim ersten Versuch Sinter und Kalk (insgesamt 36,6 kg/tRE) in die leere Roheisenpfanne gegeben und dann das Roheisen aufgefüllt, bei den beiden weiteren Versuchen LD-Staub-/Kalkmischungen (33,8 bzw. 40 kg/tRE) an einer Rohrpfannen-Umfüllstation direkt in den Gießstrahl eingebracht, um eine bessere Durchmischung zu erhalten. Danach wurde bei den Versuchen mit den LD-Staub-/Kalkmischungen in der RE-Pfanne noch mit Stickstoff zur Erzielung eines Badumlaufes gespült.

Um allgemeingültige Aussagen treffen zu können, war die Versuchsanzahl zu gering. Dennoch konnten unter Berücksichtigung der bei der Zugabe der Schlackenbildner aufgetretenen hohen Staubverluste mit den Laborversuchen vergleichbare Ergebnisse bezüglich des Wirkungsgrades der Reaktionsmittel und des Eisengehaltes der Endschlacken (7 bis 8%) erzielt werden. Auch die Temperaturverluste entsprachen den theoretischen Erwartungen und den Laborergebnissen. Ebenso war eine sehr ähnliche Schlackenbildung zu beobachten.

Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Soda ist die Wärmetönung bei der Verschlackung von Silizium durch Eisenoxid sicher exotherm. Bei der Schlackenbehandlung ist jedoch immer ein Temperaturabfall zu erwarten, da Energie zur Erwärmung der Schlackenbildner auf die Reaktionstemperatur aufgewendet werden muß. Für 1600 K benötigt Fe₂O₃ etwa 1170 kJ/kg und Kalk 1220 kJ/kg.

Wenn für die Wärmebilanz im ungünstigsten Fall der Wärmegewinn durch Siliziumverschlackung nur die äußeren Wärmeverluste kompensiert, so ergäbe sich ein Energieverbrauch von ca. 1170 bis 1190 kJ/kg Schlackenbildnergemisch, was einen Temperaturverlust des flüssigen Roheisens von etwa 1,3°C/kg Gemisch · tRE bedeuten würde. Ein Vergleich dieses Wertes mit dem auf derselben Rechenbasis für Soda erhaltenen Temperaturverlust von etwa 6°C/kg Soda · tRE zeigt, daß hier nur ca. ein Fünftel der für Sodaerwärmung und -zerlegung notwendigen Energie aufgewendet werden müßte, bezogen auf die Gewichtseinheit des jeweiligen Reaktionsmittels. Der errechnete Temperaturverlust stimmt auch mit den Erfahrungen aus den Betriebsversuchen (0,8 bis 1,5°C/kg Gemisch · tRE) gut überein. Bestätigt wird dies auch durch die Angabe eines durchschnittlichen Temperaturabfalles von 40°C bei der Verwendung von 35 kg Walzzunder/t Roheisen (35).

2.3. Folgerungen für die betriebliche Praxis

Die folgenden Erörterungen sollen die Bedingungen für die Vorbehandlung von Roheisen mit Eisenoxid-Kalk-Gemischen und Soda zusammenfassen und die zu erwartenden Probleme bei ihrer Durchführung in praktischen Betrieb zeigen.

Nach den vorliegenden Erkenntnissen ist eine zweistufige Behandlung sinnvoll. Die Wirkung der Entsilizierungsbehandlung hängt über die eingesetzten Schlackenbildnermengen im wesentlichen vom Oxidationspotential der Reaktionsmittel ab. Unter günstigen kinetischen Bedingungen, die z. B. durch eine Gasspülung geschaffen werden können, ist dabei ein Wirkungsgrad von etwa 90% erzielbar. Die Wahl der möglichen Sauerstoffträger, wie Feinsinter, Walzzunder, LD-Staub, auch Reicherz in feiner Körnung, kann hauptsächlich nach Verfügbarkeit getroffen werden. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß es bei Verwendung von pulverförmigen Schlackenbildnern (wie LD-Staub) zu größeren Staubverlusten kommen kann.

Für eine reaktionsfreudige Schlacke geringer Viskosität ist ein Kalkgehalt von etwa 20% im Gemisch jedoch zweckmäßig. Aus gleichen Gründen sollte nach der Behandlung die Basizität von etwa 0,5 nicht wesentlich unterschritten werden. Eine vollständige Abbindung des entstehenden SiO_2 durch CaO ist aus metallurgischen Gründen nicht notwendig.

Bei der Entsilizierungsbehandlung ist bei heißen Pfannen mit einem Temperaturabfall der Schmelze von etwa $1,3^\circ\text{C}/\text{kg}$ -Gemisch und $t\text{RE}$ zu rechnen. Dieser kann durch Einsatz von gasförmigem Sauerstoff ausgeglichen werden. In diesem Fall ist eine Temperaturkontrolle zur Vermeidung des Kohlenstoffabbrandes Voraussetzung.

Die anfallenden Entsilizierungsschlacken bestehen hauptsächlich aus SiO_2 , MnO (je nach Mn-Ausgangsgehalt), CaO (je nach Kalkzusatz) und dem noch unverbrauchten Eisenoxid. Sie sind relativ leicht abzuschlacken und könnten als Baustoffe verwendet werden, da sie im Vergleich zu Stahlwerksfrischschlacken weder freie (CaO)-Anteile noch hohe Eisengehalte haben. Durch die weitgehende Vorentsilizierung auf etwa 0,1% Si sind mit Soda Entphosphorungsgrade von rund 90% bei einem Ausgangsgehalt von etwa 0,1% P in 5 bis 10 Minuten erreichbar. Die Zumischung von Na_2SO_4 ist kaum sinnvoll und bringt keine weitere Verbesserung der Verschlackungsreaktionen.

Der Ausnutzungsgrad der Schlackenbildner wird bei der Entphosphorung als typische Zweiphasenreaktion vom Phasenkontakt Schlacke / Schmelze und von den Verlusten unverbrauchter Schlackenbildner durch Auswurf sowie durch Verdampfungs- und Zerlegungsverluste bestimmt. Daher müßte ein Tiefeinblasen bei der Behandlung günstig sein, da so noch bessere kinetische Bedingungen und durch den ferrostatischen Druck eine Minimierung der Verdampfungsverluste erzielbar wären. Eigene Erfahrungen liegen dazu allerdings nicht vor, da der Einfluß des Tiefeinblasens bei den Laborversuchen nicht nachvollzogen werden konnte. Es sind auch keine vergleichenden diesbezüglichen Veröffentlichungen bekannt.

Mit der Entphosphorungsbehandlung ist auch

eine Entschwefelung des Roheisens verbunden. Dabei können bei den üblichen Ausgangsgehalten im Roheisen Entschwefelgehalte von rund 0,01 bis 0,015% erwartet werden. Bei der wirtschaftlichen Bewertung einer Entphosphorungsbehandlung von Roheisen ist daher zu berücksichtigen, daß keine zusätzliche Entschwefelung mehr notwendig wäre.

Der Temperaturverlust des Roheisens hängt in starkem Ausmaß von den zugesetzten Sodamengen, d. h. vom Ausnutzungsgrad der Soda, ab. Mit einem Temperaturabfall von $6^\circ\text{C}/\text{kg Soda} \cdot t\text{RE}$ ist vorerst zu rechnen. Dieser starke Temperaturabfall ist praktisch nur durch Abbrand von Eisen und Eisenbegleitern durch Zuführung beträchtlicher Mengen an gasförmigem Sauerstoff zu kompensieren, wie dies z. B. beim ALPHER-Verfahren geschieht. Dann ist allerdings eine genaue Temperaturkontrolle notwendig, um nicht einen unerwünschten Kohlenstoffabbrand zu bekommen. Nur bei hohen Roheisenausgangstemperaturen $> 1450^\circ\text{C}$ ist auch eine Sodabehandlung ohne zusätzliche Heizmöglichkeit vorstellbar.

Für den Abbrand von Eisen und Eisenbegleitern zeigen die Berechnungen mit Hilfe der thermodynamischen Daten (20), (21), (22), welche Temperaturerhöhungen bei Sauerstoffeinsatz je verschlacktem Element erwartet werden können. Wie aus Tabelle 8 zu erkennen ist, ist bei einem

Tabelle 8
Temperaturerhöhung von Roheisen durch Einblasen von Sauerstoff

Spezifische Wärmekapazität Roheisen flüssig: 880 kJ/tRE · grd		
Wärmeeinnahmen durch Abbrand mit Sauerstoff:		
Element	kJ/kg El.	$m_0^3 \text{O}_2/\text{kg El.}$
[Si] – (SiO_2)	29.035	0,798
[Mn] – (MnO)	7.432	0,204
[P] – (P_2O_5)* **)	32.594	0,904
(Fe) – $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 2,72^*$	5.418	0,230
Temperaturanstieg durch Verschlackung von:		
Element	grd/kgEl · tRE	grd/ $m_0^3\text{O}_2$ · tRE
Si	33	41
Mn	8	41
P	37	41
Fe	6	27

*) Oxidationsgrad entspricht einer LD-Frischschlacke

**) Verschlackungswärme zu $(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$ berücksichtigt

Sauerstoffausnutzungsgrad von 100% je m_n^3 Sauerstoff und t Roheisen eine maximale Temperatursteigerung von etwa 40°C erreichbar. Dies bedeutet bei einem Temperaturverlust von 6°C/kg Soda · tRE, daß mindestens 150 l Sauerstoff je kg Soda zur Temperaturkompensation notwendig sind. Vor allem für eine Sodabehandlung in größeren Roheisenpfannen sind das recht erhebliche Mengen an gasförmigem Sauerstoff, die noch dazu in der kurzen Zeit von 5 bis 10 Minuten eingeblasen werden müssen.

Im praktischen Betrieb wird bei Verwendung von relativ großen Mengen an sodabasischen Schlackenbildnern sicherlich die ausreichende Haltbarkeit der feuerfesten Auskleidung des Behandlungsgefäßes ein Problem darstellen, da bei den vorherrschenden Roheisentemperaturen sowohl Soda als auch die entstehende Schlacke sehr dünnflüssig sind. Bei den Laborversuchen haben sich magnesitische Stampfmassen gut bewährt. Zustellungen mit tonerdehaltigen Massen wurden hingegen infiltriert.

Wenn Roheisen im vorstehenden Sinn behandelt werden soll, so wird das bestehende Problem der im Stahlwerk anfallenden Kalkschlacken auf die anfallenden Sodaschlacken übertragen. Allerdings fällt schon ein Mengenvergleich deutlich zugunsten der Sodabehandlung aus, da schon relativ geringe Sodamengen mit ihrem sehr hohen Sauerstoff- und (Na_2O)-Potential Silizium, Phosphor und Schwefel weitgehend verschlacken und binden können. Dazu sind die Verschlackungsverluste an Eisen unter Sodaschlacken mit 1 bis 3% viel geringer als bei den üblichen Frischschlacken.

Nach japanischen Veröffentlichungen (7), (10), (11), (15) besteht die Möglichkeit, verbrauchte Sodaschlacken naßchemisch aufzubereiten und Soda rückzugewinnen. Dabei wird die pulverisierte Schlacke einer umlaufenden wäßrigen Lösung zugesetzt, wobei 90% der Soda und des Phosphors und etwa 50% des Siliziums und Schwefels in Lösung gehen (10). Nach Abtrennung der unlöslichen Anteile wird Silizium durch Änderung des pH-Wertes der Lösung und Phosphor durch Zusatz von Kalziumhydroxid (Bildung von Kalziumphosphat mit 25 bis 30% P_2O_5) abgetrennt. Aus der Restlösung können durch Ausfällen und Eindicken etwa 80% der eingesetzten Soda rückgewonnen werden.

3. Auswirkungen einer Roheisen- vorbehandlung auf den LD-Prozeß

3.1. Änderungen der Mengenbilanzen im LD-Prozeß

Um Aussagen über die bei einer Roheisen-
vorbehandlung zu erwartenden Änderungen der Einsatzmittelmengen im Stahlwerk zu bekommen, wurde ein statisches Computermodell entwickelt. Dieses Modell ist außer für den LD-Prozeß auch für

das OBM-Verfahren und für die Beschreibung kombinierter Blasprozesse einsetzbar. Durch die Verknüpfung von statistischen Regressionsgleichungen zur Kennzeichnung der Verschlackungsverhältnisse mit thermodynamischen Daten können nahezu alle Einsatzparameter verändert und die Ergebnisse untereinander über konkrete, reproduzierbare Zahlenwerte verglichen werden.

3.1.1. Programmbeschreibung

Die wichtigsten Ein- und Ausgabedaten zeigt Tabelle 9. Bei den Eingabewerten für Rohstahl ist neben dem gewünschten Endkohlenstoffgehalt auch der Endphosphorgehalt anzuführen, da nach diesem als kritische Größe die notwendigen Kalksätze vom Programm gerechnet werden. Natürlich könnte unter speziellen Verhältnissen auch der Abbrand anderer Eisenbegleiter – etwa Schwefel oder Mangan – zur kritischen Größe werden, wenn diese Elemente im Roheisen in hoher Konzentration vorkommen.

Abb. 5 zeigt ein vereinfachtes Flußdiagramm des Bilanzmodells. Aufgrund der Eingabedaten wird vom Programm in Abhängigkeit vom Endkohlenstoffgehalt und vom Verfahren zunächst der erwartete Eisengehalt der Endschlacke bestimmt. Die ersten errechneten Ist-Werte der spezifischen Schlacke-Bad-Verteilungszahlen werden für Phosphor mit den Soll-Werten der entsprechenden Regressionsgleichung verglichen. Es wurden dafür modifizierte HEALY-Gleichungen (36), (37) verwendet, bei denen auch die in der Literatur angegebenen statistischen Verteilungszahlen berücksichtigt wurden. Mit Hilfe dieser Verteilungsgleichungen werden iterativ die notwendi-

Tabelle 9

Ein- und Ausgabedaten für das Mengen- und
Wärmebilanzmodell

Eingabewerte:
Roheisen, Schrott: Analyse, Temperatur
Kalk: Analyse auf CaO , SiO_2 , Karbonatanteil, Verluste
Rohstahl: Gewünschte Analyse auf [C], [P], Temperatur
Kennwert für Berechnung nach Verfahren – LD, LD-KG, K-BOP, OBM
Ausgabewerte:
Mengenangaben, bezogen auf die Tonne Rohstahl für:
Roheisen-Schrott-Kalksatz
Sauerstoffverbrauch
Schlacken- und Abgasmengen
Gesamteisenverluste
Analyse für Rohstahl und Schlacke
Schlacke-/Bad-Verteilungszahlen für P, S, Mn
Spezifische Wärmeeinnahmen und Wärmeausgaben

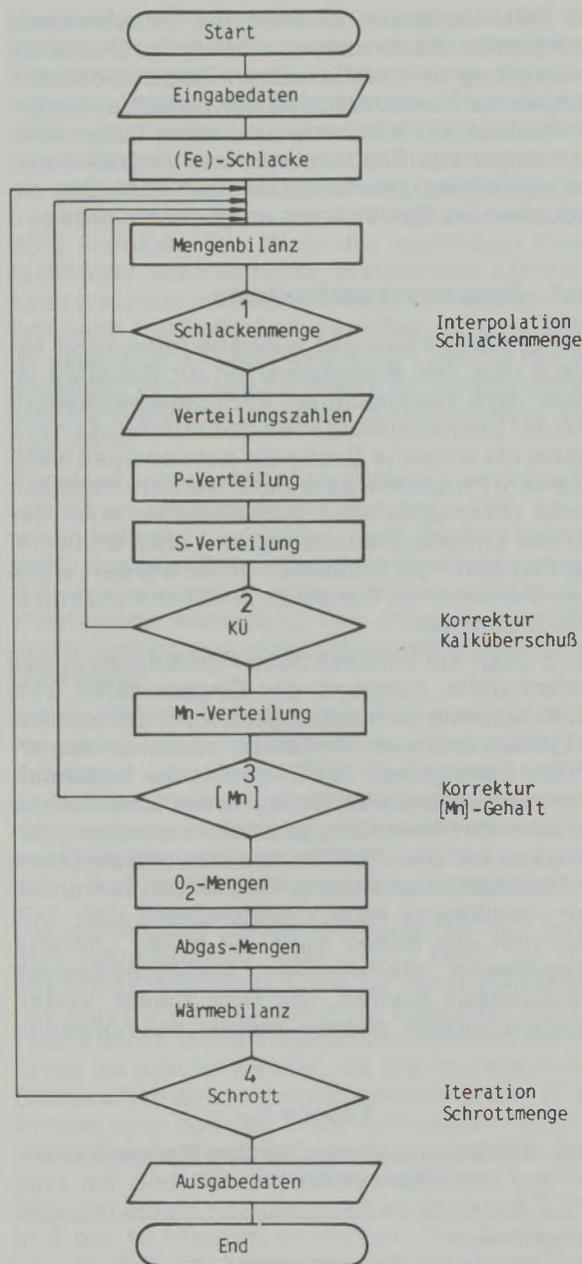


Abb. 5
Flußdiagramm des Mengen- und Wärmebilanzmodells

gen Kalksätze bzw. Kalküberschußziffern (Grenzwertbedingung $KÜ \geq 1,0$) korrigiert.

Da die Schwefelverteilung als linear abhängig von der Schlackenbasizität angesehen werden kann (37), (38), bestimmt eine Geradengleichung den Endschwefelgehalt des Rohstahles.

Die Mangangehalte des Stahles werden über die Manganverteilung bestimmt, die ab einer Basizität von 2 – dies ist durch die Minimalbedingungen an den Kalksatz gegeben – als beinahe ausschließlich abhängig vom Eisengehalt der Schlacke (20) betrachtet werden kann.

Aufgrund der zu frischenden Mengen an Eisenbe-

gleitern werden die notwendigen Sauerstoffmengen gerechnet. Dabei wurde als Vereinfachung angenommen, daß mit keinem Sauerstoffüberschuß gearbeitet werden muß und konstant 90% des Kohlenstoffabbrandes zu CO , 10% zu CO_2 erfolgen. Unter denselben Voraussetzungen und ohne Berücksichtigung von Falschlufft werden die Abgasmengen bestimmt.

Sind alle Stoffwerte entsprechend den Vorgaben und Bedingungen ausgeglichen, werden die Wärmeein- und Wärmeausgaben berechnet. Die dazu notwendigen Reaktionswärmen wurden aus den thermodynamischen Daten (21), (22) und den Lösungsenthalpien (20) für eine mittlere Reaktions-temperatur von 1800 K ermittelt; die mittleren, spezifischen Wärmen für Einsatz, Stahl, Schlacke und Abgas wurden der Literatur (22), (39) entnommen.

Den Abschluß der Wärmebilanzrechnung bildet der Vergleich Wärmeein- zu Wärmeausgaben. Je nach Differenz wird der angenommene Schrottsatz erhöht oder erniedrigt und die gesamte Bilanz von neuem durchgerechnet. Nur bei einem relativen Fehler von kleiner als 0,05% wird die Bilanz vom Programm als richtig erkannt und alle notwendigen Daten ausgedruckt.

3.1.2. Variation der Einsatzparameter

Da die Vorbehandlung von Roheisen eine Reihe metallurgischer Reaktionen, die sonst im LD-Tiegel ablaufen, vorwegnimmt, ergeben sich beim Frischen eines raffinierten Roheisens weitgehende Unterschiede im Chargenablauf. Die charakteristischen Veränderungen der spezifischen Stoffdaten in Abhängigkeit von Roheisenzusammensetzung und -temperatur sollen daher im folgenden näher beschrieben werden.

Dafür wurden im Rechenmodell für das LD-Verfahren die Silizium-, Mangan- und Phosphorgehalte und die Temperatur des Roheisens stufenweise und einzeln verändert. Außer der jeweiligen Variablen blieben die anderen Werte konstant und entsprachen den Angaben des Modellbeispiels in Tabelle 10. Für die Vergleichbarkeit spielt es keine Rolle, wenn die tatsächlichen Verbräuche bzw. Verluste im praktischen Betrieb etwas höher als die angenommenen sind, da diese in gleicher Weise (gleicher relativer Fehler) für alle Variationen gelten.

Die wichtigsten Veränderungen sind der Einfluß auf den Schrottsatz (Abb. 6) und auf die Frischschlackenmenge (Abb. 7). Zwei Einflußgrößen sind bei Betrachtung dieser Kurven besonders auffallend, und zwar die starke Änderung des Schrottsatzes mit dem Siliziumgehalt und die der Schlackenmengen (parallel dazu des Kalksatzes) mit den Phosphorwerten.

Die dargestellten Ergebnisse bei Veränderung einzelner Einsatzparameter sind im angegebenen Analysen- und Temperaturbereich auch dann zutreffend, wenn gleichzeitig mehrere Einflußgrößen

Tabelle 10

Mengenbilanz LD-Prozeß
 Standardroheisen: 4,5 C; 0,6 Si; 0,6 Mn; 0,1 P; 0,03 S; 1330 °C
 Abstichtemperatur: 1620 °C

Einsatzwerte in kg/tSt. bzw. m ³ /tSt.							
Schrott		Roheisen		Kalk		O ₂	
256		817		51		50	
Schlacke			Abgas		Verteilungszahlen		
Menge kg/tSt.	(Fe) kg/tSt.	Basizität	m ³ /tSt.	(P)/[P]	(Mn)/[Mn]	(S)/[S]	
90	18,4	3,4	70	76	40	4,8	
Schlackenanalyse in %				Stahlanalyse in %			
CaO	SiO ₂	(Fe)	MnO	C	Mn	P	S
45	13	20,5	6,4	0,05	0,12	0,012	0,013

geändert werden. In erster Näherung sind dann die Absolutwerte der einzelnen Differenzen additiv, sodaß sich beispielsweise ein um etwa 63 kg/t Rohstahl geänderter Schrottsatz ergibt, wenn als Einsatz unter sonst gleichen Bedingungen ein Roheisen mit 0,2% Si ($\Delta = 56,1 \text{ kg/t St.}$) und 0,02% P ($\Delta = 6,5 \text{ kg/t St.}$) zur Verfügung steht. Für genaue Daten ist ein eigener Rechenlauf mit den entsprechenden Angaben notwendig, der die komplexen und häufig nicht linearen Zusammenhänge erfaßt.

3.2. Vergleich der Prozeßwege

Im folgenden wird eine zweistufige Vorbehandlung von Roheisen zur Entsilizierung mit Eisenoxid-Kalk-Gemischen und Entphosphorung mit Soda mit nachfolgendem Frischen im LD-Tiegel dem konventionellen LD-Stahlerstellungsverfahren gegenübergestellt. Ein Vergleich der Gesamt-

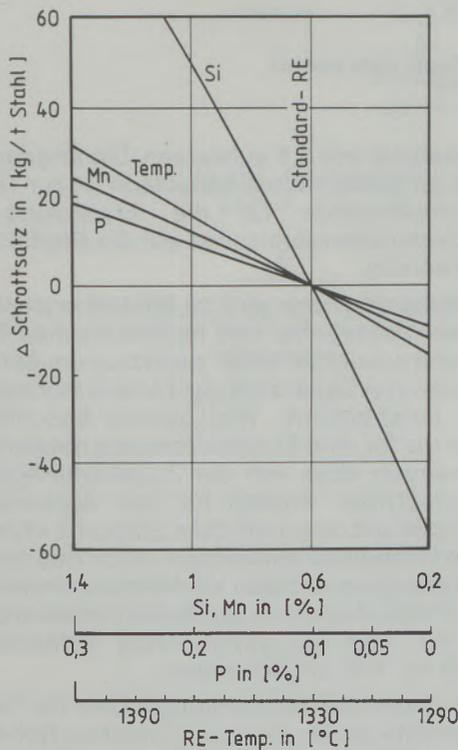


Abb. 6

Auswirkungen der Änderung von Zusammensetzung und Temperatur des Roheisens auf den Schrottsatz im LD-Prozeß

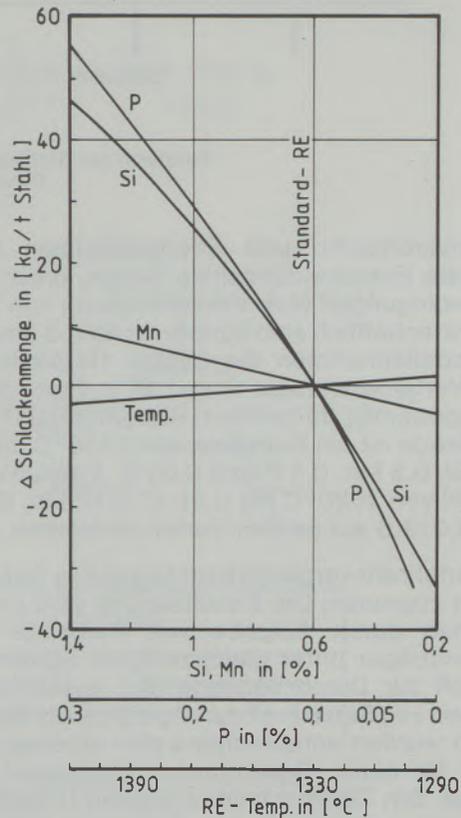


Abb. 7

Auswirkungen der Änderung von Zusammensetzung und Temperatur des Roheisens auf die Frischschlackenmengen im LD-Prozeß

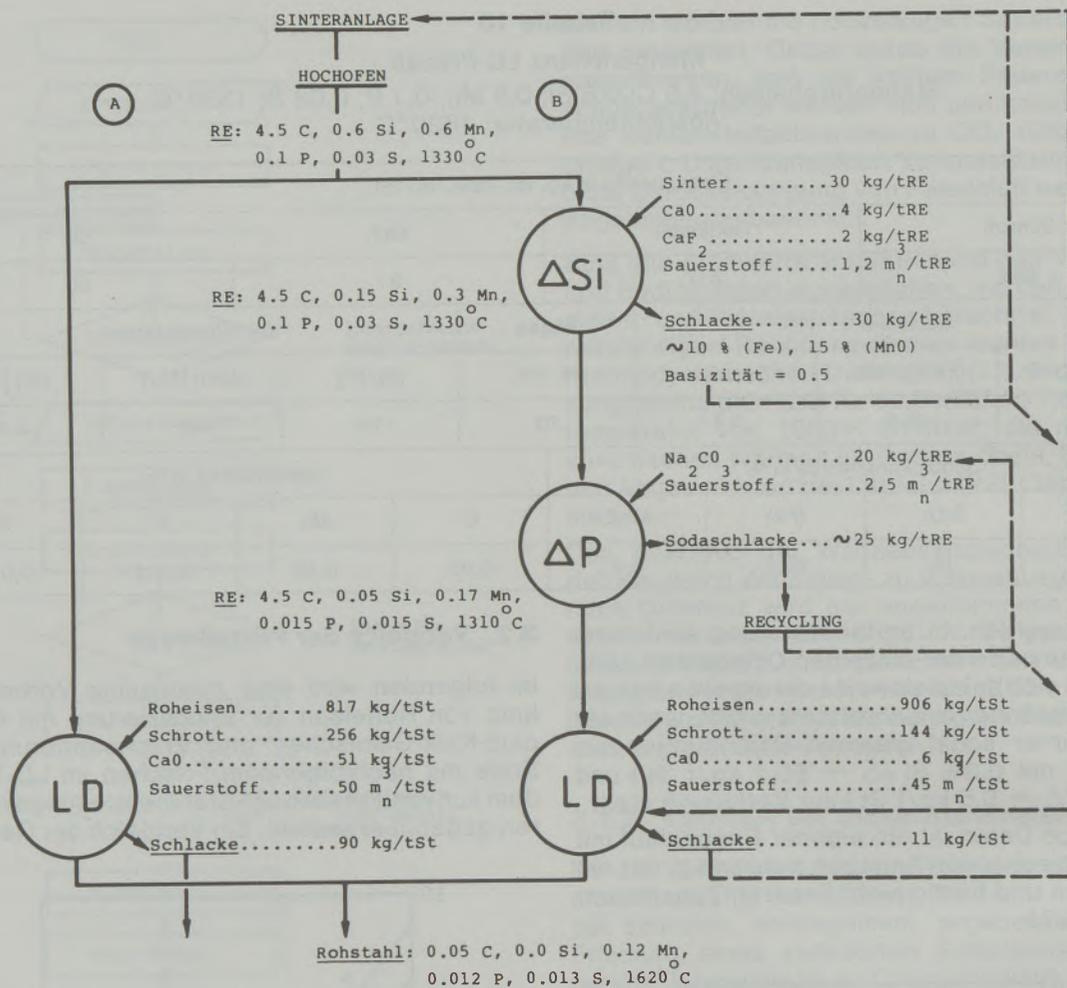


Abb. 8

Vergleich der Stahlherstellung im LD-Tiegel ohne und mit Roheisenvorbehandlung

mengenverbräuche und Energiebilanzen kann eine erste Entscheidungshilfe bieten, unter welchen Bedingungen eine Vorbehandlung von Roheisen wirtschaftlich sein könnte. In Abb. 8 sind mit den Modellannahmen die beiden Herstellungsverfahren (Verfahrensablauf A und B) in Form eines Flußdiagrammes dargestellt. Ausgangspunkt der Prozeßwege ist ein Roheisen von 1330 °C mit 4,5 C, 0,6 Si, 0,6 Mn, 0,1 P und 0,03 S; Endpunkt ein Rohstahl von 1620 °C mit 0,05 C, 0,12 Mn, 0,012 P und 0,013 S auf beiden Verfahrensrouten.

Dem Verfahrenvergleich liegt folgendes Gesamtkonzept zugrunde: Die Entsilizierung wird im wesentlichen durch Aufgabe von Feinsinter als Eisenoxidträger unter gleichzeitigem Spülen mit Stickstoff zur Durchmischung und zusätzlichem Einblasen von Sauerstoff durchgeführt. Die Sintermengen wurden entsprechend den eigenen Versuchen für einen Gesamtausnutzungsgrad von 80% aus den Durchschnittsanalysen (Tabelle 6) gerechnet, wobei auch das Oxidationspotential des zugegebenen gasförmigen Sauerstoffs (Ausnutzungsgrad 100%) berücksichtigt wurde. Aufgrund des Kalkzusatzes sollte die Endschlacke

eine Basizität von 0,5 aufweisen. Die angegebene Menge an gasförmigem Sauerstoff ist zur Temperaturkompensation für die Erwärmung des Schlackenbildnergemisches auf die Badtemperatur notwendig.

Die Entphosphorung wird im Modellkonzept über Soda als Oxidations- und hochbasisches Bindemittel und wiederum unter zusätzlichem Auf- oder Einblasen von Sauerstoff zur Temperaturkompensation durchgeführt. Wie bereits beschrieben, hängen die für eine Entphosphorung notwendigen Sodamengen stark von der Zugabemethode ab. Stöchiometrisch würden für den Abbrand des Phosphors und des restlichen Siliziums etwa 9 kg Soda je t Roheisen ausreichen. Nach den eigenen Laborversuchen und den Veröffentlichungen über das ALPHER-Verfahren wurde die Sodamenge mit 20 kg/tRE und die entstehende Schlacke mit etwa 25 kg/tRE angenommen.

Entsprechend den Überlegungen über die Temperaturverluste ist für die angenommene Roheisenendtemperatur von 1310 °C eine Sauerstoffmenge von 2,5 m_n³/tRE zur Temperaturkompensation notwendig.

Das Frischen des vorbehandelten Roheisens erfolgt im LD-Tiegel mit minimalen Kalkmengen entsprechend der gerechneten LD-Mengen- und -Wärmebilanz. Nach Literaturangaben (10), (40), (41), (42) sollte die Verarbeitung dieses Roheisens mit geringsten Schlackenmengen ohne Schwierigkeiten möglich sein. Der Verbleib dieser Schlacke im Konverter für die Folgecharge wäre grundsätzlich möglich, er wurde jedoch im Programm nicht angenommen. Dieser bestmögliche Weg der Wiederverwertung der Frischschlacke würde sich günstig auf den durchschnittlichen Schrott- und Kalksatz, aber auch auf das Mangan- und Eisenausbringen auswirken, wie das folgende Beispiel zeigen soll:

Wenn durch Verbleib der Frischschlacke für eine weitere Charge im Konverter kein zusätzlicher Kalksatz erforderlich ist, erhöht sich die Schlackenmenge nur noch gering durch den Abbrand der Eisenbegleiter von insgesamt zwei Chargen, und es wird so nahezu die gesamte fühlbare Wärme der Schlacke einer Charge zurückgewonnen. Auch bei diesen an und für sich schon geringen Schlackenmengen ergäbe das eine durchschnittliche Erhöhung des Schrottsatzes

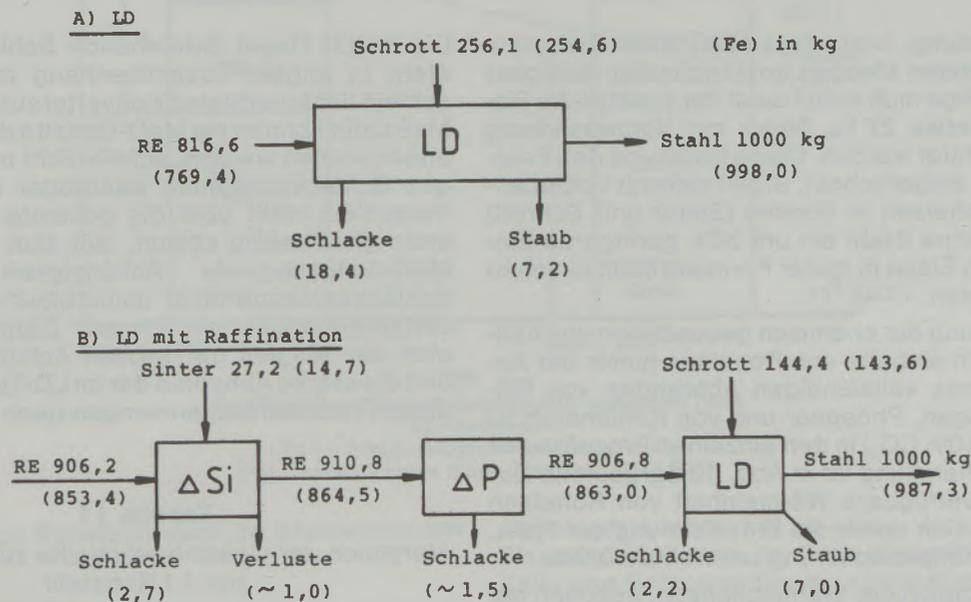
von etwa 5 kg/t Stahl und eine weitere Reduzierung des Kalksatzes um durchschnittlich 50% je Charge.

Im weiteren ist die Wiederverwendung der Frischschlacke durch Rückführung in den Sinterprozeß möglich, wobei die gesamte Frischschlacke bei Herstellung eines Sinters mit einer Basizität von z. B. 1,4 leicht untergebracht werden kann.

Dies brächte entsprechend dem Modellfall (B) neben der Wiedergewinnung von Eisen und Mangan eine Einsparung des für die Sintermischung notwendigen, zusätzlichen Kalksatzes.

Interessant ist auch der Vergleich der Gesamteisenbilanzen, bezogen auf die Produktion von einer Tonne Stahl, der in Abb. 9 zusammengefaßt ist. Dementsprechend sinkt mit dem vorbehandelten Roheisen der Schrottsatz im LD-Tiegel um 44%!

Es verringern sich jedoch auch die Eisenverluste um fast die Hälfte. Die notwendige Roheisenmenge/t Stahl muß um etwa 11% erhöht werden. Für die Wirtschaftlichkeit einer Vorbehandlung des Roheisens sind daher vor allem die starken Unterschiede in den Schrottanteilen von entscheidender



Für die Erzeugung von 1 t Stahl						
	Eiseneinsatz in kg				Eisenverluste	
	Roheisen	Schrott	Sinter	Gesamt	kg	%
A	769,4	254,6	-	1024,0	25,6	2,50
B	853,4	143,6	14,7	1011,7	14,4	1,42

Abb. 9
Vergleich der Eisenbilanzen

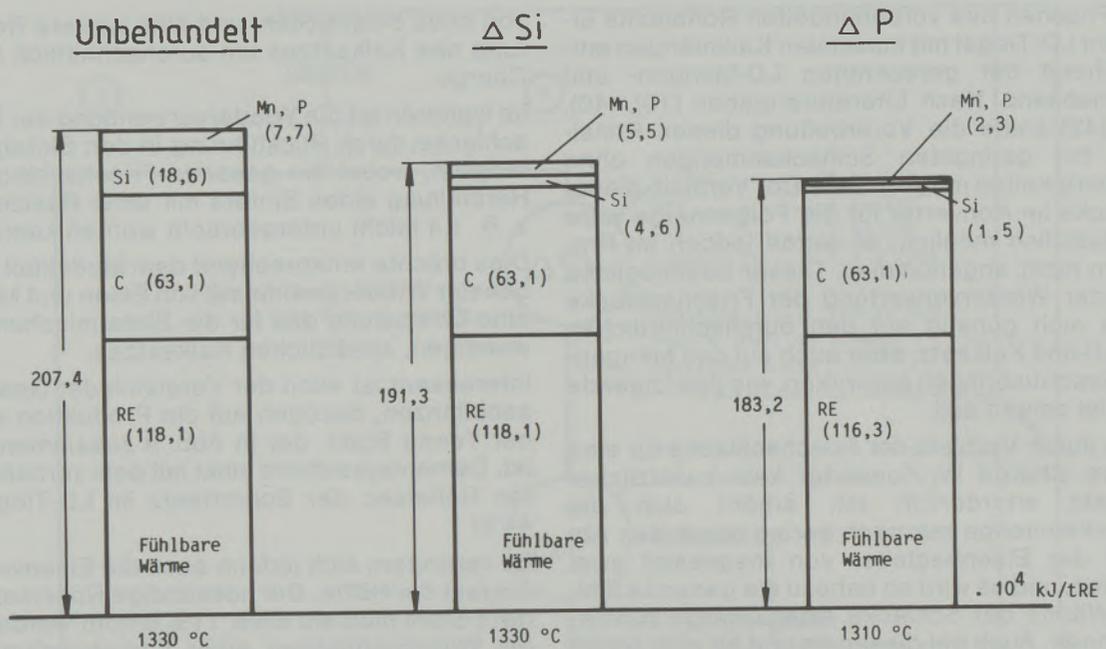


Abb. 10

Änderung der chemisch gebundenen und fühlbaren Wärme des Roheisens durch Entsilizierung und Entphosphorung

der Bedeutung, besonders dann, wenn Schrott in ausreichenden Mengen kostengünstig verfügbar ist. Allerdings muß dabei auch der zusätzliche Einsatz von etwa 27 kg Sinter zur Vorbehandlung berücksichtigt werden. Diese Erhöhung des Feststoffes eingerechnet, ergibt sich mit vorbehandeltem Roheisen in Summe (Sinter und Schrott) auf die Tonne Stahl ein um 38% geringeres Einbringen an Eisen in fester Form als beim üblichen LD-Verfahren.

Die Änderung der chemisch gebundenen und fühlbaren Wärmeinhalte von Roheisen (unter der Annahme eines vollständigen Abbrandes von Silizium, Mangan, Phosphor und von Kohlenstoff zu 90% CO, 10% CO₂) in den einzelnen Prozeßstufen der Vorbehandlung ist in Abb. 10 dargestellt. Der gesamte verfügbare Wärmeinhalt von Roheisen verringert sich durch die Entsilizierung um 7,8%, durch die Entphosphorung um weitere 3,9%.

Einen Vergleich der Wärmebilanzen, bezogen auf eine Tonne Stahl, beim LD-Verfahren für unbehandeltes und vorbehandeltes Roheisen zeigt Abb. 11. Es verdeutlicht die unterschiedlichen Wärmeeinnahmen und -ausgaben. Hinzuweisen wäre noch auf die bei Vorbehandlung verringerten Energieverluste durch den fühlbaren Wärmeinhalt der entstehenden Frischschlacke. Wenn in beiden Fällen die Frischschlacke keiner weiteren Verwendung zugeführt wird, so beträgt der Mehrverlust bei unbehandeltem Roheisen immerhin etwa $15 \cdot 10^4$ kJ/t Stahl. Dies ist daher eine Energiegutschrift, die den negativen Einfluß einer Vorbehandlung auf die verfügbare Energie des Roheisens etwas dämpft.

Die im LD-Tiegel entstehende Schlackenmenge steht in engem Zusammenhang mit dem Verschleiß der feuerfesten Konverterauskleidung. Als Maß dafür können die MgO-Gehalte der Schlacken angenommen werden, sofern nicht mit MgO-haltigen Schlackenbildnern gearbeitet wird. Da der Verschleiß nicht über die gesamte Tiegelinnen-seite gleichmäßig abläuft, läßt sich natürlich die MgO-Auflösung in Abhängigkeit von der Schlackenmenge nicht unmittelbar auf die Konverterhaltbarkeit umrechnen. Dennoch sollten sich der Wegfall der sauren Anfangsschlacken und die starke Abnahme der im LD-Tiegel notwendigen Frischschlackenmengen nach einer Vorbe-

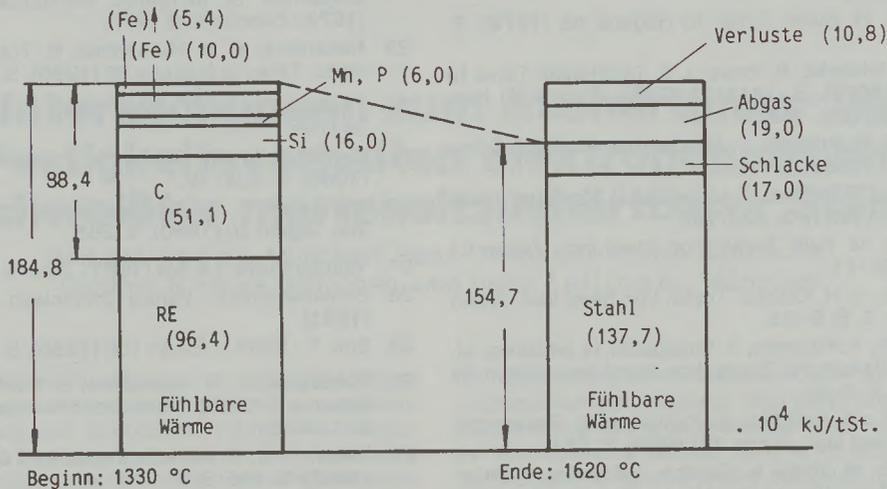
Tabelle 11

Vergleich der Gesamtverbräuche zur Produktion von 1 t Rohstahl

Einsatz in kg bzw. m ³	LD	LD mit Roheisen-vorbehandlung
Roheisen	816,6	906,2
Schrott	256,1	144,4
Sinter	—	27,2
Kalk	51,0	9,4
Soda	—	18,2
Sauerstoff	50,0	48,1

Flußmittel je nach Betriebsbedingungen. Erwarteter Minderverbrauch an Ff-Material von 0,5 bis 1,0 kg/t Rohstahl.

A) Unbehandeltes Roheisen
 816,6 kg Roheisen, 256,1 kg Schrott/t Rohstahl



B) Roheisen nach Entsilizierung und Entphosphorung
 906,2 kg Roheisen, 144,4 kg Schrott/t Rohstahl

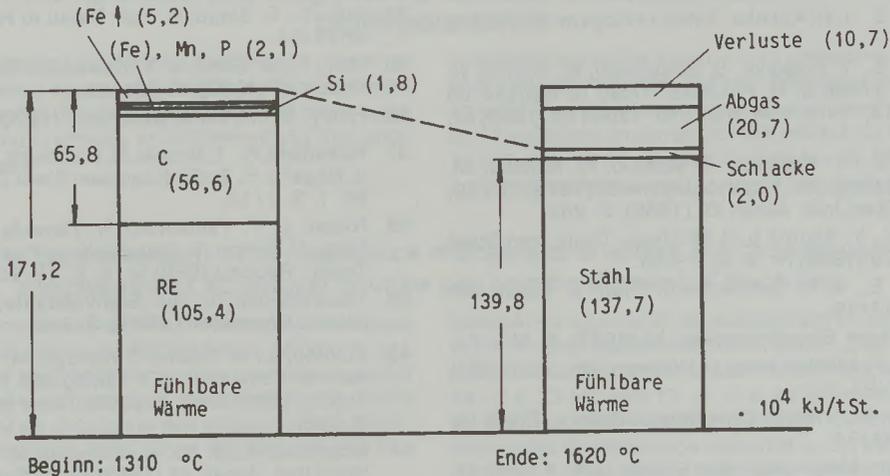


Abb. 11

Vergleich der Wärmeeinnahmen und -ausgaben beim LD-Verfahren

Fe ↑ – Staubverluste in Form von Fe₂O₃
 (Fe) – verschlacktes Eisen 72% Fe²⁺, 29% Fe³⁺

handlung von Roheisen auch im Steinverbrauch auswirken.

In einem zusammenfassenden Vergleich sind in Tabelle 11 die Gesamtverbräuche zur Produktion von einer Tonne Rohstahl für beide Prozeßwege noch einmal gegenübergestellt. Unter Miteinbeziehung der Kosten für die angegebenen Einsatzmittel und der Behandlungsschritte selbst könnte damit in spezifischen Überlegungen für das jeweilige Stahlwerk eine erste Wirtschaftlichkeitsabschätzung gemacht werden.

Weitere Gutschriften für den Vorbehandlungsweg wären die geringeren Verhaldungskosten und die vollständige Wiederverwertbarkeit der Frischschlacken.

Außerdem könnte es zu einer Verkürzung der Blaszeiten kommen, da diese allgemein durch die Kalk- und Schrottauflösung sowie durch das maximale Sauerstoffangebot je Zeiteinheit bestimmt sind. Dazu besteht noch die Möglichkeit, ohne zusätzlichen Aufwand Stähle mit einem Phosphor- endgehalt $\leq 0,01\%$ sicher herzustellen. Die geringen Schlackenmengen würden sich auch günstig auf das schlackenarme Abstechen und eine nachfolgende pfannenmetallurgische Behandlung auswirken. Schließlich würde der Wegfall großer Mengen schäumender Frischschlacken eine bessere Nutzung des Konvertervolumens ermöglichen. Stahlwerke, die mit vorbehandeltem Roheisen arbeiten, könnten daher mit kleineren Konvertern und kleineren bzw. weniger Bunkern für Kalk und Zuschläge gebaut werden.

Literaturverzeichnis

1. Inoue, R., u. H. Suito: Trans. Iron Steel Inst. Japan 21 (1981), S. 545/53.
2. Inoue, R., u. H. Suito: Tetsu to Hagane 65 (1979), S. 1838/47.
3. Suito, H., A. Ishizaka, R. Inoue u. Y. Takahashi: Tetsu to Hagane 65 (1979), S. 1848/57; Trans. Iron Steel Inst. Japan 21 (1981), S. 156/64.
4. Marukawa, K., S. Anezaki, Y. Shiota u. H. Hirahara: Tetsu to Hagane 67 (1981), S. 1/10.
5. Marukawa, K., Y. Shiota, S. Anezaki u. H. Hirahara: Tetsu to Hagane 67 (1981), S. 323/32.
6. Moriya, T., u. M. Fujii: Trans. Iron Steel Inst. Japan 21 (1981), S. 732/41.
7. Yamamoto, S., u. H. Kajioka: Trans. Iron Steel Inst. Japan 20 (1980) Nr. 2, S. B-33.
8. Yamamoto, S., Y. Fujikake, S. Sakaguchi, H. Ishikawa, M. Yoshii u. Y. Nakamura: Trans. Iron Steel Inst. Japan 20 (1980) Nr. 2, S. B-34.
9. Yamamoto, S., Y. Fujikake, H. Kajioka u. S. Sakaguchi: Trans. Iron Steel Inst. Japan 20 (1980), S. 261.
10. Yamamoto, S., M. Yoshi, H. Kajioka, J. Kokubo, Y. Nakamura u. T. Matsuo: Nippon Steel techn. Rep. Nr. 15 (1980), S. 34/103.
11. Marukawa, K., T. Misawa, T. Sannohe, M. Anezaki, S. Okamoto u. T. Hasimoto: Trans. Iron Steel Inst. Japan 20 (1980), S. 316; Tetsu to Hagane 65 (1979), S. 46, S. 733.
12. Yamamoto, S., u. H. Kajioka: Tetsu to Hagane 65 (1979), S. 210.
13. Yamamoto, S., Y. Fujikake, S. Sakaguchi, M. Fujiura, H. Kajioka, M. Yoshii u. H. Fukuoka: Tetsu to Hagane 65 (1979), S. 212; Trans. Iron Steel Inst. Japan 20 (1980) Nr. 2, S. B-35.
14. Yamamoto, S., Y. Fujikake, T. Matsuo, H. Kajioka, M. Yoshii u. S. Sakaguchi: Tetsu to Hagane 65 (1979), S. 732; Trans. Iron Steel Inst. Japan 20 (1980), S. 262.
15. Marukawa, K., Y. Shiota u. H. Hirahara: Trans. Iron Steel Inst. Japan 20 (1980) Nr. 9, S. B-358.
16. Schürmann, E., u. N. Bannenberg: Stahl u. Eisen 102 (1982), S. 113/19.
17. Oelsen, W.: Arch. Eisenhüttenwes. 36 (1965), S. 861/71.
18. Egger, W., u. H. Hiebler: Berg- u. Hüttenm. Mh. 126 (1981) Nr. 7, S. 287/91.
19. Bardenheuer, F., u. P. G. Oberhäuser: Stahl u. Eisen 89 (1969), S. 988/94.
20. Gmelin-Durrer: Metallurgie des Eisens, Bd. 5, von: H. Trenkler u. W. Krieger; Springer-Verlag (1978).
21. Kubaschewski, O., u. C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry; Pergamon Press; 5. Auflage.
22. Barin, J., O. Knacke u. O. Kubaschewski: Thermochemical properties of inorganic substances; Springer-Verlag (1973); Supplement 1977.
23. Nakamura, Y., K. Harashima, N. Tokumitsu u. S. Yamamoto: Tetsu to Hagane 66 (1980), S. 2023/31.
24. Taskinen, A., u. D. Janke: Stahl u. Eisen 103 (1983), S. 491/6.
25. Damalski, W., K. Fabian u. D. Nolle: Stahl u. Eisen 88 (1968), S. 906/19.
26. Marukawa, K., S. Anezaki, Y. Shiota: Trans. Iron Steel Inst. Japan 20 (1980), S. 263.
27. Tasuku Fuwa: I & SM (1981), Juni, S. 18/25.
28. Schlackenatlas; Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf (1981).
29. Emi, T.: Stahl u. Eisen 100 (1980), S. 998/1011.
30. Fukuzawa, A., R. Nakagawa, S. Yoshimatsu, A. Sato, T. Mitsui u. T. Ozaki: Trans. Iron Steel Inst. Japan 19 (1979), S. 735/43.
31. Ikeda, T., u. T. Matsuo: Trans. Iron Steel Inst. Japan 22 (1982), S. 495/503.
32. Sasaki, K., T. Ikeda, T. Okazaki, T. Matsuo, M. Nakatani u. A. Kawami: Rev. Metallurg. 74 (1977) Nr. 4, S. 255/62.
33. Deutsche Offenlegungsschrift DE 3110787 A1; Anmelder: Nippon Steel Corp. Offenlegungstag: 24. 12. 1981.
34. Itoh, Y., S. Singo, K. Yuji: Tetsu to Hagane 67 (1981), S. 2675/84.
35. Itoh, Y., S. Satoh u. Y. Kawauchi: Trans. Iron Steel Inst. Japan 20 (1980), S. 264, 265.
36. Healy, G. W.: I. Iron Steel Inst. (1970), S. 664/68.
37. Nakanishi, K., T. Nozaki, R. Uchimura, T. Ohta, M. Saigusa, J. Nagai u. F. Suda: Kawasaki Steel Techn. Report (1980) Nr. 1, S. 1/13.
38. Nagai, J., T. Yamamoto, H. Yamada, H. Take, R. Tachibana, H. Omori, K. Nakanishi u. Y. Jida: Kawasaki Steel Techn. Report (1982) Nr. 6, S. 12/20.
39. Taschenbuch für die Stahlindustrie; Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf (1981), S. 242.
40. Kokubo, J., M. Ogata, T. Kosuge, M. Nakajima, K. Kuwabara, S. Yamamoto u. T. Yamaguchi: Trans. Iron Steel Inst. Japan (1980) Nr. 2, S. B-36; Tetsu to Hagane 65 (1979), S. 213.
41. Kitamura, M., S. Ito, H. Matsui u. M. Kimura: Trans. Iron Steel Inst. Japan 22 (1982) Nr. 5, S. B-127.
42. Yamamoto, S., J. Hidetake, K. Masatoshi, K. Ichiro, N. Mitsu u. K. Toshihiro: Tetsu to Hagane 69 (1983), S. 611/17.

„Untersuchungen zum Aushärtungs- und Festigkeitsverhalten elektronenstrahlgeschweißter martensitaushärtbarer Stähle“

Gerhard Kunze, München, Hans-Dieter Steffens, Dortmund,
Günther Nowak, München, und Hans Zeilinger, München

Schweißverbindungen aus hochfesten martensitaushärtbaren Stählen bedürfen einer besonders sorgfältigen schweißtechnischen Verarbeitung und besonderer Wärmebehandlungsmaßnahmen, um das Festigkeitspotential der Grundwerkstoffe auch in der Verbindung nutzbar zu machen und Versprödungen durch intermetallische Phasen zu vermeiden. Es werden Untersuchungsergebnisse zur Ermittlung geeigneter

Elektronenstrahlschweißparameter und Wärmebehandlungsmaßnahmen mitgeteilt. Über deren Auswirkung auf Gefügeausbildung sowie Aushärtungs- und Festigkeitsverhalten der Werkstoffe X2 NiCoMo 18 12 4, X2 NiCoMo 13 15 10 und X2 NiCoMo W 18 12 2 3 wird berichtet. Es werden sowohl artgleiche Schweißverbindungen als auch Verbindungsschweißungen mit Zusatz behandelt.

Investigation of the hardness and toughness properties of electron beam welded martensitic hardenable steels

Welds of highly toughened martensitic hardenable steels require a specially careful weld technology and heat treatment measures, to fully realize the toughness potential of the base metals in the weld and to prevent embrittlements by formation of intermetallic phases.

Investigation results shown are to determine suitable electron beam weld parameters and heat treatment measures. Reported on is the result on internal structures as well as hardness and toughness properties of the metals X2 NiCoMo 18 12 4, X2 NiCoMo 13 15 10 and X2 NiCoMo W 18 12 2 3. Treated are direct welds as well as welds with fluxes.

Etudes sur le durcissement et la résistance mécanique d'aciers martensitiques aptes au durcissement structural soudés par bombardement d'électrons

Les assemblages soudés constitués d'aciers martensitiques hautement résistants aptes au durcissement structural exigent l'application de méthodes de soudage particulièrement fines et des traitements thermiques spéciaux afin de rendre utilisable le potentiel de résistance des métaux de base également dans l'assemblage et éviter la fragilisation par des phases intermétalliques. On présente des résultats d'essais en vue de déterminer les

paramètres appropriés du soudage par bombardement d'électrons et des traitements thermiques. Des indications sont données sur leur effet sur la structure des aciers X2 NiCoMo 18 12 4, X2 NiCoMo 13 15 10 et X2 NiCoMo W 18 12 2 3 dont on étudie également le durcissement structural et les caractéristiques de résistance mécanique. On traite aussi du comportement d'assemblages soudés de nature analogue et de soudages d'assemblage avec additions.

1. Einleitung

Bei den Maraging-Stählen handelt es sich neben den Ausformstählen um Eisenbasis-Werkstoffe mit den gegenwärtig höchsten Werten von Streckgrenze und Zugfestigkeit bei technisch annehmbarer Bruchdehnung. Sie verdanken ihre Festigkeit größtenteils, aber nicht ausschließlich der Ausscheidungshärtung. Es gelang Biber (1) und später Decker, Eash und Goldman (2), Zusatzelemente zu finden, die diese Legierungen im martensitischen Zustand durch Bildung intermetallischer Phasen aushärten, ohne daß dabei bereits eine Austenitrückumwandlung eintritt. Die Ausscheidung der intermetallischen Phasen beginnt bevorzugt an Versetzungslinien und Martensitsubkornengrenzen (3).

Neben lichtoptisch nicht nachweisbaren festig-

keitssteigernden Ausscheidungen treten in martensitaushärtbaren Stählen auch größere, versprödend wirkende Phasen vor allem in Form kleiner Plättchen an den ehemaligen Austenitkornengrenzen auf. Diese Ausscheidungen werden, im Gegensatz zu den bei der Aushärtung im festen Zustand gebildeten Phasen, während der Erstarrung aus der Schmelze ausgeschieden.

Sie sind bei 500facher Vergrößerung bereits im ungeätzten Zustand gut zu erkennen und wurden wie folgt identifiziert (4), (5):

- eckige Titankarbonitride
- gestreckte Titansulfide und
- eckige Titan- und Molybdänkarbide

Die martensitaushärtbaren Stähle sind aufgrund ihres besonderen Härtemechanismus schweißtechnisch relativ einfach zu verarbeiten (6). Die

anfangs entwickelten Stähle, deren werkstofftechnische Probleme als gelöst angesehen werden können, genügen jedoch den heutigen Anforderungen bei hochbelasteten und z. T. extrem dünnwandigen Bauteilen, die dort eingesetzt werden, wo eine gewichtssparende Bauweise erforderlich ist, wie z. B. im Apparatebau (z. B. für Hochdruckautoklaven, Druckbehälter für quasi-statische Beanspruchungen, Wärmetauscherrohre), im allgemeinen Maschinenbau (z. B. für hochbeanspruchte Federn), in Luft- und Raumfahrt (z. B. für Treibstofftanks, Tragflächenbeplankungen, Raketenantriebsgehäuse) sowie für Kraftmeßdosen, nicht mehr. Es werden deshalb vornehmlich weiterentwickelte Werkstoffe mit höheren Festigkeiten eingesetzt. So erreicht der Werkstoff X2 NiCoMo 18 12 4 bereits eine Festigkeit von 2,4 kN/mm². Die Entwicklung der martensitaushärtbaren Werkstoffe lief dabei in zwei Richtungen:

1. Ausgehend von dem 18%-Ni-Typ:
 - Erhöhung des Titan-Gehaltes bis auf Werte über 2%,
 - gleichzeitiger Zusatz von weiteren ausscheidungshärtenden Elementen, wie Aluminium, Vanadin u. a.,
 - Variation der Hauptlegierungselemente Nickel, Kobalt, Molybdän, vorwiegend in der Absicht, die Martensittemperatur anzupassen.
2. Ausgehend von dem 13%-Ni-Typ (Legierung Bieber):
 - Untersuchung verschiedener Titangehalte: Ti-frei, 0,2% Ti, höhere Titan-Gehalte,
 - stärkere Modifikation des Werkstoffs X2 NiCoMo 13 15 10 mit Zusätzen an weiteren ausscheidungshärtenden Elementen.

Durch zusätzliche thermomechanische Behandlungen wurden bei diesen Werkstoffvarianten Festigkeiten bis zu 3000 N/mm² erreicht (7). Das Verschweißen der genannten Stähle erfolgt vorzugsweise durch das Elektronenstrahlverfahren. Hierbei können die Verbindungen nach Lösungsglühen und Aushärten annähernd die Grundwerkstofffestigkeit erreichen (8). Allerdings kann das Schweißgut sehr stark verspröden. Diese Versprödung tritt besonders beim EB-Schweißen des

Werkstoffs X2 NiCoMo 13 15 10 auf. Sie wird auf Molybdänausscheidungen zurückgeführt, die bei diesem Werkstoff jedoch noch nicht näher identifiziert werden konnten. Eine weitere Schwierigkeit bei allen martensitaushärtenden Stählen besteht einerseits in der Bildung von stabilem, nicht aushärtbarem Austenit – vorzugsweise durch Seigerungen zwischen den Dendriten des erstarrenden Schweißguts. Andererseits kann durch die Seigerungen die Reaustenitisierungstemperatur merklich abgesenkt werden. Der Austenit kann durch Glühen oberhalb 815 °C wieder beseitigt werden (9).

Ein dem Wiederaushärten vorangestelltes Lösungsglühen ist dabei jedoch nicht immer möglich, da hierdurch die Kaltverfestigung wieder aufgehoben wird. Hieraus ergeben sich besondere Wärmebehandlungsprobleme. Die Problematik liegt darin, durch geeignete Kombination von Wärmever- und -nachbehandlung die Aushärtung so zu steuern, daß sowohl in dem Bereich, der beim Schweißen über Lösungsglüh-temperatur erwärmt wurde und damit einen Festigkeitsverlust erlitten hat, eine hohe Festigkeit erreicht, als auch im Grundwerkstoff die hohe Härte, die vor dem Schweißen eingestellt wurde, beibehalten wird. Beim Verschweißen verformter Werkstoffe mit hohen Umformgraden ist außerdem darauf zu achten, daß der Verfestigungseffekt durch die Wärmebehandlung nicht unzulässig beeinträchtigt wird.

2. Untersuchungsziele

Ziel der Untersuchungen war es, hochbelastbare Elektronenstrahl-schweißverbindungen aus hochfesten martensitaushärtbaren Stählen entsprechend den unter Punkt 1 genannten Entwicklungstendenzen herzustellen, die neben hohen, den Grundwerkstoffen ähnlichen Festigkeiten ein ausreichendes Dehnungsverhalten aufweisen. Besonderes Augenmerk sollte hierbei auf das Vermeiden spröder Bereiche im Schmelz- bzw. WEZ-Bereich gelegt werden. Dies sollte zum einen durch die Ermittlung geeigneter Schweißparameter und Wärmebehandlungen und zum anderen durch metallurgische Maßnahmen (Verwendung von Zusatzwerkstoffen) geschehen.

Tabelle 1
Zusammensetzung der Versuchswerkstoffe

Werkstoff	Element (Gew.-%)							
	C	Al	Co	Mo	Ni	Ti	V	W
A: X2 NiCoMo 18 12 4	0,007	0,06	12,0	3,98	17,9	1,7	–	–
B: X2 NiCoMo 13 15 10*)	0,003	0,09	15,0	10,40	13,2	Z	Z	–
C: X2 NiCoMoW 18 12 2 3	0,003	0,36	13,8	2,0	18,0	1,7	Z	3,0

Z = Zusatz unter 1%

*) modifizierte Zusammensetzung hinsichtlich des konventionellen Werkstoffs X2 NiCoMo 13 15 10

3. Versuchswerkstoffe

Für die Untersuchungen wurden drei verschiedene Werkstoffe entsprechend den unter Punkt 1 beschriebenen Entwicklungstendenzen benutzt, Tabelle 1.

Für die Verbindungsschweißungen mit Zusatzwerkstoff wurden Nickel- bzw. Reinstisenfolien verwendet.

Die Werkstoffproben lagen im kaltverformten Zustand (Gesamtumformgrad 76,5%) in Dicken kleiner als 0,5 mm vor. Für ergänzende Untersuchungen wurden Proben aus Kaltband mit einer Dicke von 1,2 mm verwendet. Die Werkstoffe wurden im lösungsgeglühten und ausgehärteten bzw. im nur ausgehärteten Grundzustand verschweißt.

Im Anschluß an das Schweißen wurden die Proben wiederum (lösungsgeglüht und ausgehärtet bzw. nur) ausgehärtet. Die Aushärtung wurde im Lauf der Untersuchungen entsprechend den Zwischenergebnissen verändert.

4. Versuchsergebnisse

4.1 Einfluß unterschiedlicher Schweißparameter auf die Schweißnahtgeometrie und das Erstarrungsverhalten

Vor Herstellung der Schweißverbindungen für die mechanisch-technologischen Untersuchungen wurde an Blindschweißproben der Einfluß unterschiedlicher Schweißparameter auf Nahtgeometrie und Erstarrungsverhalten untersucht. Die Schweißparameter wurden hinsichtlich Durchschweißung und weitgehender Vermeidung von Einbrandkerben hin optimiert. Für die Strahlablenkung wurde eine Dreiecksform gewählt, um eine kurze Verweilzeit des Elektronenstrahls an den Nahtflanken zu gewährleisten. Schweißparameter, die zu äußerlich fehlerfreien Nähten führten, sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Mit der Änderung der Schweißdaten wurde eine Veränderung der Schweißbadgeometrie bewirkt. Außerdem wurde der Erstarrungsverlauf beeinflusst.

Das schnelle Schweißen (50 mm/s) mit fokussiertem Strahl (SPK 3) führt zu schmalen Nähten mit annähernd gleicher Breite auf Wurzel- und Deckseite.

Insbesondere diese Nähte zeigten sich empfindlich gegen Rißbildung im deutlich ausgeprägten Kristallisationsstamm der aufeinanderstoßenden Dendriten in Schweißgutmitte, Abb. 1c. Die mit SPK 2 und 1 geschweißten Nähte weisen eine veränderte Geometrie auf, Abb. 1a, b.

Nahtunter- und Oberseite sind gleichmäßig ausgebildet. Durch die Defokussierung des Strahls (Abb. 1b, 50 mm/s, 120 kV, 2 mA) wird die Naht zwar breiter, aber der Kristallisationsstamm zwischen den zusammenwachsenden Dendriten ist weniger scharf ausgeprägt, d. h. die Erstarrung verläuft gleichmäßiger. Wird die Schweißgeschwindigkeit gesenkt (25 mm/s, 120 kV, 1 mA), verändert sich die Naht V-förmig, Abb. 1a. In Nahtmitte sind kaum noch aufeinanderstoßende Dendriten festzustellen. Die Erstarrung verläuft vorwiegend in Schweißrichtung.

4.2 Untersuchung des Aushärtungsverhaltens

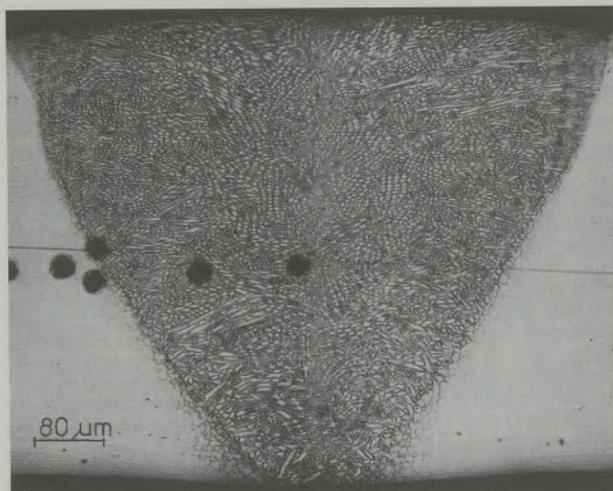
Um eine Schweißverbindung als Ganzes optimal aushärten zu können, müssen sowohl der durch den Schweißvorgang lösungsgeglühte Bereich als auch der angrenzende Grundwerkstoff optimal ausgehärtet werden. Voraushärtung vor dem Schweißen und Wiederaushärtung nach dem Schweißen müssen in geeigneter Weise kombiniert werden. Aufgrund ihres unterschiedlichen Umformgrades (die Kaltverfestigung in der Wärmeeinflußzone wird in Abhängigkeit der einwirkenden Temperatur abgebaut) zeigen die Lösungsgeglühzone (0%-Verformungszone genannt, da die Verfestigung vollständig abgebaut wurde) und der umgeformte Grundwerkstoff ein unterschiedliches Aushärtungsverhalten. Das Aushärtungsverhalten dieser Zonen wurde daher getrennt untersucht.

4.2.1 Werkstoff X2 NiCoMo 18 12 4

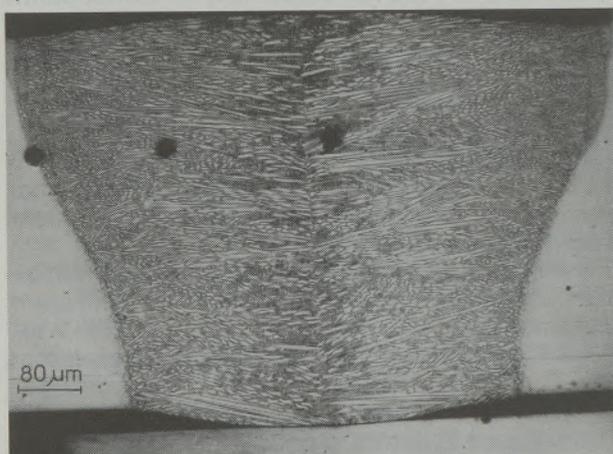
Ausgehend von bekannten konventionellen Wärmebehandlungsmaßnahmen der 18%-NiCoMo-Stähle, wurde zunächst das Aushärtungsverhalten des Werkstoffes X2 NiCoMo 18 12 4 untersucht. Die Aushärtung nach unterschiedlichen Verformungen zeigt Abb. 2a. Es ist zu erkennen, daß die Standardwärmebehandlung bei 480 °C für die in Frage kommenden Umformgrade (Versuchsgrundwerkstoff 76,5% umgeformt) nach drei

Tabelle 2
Schweißparameterkombinationen (SPK)

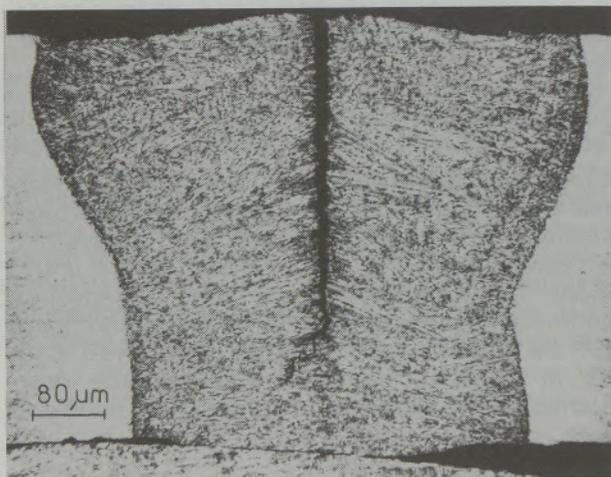
SPK	Spannung (kV)	Strom (mA)	Geschwindigkeit (mm/s)	Wedelfrequenz (Hz)	Strahl
1	120	1	25	500	defokussiert
2	120	2	50	500	defokussiert
3	120	2	50	500	fokussiert



a) SPK 1



b) SPK 2



c) SPK 3

Abb. 1
Änderung der Nahtgeometrie durch Variation der Schweißparameter (Ätzung: 2%ige alk. HNO₃)

bis sechs Stunden Aushärtungszeit ein annähernd gleichmäßiges Aushärtungsverhalten zeigt. Bei Aushärtung von Schweißverbindungen ergab sich, daß die Härte in der Schweißnaht und in der unmittelbar angrenzenden Grobkornzone nach dem Schweißen gegenüber dem Grundwerkstoff um ca. 50% abfällt. Bei den im folgenden dargestellten

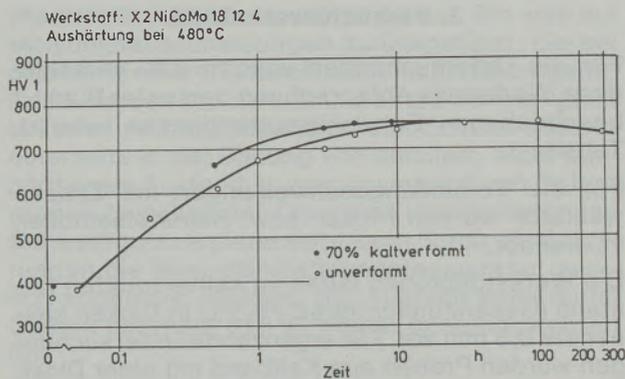


Abb. 2a

Aushärtungsverhalten nach unterschiedlichen Verformungen

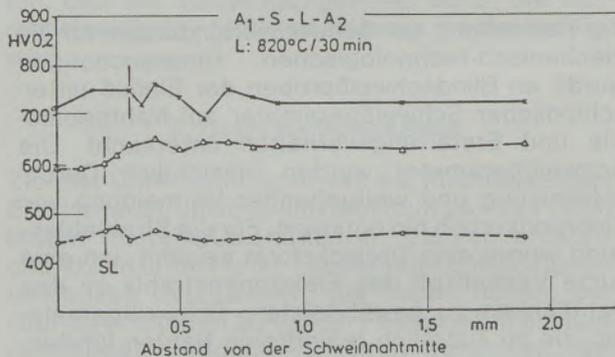
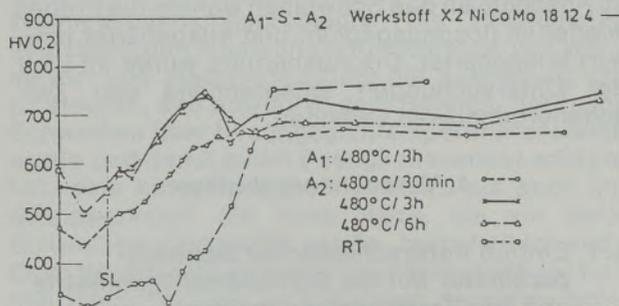


Abb. 2b

Härteverläufe an Querschliffen von Blindschweißungen (SPK1)

Messungen wurde der Nullpunkt in Schweißgutmitte gelegt. Die Schmelzlinie ist strichpunktiert angedeutet, Abb. 2b.

Aus der Breite dieser erweichten Zone ist unmittelbar der Bereich erkennbar, der über Lösungsglühtemperatur erhitzt worden ist. Durch ein nachfolgendes Aushärten in Höhe der Voraushärtungstemperatur (480°C) wird dieser weiche Bereich in Abhängigkeit der Aushärtungsdauer durch Ausscheidungshärtung verfestigt. Die erzielbare Endfestigkeit ist nach drei Stunden erreicht. Eine Verlängerung der Glühzeit bewirkt keinen weiteren Festigkeitsanstieg. Das Schweißgut bleibt jedoch auch nach dieser Aushärtung weicher als der umgebende Grundwerkstoff einschließlich Wärmeinflußzone. Ein Lösungsglühn nach dem Schweißen führt nach dreistündiger Aushärtung zu einem gleichmäßigen Härteverlauf über die ge-

samte Schweißverbindung. Die erreichbare Härte entspricht derjenigen ohne Lösungsglühen.

4.2.2 Werkstoff X2 NiCoMo 13 15 10

Abweichend von der vorigen Vorgehensweise, wurde hier zusätzlich der Einfluß von unterschiedlichen Aushärtungstemperaturen untersucht. Die Grundwerkstoffproben wurden im fließgedrückten Zustand ($\epsilon = 76,5\%$) ausgehärtet. Das auszuhärtende Gefüge der 0%-Verformungszone wurde durch Lösungsglühen bei $985^\circ\text{C}/30\text{ min}$ erzeugt. Das Ergebnis der Glühversuche zeigt Abb. 3.

Für die 0%-Verformungszone wurden nach sechsstündiger Glühzeit die höchsten Härten festgestellt. Übereinstimmend trat bei allen untersuchten Auslagerungszeiten bei 500°C ein Härteminimum auf. Zu höheren Temperaturen war wiederum ein Anstieg zu verzeichnen. Für den ausgehärteten Grundwerkstoff wurden ebenfalls bis 490°C ansteigende Härtewerte festgestellt. Oberhalb 490°C trat jedoch – wahrscheinlich infolge Überhärtung – wieder ein Härteabfall ein. Die Unterschiede bei 480°C waren gering.

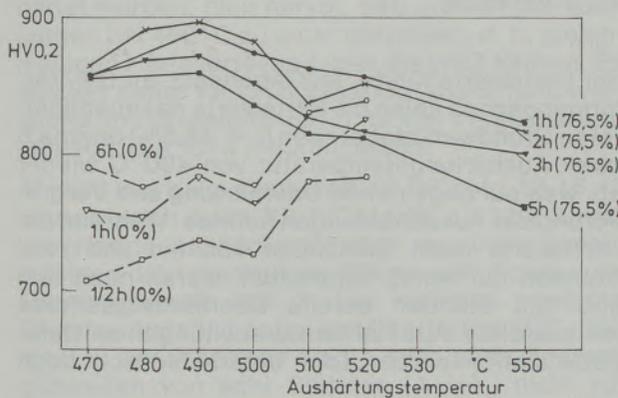


Abb. 3
Härtediagramm für X2 NiCoMo 13 15 10
(Härtemessungen auf Querschliffen)

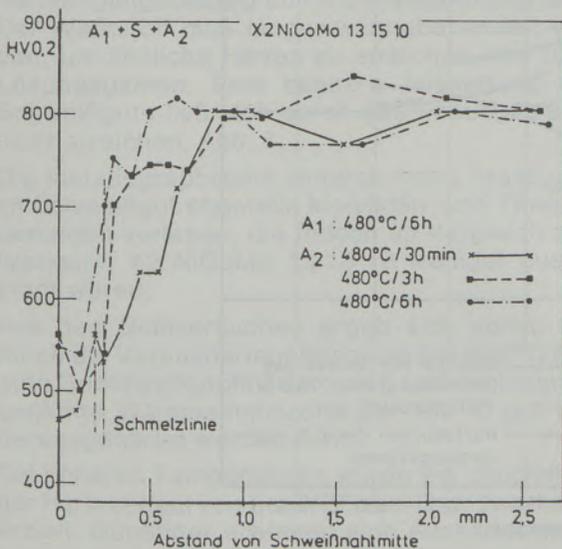


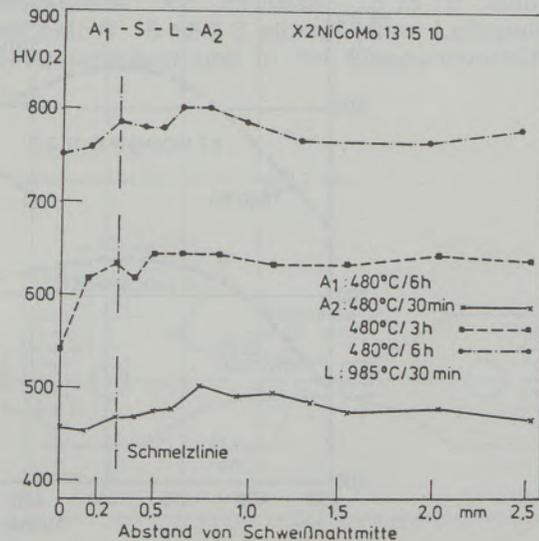
Abb. 4
Härteverläufe an Querschliffen von Blindschweißungen des Werkstoff X2 NiCoMo 13 15 10 (SPK 2)

An den Schweißverbindungen wurde daher als Grundwärmeverbehandlung zunächst eine Aushärtung bei 480°C vorgenommen, Abb. 4. Es zeigte sich, daß die Aushärtung in der WEZ nach 30 Minuten bzw. drei Stunden noch nicht abgeschlossen war, sondern daß dies erst nach längeren Zeiten der Fall war. Zudem ließ sich das Schweißgut nur sehr schlecht aushärten. Eine bessere Aushärtung des Schweißguts und eine gleichmäßige Härteverteilung über die gesamte Verbindung konnte erst durch ein zwischengeschaltetes Lösungsglühen erreicht werden, Abb. 4.

In weiteren Versuchen wurde festgestellt, daß sich mit steigender Aushärtungstemperatur bis 510°C eine bessere Aushärtung des Schweißguts und der WEZ erreichen ließ. Die WEZ-Härte blieb bis auf einen leichten Härteabfall in einer Entfernung von ca. 0,4 mm von der Schmelzlinie mit ca. 900 HV 0,2 nahezu konstant. Gegenüber einer drei- bzw. sechsstündigen Wiederaushärtung bis 480°C (Abb. 4) lagen die Härten höher, was auf einsetzende Überhärtung nach drei Stunden zurückgeführt wurde. Bei Erhöhung der Temperatur auf 520°C trat im Schweißgut wieder ein Härteabfall ein. Auch die Grundwerkstoffhärte sank leicht ab. Im Hinblick auf optimale Festigkeit sollte daher die Aushärtungstemperatur 510°C nicht übersteigen.

Nach der Wiederaushärtung wiesen das Schweißgut und die angrenzende Grobkornzone vernetzte helle Bereiche (Abb. 5) auf, in denen durch Mikroanalysen starke Ti- und Mo-Seigerungen festgestellt werden konnten. Es handelt sich wahrscheinlich um stabilen Austenit. Mikrohärtmessungen in diesen Austenitinseln ergaben durchschnittliche Härtewerte von 318 HV 0,005.

Durch das Lösungsglühen nach dem Schweißen wurden diese stabilen Reaustenitinseln wieder aufgelöst, Abb. 5b. Dadurch wird auch die dann mögliche Aushärtbarkeit des Schweißguts erklärt.



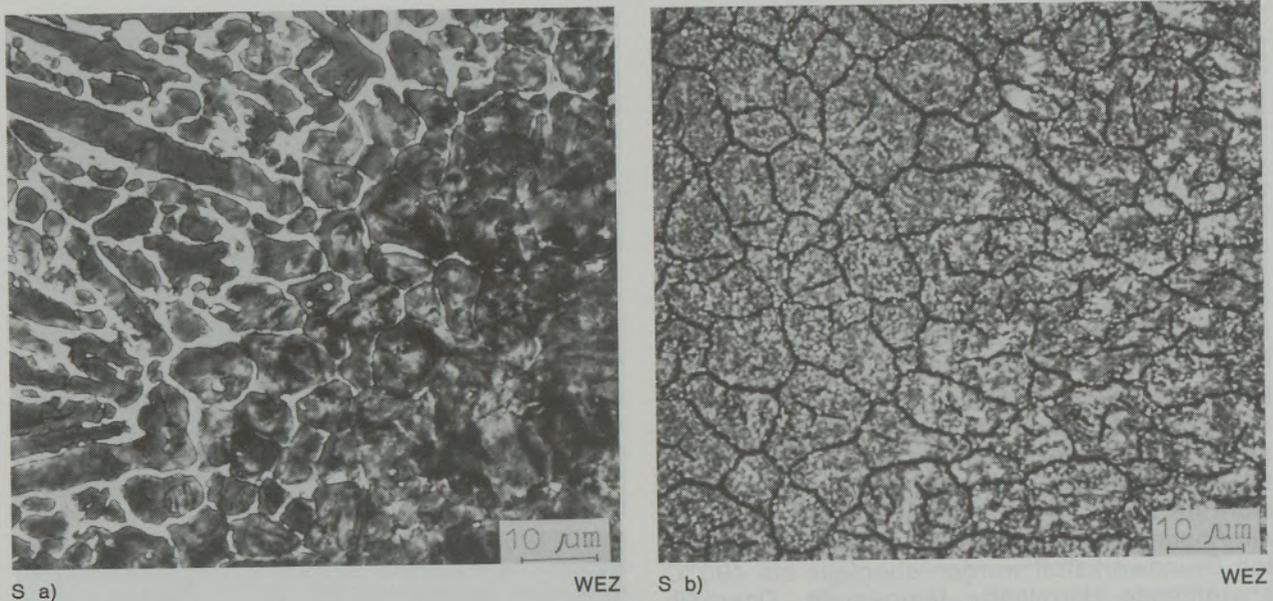


Abb. 5

Schweißgut und Wärmeeinflußzone
 a) nach einstündiger Auslagerung bei 480 °C
 b) nach Lösungsglühen und Aushärten
 (Ätzung: Pikrin/Salzsäure + V2A-Beize)

4.2.3 Werkstoff X2 NiCoMoW 18 12 2 3

Im Vergleich zum Werkstoff X2 NiCoMo 18 12 4 wurden beim X2 NiCoMoW 18 12 2 3 in der 0%-Verformungszone wesentlich höhere Festigkeitswerte erreicht, Abb. 6.

Die maximalen Festigkeitswerte der ausgehärteten Grundwerkstoffe verschoben sich mit fallenden Umformgraden zu höheren Temperaturen. Generell konnte auch hier festgestellt werden, daß eine längere Auslagerung zu einer Steigerung

der Härtewerte führte. Im Gegensatz zur 0%-Verformungszone fielen die Härtewerte der ausgehärteten Grundwerkstoffproben ($\epsilon = 76,5\%$) oberhalb einer Aushärtungstemperatur von 490 °C wieder ab, was auf beginnende Überhärtung und Vergrößerung der Ausscheidungen hinwies. Während die Härtewerte nach Glühzeiten von ein und zwei Stunden nur wenig differierten, waren nach drei und fünf Stunden bereits Überhärtungseffekte festzustellen. Aus Härteuntersuchungen an Gefügesimulationsproben, die unterschiedlich hoch

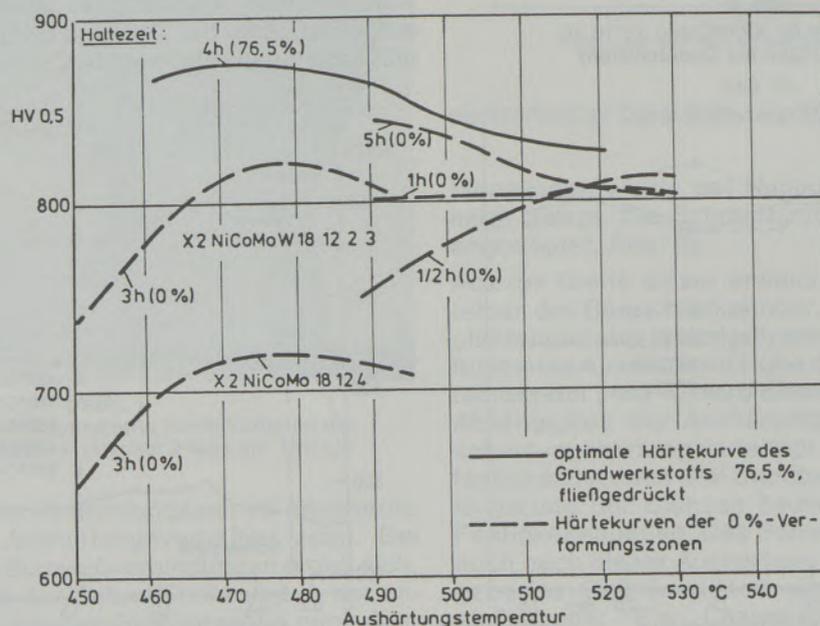


Abb. 6

Härtediagramm für X2 NiCoMoW 18 12 2 3 (Härtemessung auf der Probenoberfläche)

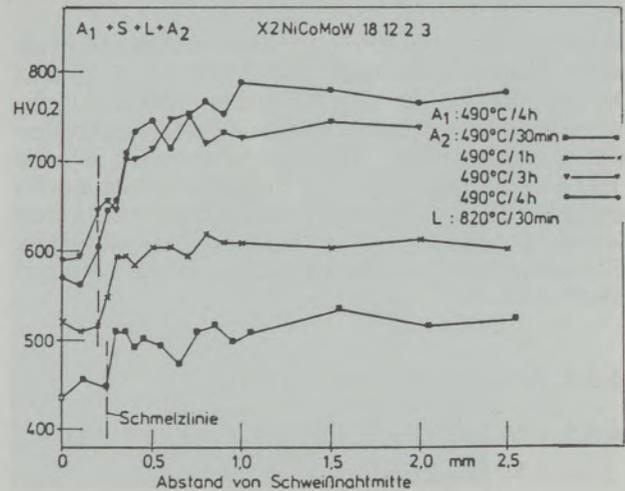
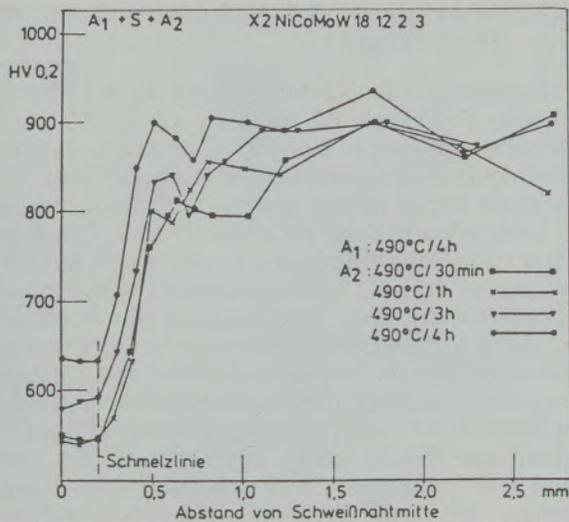


Abb. 7

Härteverläufe an Querschliffen von Blindschweißungen des Werkstoffs X2 NiCoMoW 18 12 2 3 (SPK 1)

austenitisiert und danach unterschiedlich ausgehärtet wurden, ging hervor, daß Aushärtebehandlungen bei 490 °C zu einer optimalen, d. h. gleichmäßigen Härteverteilung über die WEZ führten. Es wurden daher für grundlegende Aushärtungsversuche an Schweißnähten zunächst Voraushärtungen von 490 °C/4 h durchgeführt.

Ähnlich wie beim Werkstoff X2 NiCoMo 13 15 10 führten auch beim X2 NiCoMoW 18 12 2 3 erst verlängerte Aushärtungszeiten zu einem gleichmäßigen Härteverlauf in Wärmeeinflußzone und Grundwerkstoff, Abb. 7. Die maximal erreichte Grundwerkstoffhärte lag im Mittel bei ca. 850–900 HV 0,2. Der Werkstoff neigte auch nach Gesamtglühzeiten von acht Stunden (A₁+A₂) nicht zur Überhärtung im Grundwerkstoff. Ein Lösungsglühen nach dem Schweißen mit anschließender Aushärtung führte zu geringen Härtewerten, da der Verfestigungsbeitrag durch die Verformung fehlt. Der Werkstoff muß länger wärmebehandelt werden, um ähnliche Härten zu erreichen, wie ohne Lösungsglühen. Eine bessere Aushärtung des Schweißguts ließ sich durch das Lösungsglühen nicht erreichen, Abb. 7.

Die metallographische Untersuchung ergab, daß im Schweißgut ebenfalls Molybdän- und Titanseigerungen vorlagen, die jedoch im Vergleich zum Werkstoff X2 NiCoMo 13 15 10 weniger ausgeprägt waren.

Aus den Glühversuchen ergab sich somit, daß durch die Voraushärtebehandlung bei 490 °C eine gute Grundwerkstoffhärte erzielt und die lösungsgeglühte Wärmeeinflußzone bei 490 °C gut wiederausgehärtet werden kann.

Bei höheren Temperaturen wurde ein gleichmäßiger Härteverlauf von der WEZ zum Grundwerkstoff erzielt. Günstiger erwiesen sich Aushärtetemperaturen bis ca. 500 °C. Weitere Steigerungen der Härte sind nach Abb. 6 durch Verlängern der Glüh-

zeit möglich. Eine Anhebung der Temperaturen auf 510 °C bzw. 520 °C führte zu einem Absinken der Härte.

4.3 Zugversuche

4.3.1 Probenherstellung

Entsprechend den Erkenntnissen aus den Vorversuchen wurden die zur Verfügung stehenden fließgedrückten Blechproben wärmebehandelt und für die Schweißversuche vorbereitet. Die Blechstreifen wurden in einer Haltevorrichtung eingespannt und überschweißt (Blindschweißungen, Schweißparameter SPK 1, 2, 3).

Bei den Verbindungsschweißungen wurden die für das Schweißen vorbereiteten Blechhälften der Werkstoffe X2 NiCoMo 13 15 10 und X2 NiCoMoW 18 12 2 3 stumpf (ohne Luftspalt) aneinandergelegt und in der Einspannvorrichtung

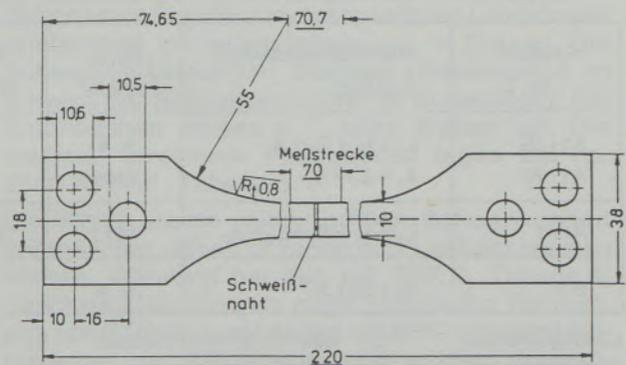


Abb. 8
Flachzugproben

mit folgenden Parametern verschweißt: 120 kV, 2,2 mA, 45 mm/s.

Zusätzlich zu den Verbindungsschweißungen zwischen den Werkstoffen X2 NiCoMo 13 15 10 und X2 NiCoMoW 18 12 2 3 wurden Verbindungsschweißungen mit eingelegten Zusatzwerkstoffen (Reinnickel- und Reinsteifenfolien, Stärke 100 μm) durchgeführt. Die Schweißströme waren gegenüber dem Schweißen ohne Zusatzwerkstoff leicht angehoben. Aus den so hergestellten Schweißproben wurden Flachzugproben hergestellt, Abb. 8.

4.3.2 Blindschweißproben

4.3.2.1 Werkstoff X2 NiCoMo 18 12 4 (A-Proben)

Der Werkstoff X2 NiCoMo 18 12 4 wurde im Ausgangswärmebehandlungszustand L+A (820°C/30 min + 480°C/3 h) bzw. A (480°C/3 h) verschweißt. Das Auslagern nach dem Schweißen erfolgte wiederum bei 480°C/3 h. Die mechanisch-technologischen Werte sind in Tabelle 3 dargestellt. Während die Festigkeit des Ausgangszustandes A bei 2385 N/mm² lag, bewirkte ein dem Aushärten vor dem Schweißen vorangestelltes Lösungsglühen keine Festigkeitsänderung der Gesamtverbindung. Eine Lösungsglühbehandlung nach dem Schweißen führte bei ähnlichen Festigkeitswerten zu einem Dehnungsanstieg, was auf das feinere Gefüge zurückgeführt wurde. Ergänzende Versuche an unterschiedlich geschweißten Verbindungen (SPK 3) ergaben ähnliche Festigkeitswerte zwischen 2200 N/mm² und 2280 N/mm², Tabelle 3.

Alle Proben – bis auf diejenigen, die nach dem Schweißen lösungsgeglüht wurden – versagten im Bereich der schmelzgrenznahen Grobkornzone bzw. im Schweißgut, was auf die Bildung von stabilem Austenit bzw. Sprödphasen zurückgeführt wurde.

4.3.2.2 Werkstoff X2 NiCoMo 13 15 10 (B-Proben)

Im Gegensatz zum X2 NiCoMo 18 12 4 versprödete der Werkstoff X2 NiCoMo 13 15 10 nach Wärmebehandlungen bei 480°C so stark, daß die Proben glasartig zersplitterten. Die erreichten Festigkeiten lagen in der gleichen Größenordnung wie beim Werkstoff X2 NiCoMo 18 12 4. Die Aushärtung des Schweißgutes war nach einer Aushärtungsdauer von 30 Minuten bereits weitgehend abgeschlossen. Eine Verlängerung der Auslagerung auf 3 h ergab keine weitere Festigkeitssteigerung. Es trat im Gegenteil bei den mit höherer Energieeinbringung und defokussiertem Strahl geschweißten Proben (SPK 2) ein Abfall in der Festigkeit auf Werte unter 2000 N/mm² ein. Als Trend war erkennbar, daß die nach dem Fließdrücken bei 985°C/30 min lösungsgeglühten Proben in der Endfestigkeit höher lagen als die nicht lösungsgeglühten Proben (2445 N/mm² gegenüber 2175 N/mm²).

Als Ursache für diese Versprödung nach Wärmebehandlungen bei 480°C wurden anhand von Durchstrahlungsuntersuchungen an gleichartig wärmebehandelten Grundwerkstoffproben festgestellt, daß im Gefüge eine μ -Phase vom Typ Fe₇Mo₆ vorlag, die plättchenförmig und grob verteilt auftrat, Abb. 9.

Im folgenden wurde daher versucht, durch ein erneutes Lösungsglühen nach dem Schweißen mit anschließender Aushärtung bei 480°C eine Festigkeits- und Dehnungssteigerung zu bewirken. Die Festigkeits- und Dehnungswerte sanken im Vergleich zu den nicht lösungsgeglühten Proben jedoch noch weiter ab, obwohl die stabilen Austenitbereiche an den Korngrenzen in der WEZ und im Schweißgut durch das Lösungsglühen aufgelöst wurden. Ein Anheben der Wiederaushärtungstemperatur auf 510°C (1 h) führte zu einem Anstieg der Festigkeit, wobei eine Verlängerung der Aushärtungszeit auf 3 h wieder zu einem Festigkeitsabfall führte. Vergleichsweise gute Werte

Tabelle 3

Ergebnisse der Zugversuche von Schweißverbindungen des Werkstoffs X2 NiCoMo 18 12 4

Proben-Nr.	Wärmebehandlungszustand	R _{p0,01} N/mm ²	R _{p0,2} N/mm ²	R _m N/mm ²	$\epsilon_{\text{ges.}}$ %	$\epsilon_{\text{pl.}}$ %	Bruch
A1/13	L ₁ +A ₁ +S ₁ +A ₂	n. e.	–	2356	1,32	0,07	S
A1/29	A ₁ +S ₁ +A ₂	2188	–	2385	1,248	0,088	S
A1/1	L ₁ +A ₁ +S ₁ +L ₂ +A ₂	1911	2285	2328	1,92	0,687	GW
S 3	A ₁ +S ₃ +A ₁	n. e.	–	2261	1,12	0,04	S

Lösungsglühen: L₁: 820°C/30 min/Vakuum

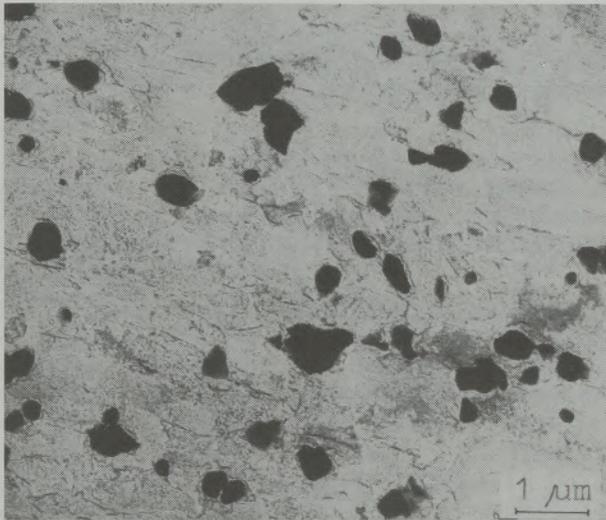
L₂: 820°C/30 min/Luft

Aushärtung: A₁: 480°C/3h/Vakuum

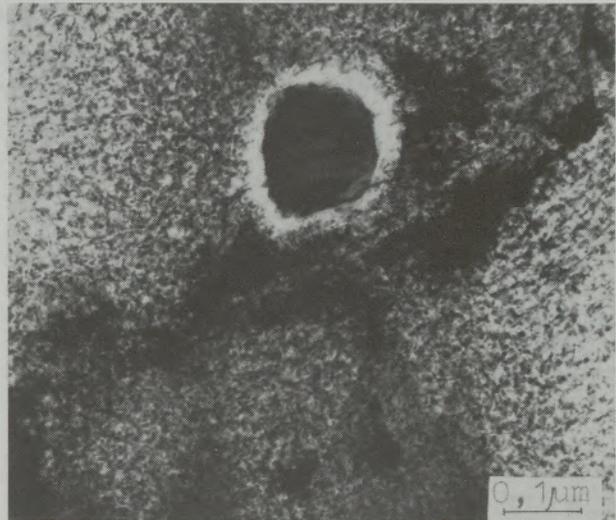
A₂: 480°C/3h/Luft

Schweißparameterkombination:

S₁, S₃ (SPK 1,3)



a) Kohlenstoffextraktionsabdruck



b) gedünnte Folie

Abb. 9
Plättchenförmige Fe_7Mo_6 -Ausscheidungen

wurden erzielt, wenn ohne anschließendes Lösungsglühn bei 510°C und 520°C ausgelagert wurde, Tabelle 4a.

Aus den Messungen ging hervor, daß ein Lösungsglühn nach dem Schweißen zumindest bei der verwendeten Temperaturführung vermieden werden sollte, da in der Regel ein Festigkeitsabfall eintritt. Die Aushärtungstemperatur sollte bei 510°C bis 520°C liegen.

Die plastischen Dehnungsanteile waren bei allen Versuchen unbefriedigend (0,025–0,085%), obwohl festgestellt werden konnte, daß gegenüber einer Aushärtung bei 480°C generell eine Verbesserung eintrat. Dies wird auf die noch nicht optimalen Lösungsglüh- bzw. Aushärtungsparameter zurückgeführt, da die Proben bevorzugt im Grundwerkstoff versagten, der nicht durch den Schweißprozeß beeinflusst wurde.

Nachdem festgestellt werden konnte, daß eine Wärmenachbehandlung bei erhöhten Aushärtungstemperaturen zu verbesserten Eigenschaften führte, wurden die Probenrohlinge bereits vor dem Schweißen bei erhöhten Temperaturen (510°C) ausgelagert, Tabelle 4b.

Die Werte weisen aus, daß den hohen Festigkeiten noch eine unbefriedigende Verformungsfähigkeit der Schweißverbindungen gegenübersteht. Während die im Grundwerkstoff gerissenen Proben ohne meßbare plastische Verformung brachen, wurden bei Proben, die im Schweißgut bzw. an der Schmelzlinie brachen, plastische Anteile in der Größenordnung von 0,025–0,048% festgestellt. Diese Größenordnung entspricht den Werten, die auch bei den Zugproben des Werkstoffes X2 NiCoMo 18 12 4 gemessen wurden. Die ausgezeichneten Festigkeits- und Dehnungswerte des gleichartig wärmebehandelten Grundwerkstoffes wurden nicht erreicht.

Die so wärmebehandelten Proben (analog B 2 / 17, Tabelle 4b) wurden ebenfalls mit dem Durchstrah-

lungselektronenmikroskop untersucht, um die Ursachen für die verbesserten mechanisch-technologischen Werte zu ermitteln.

Neben der primär ausgeschiedenen μ -Phase vom Typ Fe_7Mo_6 gibt es in allen Gefügezonen sehr feine netz- oder kettenförmig angeordnete, 5–10 nm große Ausscheidungen, die dem orth. Ni_3Mo bzw. der hexagonalen η -Phase Ni_3Ti zugeordnet werden können. Sie entstehen bevorzugt an den Korngrenzen und Versetzungen des Härtegefüges. Diese Ausscheidungen sind der Grund für die Festigkeitssteigerung nach Wärmebehandlungen bei 510°C . Die μ -Phase ist noch vorhanden. Den entscheidenden Beitrag für die Festigkeits- und Zähigkeitssteigerung leisten jedoch die Ni_3Ti - bzw. Ni_3Mo -Ausscheidungen.

4.3.2.3 Werkstoff X2 NiCoMoW 18 12 2 3 (C-Proben)

Entsprechend den Ergebnissen aus den vorbereitenden Wärmebehandlungsuntersuchungen wurde für die Aushärtung der Proben eine Temperatur von 505°C gewählt. In diesem Bereich fiel die Festigkeit zwar schon wieder leicht ab, die Zähigkeit war jedoch bei den derart wärmebehandelten untersuchten unverschweißten Grundwerkstoffproben zufriedenstellend ($\epsilon_{\text{pl.}} = 0,34\%$). Die Schweißverbindungen brachen überwiegend im Bereich der Schmelzlinie bzw. im Schweißgut. Die Bruchflächen wiesen z. T. feine Waben auf. Die maximal erreichten Festigkeiten lagen bei ca. 2700 N/mm^2 , Tabelle 5.

Die Werte waren relativ großen Schwankungen unterworfen, deren Ursache nicht geklärt werden konnte. Während bei den mit SPK 3, Tabelle 4, geschweißten Proben noch plastische Dehnungen von 0,032% und bei den mit SPK 1 geschweißten sogar bis 0,096% gemessen wurden, versprödeten die mit SPK 2 geschweißten Verbindungen stärker. Es wurden keine plastischen Verformun-

Tabelle 4a

Ergebnisse der Zugversuche an Schweißverbindungen des Werkstoffs X2 NiCoMo 13 15 10

Proben-Nr.	Wärmebehandlungs- zustand	$R_{p0,01}$ N/mm ²	R_m N/mm ²	$\epsilon_{ges.}$ %	$\epsilon_{pl.}$ %	Bruch
B 1/13	L ₁ +A ₁ +S ₁ +L ₂ +A ₁	1330	1434	0,76	0,025	GW
B 2/13	L ₁ +A ₁ +S ₂ +L ₂ +A ₁	—	898	0,51	—	GW/S
B 1/15	L ₁ +A ₁ +S ₁ +L ₂ +A ₂	1278	2045	1,09	0,05	GW
B 2/15	L ₁ +A ₁ +S ₂ +L ₂ +A ₂	—	926	0,505	—	GW/S
B 1/16	L ₁ +A ₁ +S ₁ +L ₂ +A ₃	1011	1468	0,765	0,025	GW
B 2/16	L ₁ +A ₁ +S ₂ +L ₂ +A ₃	—	884	0,45	—	GW/S
B 1/14	L ₁ +A ₁ +S ₁ +A ₂	1463	2601	1,35	0,085	GW
B 2/14	L ₁ +A ₁ +S ₂ +A ₂	1328	2459	1,29	0,065	GW
B 1/10	L ₁ +A ₁ +S ₁ +A ₄	1576	2559	1,279	0,063	GW
B 2/10	L ₁ +A ₁ +S ₂ +A ₄	1647	2603	1,324	0,060	GW

Lösungsglühen: L₁: 985°C/30 min/Vakuum L₂: 985°C/30 min/Luft
 Aushärtung: A₁: 480°C/6h/Luft A₂: 510°C/1h/Luft
 A₃: 510°C/3h/Luft A₄: 520°C/1h/Luft

Tabelle 4b

Proben-Nr.	Wärmebehandlungs- zustand	$R_{p0,01}$ N/mm ²	R_m N/mm ²	$\epsilon_{ges.}$ %	$\epsilon_{pl.}$ %	Bruch
B 1/30	A ₁ +S ₁ +A ₁	—	2868	1,296	0,04	S
B 2/6	L ₁ +A ₁ +S ₂ +A ₂	—	3092	1,14	—	GW/S
B 2/17	A ₁ +S ₂ +A ₂	2806	2965	1,224	0,048	S
Grundwerkstoff- vergleichs- probe	A ₃	n. e.	3134	n. e.	0,35	GW

Lösungsglühen: L₁: 985°C/30 min/Vakuum
 Aushärtung: A₁: 510°C/2h/Vakuum A₂: 510°C/1h/Vakuum A₃: 510°C/3h/Vakuum
 Schweißparameter-
 kombination: S₁, S₂ (SPK 1,2; siehe Tabelle 2)

Tabelle 5

Ergebnisse der Zugversuche an Schweißverbindungen des Werkstoffes X2 NiCoMoW 18 12 2 3

Proben-Nr.	Wärmebehandlungs- zustand	$R_{p0,01}$ N/mm ²	R_m N/mm ²	$\epsilon_{ges.}$ %	$\epsilon_{pl.}$ %	Bruch
C 1/6	L+A ₁ +S ₁ +A ₂	1967	2512	1,16	0,096	S
C 1/25	A ₁ +S ₁ +A ₂	2577	2720	1,192	0,048	S
C 2/16	L+A ₁ +S ₂ +A ₂	—	2334	1,064	—	S
C 2/19	A ₁ +S ₂ +A ₂	—	2105	0,986	—	S
C 3/15	L+A ₁ +S ₃ +A ₂	2381	2513	1,16	0,032	S
C 3/18	A ₁ +S ₃ +A ₂	2577	2668	1,168	0,032	S

Lösungsglühen: L: 820°C/30 min/Vakuum
 Aushärtung: A₁: 505°C/5h/Vakuum A₂: 505°C/1h/Vakuum
 Schweißparameter-
 kombination: S₁, S₂, S₃ (SPK 1, 2, 3)

gen mehr gemessen. Die erzielbaren mechanisch-technologischen Eigenschaften wurden neben den Wärmebehandlungsmaßnahmen hier maßgeblich durch die Schweißparameter mitbestimmt.

Aus den metallographischen Untersuchungen ging hervor, daß auch hier in der schmelzliniennahen Grobkornzone netzartig verbundene stabile Austenitinseln vorlagen, welche die Festigkeit der Verbindung beeinträchtigten.

Durchstrahlungsuntersuchungen zeigten, daß der durch Anreicherung von Ti und Ni stabilisierte Austenit im Schweißgut und an der Schmelzlinie auch nach einer Aushärtungsbehandlung vollkommen ausscheidungsfrei war, wodurch seine geringe Festigkeit erklärt wird.

Im Gegensatz zum Werkstoff X2 NiCoMo 13 15 10 wurden bei diesem Werkstoff X2 NiCoMoW 18 12 2 3 Primärausscheidungen vom Typ Fe_7Mo_6 festgestellt, die erheblich kleiner waren (ca. Faktor 10) und somit eine geringere Versprödung verursachten. Weiterhin wurden sehr feine netz- oder kettenförmig angeordnete, 5–10 nm große Ausscheidungen festgestellt, die dem orth. Ni_3Mo bzw. der hexagonalen η -Phase Ni_3Ti zugeordnet werden konnten. Diese entstanden bevorzugt an Korngrenzen und Versetzungen des Härtegefüges.

Aus Härtemessungen an Querschliffen ging hervor, daß die Grobkornzone gegenüber dem Grundwerkstoff etwas erhöhte Härtewerte aufweist, wohingegen im Schweißgut geringere Werte gemessen wurden.

Eine Verbesserung der Festigkeitswerte durch ein Lösungsglügen nach dem Schweißen konnte nicht erreicht werden.

4.3.3 Verbindungsschweißproben

Zusätzlich zu den Problemen bei den artgleichen (Blind-)Schweißungen trat bei den Verbindungsschweißungen verschiedener Werkstoffe das Problem der veränderten chemischen Zusammensetzung infolge der Werkstoffvermischung in der Schweißnaht auf. Die Wärmebehandlung wurde daraufhin auf die zu verschweißenden Werkstoffe dahingehend abgestimmt, daß diese einzeln – entsprechend den vorliegenden Erkenntnissen – vorausgehärtet wurden und daß für die Wärmehandlung eine voraussichtlich für beide Fügepartner optimale Temperatur gewählt wurde.

4.3.3.1 Verbindungen von X2 NiCoMo 13 15 10 mit X2 NiCoMoW 18 12 2 3 (BC-Proben ohne Schweißzusatz)

Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Tabelle 6 dargestellt. Die Festigkeiten blieben deutlich hinter denen der entsprechenden Blindschweißproben der jeweiligen Werkstoffe zurück. Plastische Dehnungen wurden in einigen Fällen überhaupt nicht festgestellt, was auf eine ungünstige Legierungszusammensetzung infolge der Werkstoffvermischung hinwies. Die metallographische Untersuchung ergab, daß im Schweißgut große Anteile an stabilem, nicht aushärtbarem Austenit vorlagen, die frühzeitig versagten. Lösungsglühbehandlungen nach dem Schweißen führten in einigen Fällen zwar zu verbesserten Festigkeiten. Die Werte waren jedoch auch hier – verglichen mit artgleichen (Blind-)Schweißungen – nicht zufriedenstellend. Dies ist möglicherweise auf ungün-

Tabelle 6

Ergebnisse der Zugversuche an Verbindungsschweißungen der Werkstoffe
X2 NiCoMo 13 15 10 und X2 NiCoMoW 18 12 2 3

Proben-Nr.	Wärmebehandlungs- zustand	$R_{p0,01}$ N/mm ²	R_m N/mm ²	$\epsilon_{ges.}$ %	$\epsilon_{pl.}$ %	Bruch
BC 1/33	$A_1 + S_1 + A_2$	–	1171	0,464	–	S
BC 2/34	$A_1 + S_2 + A_2$	–	2018	1,016	–	S
BC 1/35	$A_1 + S_1 + L_1 + A_3$	–	1638	0,773	–	S
BC 2/35	$A_1 + S_2 + L_1 + A_3$	1549	2392	1,156	0,055	S
BC 1/36	$A_1 + S_1 + L_2 + A_4$	–	1415	0,68	0,0065	S
BC 2/37	$A_1 + S_2 + L_2 + A_4$	–	1567	0,74	0,006	S

Lösungsglügen: L_1 : 820°C/1h/L
 L_2 : 985°C/30 min/H₂O

Aushärtung: A_{1B} : 510°C/2h/V
 A_{1C} : 505°C/5h/V
 A_2 : 500°C/1h/V
 A_3 : 505°C/6h/L
 A_4 : 505°C/6h/H₂O

Schweißparameter-
kombination: S_1, S_2 (SPK 1,2)

stige Lösungsglühbehandlungen (jeweils auf einen der Grundwerkstoffe abgestimmt) zurückzuführen, da hier im Schweißgut eine veränderte Legierung vorlag.

Eine Verlängerung der Aushärtungszeit nach dem Lösungsglügen von einer auf sechs Stunden bewirkte eine Versprödung des Schweißguts. Der nach einstündiger Aushärtung noch relativ verfor-

mungsreich erfolgende Bruch weist nach sechs Stunden teilweise ein spaltbruchähnliches Aussehen auf.

4.3.3.2 Artgleiches Verbindungsschweißen von Proben aus X2 NiCoMo 13 15 10 mit Fe- und Ni-Zusatz (BK-, BKFe-, BKNi-Proben)

Um zu überprüfen, ob die Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften des Schweißguts sich durch Veränderung der Legierungszusammensetzung im Schweißgut verbessern lassen, wurden Verbindungsschweißungen mit Ni- und Fe-Folie durchgeführt. Die Ergebnisse der mechanisch-technologischen Untersuchungen sind in Tabelle 7 dargestellt. Die höchsten Festigkeiten wurden bei den ohne Zusatz geschweißten Proben gemessen.

Ebenso wie bei den BK-Proben ohne Zusatz trat auch bei den mit Zusatz geschweißten Proben der Bruch in bzw. neben der Schweißnaht ein. Durch die Zugabe der Fe-Folie trat jedoch – entgegen dem angestrebten Effekt – eine zusätzliche Versprödung der Schweißnaht ein. Sowohl die nach dem Schweißen ausgehärtete als auch die nicht ausgehärtete Probe wiesen über große Bruchflächenbereiche Spaltbruchbildung auf. Während die nicht wiederausgehärtete Probe zu ca. 90% mit Spaltbrüchen bedeckt war, konnte dieser Anteil durch die Wärmebehandlung (Aushärtung) wesentlich abgesenkt werden. Es waren vermehrt Scherbruchanteile festzustellen.

Da durch die Wärmebehandlung bei der Aushärtung die Versprödung des Schweißguts vermindert werden konnte, ist anzunehmen, daß Lösungsgeglühte und ausgelagerte Proben noch bessere Eigenschaften aufweisen.

Noch niedriger als bei den mit Fe-Zusatz geschweißten Verbindungen lagen die Festigkeiten bei den mit Ni-Folie geschweißten. Bei der nicht

ausgehärteten Verbindung (BK Ni1) traten jedoch geringe plastische Dehnungen auf. Die Probe wies eine Mischbruchfläche aus Spaltbrüchen und verformungsreicheren Scherwaben auf.

Aus den an Querschliffen dieser mit und ohne Zusatz geschweißten Proben durchgeführten Härtemessungen ging hervor, daß sich der Grundwerkstoff zwar hervorragend aushärten ließ (ca. 900 HV 0,2), das Schweißgut aber wesentlich niedrigere Härten aufwies. Durch die Aushärtung konnte die Härte des Schweißguts nicht angehoben werden. Die mit Ni-Zusatz verschweißten Proben wiesen gegenüber den mit Fe-Folie verschweißten Proben sehr viel niedrigere Härtewerte auf (300 HV 0,2 gegenüber 600 HV 0,2).

Wahrscheinlich müssen für die Aushärtung der durch den jeweiligen Schweißzusatz stark veränderten Legierungen grundlegend andere Wärmebehandlungen durchgeführt werden. Eine erhöhte Auslagerungstemperatur scheidet jedoch aus, da die Festigkeit des Grundwerkstoffs zu stark absinken würde. Durch die Vermischung mit den reinen Zusatzwerkstoffen ist wahrscheinlich eine Verarmung an ausscheidungshärtenden Elementen eingetreten. In diesem Fall könnte eine Verarmung durch entsprechend legierte Zusatzwerkstoffe vermieden werden. Die Verwendung von Nickel bzw. Reinsteisenschweißzusätzen scheidet für eine Verbesserung der mechanisch-technologischen Eigenschaften nach den vorliegenden Ergebnissen auf jeden Fall aus.

4.3.3.3 Verbindungsschweißen von X2 NiCoMo 13 15 10 mit X2 NiCoMoW 18 12 2 3 mit Fe- und Ni-Zusatz

Wie in den artgleich geschweißten Verbindungen des Werkstoffs X2 NiCoMo 13 15 10 wurden auch bei den Verbindungsschweißungen zweier unterschiedlicher Werkstoffe bei Verwendung von rei-

Tabelle 7

Ergebnisse der Zugversuche an artgleichen Verbindungen aus X2 NiCoMo 13 15 10 mit und ohne Fe- bzw. Ni-Zusatz

Proben-Nr.	Wärmebehandlungszustand	$R_{p\ 0,01}$ N/mm ²	R_m N/mm ²	$\epsilon_{ges.}$ %	$\epsilon_{pl.}$ %	Bruch
BK 1	L+KW+S+A ₂	2072	2407	1,192	0,032	S
BK 9	L+KW+S+A ₂	n.e.	2208	n.e.	n.e.	S
BK Fe1	L+KW+A ₁ +S	–	894	0,496	–	S
BK Fe2	L+KW+A ₁ +S+A ₂	–	1546	0,864	–	S
BK Fe9	L+KW+A ₁ +S+A ₂	n.e.	2125	n.e.	n.e.	S
BK Ni1	L+KW+A ₁ +S	573	827	0,50	0,096	S
BK Ni3	L+KW+A ₁ +S+A ₂	535	780	0,836	0,528	S
BK Ni9	L+KW+A ₁ +S+A ₂	n.e.	788	n.e.	n.e.	S

Lösungsgeglühen:

L: 985°C/30 min/Vakuum

KW: Kaltwalzen

Aushärten:

A₁: 500°C/1h/Vakuum

A₂: 500°C/2h/Vakuum

Tabelle 8

Proben-Nr.	Wärmebehandlungs- zustand	$R_{p0,01}$ N/mm ²	R_m N/mm ²	$\epsilon_{ges.}$ %	$\epsilon_{pl.}$ %	Bruch
BC Ni 1	A ₁ +S+A ₂	426	548	0,576	0,264	S
BC Fe12	A ₁ +S+A ₂	—	1543	0,680	—	S

Aushärtung vor

dem Schweißen:

A_{1B}: 510°C/2h/VakuumA_{1C}: 505°C/5h/Vakuum

Wiederaushärtung:

A₂: 505°C/1h/Vakuum

nen Schweißzusätzen ähnlich niedrige Festigkeiten gemessen, Tabelle 8.

Auch hier ließ sich das Schweißgut nicht aushärten, sodaß auch bei diesen Proben der Bruch im Schweißgut eintrat, Abb. 10.

5. Schlußfolgerung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Festigkeits- und Zähigkeitsverhalten von Dünnblech-Elektronenstrahlschweißverbindungen der martensitahärtbaren Stähle X2 NiCoMo 18 12 4, X2 NiCoMoW 18 12 2 3 und X2 NiCoMo 13 15 10 (modifizierte Zusammensetzung) untersucht. Dabei wurden sowohl Blindschweißungen als auch Verbindungsschweißungen aus zwei Werkstoffen untersucht.

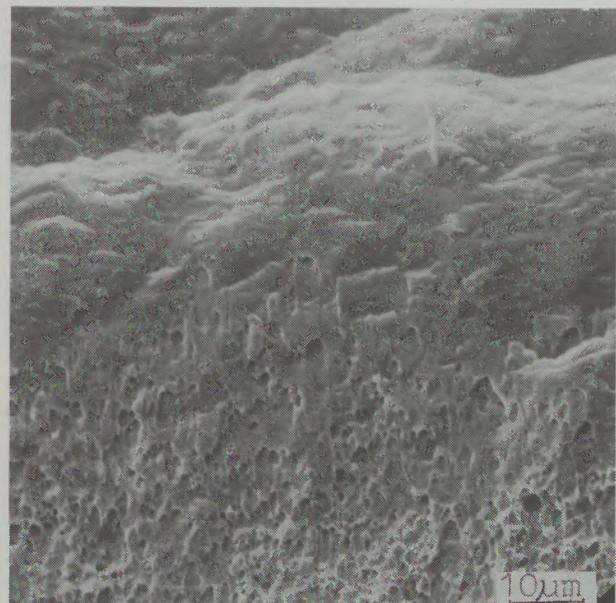
Das metallkundliche Problem der durchgeführten Untersuchungen bestand darin, durch geeignete Wärmebehandlung die Ausscheidungshärtung so zu steuern, daß Schweißverbindungen hoher Festigkeit und Zähigkeit entstanden. Das zu erwartende Festigkeitspotential wurde in vorbereitenden Wärmebehandlungsuntersuchungen bestimmt.

Durch Zugversuche wurde ermittelt, daß die für den Werkstoff X2 NiCoMo 18 12 4 empfohlene Aushärtung bei 480°C beim Werkstoff X2 NiCoMo 13 15 10 zu erheblicher Versprödung und zum Versagen bei relativ niedrigen Belastungen führte. Als Ursache für die Versprödung wurden in Durchstrahlungsuntersuchungen plättchenförmige Ausscheidungen vom Typ Fe₇Mo₆ festgestellt.

Durch Variation der Wärmebehandlung (Aushärtung bei 510°C) gelang es, Festigkeit und Dehnung des Grundwerkstoffs auf über 3000 N/mm² bzw. über 0,35% zu steigern. Als Grund für diese Verbesserung wurde die Ausscheidung der η -Phase Ni₃Ti bzw. Ni₃Mo ermittelt. Diese Festigkeit wurde auch in den Schweißverbindungen erreicht. Die Dehnung lag allerdings um rund eine Größenordnung niedriger. Die Proben versagten überwiegend im Schweißgut bzw. in der schmelzliniennahen Wärmeeinflußzone. Dies bedeutet, daß durch die gewählte Wärmeführung zwar die Festigkeit des Grundwerkstoffs erreicht wird, daß die Zähigkeit im lösungsgeglühten Bereich aber auf jeden Fall absinkt. Versuche, dieses Zähigkeitsverhalten durch Verändern der Legierungszusammensetzung (Einsatz von Ni- bzw. Fe-Schweißzusätzen) zu verbessern, führten nicht zum Ziel. Die



BC Fe12



BC Ni 1

Abb. 10

Bruchflächen von Verbindungsschweißungen aus X2 NiCoMo 13 15 10 und X2 NiCoMoW 18 12 2 3 mit Fe- bzw. Ni-Zusatz

Proben ließen sich im Schweißgut – vermutlich wegen zu starker Abnahme der Konzentration an aushärtenden Elementen – nicht aushärten und versagten unter Spaltbruchbildung. Ähnliche Probleme traten bei Mischverbindungen aus X2 NiCoMo 13 15 10 mit X2 NiCoMoW 18 12 2 3 auf. Die Untersuchungen sollten mit Zusatzwerkstoffen, die gegenüber dem Grundwerkstoff höhere Gehalte an ausscheidungshärtenden Elementen aufweisen, fortgesetzt werden. Die weiterentwickelte Variante des Werkstoffs X2 NiCoMo 18 12 4 mit abgesenktem Molybdängehalt, der durch Wolfram ausgeglichen wurde, und

weiteren Zusätzen an ausscheidungshärtenden Elementen wie Al und V führte gegenüber der Basislegierung zu einem Festigkeitsgewinn. Die Schweißverbindungen erreichten jedoch weder die Festigkeit noch die Dehnung des Grundwerkstoffs. Auch bei diesem Werkstoff wurde die Festigkeitssteigerung durch Ausscheidung der feindispers verteilten η -Phase hervorgerufen. Die μ -Phasenausscheidungen waren bei diesem Werkstoff gegenüber dem Werkstoff X2 NiCoMo 13 15 10 wesentlich kleiner. Auch bei diesem Werkstoff trat der Bruch vorzugsweise im Schweißgut bzw. in der WEZ ein.

Literaturverzeichnis

1. Bieber, C. G.: Metal Progr. 78, 1960, S. 99.
2. Decker, R. F., T. Eash und A. Goldman: 18% Nickel Maraging Steel. Trans. ASM 55, 1962, S. 58–76.
3. Paul, H.: Zum Zusammenhang zwischen Festigkeitseigenschaften, thermomechanischer Behandlung und Struktur von korrosionsbeständigen, martensitaushärtbaren Stählen. Neue Hütte 18, 1973, H. 10, S. 602–608.
4. Bonizewski, T., und E. Bonizewski: Inclusions in 18% NiCoMo-Maraging Steel. Journal Iron and Steel Inst. 204, 1966, H. 4, S. 360–365.
5. Kalish, D., und H. J. Rack: Thermal Embrittlement of 18Ni (350) Maraging Steel. Metallurgical Transactions 2, 1971, H. 9, S. 2665–2672.
6. Contractor, G. P.: Die martensitaushärtbaren Stähle der 18NiCoMo Gruppe. Kobalt 33, 1966, H. 12, S. 163–175.
7. Zeilinger, H., H. Zechmeister, W. Winkler-Gniewek und H.-J. Klaar: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der ultrahochfesten martensitaushärtbaren Stähle. Radex-Rundschau, 1980, H. 1/2, S. 146–150.
8. Corn, D. L.: Evaluation of 18-9-5 NiCoMo-Maraging Steel Sheet. Douglas Aircraft Comp. Rep. SM-43110 (Nov. 63) und SV-43111 (Feb. 64).
9. Adams, C. M., und R. F. Travis: Welding of 18%-NiCoMo-Maraging Alloys. Welding Journal 43, 1964, S. 193–197.

Der Einsatz von Alternativbrennstoffen für die Befeuerung von Zementrotieröfen

Friedrich Dobrowsky, Radenthein

Die Energiesituation hat auch die Zementindustrie gezwungen, an zusätzliche Energiequellen zu denken. Da der Zementrotierofen den Vorteil bietet, daß durch den Klinker der größte Teil an Aschen und unliebsamen Schadstoffen ungefährlich eingebunden wird, ist die Möglichkeit der umweltfreundlichen Beseitigung diverser Abfallstoffe durch Verbrennung im Rotierofen gegeben.

Vor der Anwendung von Alternativbrennstoffen sollte jedoch überprüft werden, ob eine gesicherte Versorgung in gleichmäßiger Qualität gegeben ist und daß die Transport- und Aufbereitungskosten nicht zu stark zu Buche schlagen und der Vorteil somit zunichte gemacht wird.

Minderwertigere Brennstoffe werden häufig der untersten Zyklonstufe zugesetzt, solche mit höherem Brennwert werden auch über den Hauptbrenner mit eingeblasen.

Es ist jedoch auch zu bedenken, daß sich zusätzlich verwendete Brennstoffe auch auf den Ofenbetrieb und die Klinkerzusammensetzung auswirken, und auch die feuerfeste Ausmauerung sollte den veränderten Gegebenheiten angepaßt werden. Dennoch stellen Alternativbrennstoffe in vielen Fällen eine kostengünstige und umweltfreundliche Möglichkeit dar, den Verbrauch an hochwertigen Energieträgern drastisch zu senken.

The use of alternative fuels for firing of cement rotary kilns

The energy situation has forced even the cement industry to consider alternative energy sources. As the cement rotary kilns offer the advantage that the clinker harmlessly absorbs the major proportion of ash and undesirable harmful materials, a possibility presents itself to dispose of various waste materials by burning without creating environmental problems.

Before using alternative fuels, it should be examined whether a constant supply and quality is guaranteed and that transport and preparation costs are not too high to cancel out any advantages.

Low value fuels are often introduced into the lowest cyclone stage, high value materials are also blown in through the main burner.

Furthermore, it must be considered whether the use of a secondary fuel affects the kiln operation, the clinker composition and the refractory lining. Even so, alternative fuels very often present an economic and environmental possibility to drastically reduce the consumption of high value fuels.

Utilisation de combustibles de remplacement pour le chauffage des fours rotatifs de cimenterie

La situation énergétique actuelle a obligé l'industrie de la cimenterie à penser elle aussi à des sources d'énergie complémentaires. Etant donné que le four rotatif de cimenterie offre l'avantage de fixer sous forme de clinker d'une manière inoffensive la plus grande partie des cendres et des substances nuisibles et indésirables, on a la possibilité d'assurer l'élimination favorable à l'environnement de divers déchets en les brûlant dans de tels fours.

Mais avant d'utiliser des combustibles de remplacement il faut s'assurer qu'il existe une possibilité d'approvisionnement sûre en quantité suffisante et que les frais de transport et de préparation ne seront pas trop élevés ce qui supprimerait l'avantage escompté.

Les combustibles de faible valeur sont souvent ajoutés à l'étage inférieur du cyclone, alors que ceux dont le pouvoir calorifique est élevé peuvent aussi être injectés par le brûleur principal.

Toutefois il faut aussi considérer le fait que les combustibles complémentaires agissent également sur l'exploitation du four et sur la composition du clinker de sorte que la maçonnerie réfractaire devrait aussi être adaptée à ces conditions nouvelles. Malgré cela les combustibles de remplacement représentent dans de nombreux cas un moyen économique et favorable à l'environnement permettant de réduire d'une manière spectaculaire la consommation de porteurs d'énergie de haute qualité.

1. Einleitung (3), (8)

Die rasch steigende Verteuerung verschiedener wichtiger Energieträger, welche bisher zur Befeuerung von Zementdrehrohröfenanlagen verwendet werden und wurden, hat dazu geführt, daß

neben den traditionellen Brennstoffen Öl, Gas und in den letzten Jahren wiederum Kohle auch versucht wird, minderwertige und kostengünstige Brennstoffe, welche zum Teil ein Abfallprodukt sein können, für das Brennen von Klinker im Rotierofen zu verwenden.

Abb. 1 zeigt die Bemühungen, den spezifischen Wärmeverbrauch beim Klinkerbrennen zu vermindern.

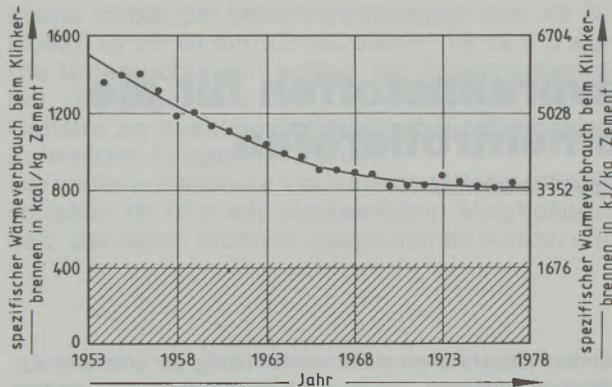


Abb. 1

Da der Zementdrehrohrofen im wesentlichen eine Hochtemperatur-Verbrennungskammer darstellt, eignet er sich recht gut zur Verbrennung von Abfällen verschiedener Art und ist auch geeignet, bei organischen Verbindungen Geruchs- und Giftstoffe größtenteils zu eliminieren, anorganische Bestandteile werden zum Teil in den Klinker gebunden.

Es ist natürlich durch die große Vielfalt der zur Verfügung stehenden alternativen Brennstoffquellen und deren verschiedene Herkunft darauf zu achten, daß einerseits die Umweltbelastung nicht zu hoch wird, andererseits sollen das Abbindeverhalten und die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Zementes nicht in negativer Form beeinflusst werden. Dies wird natürlich durch die Vielzahl der möglichen Alternativbrennstoffe mit den in ihnen enthaltenen Elementen, welche eine Aussage über den Anteil, deren Einbindung in den Klinker bzw. Freisetzung durch das Rauchgas erschweren, doch etwas problematisch.

2. Alternativbrennstoffe und grundsätzliche Überlegungen für deren Einsatz

(3), (8), (17), (20)

Für das Zementbrennen können im Prinzip alle Brennstoffe eingesetzt werden, es sollen jedoch wegen der erforderlichen hohen Verbrennungstemperatur ca. 50% hochwertige Brennstoffe dem Drehrohrofen zugeführt werden, um die notwendige Sintertemperatur zu erreichen. Neben den verbrennungstechnischen Gesichtspunkten zählen auch andere Überlegungen für die Anwendung minderwertiger Brennstoffe. Entscheidend für die Auswahl ist sicherlich, ob man an eine Anwendung in der Vorkalziniierung bei WT-Öfen oder auch bei Lepolöfen denkt oder ob die Zusatzenergie dem Ofensystem über den Hauptbrenner zugeführt werden soll. Grundsätzlich ist zu prüfen, ob der Zusatzbrennstoff, welcher natürlich über einen möglichst hohen Energiegehalt verfügen sollte, in genügender Menge vorhanden ist und nicht durch Transport- oder Aufbereitungskosten zu hoch be-

lastet wird. Üblicherweise stellen diese Punkte während des Versuchsstadiums kaum ein Hindernis dar, doch sobald an eine großtechnische Anwendung verschiedener Produkte gedacht wird, kann es zu Engpässen in der Versorgung kommen. Da eben der Energieinhalt meist nicht sehr hoch ist, ist das Verhältnis der anfallenden Kosten besonders zu berücksichtigen, und es muß sichergestellt sein, daß die Versorgung kontinuierlich erfolgen kann und daß der benötigte Brennstoff in seiner Zusammensetzung möglichst homogen ist, um Schwankungen im Ofenbetrieb und damit verbunden im chemisch-mineralogischen Aufbau des Klinkers auszuschalten.

Es ergeben sich durch die Anwendung von Alternativbrennstoffen einige Probleme, die vor Einsatz derselben je nach Gegebenheit gründlich überlegt und durchdacht werden müssen.

Da in der heutigen Zeit besonders der Umweltgedanke in den Vordergrund gerückt ist, werden sicherlich Schwierigkeiten in bezug auf Elemente, welche teilweise nur in geringen Mengen in verschiedenen Brennstoffen enthalten sind, auftreten, da diesen vielleicht in der Vergangenheit kaum Bedeutung beigemessen wurde.

Aus folgender Abbildung ist zu entnehmen, daß der Anteil an Öl seit etwa 1977 in gleichem Maße abgenommen hat, wie der Anteil an Kohle gestiegen ist. Ein meßbarer Anteil an Abfallstoffen wird seit 1980 verwendet und befindet sich in einem stetigen Aufwärtstrend (Abb. 2).

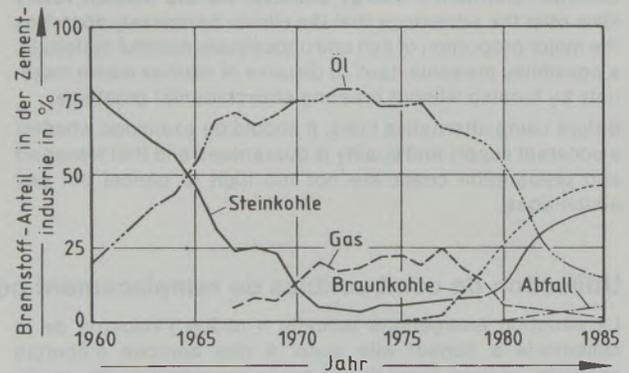


Abb. 2

Prozentualer Anteil der Brennstoffe in der deutschen Zementindustrie von 1960 bis 1985

3. Betriebseinflußgrößen von Alternativbrennstoffen (1)

Da es sich bei den Alternativbrennstoffen größtenteils um feste Brennstoffe handelt, muß selbst bei bekannter Herkunft mit größeren Schwankungen der feuerungstechnisch wichtigen Eigenschaften gerechnet werden, die auf die Flammenform einen erheblichen Einfluß haben:

- schwankender Heizwert
- Anteil an flüchtigen Bestandteilen
- Gehalt an Asche
- Feuchtigkeit
- Feinheit der Vermahlung

Weitere Eigenschaften fester Brennstoffe, welche auf die Lagerung, Dosierung, Förderung und Verbrennung deutlichen Einfluß haben, sind:

- Fließfähigkeit
- Oberfläche des Kornes
- Abgasmenge
- Verunreinigungen
- Verschleißigenschaften

4. Verschiedene Alternativbrennstoffe und deren Eigenschaften bei der Verwendung für die Befuerung von Zementrotieröfen

4.1. Altreifen (6), (11), (13), (16), (17)

Ursprünglich versuchte man, die Reifen vor der Aufgabe in die Einlaufkammer des Drehrohrofens zu zerkleinern. Dies verursachte hohe Kosten, wodurch der Vorteil eines kostengünstigen Brennstoffes negativ beeinflußt wurde. Seit wenigen Jahren werden nun Pkw-Reifen hauptsächlich unzerkleinert aufgegeben.

Folgende Daten für Pkw- und Lkw-Reifen liegen vor:

Tabelle 1
Anteile in Gew.-%

Stückgewicht	8-100 kg
Durchmesser	620-1240 mm
Dicke	90-450 mm
Schüttgewicht	0,15-0,2 t
Heizwert (ohne Einlage)	ca. 34.800 kJ/kg (8300 kcal/kg)
Heizwert (mit Einlage)	ca. 29.300 kJ/kg (7000 kcal/kg)
Naturkautschuk	11
Synthesekautschuk	21
Regenerate aus Altgummi	4
Füllstoffe (Ruß, Siliciumdioxid)	37
Zinkoxid	1,2
Weichmacheröle	3,0
Schwefel	1,3
Sonstige Stoffe	3,5
Wulstdraht, Textilien und Stahlgewebe	18
Gesamt:	100
Anteil der chemischen Grundstoffe bzw. Oxide im Reifen	
Kohlenstoff	70
Wasserstoff	7
Zinkoxid	1,2
Schwefel	1,3
Eisen	15
Reststoffe (Siliciumoxid usw.)	5,5
Gesamt	100
Flamm- und Zündprodukte (°C)	
Flammpunkt, Gummi aus Naturkautschuk	um 235
Flammpunkt, Gummi aus Synthesekautschuk	um 355
Zündpunkt, Gummi aus Naturkautschuk	um 250
Zündpunkt, Gummi aus Synthesekautschuk	um 400
Flammpunkt, Reifengummi	235-355
Zündpunkt, Reifengummi	250-400

Da der Durchmesser und das Stückgewicht der zur Verfügung stehenden Reifen sehr unterschiedlich sein können, speziell wenn neben Pkw-Reifen auch Reifen von Lkw oder anderen

Nutzfahrzeugen angeliefert werden, ergeben sich Probleme bei der Aufgabe. Durch eine genaue Dosiermöglichkeit, welche es erlaubt, dem Ofen in einer Zeiteinheit eine bestimmte Menge an Energie zuzuführen, und durch geeignete Aufgabesysteme, welche für verschiedene Reifendurchmesser geeignet sind, läßt sich ein geregelter Ofenbetrieb aufrechterhalten.

Da bei der Verbrennung von Reifen in Zementdrehöfen die enthaltenen Rohstoffe inklusive des Eisens durchwegs in den Klinker ohne Störungen eingebunden werden, erscheint die Verwendung von Altreifen ideal. Die ursprünglich vorhandenen Bedenken konnten mittlerweile z. B. durch praktische Erfahrungen in einem deutschen Zementwerk folgend beantwortet werden:

1. Wie werden die Immissionswerte beim Verbrennen der Altreifen ausfallen?
Während der zunächst auf ein Jahr erteilten Genehmigung wurde durch Einschaltung einer behördlich zugelassenen Meßstelle der Nachweis erbracht, daß die Anlage dem Bundesimmissionsschutzgesetz voll genügt.
2. Wie verhalten sich die Stahlkarkassen vor allem in Lkw-Reifen, und wie wirken sie sich auf den Klinker aus?
Die Stahldrähte schmelzen und werden als FeO im Klinker ohne Nachteile für die Zementqualität eingebunden. Die Farbe kann geringfügig dunkler werden.
3. Wie verhalten sich die chemischen Substanzen wie Zn, S und Ruß?
Durch die hohen Temperaturen und langen Verweilzeiten werden sämtliche Nebenstoffe entweder rückstandslos verbrannt oder so eingebunden, daß keinerlei negative Auswirkungen festzustellen sind.
4. Steigt der CO-Anteil über 0% an?
Durch ca. 0,5% zusätzliche O₂-Zufuhr auf 1,8 bis 2,5% bleibt der CO-Gehalt bei 0% bestehen. Durch die anzustrebende Reifenzufuhr in die Mitte des Ofens erfolgt zudem eine relativ langsame und gleichmäßige Verbrennung, die die Zufuhr von schweren Lkw-Reifen erlaubt.
5. Welche Auswirkungen haben Wasser bzw. Eis, das sich unvermeidbar in den Reifen sammelt? Sind spezielle Absaugpumpen erforderlich?
An den diversen Übergaben der Förderstrecken werden die Reifen teilweise entleert. Trotzdem gelangen Wasser und Eis in unterschiedlichen Mengen in den Ofen. Negative Auswirkungen waren nicht feststellbar.
6. Was geschieht, falls eine Störung in der Reifenzufuhr erfolgt?
Die Störung wird auf dem zentralen Leitstand signalisiert und muß innerhalb von wenigen Minuten beseitigt werden. Falls dies nicht möglich ist, muß Primärbrennstoff (Kohlenstaub oder Öl) zugeführt werden.
7. Wie wirkt sich Falschlufzufuhr über das Fallschacht- und Pendelklappensystem aus?
Durch konstruktive Ausbildung der Klappen

und durch Optimierung der Pendelklappensteuerung während der Inbetriebnahmephase wurden die Wärmeverluste auf ein Minimum reduziert.

8. Wie hoch ist die theoretische und tatsächliche Energieeinsparung?

Bei den modernen Drehrohröfen ist eine 25%ige Energiezufuhr über die Sekundärfeuerung am Drehrohrfeneinlauf in stückiger Form möglich. Die tatsächliche Energieeinsparung liegt meistens zwischen 15 und 20%.

9. Ist eine entsprechende Investition wirtschaftlich vertretbar?

Bei einer Durchsatzleistung von ca. 100 t/h Klinker werden etwa 8 t Heizöl (oder 15 t Braunkohlenstaub) je Stunde benötigt: Bei einer Energieeinsparung von 10 bis 20% ist ersichtlich, in welcher außergewöhnlich kurzer Zeit (für Industrieinvestition) eine Amortisation der Anlage stattfindet. Da hierzu jedoch eine kontinuierliche Bereitstellung von Altreifen unerlässlich ist, wird die Dringlichkeit von langfristigen Lieferverträgen mit Deponien, Kommunen, Reifenherstellern oder sonstigen Lieferanten ersichtlich. Zusätzlich hierzu müssen eventuell durch Marktanalysen und Absprachen zwischen räumlich nahe liegenden Zementwerken Regelungen getroffen werden, um unwirtschaftliche Investitionen zu vermeiden.

Das Problem der Förderung und Dosierung scheint heute ebenfalls gelöst zu sein. Die Reifen werden von Gabelstaplern auf Förderbänder (Rollbänder) gelegt und kontinuierlich einem Reifenlift zugeführt. Die genaue Dosierung ist über ein Wägesystem so gesteuert, daß dem Ofen je Zeiteinheit die gleiche Wärmemenge zugeführt wird. Die Aufgabestrecke ist so ausgelegt, daß sich Pufferzeiten von 20 bis 60 Minuten ergeben, sodaß kleinere Störungen ohne Einfluß auf den Ofenbetrieb behoben werden können. Pro Minute werden 2 bis 3 Pkw-Reifen aufgegeben, wodurch sich beträchtliche Energieeinsparungen und rasche Amortisation der Kosten ergeben.

Werden Neureifen mit tiefem Profil oder Schläuche mit aufgegeben, so kann es durch die rasche Verbrennung kurzzeitig zu CO-Spitzen kommen, die jedoch bisher in der Praxis keine Probleme bewirkten. Ca. 15 bis 20% des Energiebedarfes können, wie bereits erwähnt, durch Aufgaben von Altreifen ohne Probleme gedeckt werden. Bisher haben sich durch die Verwendung von Altreifen keine wesentlichen negativen Einflüsse auf die Qualität des Klinkers ergeben. Auch die feuerfeste Ausmauerung litt kaum unter dieser Art der zusätzlichen Energieeinbringung. Lediglich im nichtbasischen Bereich des Ofeneinlaufes konnte teilweise ein leicht erhöhter Verschleiß festgestellt werden.

Altreifen können aber auch für Vorkalziniierung verwendet werden, wobei diese aber auf Handtellergröße zerkleinert werden müssen. Die Schnittzel werden dabei in die Mehllleitung der untersten

Zyklonstufe in Mengen bis zu 20% des Gesamtwärmebedarfes aufgegeben und brennen vollständig aus. Eine Limitierung der einsetzbaren Menge setzt der Gehalt an ZnO, der bis zu 5% betragen kann, welches jedoch nach bisherigen Erfahrungen vollständig in den Klinker gebunden wird.

4.2. Haushaltsabfälle und Schreddermüll

(8), (9), (10), (14), (19)

Seit Anfang der 70er Jahre gibt es Versuche, Hausmüll für die Befuerung von Drehrohröfen zu verwenden. Bei der Suche nach Alternativbrennstoffen dachte man auch an die Verwendung von Haushaltsmüll. Immerhin haben z. B. 3 kg Kaffeesatz den Heizwert von 1 kg Öl.

Probleme gab es anfänglich mit der Zumischung zum Trägerbrennstoff. Diese Schwierigkeiten konnten durch den Einsatz eines zweistufigen Mahlverfahrens beseitigt werden. Während in der ersten Stufe eine Zerkleinerung des Mülls bis zu 80% auf kleiner als 50 mm erfolgt, wird in der zweiten Stufe praktisch alles auf kleiner als 50 mm gebracht. Nach jedem Zerkleinerungsvorgang werden ca. 90% der Eisenträger mittels Magnetschneider aussortiert. Der brennfertige Müll wird vorteilhafterweise zwischengelagert und kontinuierlich bei der Entnahme gewogen. Über eine spezielle Zellschleuse wird das Material der pneumatischen Fördereinrichtung zur Einblasung in den Drehrohröfen aufgegeben. Um den Gesamtwirkungsgrad der Anlage nicht unnötig zu verschlechtern, soll die Menge der Förderluft so gering wie möglich gehalten werden.

Nachdem in England Erfahrungen mit der Verbrennung von Haushaltsmüll in einem Zementwerk, welches nach dem Naßverfahren arbeitet, vorlagen, wurde auch in einem Werk, welches über die Trockenverfahren-Drehrohröfen verfügt, die kommerzielle Müllverbrennung eingeführt. Da Öfen, welche nach dem Naßverfahren arbeiten, gegenüber Öfen nach dem Trockenverfahren einen höheren spezifischen Brennstoffverbrauch haben, ist die Einsparungsmöglichkeit größer.

Der Aschegehalt, der vom Müll herrührt, liegt durchschnittlich zwischen 25 und 30% und besteht im wesentlichen aus Silizium-, Aluminium-, Calcium- und Eisenoxid, wobei jedoch die Anteile von SiO₂ höher und CaO geringer sind. Dies erfordert zur Einhaltung des Kalkstandards eine zusätzliche Zugabe von Kalk bei der Rohmehleinstellung.

Es zeigte sich, daß es ohne weiters möglich ist, mit dem Trockenverfahren eine erhebliche Menge Müll aufzuarbeiten. Die Müllmenge, die ohne merkliche Auswirkung auf die Zementqualität absortiert werden kann, wird vom Chlorgehalt des Mülls (PVC-Anteil) und der zur Zementherstellung verwendeten Rohstoffe beeinflusst. Einen erheblichen Vorteil gegenüber anderen Müllverwertungsverfahren stellt die Tatsache dar, daß die „Schlacke“ in den Klinker eingebunden und somit

sogar die Produktion erhöht wird, ohne daß Reststoffe auf Deponien gelagert werden müssen.

Aus Abb. 3 läßt sich eindeutig die Senkung des Ölverbrauches bei Zugabe von Abfallbrennstoff entnehmen.

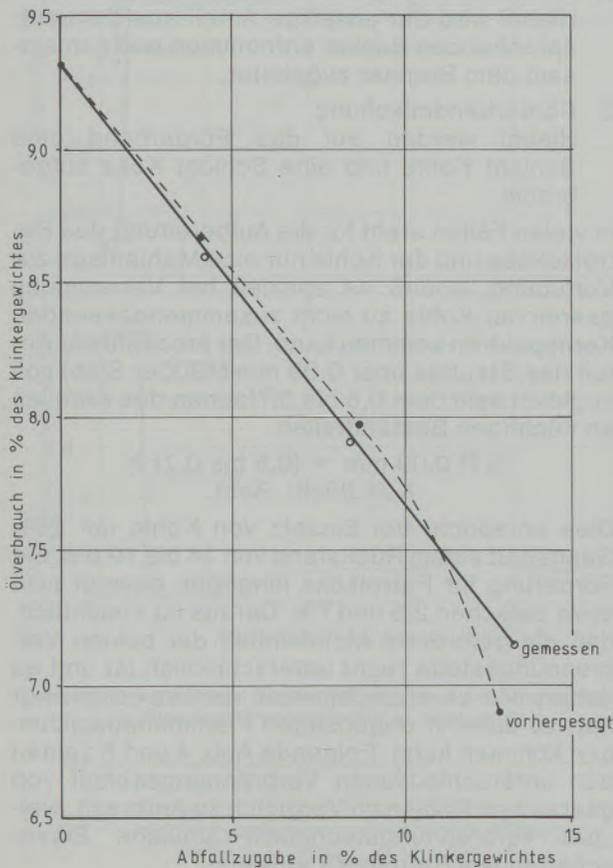


Abb. 3

Senkung des Ölverbrauches durch Abfallzugabe

Wie bereits erwähnt, stellt die gefahrlose Einbindung in den Klinker eine umweltfreundliche Lösung dar.

Emissionsmessungen bei Müllverbrennung im Drehrohröfen ergaben folgende Werte:

Tabelle 2

Maximale Emissionswerte bei Müllverbrennung im Drehrohröfen

Komponente	unbelastete Luft	Ölfeuerung ohne Luft	Müllzugaberate t/h	
			1,5	3,2
Ammoniak, mg/m ³	0,57	25,3	19,7	24,1
Arsen, mg/m ³	0,003	0,004	0,005	0,004
Chlorid, mg/m ³	1,0	10,2	8,5	10,2
Cyanid, mg/m ³	< 0,005	0,9	1,08	0,59
Quecksilber, mg/m ³	< 0,006	0,014	0,016	0,058
NO _x , ppm	17	760	570	590
Gesamt-Kohlenwasserstoff, ppm	15	43	63	65

Tabelle 3

Wärmebildung des Ofensystems

	GJ/h	Gcal/h
Wärmeeinnahme		
Heizöl	139,3	33,3
Wärmeabgaben		
Brennen des Klinkers	75,4	18,0
Abgasverluste	28	6,7
Wandverluste	19,8	3,3
Kühlerabluftwärme	16,7	4,0
Klinkerwärme	2,5	0,6
Sonstiges	2,9	0,7
Summe	139,3	33,3

Tabelle 4

Wärmebilanz des Ofensystems mit Abfallzugabe

	GJ/h	Gcal/h
Wärmeeinnahmen		
Heizöl	101,7	24,3
Müll/Schlamm	54,4	13,0
	156,1	37,3
Wärmeabgaben		
Brennen des Klinkers	75,4	18,0
Abgasverluste	38,9	9,3
Wandverluste	13,8	3,3
Kühlerabluftwärme	16,7	4,0
Klinkerabwärme	3,3	0,8
Sonstiges	8,0	1,9
	156,1	37,3

Diese Messungen zeigen, daß durch die Müllverbrennung teilweise kaum Verschlechterungen gegenüber Anlagen, welche mit Heizöl befeuert werden, auftreten. Die hier aufgezeigten Werte sind allerdings unvollständig, und die Zukunft wird zeigen, wie es sich z. B. mit Schwermetallemissionen verhält, die bisher kaum beobachtet wurden.

Bei Öfen, welche nach dem Naßverfahren arbeiten, war es möglich, in einem 1000-tato-Ofen 10

bis 15% der Rohmehlmenge an aufbereitetem Müll oder Klärschlamm zusätzlich aufzugeben. Dies entspricht einer täglichen Müllmenge von etwa 170 t und 86 t Schlamm bei 10% Trockensubstanz. Die Tabellen 3 und 4 geben eine interessante Gegenüberstellung für Befuerung nur mit Heizöl oder kombinierte Befuerung Heizöl und Müll bzw. Schlamm.

Daraus ist ersichtlich, daß die Einsparung an fossilem Brennstoff etwa 27% beträgt, jedoch bei gleichbleibender Rohmehlaufgabe dem Ofen ca. 12% mehr Wärme zugeführt werden mußte. Die Klinkerqualität änderte sich nur geringfügig, und der Kalkstandard zeigte eine Abweichung von 2%, was leicht korrigierbar ist.

Bei der Verschrottung ausgedienter Autos fällt der sogenannte Schreddermüll an, wobei durch Windsichtung Textilien, Kunststoff und Lacksplitters aussortiert werden. Der Heizwert beträgt nur ca. 8300 kJ/kg (2000 kcal/kg). Da diese Art von Müll eher voluminös und schlecht transportierbar ist, erscheint vorteilhafterweise eine Anwendung in der Heißkammer angebracht. Durch den relativ hohen Anteil an Polyvinylchlorid kann es zu störenden Chloridanreicherungen kommen, sodaß eine Anwendung in größerem Umfang kaum interessant erscheint.

4.3. Petrolkoks (12)

Auch Petrolkoks wird neuerdings wegen seines hohen Heizwertes und seines günstigen Preises immer häufiger verwendet. Petrolkoks ist ein festes, fettkohleähnliches Produkt, das übrigbleibt, nachdem bei der Raffinerie praktisch alle Flüssigbestandteile aus dem Rohöl entfernt wurden. Man unterscheidet zwei grundlegende Arten von Petrolkoks, wobei die eine Art aus einer chargenweisen Produktion entstammt, die andere aber aus einer kontinuierlichen (Delayed oder Fluid). Erster Typ fällt stückig in einer Korngröße von ca. 0 bis 300 µm an, hat einen Aschegehalt von unter 0,5%, und die flüchtigen Bestandteile liegen bei etwa 10%.

Der Fluidkoks entsteht bei Temperaturen von ca. 600°C in einem Flüssigreaktor kontinuierlich in Form von Tropfen, ist hart, und die Korngröße liegt bei 0,5 bis 4 mm. Der Anteil an flüchtigen Bestandteilen wird mit ca. 5% angegeben, der Aschegehalt des trockenen Materials mit 0,5 bis 2%, und der Schwefelgehalt für beide Petrolkoksarten ist vom Rohöl abhängig und bewegt sich zwischen 0,5 und 7%, wodurch der Verwendbarkeit in der Zementindustrie gewisse Grenzen gesetzt sind. Ein Nachteil des Fluidmaterials liegt außer dem höheren Aschegehalt auch in der größeren Härte und schwereren Mahlbarkeit. Der untere Heizwert beträgt ca. 34.700 kJ/kg (8300 kcal/kg).

Aufgrund seines günstigen Preises wird Petrolkoks derzeit in vielen Zementwerken verwendet, wobei er üblicherweise gemeinsam mit Kohle verbrannt wird.

Für die Mischung von Kohle mit Petrolkoks gibt es verschiedene Möglichkeiten, und zwar:

1. Haldenmischung
Petrolkoks wird mit der Kohle auf der Halde vermischt.
2. Bunkermischung
Hiebei wird der jeweilige Anteil aus dem entsprechenden Bunker entnommen und gemeinsam dem Brenner zugeleitet.
3. Förderbandmischung
Hiebei werden auf das Förderband eine Schicht Kohle und eine Schicht Koks aufgebracht.

In vielen Fällen steht für die Aufbereitung des Petrolkokes und der Kohle nur eine Mahlanlage zur Verfügung, sodaß es speziell bei Verwendung gasreicher Kohle zu nicht zusammenpassenden Kornspektren kommen kann. Der prozentuelle Anteil des Staubes über 0,09 mm (4900er Sieb) soll ja gleich sein dem 0,5 bis 0,7fachen des Anteiles an flüchtigen Bestandteilen.

$$\% R_{0,09 \text{ mm}} = (0,5 \text{ bis } 0,7) \times \times \% \text{ flücht. Best.}$$

Dies entspricht bei Einsatz von Kohle mit 28% Gasgehalt einem Rückstand von 14 bis 19,6%, die Forderung für Petrolkoks hingegen bewegt sich etwa zwischen 2,5 und 7%. Daraus ist ersichtlich, daß die geforderte Mahlfeinheit der beiden Verbrennungsstoffe recht unterschiedlich ist und es daher, wie es auch teilweise die Praxis gezeigt hat, zu äußerst ungünstigen Flammenausbildungen kommen kann. Folgende Abb. 4 und 5 zeigen den unterschiedlichen Verbrennungsablauf von gasreichen Köhlen im Vergleich zu Anthrazit, welcher verbrennungstechnisch ähnliche Eigenschaften wie Petrolkoks aufweist.

Durch den geringen Anteil an flüchtigen Bestandteilen brennt der Petrolkoks eher langsam aus und neigt zu einer langen Flamme, wobei der Temperaturanstieg angenähert linear verläuft, während Kohle mit hohem Gasgehalt dazu neigt, eine kurz und sehr heftig ausbrennende Flamme zu bilden. Dies führt teilweise dazu, daß sich im Rotierofen zwei Flammen und somit zwei Temperaturmaxima ausbilden, wenn die Mahlfeinheit nicht zusammenpassend ist.

Besonderes Augenmerk ist auch dem Überkorn zu schenken. Es sollte darauf geachtet werden, daß der Anteil des Petrolkokes auf dem 900er Maschensieb möglichst gering ist, um ein vollständiges Ausbrennen zu gewährleisten.

Wie bereits erwähnt, wird für die Zementindustrie häufig eine Mischung aus Petrolkoks und Kohle verwendet, teilweise auch Petrolkoks und Öl oder Gas. Bei Mischung mit Kohle variiert der Petrolkoksanteil meist im Bereich von 30 bis 60%, selten geht er darüber hinaus. Wird Öl oder Gas gemeinsam mit Petrolkoks verwendet, so kann der Anteil des festen Brennstoffes bis etwa 85% gesteigert werden. Es sind aber auch Werke bekannt, welche mit 100% Petrolkoks arbeiten.

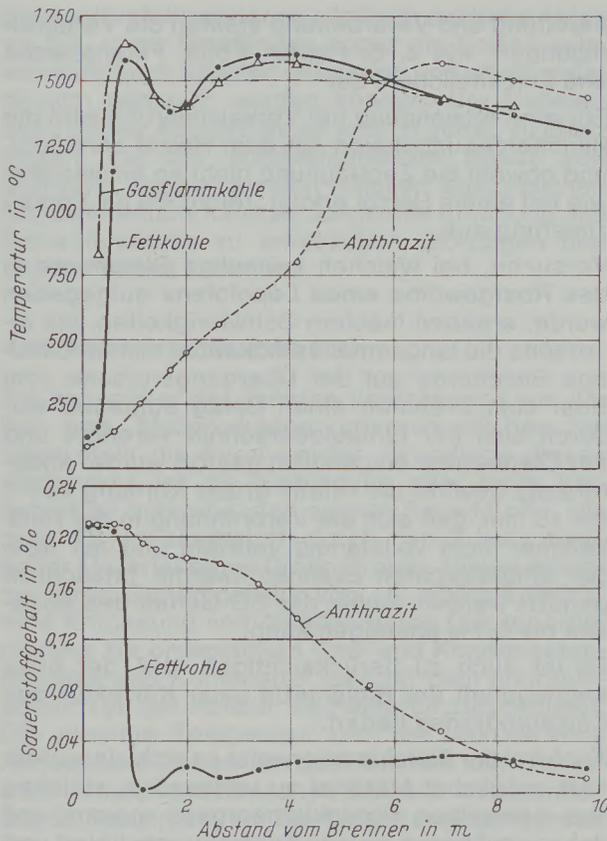


Abb. 4

Temperaturverlauf und Sauerstoffgehalt auf der Strahlachse für Flammen unterschiedlicher Kohlearten

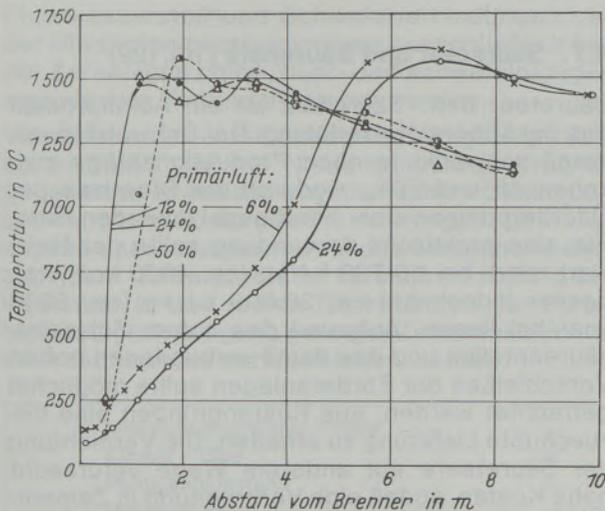


Abb. 5

Einfluß des Primärluftanteils auf den Temperaturverlauf auf der Strahlachse verschiedener Kohlearten bei Zementofenbrennern

Um eine möglichst gleichmäßige Mischung zu erzielen, was für einen geregelten Betrieb außerordentlich wichtig ist, empfiehlt es sich, den Petrolkoks entweder auf Halde oder mittels Förderband oder im Bunker vor der Mahlung zu mischen.

Häufig ist es erforderlich, die Geschwindigkeit der axialen und radialen Primärluft genau aufeinander

abzustimmen, wobei die Axialluftgeschwindigkeit teilweise auf über 100 m/sec hinaufgesetzt wurde, die Radialluftgeschwindigkeit hingegen in einigen Fällen nur ca. 30 m/sec beträgt. Verbesserungen der Verbrennungsbedingungen konnten in einigen Fällen auch dadurch erzielt werden, daß der Radialluftwinkel von 45 auf z. B. 30° geändert wurde, wodurch eine Bündelung der Flamme erzielt werden konnte.

Da Petrolkoks im Schwefelgehalt stark unterschiedliche Werte zeigt, sind seiner Verwendbarkeit im Zementrotierofen insofern Grenzen gesetzt, als das Alkali-Schwefel-Verhältnis so liegen sollte, daß der Schwefel stöchiometrisch an die Alkalien gebunden und mit dem Klinker ausgetragen wird. Liegt ein Überangebot an Schwefel vor, so kann dies zu Problemen am Ofeneinlauf durch Bildung von Sulfaten oder zu Umweltbelästigungen führen. Andererseits sind auch Öfen bekannt, welche bei Kohlebefeuerung Schwierigkeiten mit Ringbildungen hatten. Durch Zusatz von Petrolkoks verbesserte sich teilweise der Ofenbetrieb, und Ringbildungen gingen zurück.

4.4. Ölschiefer (7), (16)

Auch Ölschiefer wird als alternative Energiequelle zur Vorkalziniierung eingesetzt. Der Heizwert des Ölschiefers mit etwa 3900 kJ/kg (950 kcal/kg) reicht aus, um die erforderliche Entsäuerungstemperatur von 900 bis 1000°C zu erreichen, wobei die Reaktionszeit von 2 bis 12 sec ausreichend ist. Eine vollständige Entsäuerung wird nicht angestrebt, damit die Temperatur des Brenngutes bei Eintritt in den Ofen nicht sprunghaft ansteigt. Für eine 90%ige Entsäuerung reichen so ca. 1 bis 4 sec aus, und der Wärmeverbrauch des Drehofens sinkt auf etwa 40%. Wird Ölschiefer verwendet, wie dies z. B. in der BRD gehandhabt wird, so bietet dies den Vorteil, daß die Asche hochhydraulische Eigenschaften aufweist und so für die Einbindung in den Klinker ein positives Faktum darstellt.

4.5. Kohlenhaldenschiefer (5)

Die theoretisch maximale Menge aschenreicher Kohle, die eingeblasen werden kann, wird bestimmt von der Menge der Tonerdekomponente, die man zusetzen muß, um den gewünschten Kalkstandard einzustellen.

Im allgemeinen verhindert die Gefahr der Ringbildung im Ofen das Erreichen dieses maximalen Wertes. Die Aschenringe bilden sich im Abstand von etwa 6 bis 8 Ofendurchmessern vom Ofenkopf. Wenn sich an dieser Stelle, d. h. am Übergang zur Sinterzone, ein Konus befindet, wird die Ringbildung besonders gefördert. Das Risiko der Ringbildung wird noch vermehrt, wenn der Kohlen-schiefer zu grob gemahlen ist und wenn die Asche leicht schmelzend ist. Unter diesen ungünstigen Verhältnissen bilden sich Ringe aus geschmolzener Asche, in denen Rohstoffgranalien einge-

geschlossen sind. Dies geschieht schon beim Einblasen von 50 bis 75 kg Asche pro Tonne Klinker. Unter günstigen Umständen dagegen, d. h. wenn der Ofen keinen Konus am Übergang zur Sinterzone hat oder diese 10 lichte Ofendurchmesser vom Ofenkopf entfernt ist und der Schiefer mindestens auf 10% R 0,09 mm gemahlen wurde, kann man 125 bis 150 kg Asche pro Tonne Klinker einblasen.

4.6. Bleicherden (10), (22)

Bleicherde dient dazu, um bei der Produktion von Mineral- oder Pflanzenölen die Ausgangsprodukte von kolloidalen Verunreinigungen zu reinigen. Folgende Tabelle zeigt eine Durchschnittsanalyse:

Tabelle 5
Durchschnittsanalyse der Bleicherde

GV	3,6 %
SiO ₂	59,32%
Al ₂ O ₃	13,3 %
Fe ₂ O ₃	3,33%
CaO	10,54%
MgO	1,56%
SO ₃	4,57%
Na ₂ O	2,43%
K ₂ O	1,13%
C ₁	0,1 %

Der Filterkuchen enthält nach der Abtrennung von Öl noch beträchtliche Mengen an Mineral- bzw. Pflanzenöl oder Paraffin. Die nächste Tabelle zeigt die wichtigsten Bleicherdeabfälle mit Schwefelgehalt und verbrennungstechnischen Anmerkungen.

Da diese Abfälle wegen der umweltgefährdenden Einflüsse unerwünscht sind, versuchte man, diese wegen der hohen Restölgehalte von 30 bis 50% und Heizwerten von 12.700 kJ/kg (3000 kcal/kg) bis 18.800 kJ/kg (4500 kcal/kg) zur Drehofenbefuerung einzusetzen. Da die Filterkuchen zur Selbstentzündung neigen, ist man bestrebt, die Bleicherde in Form einer Suspension mit dem Schweröl zu mischen und mit dem normalen Brenner zu verbrennen. Es ergaben sich jedoch durch das verschiedene Suspensionsverhalten Störungen im Betrieb, außerdem waren die Anlagekosten sehr hoch. Einen weiteren Störeffekt für die Auf-

bereitung und Verarbeitung stellten die Verunreinigungen, wie z. B. Papier, Folie, Filtergewebe und Einzelteilchen, dar.

Für eine Anwendung bei Vorkalzinerung wird die Bleicherdesuspension mit dem Heizöl zerstäubt, und obwohl die Zerstäubung nicht so einwandfrei wie bei einem Heizöl erfolgt, reicht sie für Vorkalzinerung aus.

Versuche, bei welchen krümelige Bleicherde in das Rostgewölbe eines Lepolofens aufgegeben wurde, ergaben insofern Schwierigkeiten, als einerseits die langsamer verkokende, mineralölhaltige Bleicherde auf der Übergangsrutsche vom Rost zum Drehofen einen Belag aufbaute, wodurch sich der Einlaufquerschnitt verengte und der Ofenbetrieb empfindlich gestört wurde. Andererseits bewirkt die relativ grobe Körnung von 0 bis 10 mm, daß sich die Verbrennung in der Heißkammer nicht vollständig vollzieht und nur 90% der eingebrachten Brennstoffwärme tatsächlich genutzt werden, wobei der CO-Gehalt des Abgases bis 0,1% ansteigen kann.

Es ist auch zu berücksichtigen, daß der hohe Aschegehalt der Bleicherde einer Korrektur des Kalkstandardbedarfes bedarf.

Auch bei der Bleicherde erweist es sich als vorteilhaft, möglichst Material zu verwenden, welches aus demselben Produktionsprozeß stammt und daher annähernd gleiche Analysewerte liefert und somit verbrennungstechnisch die Probleme durch unterschiedliche Heizwerte möglichst ausschaltet.

4.7. Säureteer und Säureharz (10), (22)

Säureteer bzw. Säureharz ist ein Abfallprodukt aus der Mineralölveredelung. Der Schwefelsäureanteil schwankt je nach Produktionsstätte zwischen 15 und 70%, wodurch die Standzeit der Ölpförderpumpen stark herabgesetzt werden kann. Für eine praktische Anwendung sollte der Heizwert mind. bei 16.700 kJ/kg (ca. 4000 kcal/kg), besser jedoch bei ca. 20.000 kJ/kg (ca. 5000 kcal/kg) liegen. Aufgrund des hohen Schwefelsäureanteiles und des damit verbundenen hohen Verschleißes der Förderanlagen sollte möglichst getrachtet werden, aus Kostengründen eine bezuschußte Lieferung zu erhalten. Die Vernichtung der Säureteere auf anderem Wege verursacht hohe Kosten, sodaß eine Verbrennung in Zementrotieröfen einerseits eine mögliche Art der Besei-

Tabelle 6
Bleicherdeabfälle

Bleicherdeart	Heizwert kJ/kg	S-Gehalt %	Bemerkungen
paraffinhaltig	16.700–18.800	1,5	sehr schnell verbrennend
mineralöhlhaltig	16.700–18.000	1,5	nicht vergaster Anteil verbrennt langsam
pflanzenöhlhaltig	12.900–14.600	1,0	neigt zur Selbstentzündung

tigung darstellt, andererseits kann der hohe Anteil an SO_3 unter Umständen sogar ein Vorteil sein, wenn dadurch Alkalien gebunden und somit ungefährlich gemacht werden können. Vor Verwendung dieser Abfallstoffe ist jedoch genau zu überprüfen, ob die stöchiometrische Bilanz von Schwefel speziell zu den Alkalien ausgeglichen ist, anderenfalls kann es durch eine Erhöhung des Schwefelanteils zu erheblichen Störungen des Ofenbetriebes kommen.

4.8. Pyrolyse (18), (19), (21)

Ein gegenüber der direkten Verbrennung von Abfall- bzw. Müllprodukten unterschiedliches System stellt die Pyrolyse dar. Grundlage dieses Verfahrens ist die Einbindung aller beim Verschmelzen entstehenden sauren Schadstoffe, wie z. B. Chlorwasserstoff, durch den Zusatz basischer Materialien im Drehrohröfen. Hierbei erfolgt bei einer Guttemperatur von ca. 400 bis 450 °C eine Entgasung von Abfällen durch Disproportionierung zur organischen Gas- und Kondensatgemischen und Kohlenstoff, der mit dem anorganischen Teil der Abfälle als Feststoff zurückbleibt. Die niedrige Temperatur und die reduzierende Atmosphäre haben für das Ausmaß der Schadstoff-, Staub- und toxischen Emissionen entscheidende Auswirkungen. Die Entgasungstemperatur von rund 400 bis 450 °C ist zu niedrig, um nennenswerte Mengen an anorganischen Begleitstoffen, wie Asche, Salze und dergleichen, im Abfall zu zersetzen. Das bedeutet, daß Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff und Schwefelverbindungen bei der Niedrigtemperaturpyrolyse ausschließlich bei der Zersetzung chlor-, fluor- und schwefelhaltiger organischer Verbindungen frei werden.

Versuche an einer Pilotanlage haben gezeigt, daß es aufgrund der bei Niedertemperaturpyrolyse gegebenen chemisch-physikalischen Bedingungen möglich ist, durch eine relativ geringe Kalkzugabe sauer reagierende Stoffe weitgehend einzubinden. Schwermetalle verbleiben nicht auswaschbar in den festen Rückständen der Pyrolyse, lediglich ein ganz geringer Zinkanteil konnte im Waschwasser nachgewiesen werden.

Die Versuche in der Pilotanlage ermutigten ein deutsches Zementwerk dazu, eine Pyrolyseanlage für eine Verwertung von 6000 kg Müll/ Stunde, was einem Einzugsgebiet von etwa 100.000 Einwohnern entspricht, zu bauen, wobei dem 1000-tato-Ofen 20% des Brennstoffbedarfes der Zweitfeuerung zugeführt werden. Das Pyrolysegas, dessen Temperatur bei etwa 400 °C liegt, wird durch den Unterdruck im Wärmetauscher direkt angesaugt, wodurch seine fühlbare Wärme voll ausgenutzt wird.

Vorteil dieses Systems ist es, daß Schwankungen in der Menge und im Heizwert des Ersatzbrennstoffes von vornherein vermindert werden und daß seine Verbrennung in diesem Teil der Ofenanlage viel weniger empfindlich ist als eine Verbrennung im Hochtemperaturbereich der Sinterzone. Für die Erreichung der Entsäuerungstemperatur im Vorwärmer genügt auch heizwertärmeres Gas, während ein Absinken der Sinterzonentemperatur infolge unterschiedlichen Heizwertes für den Brennprozeß störend wäre. Allerdings erhöht sich die Abgasbelastung der Ofenanlage um ca. 6 bis 10%. Die Rückstände der Pyrolyse, welche hauptsächlich oxidischer Natur sind, können z. T. bei der Klinkervermahlung zugesetzt werden. Folgende Tabelle 7 gibt einen Überblick über die chemische Analyse und technologische Werte:

Tabelle 7

Chemische Analyse des Pyrolyserückstandes und Technologische Prüfung gemäß DIN 1164

SiO_2	17,5%
Al_2O_3	16,1%
TiO_2	1,0%
Fe_2O_3	14,0%
Sonst. Metalloxide	4,8%
CaO	11,4%
MgO	1,4%
Cl	2,8%
GlV	31,0%
Summe	100,0%

Mischungsverhältnis/Probe		0	1	2	3
Klinker – Gips	%	100	98	96	92
Pyrolyserückstand	%	0	2	4	3
Mahlfeinheit	cm^2/g Blaine	4150	4100	4150	4200
Wasseranspruch	%	26	28	27	27
Erstarren: Anfang	min	120	190	160	250
Ende	min	180	240	200	340
Druckfestigkeit	N/mm ²				
nach 1 Tag	N/mm ²	8,5	10	12	8,5
nach 2 Tagen	N/mm ²	24	24	29	23
nach 7 Tagen	N/mm ²	47	45	50	43
nach 28 Tagen	N/mm ²	58	56	61	52
Helligkeit (RY)	%	24,6	19,0	16,4	14,3

Die Ergebnisse in Tabelle 7 zeigen einen verzögernden Effekt beim Erstarren und – mit Einschränkung – eine leichte Zunahme der Endfestigkeit.

4.9. Andere Alternativbrennstoffe (5)

Es gibt noch eine Vielzahl weiterer Energieträger, welche auch teilweise in der Zementindustrie verfeuert und zumindest versucht wurden und werden, wie z. B. gebrauchtes Öl, Papier und Kunststoff, Holzabfälle, Rückstände aus der Olivenölproduktion, Lederreste, Erdnußschalen usw.

Flüssige Abfallstoffe, welche wie Schweröl zerstäubt werden können, lassen sich gemeinsam mit diesem verbrennen. Pastöse und feste Abfälle müssen auf eine für die Verbrennung geeignete Form gebracht werden.

Bei Brennstoffen dieser Art ist es äußerst wichtig, daß die Versorgung in den benötigten Mengen gesichert ist und daß die Aufbereitung für die Verbrennung keine zu großen Kosten verursacht.

5. Brenner (1), (15), (17)

Für die Verfeuerung von Alternativbrennstoffen, insbesondere von grobkörnigen, festen Brennstoffen, über den Hauptbrenner ergeben sich einige zu berücksichtigende Besonderheiten wie

- extremes Verhältnis zwischen Länge und Durchmesser eines Rotierofens, wobei die Befuerung im allgemeinen nur über die kleine Stirnfläche erfolgen kann;
- extremer Brennstoffeinsatz, wobei die Forderung nach weitgehender Einstellung der Flammenform auch während des Betriebes wichtig ist.
- Einstellbarkeit der Flammenform, die möglichst so sein sollte, daß der Laufringbereich geschont und die Futterstandzeit und Ansatzbildung günstig beeinflußt werden.

Dabei sollte beachtet werden, daß sich der Primärluftanteil zwischen etwa 7 und 12% bewegen sollte, um den Energiebedarf möglichst gering zu

halten. Diese Forderungen werden sicherlich nicht immer einhaltbar sein, zumal je nach Herkunft der Alternativbrennstoffe der Heizwert, die Mahlfineinheit, der Anteil an Verunreinigungen und Asche sowie der an flüchtigen Bestandteilen, der Feuchtigkeitsgehalt und andere Faktoren die Flammenregulierung erschweren.

Tabelle 8 zeigt die wichtigsten Einflußgrößen auf die Flammenbildung:

Häufig werden Zusatzbrennstoffe über ein über dem Hauptbrenner liegendes Rohr eingeblasen, wobei die Förderung mechanisch oder pneumatisch erfolgen kann. Nachfolgende Abb. 6 zeigt eine schematische Darstellung einer derartigen Anlage, bei welcher z. B. Kohlschiefer eingeblasen wird:

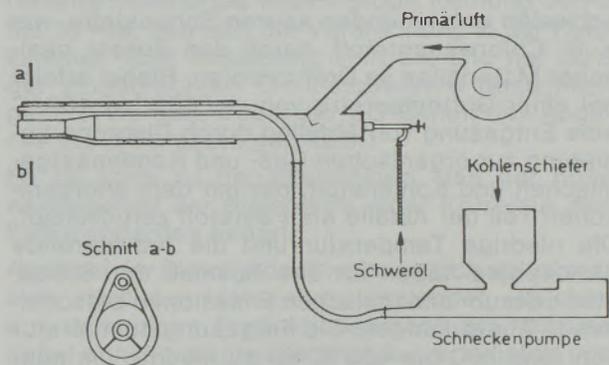


Abb. 6

Doppelinblasrohr für Schweröl und Kohlschiefer

In der Praxis hat es sich gezeigt, daß sich bei Feststoffverbrennung besonders pneumatische Förderer eignen, da bei mechanischen Förderanlagen leicht Ablagerungen auftreten können. Bei pneumatischer Förderung liegt der Anteil der Transportluft zum Vergleich der Primärluftmenge bei ungefähr 2%.

Eine Anordnung des Einblasrohres über dem Hauptbrenner hat weiters den Vorteil, daß der ovale Querschnitt gegenüber Klinkerstaubablagerungen, speziell bei Satellitenkühleröfen, und herabfallende Klinkerbrocken durch die schmale obere Angriffsfläche besser geschützt ist.

Tabelle 8

Einflußgrößen der Verbrennung

	Für günstige Flammenbildung
Heizwert	hoch
Ballaststoffe (Asche und H ₂ O)	niedrig
Flüchtige Bestandteile	15 bis 20%
Mahlfineinheit	hoch
Feuchtigkeit	0,5 bis 1,5%
Luftüberschuß	5 bis 10%
Primärluftanteil	niedrig
Primärlufttemperatur	hoch
Sekundärlufttemperatur	hoch
Einblasgeschwindigkeit	hoch

6. Einflüsse auf den Ofenbetrieb

6.1. Bei Einblasung über den Hauptbrenner (1), (8), (14), (15), (22), (23)

Die Verwendung von Alternativbrennstoffen zeigt natürlich auch Einflüsse auf den Ofenbetrieb. Je nach Art und Herkunft des verwendeten Brennstoffes kann durch schwankenden Heizwert, besonders bei Einblasung über den Hauptbrenner, ungleichmäßige Flammenausbildung auftreten, wodurch sich die Sinterbedingungen ändern. Der Ofenbetrieb muß daher genau überwacht und die Flamme durch Änderungen an der Primärluft geregelt werden.

Um einen möglichst störungsfreien Betrieb einhalten zu können, sollten daher folgende Faktoren berücksichtigt werden:

- Die Mahlfineinheit bei festen Brennstoffen sollte in bestimmten Grenzen einhaltbar sein, wobei besonders zu grobe Anteile in größerer Menge zu vermeiden sind.
- Der Feuchtigkeitsgehalt hat einen entscheidenden Einfluß auf die Stahlung in der Sinterzone. Außerdem erhöht sich durch die ausgetriebene Restfeuchte die Abgasmenge.
- Die Zusammensetzung sollte über längere Zeiten möglichst konstant sein, damit die Schwankungen im Heizwert gering gehalten werden können.
- Die Zusammensetzung der Asche erfordert einerseits eine Korrektur des Rohmehls, andererseits kann es durch Einbringung einer größeren Aschemenge zu Ringbildungen kommen, welche den Ofenbetrieb oft heftig stören oder sogar zu Abststellungen zwingen.
- Erhöhte Abgasmengen führen zu größeren Strömungsgeschwindigkeiten im Drehrohr und Vorwärmer, wodurch sich an manchen Stellen bevorzugt Ablagerungen bilden.
- Werden mit dem Brennstoff leichter flüchtige Bestandteile, wie z. B. Chloride, eingebracht, so verändert sich der innere Kreislauf, und in weiterer Folge treten teilweise Ringbildungen auf. Im Kalzinator oder am Einlauf bilden sich Ablagerungen, welche zu Verstopfungen führen.
- Ist die Fließfähigkeit bzw. Förderbarkeit schlecht, so erfolgt die Zuteilung unregelmäßig, und die Flamme wird sich unterschiedlich ausbilden.

Diese Faktoren stehen großteils in Wechselwirkung zueinander, sodaß es ohne weiteres vorkommen kann, daß bei richtiger Einstellung eines Faktors eine andere Bedingung eher negativ beeinflusst wird und es daher wegen dieser wechselseitigen Zusammenhänge schwierig ist, einen möglichst konstanten und gleichmäßigen Ofenbetrieb zu erzielen.

Ein Großteil der Alternativbrennstoffe bewirkt, aufgrund des relativ geringen Energieinhaltes und des hohen Ascheanteiles, daß die Flammentemperatur reduziert wird und sich daher die Brennzonen sowohl wegen des Aschegehaltes als auch wegen der geringen Temperatur verlängert.

Schwerwiegende Probleme können sich auch dann einstellen, wenn z. B. die Zufuhr des Alternativbrennstoffes gestört ist oder gar ausfällt. In vielen Fällen ist die Rohmehlmischung auf den Aschegehalt bezüglich des Kalkstandards abzustimmen, sodaß der Ofenbetrieb durch eine derartige Änderung in ein Ungleichgewicht geraten kann.

Die Verwendung halogenidhaltiger Verbrennungsstoffe kann speziell durch Chloridanreicherungen im Ofenabgas den Wirkungsgrad des Elek-

trofilters stark beeinträchtigen. Bedingt durch die teilweise unterschiedliche Beschaffenheit der eingesetzten Abfallbrennstoffe, besteht auch die Gefahr, daß sich für die Filteranlage gefährliche CO-Spitzen bilden.

Säurereiche Materialien können ebenfalls den Ofenbetrieb durch die stark korrodierende Wirkung äußerst negativ beeinflussen.

Der Verwendung von Ersatzbrennstoffen sind auch von der Seite der Ofenkonstruktion gewisse Grenzen gesetzt, da z. B. bei einem Lepolofen bei Einblasung von aschereichen Brennstoffen die Granalien oberflächlich reagieren, indem die Asche CaO aus dem Rohmehl aufnimmt, ihre Viskosität ändert und dadurch ansteift. Die sich durch diesen Vorgang unter Umständen bildenden Ringe, welche recht stabil sein können, bewirken durch Verengung des freien Ofendurchmessers eine wesentliche Zunahme der Gasgeschwindigkeit und damit verbunden sowohl eine Veränderung des Materialtransportes als auch des thermischen Wirkungsgrades.

Auch Wärmetauscheröfen reagieren gegenüber Änderungen von Betriebsbedingungen recht sensibel, und es ist daher bei Verwendung verschiedener Brennstoffe besonderes Augenmerk sowohl auf konstante Betriebsbedingungen als auch auf die Gehalte an flüchtigen Bestandteilen zu legen, da es speziell durch Schwefelverbindungen verstärkte Ablagerungen in oder nach der untersten Zyklonstufe geben kann, durch welche erheblich Betriebsstörungen erwirkt werden.

6.2. Bei Anwendung in der Vorkalzinierung (2), (7), (10), (15), (16)

Bei der Zementherstellung wird für die Entsäuerung des CaCO_3 eine Wärmemenge von etwa 2114 kJ (505 kcal) je kg Klinker benötigt. Dies entspricht ungefähr zwei Drittel der insgesamt zum Klinkerbrennen erforderlichen Wärmemenge. Bei der Vorkalzinierung wird die für die Entsäuerung benötigte Wärmemenge bei etwa 900 °C meist durch flammenlose Verbrennung freigesetzt und unmittelbar für die Entsäuerung verbraucht.

Der Verbrennungsablauf, welcher zwischen dem Drehrohröfen und dem ersten Zyklon abläuft, ist äußerst unterschiedlich von dem, wie er normalerweise im Rotierofen beobachtet wird. Bei kohlehaltigen Brennstoffen bildet sich an der Partikeloberfläche eine äußerst dünne hydrodynamische Schicht. An dieser Grenzschicht des Kornes tritt die erste Reaktion des CO_2 mit dem Kohlenstoff unter Bildung von CO auf, und in weiterer Folge läuft die „Verbrennung“ unter Reaktion des CO mit O_2 in der Grenzschicht ab. Man kann davon ausgehen, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit bei gleichbleibender Oberflächentemperatur proportional zur CO_2 -Konzentration an der Kornoberfläche verläuft. Diese Konzentration ist proportional zur Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes. Daher müßte ein minderwertiger Brennstoff im

Vorwärmer mit abnehmendem Sauerstoffgehalt langsamer verbrennen.

Es ist jedoch so, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit parallel zum Partialdruck des CO_2 an der Oberfläche des Brennstoffes erfolgt. Nun ist ein anderer Vorgang entscheidend für die Verbrennung. Der CO_2 -Partialdruck des zu entkarbonisierenden Materials beträgt zum Zeitpunkt der Zufuhr des Brennstoffes ca. 760 mm Hg bei etwa 900°C .

Im Vergleich dazu beträgt bei der Verbrennung des kohlehaltigen Brennstoffes in der Gaskammer der CO_2 -Partialdruck unter Verwendung von Luft als Verbrennungsgas lediglich 160 mm Hg, was nur 21% des oben genannten Wertes entspricht.

Dies heißt, daß, sobald die Entsäuerungstemperatur erreicht ist, die primäre Verbrennung unter Anwesenheit von CO_2 fünfmal so schnell abläuft.

Diese Aussagen haben Gültigkeit für arme Brennstoffe mit hohem CaCO_3 -Gehalt. Ist dies nicht der Fall, so wird die Verbrennung nicht so schnell erfolgen, dennoch läuft die Reaktion durch den hohen CO_2 -Gehalt aus den Ofengasen und durch die Entsäuerung des Rohmaterials wegen der starken Durchmischung rascher ab, als dies der niedrige Sauerstoffpartialdruck zulassen würde.

Im Temperaturbereich von 900 bis 1000°C wird eine Reaktionszeit von 2 bis 12 Sekunden genannt. Eine vollständige Entsäuerung sollte jedoch vermieden werden, da dann die Temperatur des Brenngutes schon vor Eintritt in den Ofen sprunghaft ansteigen würde, wodurch sich Ansätze im Kalzinator bilden. Für eine 90%ige Entsäuerung reichen 1 bis 4 Sekunden aus, die tatsächliche Entsäuerungsgeschwindigkeit wird von den eingesetzten Brennstoffen abhängen, wobei, wie bereits erläutert, die Zusammensetzung des Brennstoffes einen erheblichen Einfluß auf die Verbrennungsgeschwindigkeit ausübt.

Eine zusätzliche oder vollständige Anwendung minderwertiger Brennstoffe für eine Vorkalzinierung verläuft meist problemloser als eine Einblausung über den Hauptbrenner, da sich Heizwertschwankungen nicht so direkt zeigen. Augenmerk sollte allerdings bei festen Brennstoffen auf die Stückgröße gelegt werden, da zu grobkörniges Material dazu neigt, gegen den Ofenabgasstrom in den Ofen zu gelangen, wodurch die Entsäuerung teilweise erst im Ofeneinlauf erfolgt. Zu grobkörniges Material kann auch stellenweise Überhitzungen hervorrufen.

7. Einfluß auf den Klinker

(3), (4), (7), (9), (14), (15), (19), (20), (22)

Auch bezüglich des Einflusses auf das Brennverhalten des Klinkers und dessen Zusammensetzung und Eigenschaften ergeben sich durch die Umstellung der Feuerung bzw. durch die zusätzliche Anwendung von Ersatzbrennstoffen Änderungen, welche in die Überlegungen für die Ein-

setzungsmöglichkeit diverser Energieträger mit einbezogen werden müssen. Nachfolgende Abb. 7, welche den Einfluß der Kohlenasche auf die Zusammensetzung des Zementklinkers widerspiegelt, hat auch teilweise Gültigkeit für andere Brennstoffe.

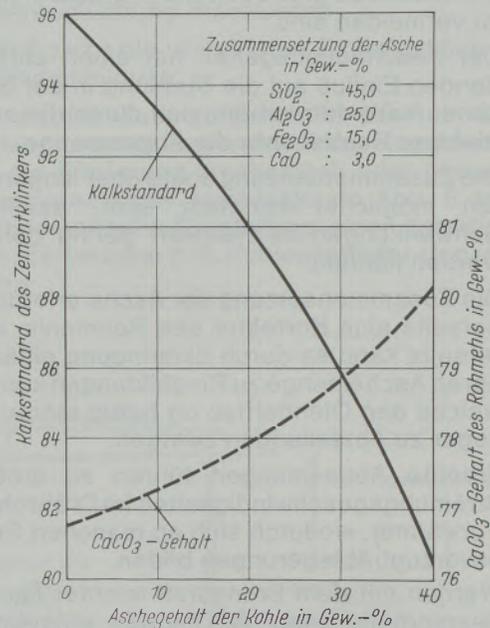


Abb. 7

Einfluß der Kohlenasche auf die chemische Zusammensetzung des Zementklinkers

Die über die Asche eingebrachten Bestandteile, welche in den Klinker eingebaut werden, insbesondere solche, welche für die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Zementes mitverantwortlich sind, bedürfen einer Rohmehlkorrektur, um dem Klinker die gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Die meisten der bisher verwendeten Abfallbrennstoffe zeigten in bezug auf die Klinkerzusammensetzung nur unerhebliche Auswirkungen, da ein Großteil der Aschebestandteile in den Klinker integriert werden kann.

Abb. 8 läßt erkennen, daß z. B. die Druckfestigkeitswerte durch Müllzugabe beim Klinkerbrand um ca. 2%, also nicht wesentlich sinken.

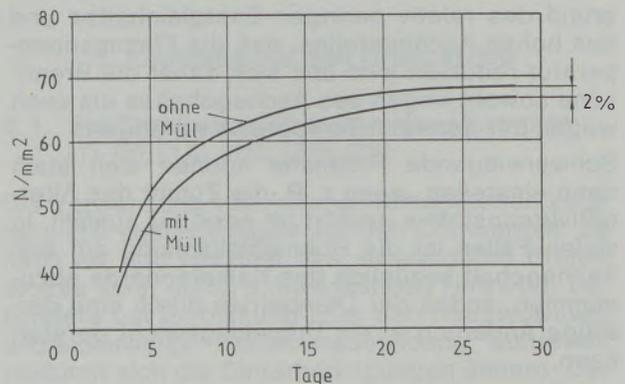


Abb. 8

Änderung der Druckfestigkeiten durch Müllzugabe beim Klinkerbrand

Fluor verbindet sich in den kälteren Ofenbereichen zu Kalziumfluorid, welches sich in den Klinker einbindet. Alkalichloride hingegen wurden höchstens zu 25% vom Klinker aufgenommen, während der Rest in den Ofenkreislauf übergeht. Ein Großteil der durch die Brennstoffe eingebrachten Aschebestandteile kann jedenfalls im Klinker ohne wesentliche Nachteile gebunden werden.

Problematischer erscheint bei der Anwendung von Alternativbrennstoffen die Möglichkeit, daß sich durch ungenügende Aufbereitung, d. h. durch eine zu große Menge an Überkorn und eine damit verbundene ungenügende Verbrennung im Klinker, reduzierende Verhältnisse entstehen können. Durch die extremen Verhältnisse im Rotierofen kann es vorkommen, daß der Brennstoff zum Teil unverbrannt auf das Brenngut fällt, unter reduzierenden Verhältnissen verbrennt oder sich sogar in das Brenngut einbindet, wodurch ebenfalls stark reduzierende Bedingungen gegeben sind. Speziell bei gemeinsamer Anwendung stark in ihren Eigenschaften unterschiedlicher Brennstoffe ist diese oben genannte Erscheinung aufgetreten. Weiters ist eine Gefahr der Überbrennung des Klinkers gegeben, wenn die Flammenführung wegen falscher Primärluft- oder Einblasgeschwindigkeit, ungenügender Aufbereitung usw. nicht stimmt.

Da bis zu den Temperaturen des vollkommenen Schmelzens der Kalziumaluminat- und Kalziumaluminatferrite die Viskosität der Klinkerschmelze vom Tonerdemodul abhängt, indem mit Ansteigen des Tonerdemoduls ein Ansteigen der Viskosität beobachtet wurde, und in weiterer Folge der Silikatmodul und die Kalksättigung durch ihr Ansteigen die Fließfähigkeit der Schmelze verhindern, ist zu entnehmen, wie sich die durch die Brennstoffe eingebrachten Aschebestandteile auswirken.

8. Einfluß auf die Umwelt

(8), (14), (28), (29)

In der heutigen Zeit ist es besonders wichtig, auch darauf zu achten, daß die ohnedies schon äußerst belastete und zum Teil schon stark geschädigte Umwelt durch die Anwendung von neuen Brenn-

stoffen nicht zusätzlich belastet wird. Obwohl sich ein Großteil der in den Brennstoffen enthaltenen Elemente in den Klinker in ungefährlicher Form einbindet, ist doch Bedacht darauf zu legen, daß verschiedene Elemente wie die Halogenide und deren Verbindungen zum Teil leicht verdampfbare sind und so über das Abgas in die Luft gelangen können.

Bei der Erzeugung von 1 kg Zement fallen je nach Verfahren und Ausbauzustand des Werkes 6 bis 12 m³ Abluft bzw. Abgas an. Gut entstaubte Werke kommen auf eine durchschnittliche Staubkonzentration von unter 100 mg/Nm³. Durch die Verwendung von Alternativbrennstoffen kommt auch ein guter Teil an solchen Bestandteilen in den Ofen, welche bisher kaum beachtet wurden. Schwermetalle binden sich zum größten Teil in den Klinker ein und werden auch damit ausgetragen, ohne im allgemeinen die Zementqualität stark zu beeinflussen. Blei und Zink z. B. verdampfen zum Teil im Ofen und schlagen sich am Staub nieder. Die Emission erfolgt demnach über den Staub, und daher ist ein hoher Wirkungsgrad der Entstaubungsanlage von großer Wichtigkeit. Über Anreicherungen von anderen Schwermetallen, deren gefährliche Auswirkungen zum Teil erst in der letzten Vergangenheit erkannt wurden, liegen noch kaum brauchbare Aussagen vor. Teilweise ist es recht schwierig, geringste Konzentrationen nachzuweisen, und in einigen Fällen überlagert die Meßungenauigkeit die Nachweisbarkeit.

Es sollte jedoch bedacht werden, daß der Zementrotierofen dazu geeignet ist, viele Abfälle, die sonst eine erhebliche Umweltbelastung darstellen, aufzuarbeiten. Es soll noch einmal die Verbrennung von Hausmüll, Chemieabfällen, Säureresten und ähnlichen schwer zu beseitigenden Stoffen erwähnt werden.

Bei der Lagerung besteht die Gefahr der Luft und Grundwasserverseuchung in wesentlich stärkerem Maße, als wenn diese Stoffe im Rotierofen verfeuert werden. Neben dem Aspekt der Energieeinsparung sollte auch die Müll- und Abfallbeseitigung auf diese Art eher forciert und unterstützt werden. Durch die wirkungsvolle Entstaubungsanlage ist die Gefahr für die Umwelt auf ein Minimum zu beschränken.

Literaturverzeichnis

1. Schubert, P.: Mehrkanalbrenner für grobkörnige, feste Brennstoffe, ZKG, 35. Jg., 5 (1982), S. 246–249.
2. Frisch, V., R. Jeschar, H. O. Gardeik: Einfluß des Brennstoffausbrandes auf die Betriebsweise des Zementdrehofens bei Vorkalzinerung, ZKG, 35. Jg., 5 (1982), S. 256–263.
3. Steinbiß, E.: Einsatz von Kohlenstaub bei der Zementherstellung. Glastechn. Ber. 54 (1981), Nr. 11, S. 352–359.
4. Gouda, G. R., G. J. Labelle: Opportunities for energy saving in the cement industry. Ciments, Betons, Platres, Chaus, Nr. 731, 4 (1981), S. 193–195.
5. Nahamura, N.: Fuel oil saving by IHI-SF precalciner – kiln process. C. B. P. CH, Nr. 731, 4 (1981), S. 197–200.
6. Incineration de vieux pneus dans les fours rotatifs à ciment C. B. P. CH, Nr. 731, 4 (1981), S. 202.
7. Rechmeier, H.: Economie d'énergie lors de la cuisson du ciment par utilisation intégrale de déchets et de combustibles de moindre qualité. C. B. P. CH, Nr. 731, 4 (1981), S. 208–211.
8. Haley, A. C.: Die Verwendung von Haushaltsabfällen als Brennstoff in der Zementherstellung. TIZ, H 5 (1980), 104. Jg., S. 318–320.

9. Nüesch, P. C., H. Künstler: Energieeinsparung an einer Drehrohrofenanlage zur Zementherstellung durch Beigabe von Hausmüll und Klärschlamm. TIZ, H. 2 (1980), 104. Jg., S. 92–95.
10. Technische Umschau. ZKG, Nr. 6 (1978), 31. Jg., S. 317–318.
11. Technische Umschau, Verbrennung von Altreifen und Alternativbrennstoffen. ZKG, Nr. 5 (1981), 34. Jg., S. 278–279.
12. Haese, U.: Heutige Meßtechnik und neuere Ergebnisse bei der internationalen Flammenforschung. ZKG, Nr. 6 (1967), S. 257–266.
13. Technische Umschau, Verbrennung von Altreifen in Zement-Drehöfen. ZKG, Nr. 9 (1980), 33. Jg., S. 485–486.
14. Pennell, R., P. E. Giles, A. Hansen: Erfahrungen beim Betrieb von Zementdrehöfen bei teilweisem Ersatz traditioneller Brennstoffe durch Haus- bzw. Gewerbemüll. Verfahrenstechnik der Zementherstellung, Bauverlag GmbH, S. 587–590.
15. Parisi, J.: Wirtschaftliche und technische Gesichtspunkte des Einsatzes von Nebenprodukten der Kohlenaufbereitung im Zementofen. Verfahrenstechnik der Zementherstellung, Bauverlag GmbH, S. 575–578.
16. Steinbiß, E.: Erfahrungen mit der Vorkalzinerung unter Berücksichtigung von Ersatzbrennstoffen. ZKG, Nr. 5 (1979), 32. Jg., S. 211–221.
17. Dürr, M.: Kohlefeuerungen aus der Sicht des Ofenbauers. ZKG, Nr. 8 (1979), 32. Jg., S. 367–371.
18. Goosmann, G.: Verwertung kommunaler Abfälle – Verstärkter Trend zur Abfallwirtschaft. TIZ, H 1 (1980), 104. Jg., S. 45 u. 46.
19. Quitthat, W. G., R. Schmidt: Brennstoffersparnis bei der Zementproduktion durch Pyrolyse. ZKG, Nr. 5 (1982), 35. Jg., S. 259–263.
20. VI. Internationaler Kongreß über Zementchemie. ZKG, Nr. 5 (1975), 28. Jg., S. 189–196.
21. Fachberichte Rohstoff – Engineering. BKMI Pyrolyseverfahren weiterentwickelt. TIZ, H. 7 (1980), 104. Jg., S. 465.
22. Hochdahl, O.: Erfahrungen und Gesichtspunkte beim Einsatz von Ersatzbrennstoffen. ZKG, Nr. 9 (1978), 31. Jg., S. 421–424.
23. Locher, F. W., S. Sprung, D. Opitz: Reaktionen im Bereich der Ofengase. ZKG, Nr. 1 (1972), 25. Jg., S. 1–12.
24. Zednicek, W.: Einflüsse des Zementbrenners auf basisches Auskleidungsmaterial. Ber. Dt. Keram. Ges. 52 (1975), Nr. 5, S. 111–117.
25. Zednicek, W.: Feuerfestes Material und Zement. Radex-Rundschau, H. 2 (1973), S. 499–515.
26. Zednicek, W., und W. Polesnig: Beitrag zur Bewertung des Ansatzverhaltens und der Ansatzbildung in Zementrotieröfen. Radex-Rundschau, H. 5 (1973), S. 695–712.
27. Betrachtungen zum Thema Zement und feuerfestes Auskleidungsmaterial aus der Perspektive der Feuerfest-Industrie. Vorgetragen anlässlich eines Zementsymposiums im März 1983 in Deutschland und im Mai 1983 in Italien.
28. Sprung, S., Rechenberg W.: Die Reaktionen von Blei und Zink beim Brennen von Zementklinker. Verfahrenstechnik der Zementherstellung, Bauverlag GmbH, S. 599–603.
29. Hinz, W.: Umweltschutz und Energiewirtschaft. Verfahrenstechnik der Zementherstellung, Bauverlag GmbH, S. 525–549.

Der Verdichtungsprozeß von feinkörnigen Stoffen in Walzenpressen unter pulsierender Druckkraft*)

Zygmunt Drzymala**), Krakow

Reibungsverluste beim Verdichtungsprozess als Ursache der ungleichmäßigen Festigkeit der in statischen Walzenbrikettierpressen erzeugten Brikette. Theoretische und experimentelle Untersuchungen des Einflusses der pulsierenden Druck-

kraft auf den Verdichtungsprozess beim Brikettieren in Walzenpressen. Richtlinien und Empfehlungen zur konstruktiven Auslegung von Vibrations-Walzenbrikettierpressen.

The densification of fine-grained materials in roll-presses, under pulsating pressure loads

Erosion losses during the densification process due to irregular firmness of the briquette produced in static roll-presses. Theoretical and practical investigation on the influence of

pulsating pressure loads on the densification process of briquetting in the roll-presses. Guidelines and recommendations on the constructive layout of vibrating briquette roll-presses.

Processus de compression de matériaux en grains fins sur les presses à cylindres avec application d'une force de compression pulsante

Pertes par frottement au cours du processus de compression en tant que causes de la résistance mécanique irrégulière de briquettes obtenues dans des presses statiques à cylindres pour briquettes. Etudes théoriques et expérimentales de l'influence de la force de compression pulsante sur le processus

de compression au cours de la fabrication de briquettes sur des presses à cylindres. Directives et recommandations en vue de la construction de presses à cylindres pour briquettes équipées d'un système de vibration.

1. Einleitung

Eines der Hauptprobleme beim Verdichten von feinkörnigen Stoffen in Walzenpressen unter statischer Druckkraft (1) ist die ungleichmäßige Dichte der erzeugten Brikette sowohl in Längs- als auch in Querrichtung. Diese Erscheinung ist bei verschiedenen Brikettformen und Brikettierverfahren unterschiedlich und stellt die Ursache der ungleichmäßigen Brikettfestigkeit dar, was die Qualität dieses Produktes weitgehend vermindert. Der Grund dafür liegt nach vielen Hypothesen und Untersuchungen (2) bis (6) in den beim Entstehungsprozess des Briketts auftretenden großen Reibungskräften sowohl im Inneren des

Briketts (innere Reibung) als auch in Folge seiner Reibung an den Formwänden (äußere Reibung). Bei besonders ungünstiger Verdichtung von Stoffen in der geschlossenen Form unter statischer Druckkraft (einseitige Verdichtung) können die Verdichtungsdruckverluste infolge der Stoffreibung an den Formwänden sogar 70% betragen (2), (6).

Aus dem Obigen geht also hervor, daß der Verdichtungsprozess unter statischer Druckkraft mit hohen Energieverlusten abläuft.

Untersuchungen der plastischen Verformung von Metallen (7) bis (10) und der Verdichtung von körnigen Stoffen im geschlossenen Gesenk (4), (5), (6) zeigen, daß die Anwendung einer pulsierenden Druckkraft für diese Prozesse von Vorteil ist.

Dies erlaubt die Folgerung, daß der Einsatz einer solchen Druckkraft in Walzenpressen auch Vorteile bringen kann. In dem vorliegenden Beitrag wurden wesentliche Untersuchungsergebnisse der Brikettierung feinkörniger Kupferkonzentrate in Walzenpressen unter pulsierender Druckkraft vorgestellt.

*) Vorgetragen beim XI. Verformungskundlichen Kolloquium in Donnersbach am 22. Februar 1983

**) Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Zygmunt Drzymala
Institut für Hüttenmaschinen und Automatik
Berg- und Hüttenakademie Krakow
Al. Mickiewicza 30/B4
PL - 30-059 Krakow, Polen

2. Ziel und Programm der Untersuchung

Das Hauptziel der Untersuchungen war die Antwort auf folgende Frage: Bringt die Anwendung pulsierender Druckkraft beim Verdichten feinkörniger Stoffe in Walzenpressen wesentliche Vorteile gegenüber dem Verdichten unter statischer Druckkraft?

Wenn ja, dann sollen bei weiteren Untersuchungen diejenigen Parameter bestimmt werden, die den Ablauf dieses Prozesses wesentlich beeinflussen.

Weiters sollen durch ein Optimierungsverfahren in bezug auf diese Parameter Richtlinien zur Konstruktion von neuartigen Walzenpressen erarbeitet werden.

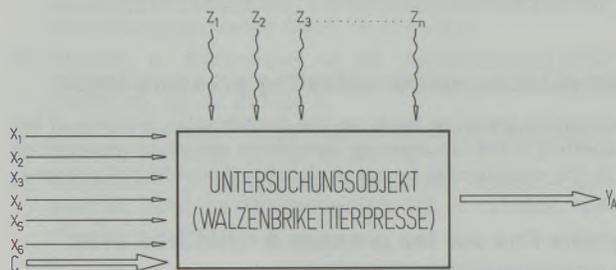


Abb. 1: Berechnungsmodell des Brikettierprozesses

In der Abb. 1 wurde das angenommene Modell des Brikettierprozesses schematisch dargestellt.

Eingangsgrößen:

- x_1 ... relative Feuchtigkeit des Brikettiergutes
- x_2 ... Umfangsgeschwindigkeit der Walzen
- x_3 ... Winkel, der das Niveau des Einsatzgutes über der Preßzone bestimmt
- x_4 ... Walzenspalt
- x_5 ... Amplitude der Öldruckpulsation im hydraulischen Anpreßsystem der verschiebbaren Walze
- x_6 ... Frequenz der Öldruckpulsation im hydraulischen Anpreßsystem der verschiebbaren Walze
- C ... Menge der während der Untersuchungen konstant gehaltenen Parameter

Störgrößen:

- z_1, z_2, \dots, z_n ... Menge der nicht steuerbaren Parameter

Ausgangsgröße:

- Y_A ... Druckfestigkeit der Brikette

Im Laufe der Vorversuche (3) wurde festgestellt, daß einige Parameter, wie x_1, x_3 sowie x_4 , voneinander unabhängig sind und keinen wesentlichen Einfluß auf übrige Parameter des Brikettierprozesses haben. Daher wurden diese Parameter für die Untersuchungen als konstant angenommen und

deren Werte so gewählt ($x_1 = 4,12$ bis $4,77$, $x_3 = 0,94$ rd, $x_4 = 1,0$ mm), daß sie die Erzeugung von Briketten maximaler Druckfestigkeit ermöglichen. Daraus folgt für die gesuchte allgemeine Funktion des Untersuchungsobjektes:

$$Y_A = f(x_2, x_5, x_6) \quad [1]$$

3. Versuchsprüfstand

Abb. 2 zeigt die Gesamtansicht des Prüfstandes. Dessen Schaltplan ist in Abb. 3 dargestellt.

Die einzelnen Elemente im Schaltplan sind: 1 – Asynchronmotor, 2 – Riemengetriebe, 3 – stufenloses Getriebe, 4 – Ausgleichkupplung, 5 – Kammwalzgerüst, 6 – Reibkupplung, 7 – Oldhamkupplung, 8 – Gestell, 9 – nichtverschiebbare Brikettierwalze, 10 – Plungerservomotor, 11 – verschiebbare Brikettierwalze, 12 – elastisches Element, 13 – Überstromventil, 14 – Pumpendruckleitung, 15 – Überstromventil, 16 – Pulsator, 17 – Riemengetriebe, 18 – Asynchronmotor, 19, 20 – Drosselrückschlagventile, 21 – tensometrischer Öldruckaufnehmer, 22 – Manometer, 23 – Meßverstärker, 24 – Registriergerät, 25 – Asynchronmotor, 26 – Aufnehmer für die radiale Komponente

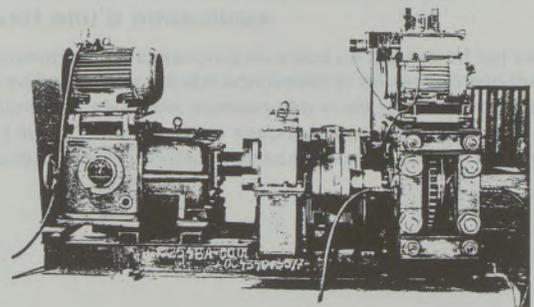


Abb. 2: Gesamtansicht des Prüfstandes

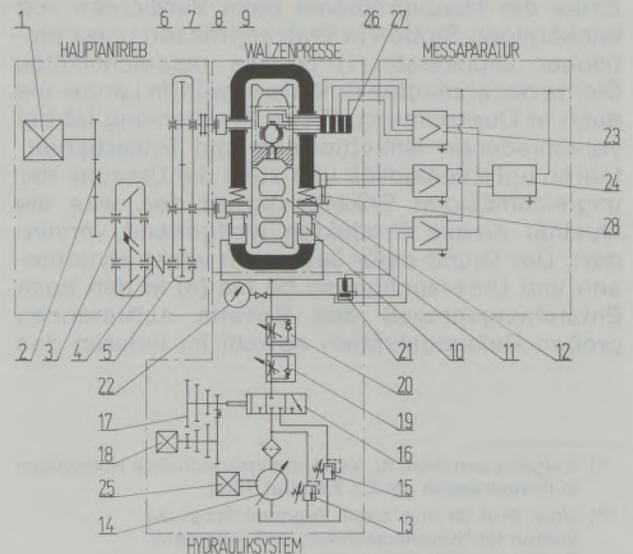


Abb. 3: Schema des Prüfstandes der Walzenpresse

des spezifischen Druckes des Brikettiergutes auf dem Boden der Formeintiefung, 27 – Signaldrehübertrager, 28 – Weggeber.

Das hydraulische System des Prüfstandes wurde so aufgebaut, daß die den Brikettiervorgang wesentlich beeinflussenden Parameter, wie die Druckkraft der verschiebbaren Walze, sowie auch die Amplitude und die Frequenz der pulsierenden Kraft in einem bestimmten Bereich verändert werden können. Die Sollwerte der genannten Parameter erhält man durch die Änderung des maximalen und minimalen Druckes im hydraulischen System sowie auch durch die Frequenzänderung der Druckkraftpulsation. Der maximale Wert des pulsierenden Druckes wird mit dem in der Pulsatorabflußleitung eingebrachten Überstromventils 15 eingestellt. Die Pulsation des Druckes, also auch die der Kraft, erhält man mit einem hydraulischen Pulsator 16, der als ein Rotationsverteiler zur periodischen Verbindung der Servomotorkammern mit der Druckleitung oder mit der Abflußleitung ausgebildet wurde. Die Frequenz der Druckpulsation kann durch die Drehzahländerung der Steuerwelle des Pulsators mit Hilfe des Riementriebes 17 eingestellt werden. Zur Korrektur der Impulsform des vom Pulsator erzeugten Druckes dienen die Drosselrückschlagventile 19 und 20. Zur Messung der radialen Komponente des spezifischen Druckes des Brikettiergutes auf dem Boden der Formeintiefung wurde ein Meßaufnehmer eingesetzt, dessen prinzipieller Aufbau in der Abb. 4 dargestellt ist.

Dabei sind: 1 – Formring, 2 – Formeintiefung, 3 – Aufnehmer, 4 – Meßring, 5 – Dehnmeßstreifen, 6 – Gehäuse, 7 – Einstellstift.

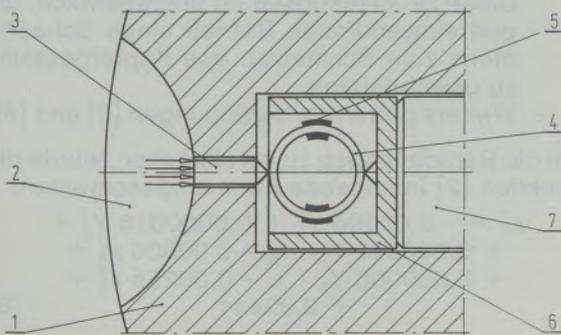


Abb. 4:

Meßaufnehmer für die radiale Komponente des spezifischen Druckes des Brikettiergutes beim Brikettiervorgang

Technische Daten des Prüfstandes:

- Durchmesser der Brikettierwalzen: 450 mm
- Umfangsgeschwindigkeit der Walzen: 0,105–0,491 m/s
- erreichbare radiale Komponente des spezifischen Druckes des Brikettiergutes auf dem Boden der Formeintiefung: 130 MPa

- Amplitude der Öldruckpulsation im hydraulischen Anpreßsystem der verschiebbaren Walze: 0 bis 14,5 MPa
- Spalt zwischen den Formwalzen: 1 bis 3 mm
- Frequenz der Öldruckpulsation im hydraulischen Anpreßsystem der verschiebbaren Walze: 0–52 Hz
- Winkel, der das Niveau des Einsatzgutes über der Preßzone bestimmt: 0,24 bis 0,94 rd.
- relative Feuchtigkeit der zu brikettierenden Kupferkonzentrate 3,39 bis 7,65%
- Hauptantriebsleistung: 13 kW
- Gesamtleistung der installierten Motoren: 27,1 kW

An diesem Prüfstand können auch Einrichtungen zur Vorverdichtung des Einsatzgutes, z. B. Schnecken-Vorrichtungen (11), eingebaut werden.

4. Versuchsergebnisse

Die Versuche wurden nach einem selektiven Versuchsprogramm (3) durchgeführt, das die Bestimmung der Einwirkung jedes untersuchten Eingangsparameters (x_2 , x_5 , x_6) auf die Ausgangsgröße Y_A ermöglichte. Alle Versuchsvarianten wurden dreimal wiederholt.

Eine Analyse der Versuchsergebnisse (3) ergab, daß der Einfluß einzelner Parameter, wie die Amplitude pulsierender Kraft der verschiebbaren Walze (x_5) und die Frequenz der pulsierenden Kraft (x_6) auf die Druckfestigkeit der Brikette (Y_A), für verschiedene Werte der Umfangsgeschwindigkeit der Walzen (x_2) unterschiedlich ist. Überdies wurde folgendes nachgewiesen: Verwendet man bei der Brikettierung von Kupferkonzentraten diejenigen Werte der Umfangsgeschwindigkeit der Walzen, bei denen für gegebene Pulsationsfrequenz eine günstige Pulsationsbeeinflussung der Druckkraft der verschiebbaren Walze erzielt wird, dann hat die Amplitudensteigerung dieser Druckkraft auch eine Erhöhung der Druckfestigkeit der Brikette zur Folge.

Abb. 5 zeigt die zeitlichen Verläufe der ausgewählten Prozeßparameter beim Brikettieren von Kupferkonzentraten in einer Walzenpresse mit pulsierender Druckkraft der verschiebbaren Walze.

Aus den Versuchsergebnissen wurde folgende Funktion für die Beschreibung des Brikettiervorganges ermittelt:

$$Y_A = 1368,1982 x_2^2 + 18,455 x_2 \cdot x_6 - 0,0767 x_6^2 - 117,065 x_2 \cdot x_5 + 32,391 x_5 + 571,02 \quad [2]$$

Zusammenfassend ist festzustellen, daß für jede der untersuchten Frequenzen der Kraftpulsation im Bereich zwischen 12–52 Hz eine Umfangsgeschwindigkeit der Walzen im Bereich zwischen 0,105–0,432 m/s existiert, für welche eine etwa

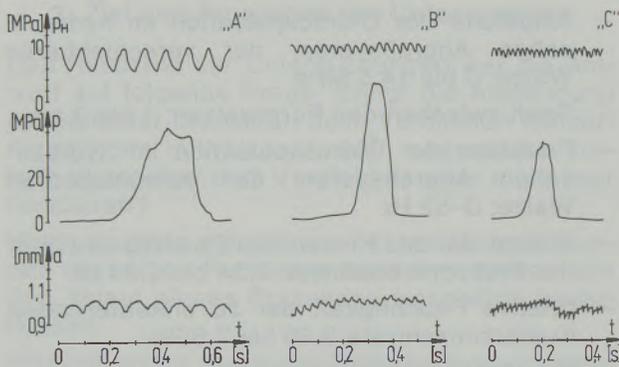


Abb. 5:

Zeitliche Verläufe des Druckes im Hydrauliksystem (p_H), der radialen Komponente des spezifischen Druckes, des Brikettiergutes auf den Boden der Formtiefe (p) und der Verschiebung der verschiebbaren Walze (a) für verschiedene Walzenumfangsgeschwindigkeiten (x_2) und Frequenzen der Druckpulsation (x_6):

- A) $x_2 = 0,105$ m/s, $x_6 = 12$ Hz;
 B) $x_2 = 0,269$ m/s, $x_6 = 32$ Hz
 C) $x_2 = 0,269$ m/s, $x_6 = 42$ Hz

20% höhere Druckfestigkeit der Brikette gegenüber der Brikettierung unter statischer Druckkraft erreicht werden kann.

5. Richtlinien zum Aufbau von Vibrations-Walzenbrikettierpressen

Ausgehend von Ergebnissen der durchgeführten Versuche, wurden zwei Versionen der Richtlinien zum Aufbau einer Vibrationswalzenpresse für Kupferkonzentrate ausgearbeitet, wobei für jede Version ein anderes Optimierungskriterium angenommen wurde.

- a) Als Optimierungskriterium wurde das Erreichen einer maximalen Druckfestigkeitssteigerung ΔP der im Vibrationsprozeß erzeugten Brikette in Vergleich zur statischen Brikettierung bei gleichen Umfangsgeschwindigkeiten der Walzen angenommen.

$$\Delta P = P_V - P_S \quad [3]$$

Dabei sind:

P_V ... Druckfestigkeit der durch Vibrationsbrikettierung erzeugten Brikette

P_S ... Druckfestigkeit der durch statische Brikettierung erzeugten Brikette

Aus vergleichenden Versuchen (3), (11) wurde die Abhängigkeit der Druckfestigkeit P_S von der Walzenumfangsgeschwindigkeit x_2 ermittelt:

$$Y_S = P_S = 406,6 x_2 + 628,1 \quad [4]$$

Als Zusatzbedingung wurde das Erreichen einer maximalen Amplitude der pulsierenden Kraft für bestimmte Frequenz der Kraftpulsation angeführt unter Berücksichtigung der be-

grenzten technischen Möglichkeiten des hydraulischen Pulsators.

$$x_5 + 0,53 x_6 - 3,68 = 0 \quad [5]$$

Weiters wurde vorausgesetzt:

$$12 \text{ Hz} \leq x_6 \leq 52 \text{ Hz} \quad [6]$$

Die Optimierungsaufgabe wurde somit auf die Suche eines bedingten Extremums einer Funktion von drei Variablen zurückgeführt.

Als optimale Werte für die Parameter des Vibrations-Brikettierprozesses von Kupferkonzentraten in einer Walzenpresse wurden ermittelt:

- Umfangsgeschwindigkeit der Walzen $x_2 = 0,268$ m/s
- Amplitude der pulsierenden Kraft $x_5 = 1,99$ MPa
- Frequenz der Öldruckpulsation im hydraulischen Anpreßsystem der verschiebbaren Walze $x_6 = 31,9$ Hz

- b) Als Optimierungskriterium wurde das Erreichen einer maximalen Walzenumfangsgeschwindigkeit (eines maximalen Durchsatzes der Walzenbrikettierpresse) angenommen. Dabei waren folgende Randbedingungen zu berücksichtigen:

- Die Vergleichsdruckfestigkeit der mit der Vibrationsbrikettierung erzeugten Brikette soll der Druckfestigkeit, der bei statischer Brikettierung mit einer Walzenumfangsgeschwindigkeit $x_2 = 0,2$ m/s hergestellten Brikette entsprechen.

$$Y_A = P_V = P_S (0,2 \text{ m/s}) = 546,8 \text{ N} \quad [7]$$

Diese Druckfestigkeit ist unentbehrlich, um den einwandfreien Betrieb eines Schachtofens zum Schmelzen des Kupfergesteins zu gewährleisten.

- Weiters gelten die Bedingungen [5] und [6].

Um die Berechnungen zu vereinfachen, wurde die Funktion [2] in folgende Form umgeschrieben:

$$x_2 = -0,00196 Y_A + 0,000016 Y_A^2 + 0,000012 Y_A \cdot x_6 - 0,00008 x_6^2 + 0,000008 Y_A \cdot x_5 - 0,00255 x_5^2 + 0,90411 \quad [8]$$

Die Optimierungsaufgabe wurde hier auf die Suche eines bedingten Extremums einer Funktion mit zwei Variablen (x_5 , x_6) zurückgeführt. Als Ergebnis wurden folgende optimale Parameterwerte des Vibrationsbrikettierprozesses von Kupferkonzentraten erhalten:

- Pulsationsfrequenz der Druckkraft der verschiebbaren Walze $x_2 = 42,2$ Hz
- Amplitude der Öldruckpulsation im hydraulischen Anpreßsystem $x_5 = 1,44$ MPa.

Durch Einsetzen der Bedingung [7] wurde aus der Abhängigkeit [8] die Umfangsgeschwindigkeit der Walzen $x_2 = 0,44$ m/s berechnet.

6. Schlußfolgerungen

Die Versuche und Berechnungen ergaben, daß die Anwendung der pulsierenden Kraft bei der Brikettierung feinkörniger Kupferkonzentrate in Walzenpressen eine Erhöhung der Druckfestigkeit der Brikette um etwa 20% gegenüber der Brikettierung unter statischer Druckkraft bei gleicher Umfangsgeschwindigkeit der Walzen zur Folge hat. Voraussetzung einer Druckfestigkeitssteigerung von Briketten ist die richtige Wahl der Frequenz und der Amplitude der pulsierenden Kraft für eine gegebene Walzenumfangsgeschwindigkeit. Durch Anwendung von optimalen Parametern bei der Vibrationsbrikettierung von Kupferkonzentraten läßt sich eine ca. 50prozentige Steigerung der

derzeit in der Kupferhüttenindustrie eingesetzten Walzenpressen erzielen, bei gleicher Mindestdruckfestigkeit der erzeugten Brikette. Dadurch können auch neu gebaute Walzenpressen für gleichen Durchsatz kleinere Abmessungen besitzen.

Gegenüber herkömmlichen Walzenpressen erfordern Vibrationswalzenpressen allerdings eine wesentlich größere installierte Leistung für den Antrieb. Bei großen Pressen kann dieser Leistungsmehrbedarf bis zu 70% betragen.

Daher ist die Anwendung der pulsierenden Kraft nur für kleine Walzenpressen empfehlenswert bzw. für die Brikettierung von schwer brikettierbaren Stoffen oder für die Herstellung von Briketten hoher Festigkeit und Dichte.

Literaturverzeichnis

1. Drzymala, Z.: BHM 128 (1983), S. 150/52.
2. Baštin, M. Jo.: Poroškova Metalurgija (1963), Nr. 4.
3. Dec, R., M. Hryniewicz: Prozeßidentifikation und Untersuchungen neuer Konstruktionslösungen von Walzenpressen im Hinblick auf die Intensivierung des Brikettiervorganges. Diss. der Berg- und Hüttenakademie Krakau 1978.
4. Drzymala, Z.: Identifikation und Optimierungsversuch des Brikettierprozesses von Kupferkonzentraten. Diss. der Berg- und Hüttenakademie Krakau 1967.
5. Drzymala, Z.: Zeszyty Naukowe AGH (1979), Nr. 728.
6. Šatalova, J. G., N. S. Gorbunow u. W. J. Lichtman: Fiziko-chemičeskije osnovy vibracionnogo uplotnienija poroškovych materialov. Moskva 1965.
7. Kornov, M. Ja.: Kuzniečno-Štampovočnoje Proizvodstvo (1960), Nr. 3.
8. Kornov, M. Ja.: Kuzniečno-Štampovočnoje Proizvodstvo (1961), Nr. 3.
9. Kornov, M. Ja.: Kuzniečno-Štampovočnoje Proizvodstvo (1964), Nr. 9.
10. Zapalowicz, W., Z. Drzymala, J. Misiak u. K. Ruszala: Biuletyn Inform. Obrobki Plast. (1972), Nr. 4.
11. Drzymala, Z., R. Dec u. M. Hryniewicz: Zeszyty Naukowe AGH (1979), Nr. 728.

Chromitanreicherungen und Magnesitmineralisation im Ultrabazit von Dağ-Küplü, Nordwestanatolien

Franz Josef Brosch, Graz*)

Chromreicher Spinell – „Chromit“ – ist ein verbreitetes Frühkristallit in ultrabasischen Gesteinen. Seine vielfältigen, lagerstättenbildenden Anreicherungsformen werden allgemein und speziell an Vorkommen im Arbeitsgebiet (erstmalig) kurz beschrieben. Die zur Zeit wirtschaftlich unbedeutenden Vererzungen sind im Dunitanteil des Dunit-Harzburgit-Lherzolit-Serpentinit-Stockes massiert, zeigen jedoch hinsichtlich des

Erztyps keinen Trend. An Chromitkristallen treten Umwandlungsränder auf, deren Entstehung auf eine schwache Metamorphose des Ultrabasites zurückgeführt wird. Die nicht wirtschaftlich nutzbaren Gänge von kryptokristallinem Magnesit sind an tektonisch angelegte Trennflächenscharen im Gestein gebunden.

Chromite concentrations and magnesite mineralisation within the serpentinite body of Dağ-Küplü, northwest-Anatolia

Within ultrabasic rocks spinell rich in chromium – „chromite“ – is an abundant member of the early crystallisation sequence. The various forms of chromite enrichment to ore deposits are described briefly both generally and especially for occurrences in the area studied. The deposits, for the moment of little economic interest, are concentrated in the dunite part of a serpentinitised dunite-harzburgite-lherzolite massif. From

bottom to top they show no trend in the ore types. Chromite crystals exhibit alteration rims, which are thought to be generated by a slight metamorphism of the ultrabasic rocks. Swarms of cryptocrystalline magnesite dykes are bound to tectonic joint sets in the rock. The magnesite is of no economic interest.

Enrichissements du chromite et mineralisation du magnésite dans l'ultrabasite de Dağ-Küplü en Anatolie nord-ouest

Le spinelle riche en chrome, du nom de „chromite“, est un produit de cristallisation ancien répandu dans les roches ultrabasiques. On décrit brièvement (pour la première fois) ses formes d'enrichissement nombreuses et formatrices de gisements. Les minerais, qui n'avaient pas jusqu'à présent d'importance économique, sont massés dans la zone de dunite du gisement principal de dunite-harzburgite-lherzolite-serpenti-

nite, mais du point de vue du type de minerai ils ne présentent pas de tendance particulière. Les grains de chromite présentent des bordures constituant des zones de transformation, dont la formation est attribuée à une faible métamorphose de l'ultrabasite. Les couches de magnésite cryptocristalline, qui ne sont pas utilisables économiquement, sont liées dans la roche sur des surfaces de séparation tectoniques.

1. Überblick

Der hier beschriebene Ultrabazitstock liegt unmittelbar nordwestlich des Dorfes Dağ-Küplü (im Bezirk Sarıçakaya) ca. 20 km nördlich von Eskişehir (Abb. 1). Er nimmt eine Fläche von ca. 5 km² ein und springt morphologisch als ungegliederter Block mit einer in etwa 1000 m ü. d. M. eingeebneten Dachfläche wuchtig in die umgebende, flachhügelige Landschaft vor. Die trapezförmige Scholle steckt mit ENE–WSW liegender Längsachse allseitig tektonisch begrenzt in einer ophiolitischen Melange (mit Glaukophan führenden low-grade-Paragenesen) und ist lediglich über ein

Störungsbündel an der östlichen Schmalseite mit dem Ultrabazitmassiv des Taş-Tepe in Verbindung (siehe Brosch 1978, Mörtz 1979). Der süd- bis südwestvergente Internbau des Stockes zeigt vom Liegenden gegen das Hangende einen unscharfen Übergang von Dunit (am Süd- bis Westrand) zu Harzburgit bis Lherzolit (Bezeichnungen nach Streckeisen 1974).

Die Gesteine sind ausnahmslos zu mehr als 50% serpentinitisiert (Chrysotilfenster und -maschen, etwas Antigorit, Lizardit?), an Metamorphoseerscheinungen (vgl. Trommsdorff & Evans 1974) sind sehr geringfügige Chlorit- und Talkbildungen, Antigorit und randlich lokal Amphibol-Asbest zu nennen. An den tektonischen Grenzen fehlen auffallende Vertalkungen, Steatitisierungen, Sagwandit, lediglich örtlich ist eine dünne „blackwall“-Kruste zu beobachten (s. Jahns 1967).

*) Dr. F. J. Brosch, Institut für Technische Geologie, Mineralogie und Petrographie der Technischen Universität Graz, Rechbauerstraße 12, A-8010 Graz

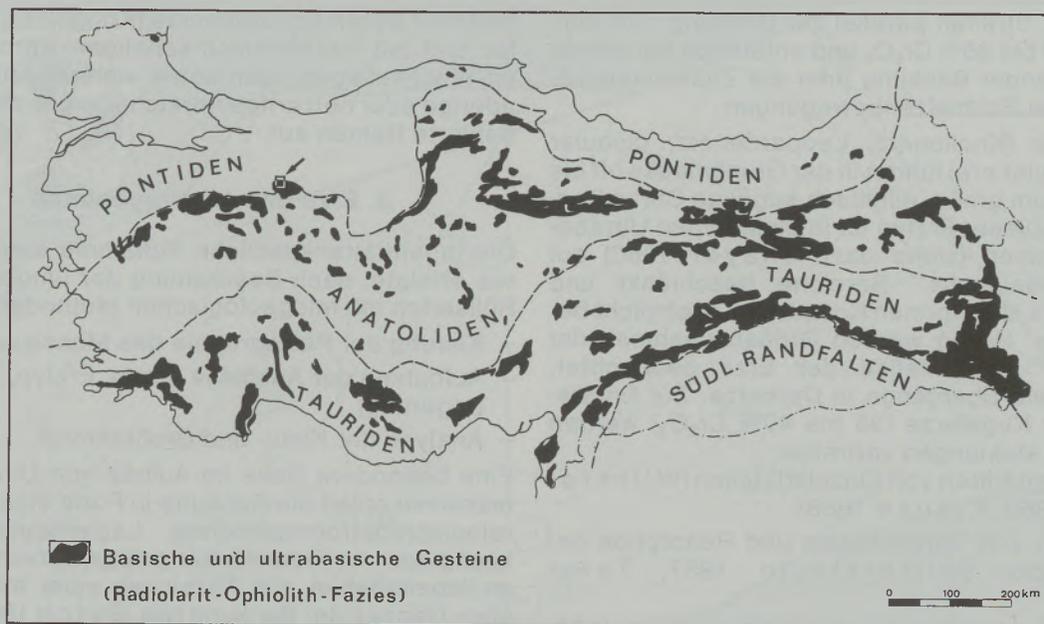


Abb. 1

Lage des Arbeitsgebietes im anatolischen Orogen

Der Ultrabazit führt zahlreiche kleine Chromitanreicherungen und ist, besonders randlich, von einem Netzwerk von Magnesitgängen durchzogen. In der Literatur findet sich m. W. kein Hinweis darauf, daß die Chromerzvorkommen bei Dağ-Küplü bekannt oder bearbeitet wären, obwohl dort mehrere kleine Schürfe umgingen.

Von Schmidt (1956) gibt es eine kurze Notiz über die mehrere km entfernte Vererzung des Taş-Tepe. Donath (1962) gibt an, daß nördlich von Eskişehir in Serpentiniten innerhalb von kristallinen Schiefern „Chromerze mit Zukunft“ lägen, nennt aber nur die Vorkommen Kavak, Orta oçak, Başören, Taş-Tepe und Laçın; Kern (1968) führt allgemein Chromitvorkommen in den „variscischen“ Serpentiniten nördlich von Eskişehir an. Schließlich ist in der MTA-Publikation 132 (Anonym: Chromite Deposits of Turkey, 1966) ein Vorkommen „Dağkölüköy“ angeführt. Sollte damit Dağ-Küplü (-köy) gemeint sein, bezieht sich die Beschreibung dennoch auf Vererzungen weit im SE des Dorfes (Taş-Tepe).

2. Allgemeines über Chromitanreicherungen

Chromreicher Spinell (ein kompliziertes Mischkristallsystem) – im folgenden Chromit genannt – ist ein häufiges accessorisches Gemengteil in ultrabasischen Gesteinen. Seine Anreicherung wird mit frühkristalliner Anlagerung auf Silikat-Gerüstbänken bei der Abkühlung von Schmelzen erklärt, wodurch sich ein lagiger Gesteinsaufbau mit abwechselnden Bänken dunitischer, chromitreicher und pyroxenreicher Zusammensetzung ergibt. Für Irvine (1973, 1976) ist die phasenhafte Chromitausscheidung auf Kontaminationen der Schmelze zurückzuführen, daneben ist auch die

flüssige Entmischung von Chromittropfen aus Silikatschmelzen nachgewiesen (Fischer 1950, McDonald 1965, Irvine 1973).

Den flözförmigen Lagerstätten der stratiformen Ultrabasite stehen folgende Lagerstättenformen alpinotyper Vorkommen gegenüber:

- Aneinandergereihte Flözlinsen (lenticular deposits)
- Schlierenplatten (schlierenbanded deposits)
- Gangförmige Lagerstätten (veinlike deposits)
- Erzstöcke (podiform deposits)

Die unterschiedlichen Erscheinungsformen und Typen der Lagerstätten sind auf tektonische Ursachen (vgl. Borchert 1960) oder Magmenbewegungen (prototectonics, Wijkerslooth 1954, 1957) zurückzuführen und wurden vielfach zur Klassifizierung und Einteilung verwendet (Borchert 1958, Helke 1955). Wirtschaftlich bedeutend sind nur primärmagmatische Anreicherungen, obwohl auch größere Erzmengen aus Seifen gewonnen wurden (z. B. eluvialer Schutt bei Guleman/Türkei).

Einen Überblick über die Vielzahl der verbreiteten Erzbezeichnungen erhält man aus den Arbeiten von Borchert (1958), Schneiderhöhn (1958), Donath (1962) und Kern (1968).

Als Sprekelerze (disseminated ore) werden wolke- oder streifige Ansammlungen oft idiomorpher Chromite (\varnothing 0,5 bis 2 mm) in meist dunitischer Grundmasse bezeichnet, sie sollen bei einem Bankungseinfallen von unter 25° entstehen; treten flockig zusammengeballte Kristallaggregate auf, spricht man von Fleckenerzen.

In Schlieren- und Bändererzen (Lagenerz, Streifen- oder banded ore) verlaufen Chromitlagen oder

erzreiche Streifen parallel zur Bankung. Sie enthalten 20 bis 35% Cr_2O_3 und entstehen bei primär steil liegender Bankung oder als Zusammendriften bei Schmelzenbewegungen.

Kugelerze (Knollenerz, Leopardenerz, globular bzw. nodular ore) führen in der Grundmasse oft bis mehrere dm große, elliptisch-kugelige Chromitaggregate. Dieser Erztyp ist in alpinotypen Ultrabazitvorkommen (siehe dazu Thayer 1960) auf tiefe, „basisnahe“ Bereiche beschränkt und wurde aus stratiformen Komplexen noch nicht beschrieben. Häufig werden Größenzunahmen der „Kugeln“ im Einfallen der Erze beobachtet, ebenso wie Übergänge in Derberze. Zur Entstehung der Kugelerze (35 bis 40% Cr_2O_3) werden folgende Meinungen vertreten:

Zusammendriften von Einzelkristallen (Wijkerslooth 1953, Krause 1958)

Zerreißen von Chromitlagen und Resorption der Bruchstücke (Wijkerslooth 1957, Tatar 1968)

Anreicherung in flüssiger Form (Borchert 1958, Bilgrami 1963, McDonald 1965)

Pelletisierung nach dem Schneeballprinzip (Borchert 1960, Dickey 1976)

Derberze sind (fast) reine Chromitite und treten meist als Stöcke (pods) oder Schläuche mit mehr als 50% Cr_2O_3 auf. Ihre Entstehung ist wohl auf das Zusammenfließen entmischter Tropfen und Absinken bzw. Abpressen dieser Teilschmelzen zurückzuführen (siehe Thayer 1969).

Seltener treten Kokardenerze (Kringelerz, orbicular ore) mit konzentrisch-schaligen Chromit-Dunit-Wechselagerungen sowie vielerlei strähnige, aderige oder netzartige Anreicherungen ohne eingeführte Namen auf.

3. Erze des Arbeitsgebietes

Die lagerstättenkundliche Aufnahme des Gebietes erfolgte, nach Bearbeitung der umgebenden Hüllserien mit feldgeologischen Methoden, durch

- Klärung der Petrographie des Massives
- Aufnahme der Ausbisse (Form, Erztyp, Lagerung)
- Analyse der Klein- und Großtektonik

Eine besondere Rolle im Aufbau von Ultrabasitmassen spielt die Bankung in Form eines mineralogisch-petrographischen Lagenbaues, der häufig auch im Trennflächengefüge hervortritt. Da im Arbeitsgebiet alle Anzeichen einer metamorphen Genese der Bankung (vgl. Burch 1968) fehlen, kann diese mit Borchert und Uzkut (1967) als magmatische Bankung in Form von Erzschnüren und Bändern sowie Pyroxenitschlieren bezeichnet werden. Besonders die Lagerung von Erzkörpern (siehe Kartenskizze) läßt erkennen, daß die magmatische Bankung einem weitspannigen Faltenwurf unterliegt (vgl. Nebert 1975, Mörth 1979), der sowohl im Trennflächengefüge wie auch in der Tektonik der Hüllserien zum Ausdruck kommt.

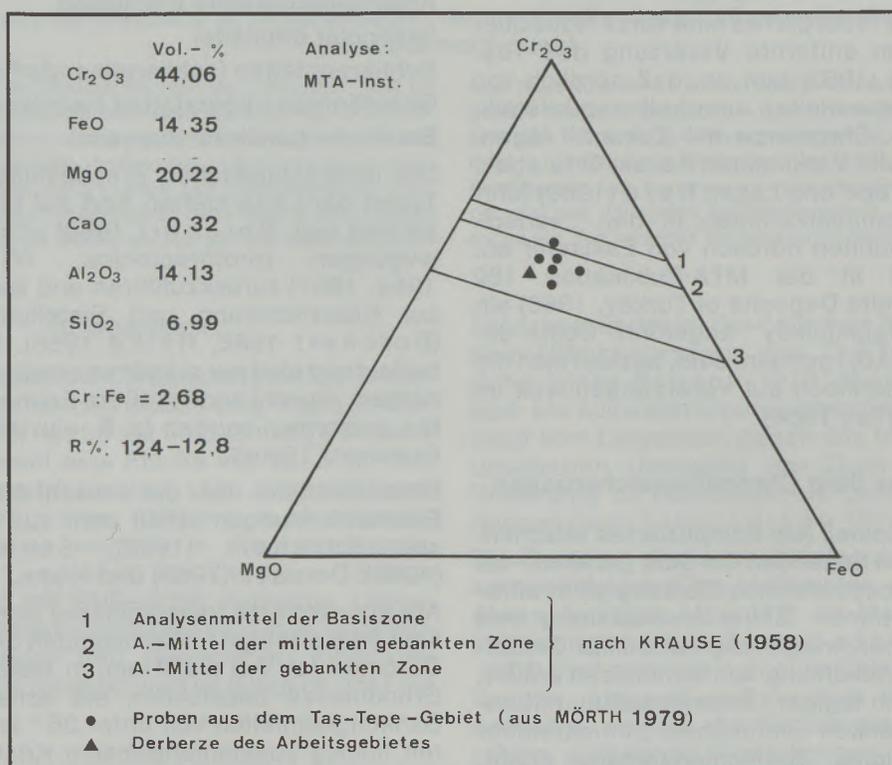
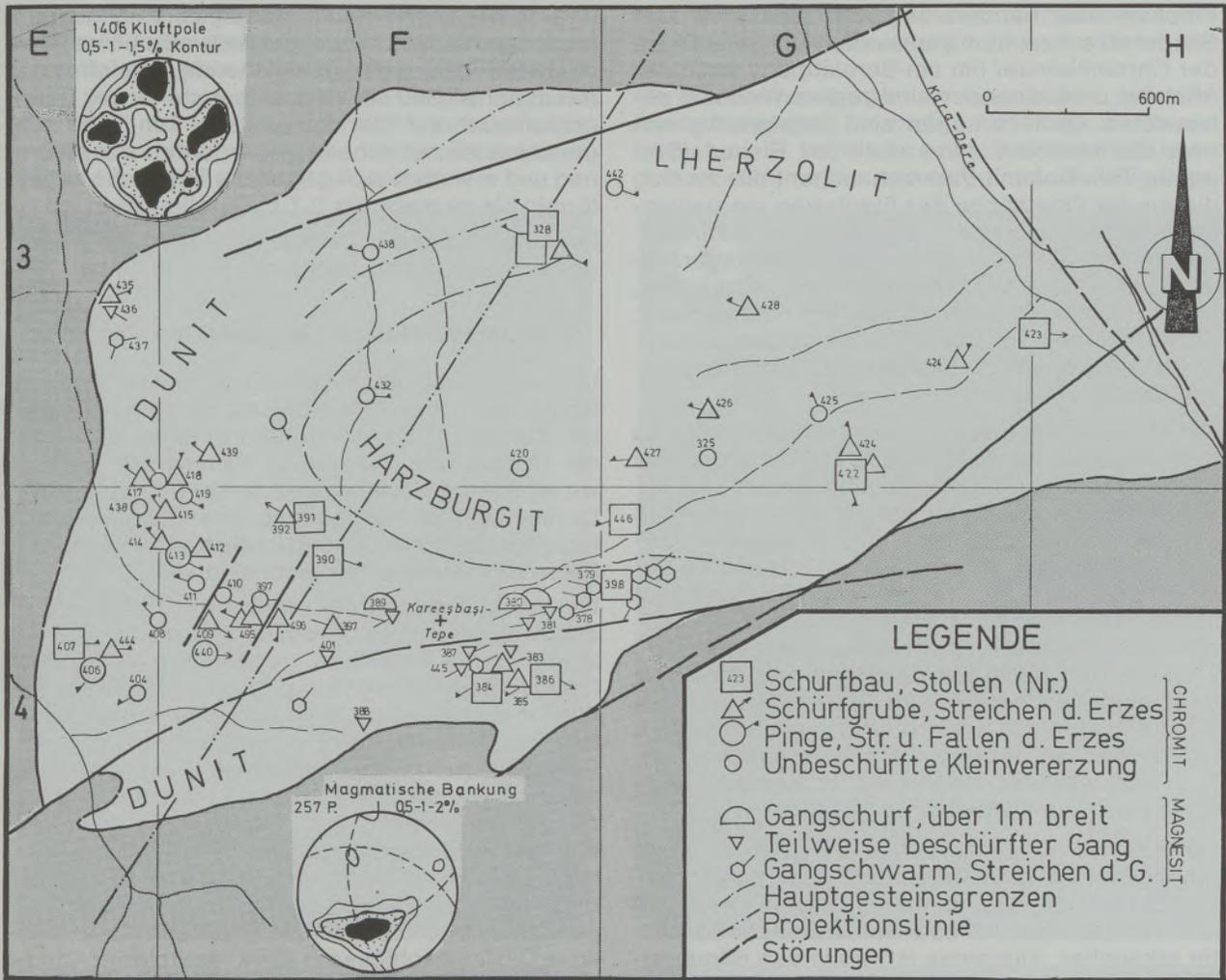


Abb. 2

Analyse und Diagrammdarstellung von Derberzproben aus dem Arbeitsgebiet



Kartenskizze des Ultrabasites mit den Erzausbissen

Die Vererzung des Stockes von Dağ-Küplü ist vom Flözlinientyp; die Ausbisse reihen sich, immer streng parallel der Bankung, bevorzugt im Dunit-Serpentinit-Bereich auf. Im Streichen lassen sich durch Chromitschnüre und feine Kornhäufungen meist Verbindungen zwischen einzelnen Erzlinien herstellen.

Gewöhnlich werden in der Einfallsrichtung der Bankung wie auch im Dunitanteil eines Ultrabasitkörpers reichere und mächtigere Erze erwartet; Abb. 2 zeigt einen Profilschnitt durch das Massiv entlang einer etwa normal zum bevorzugten Bankungsstreichen liegenden Projektionslinie (siehe Kartenskizze).

Normal zu dieser Linie wurden alle Erzvorkommen unter Berücksichtigung von Ausbiß-Höhenlage und Muttergestein in die Schnittebene projiziert, um zu überprüfen, ob zwischen dem Erztyp, seiner Mächtigkeit und Lage im Massiv ein Zusammenhang besteht. Wie die Abb. 2 erkennen läßt, zeigen trotz der deutlichen petrographischen Vertikalgliederung des Massives die Erztypen keine signifikanten Unterschiede (Trends im Chemismus des Chromites und seiner Begleiter konnten nicht untersucht werden). Allerdings sind die Mächtig-

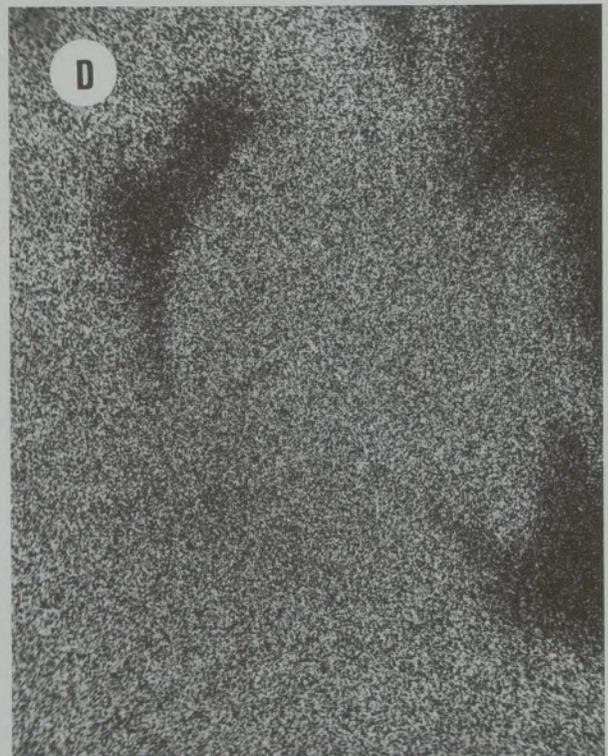
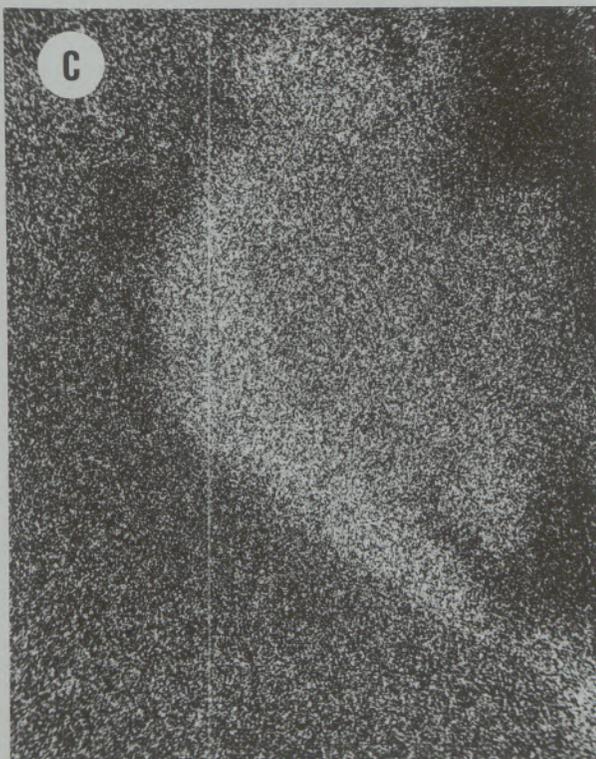
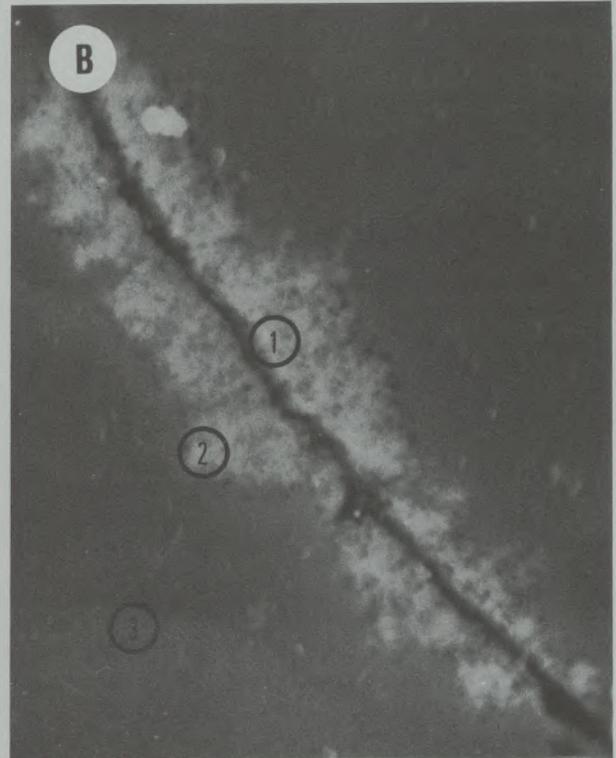
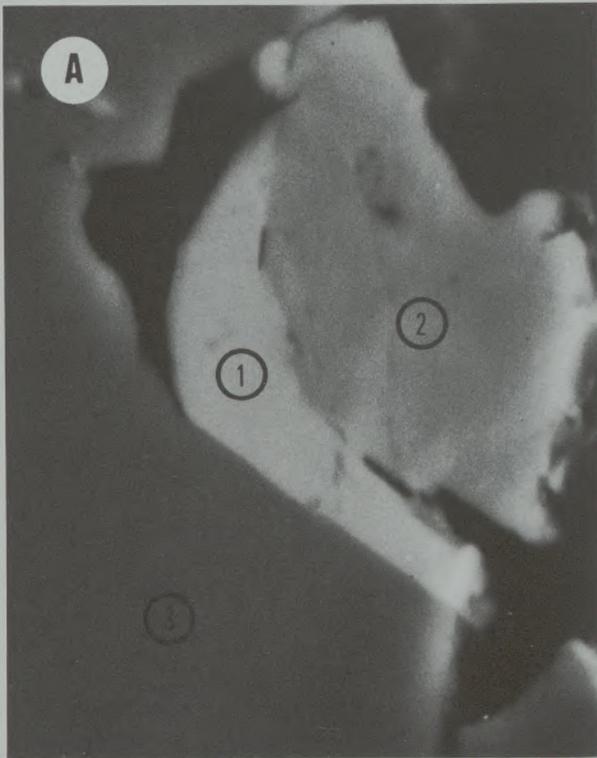
keiten der Vererzungsbereiche und ihre Anzahl (auch nach korrigierender Umrechnung pro Flächeneinheit) im Dunitanteil größer als im Harzburgit-Lherzolit-Bereich; außerdem treten Kugelerze nur im Dunit auf.

Sämtliche beobachteten Chromitvererzungen führen intern, sofern sie nicht ohnehin im Dunit am Süd- bis Westrand des Ultrabasitstockes situiert sind, eine dunitische „Grundmasse“. Dieser „Dunitmantel“ (Hießleitner 1951/52) kann schon unmittelbar am Rand der Vererzung von Harzburgitserpentinit abgelöst werden, aber auch eine mehrere Meter breite Zone um die Vererzungen bilden. Hell gelbgrüne Färbungen des Dunitmantels im Vererzungsbereich sind charakteristisch und werden allgemein auf eine Umwandlung des Serpentinits (Donath 1962) bzw. junge Magnetitbildung (Kern 1968) zurückgeführt.

Sprenkelerzkörper – der häufigste Typ im Arbeitsgebiet – haben wegen der allmählichen Verarmung keine fest definierbaren Umrisse, die wolkigen Anreicherungen nehmen Flächen von bis mehreren 10er m² ein. Mit dem Erzreichtum wächst auch die Korngröße der Chromite, und Kornzusammenballungen leiten häufig zu

In Derb- und Kugelerzen können Magnetitverkitungen in Form dünner, gegen Chromit scharf und geradlinig begrenzter Adern nachgewiesen werden; in der zwickelfüllenden Serpentinegrundmasse finden sich gelegentlich hoch reflektierende, staubfeine Körnchen, deren Deutung unsicher bleibt (Magnetit, Sulfide etc.).

Das Reflexionsvermögen der untersuchten Chromite in Luft variiert zwischen 12,4 und 12,8% (nm 546: Holzpolitur). Chromitumwandlungen in eine höher reflektierende Substanz („Ferritchromit“? Diskussion und Literatur z. B. bei Weiser 1967, Kern 1968) werden im allgemeinen auf magmatische Vorgänge,



Fototafel

Serpentinisierung oder Metamorphosen zurückgeführt. Allerdings bleibt bei vielen Autoren offen, ob die Umwandlungen als Ionenersatz bzw. -austausch im Spinell (siehe Bliss & McLean 1976 cum lit.) oder als Ausscheidungen von R_2O_3 -Phasen (Zednicek 1969, cum lit.) verstanden werden. Nach Weiser sind bei den „Umwandlungen“ zwei Typen zu unterscheiden, und zwar Fe- und Cr-Anreicherungen auf Kosten von Mg und Al sowie Fe-Anreicherung bei relativer Verarmung von Cr, Mg und Al. Beide Typen wurden an türkischen Chromiten nachgewiesen, sind jedoch optisch kaum unterscheidbar.

In den vorliegenden Anschliffen gehen höher reflektierende Bereiche teils fleckig von vorspringenden Ecken und Lappen des Chromites aus, teils bilden sie unvollständige Krusten um die Körner und ziehen sich aderförmig in diese hinein. Innerhalb von Chromitkörnern sind sie stets an Silikat- und „Limonit“-Einschlüsse bzw. -Risse gebunden, am Kornrand treten sie an den porösen

Grenzen gegen Serpentin besonders hervor (vgl. Zednicek 1969).

Unter dem Elektronenmikroskop zeigt sich, daß die Umwandlungserscheinungen drei typischen Formkreisen zuzuordnen sind.

Formtyp 1 ist mit scharfen Grenzen gegen den unbeeinflussten Chromit abgesetzt und ist deutlich höher reflektierend. Auch die Grenzen der Elementverteilung sind, innerhalb der methodischen Genauigkeit, scharf. Der Formtyp tritt nur an Kornrändern auf (Tafel 1, A).

Umwandlungen des Formtyps 2 sind vorwiegend an Risse und Einschlußzüge im Chromit gebunden, deutlich höher reflektierend, zeigen gegen den umgebenden Chromit jedoch unregelmäßig wolkig-flockige, teilweise auch flau abgegrenzten. Lokal kann der Grenzverlauf der Umwandlungszone durch feinste, sehr gering reflektierende Einlagerungen (Limonittröpfchen?) markiert sein (vgl. Tafel 1, B).

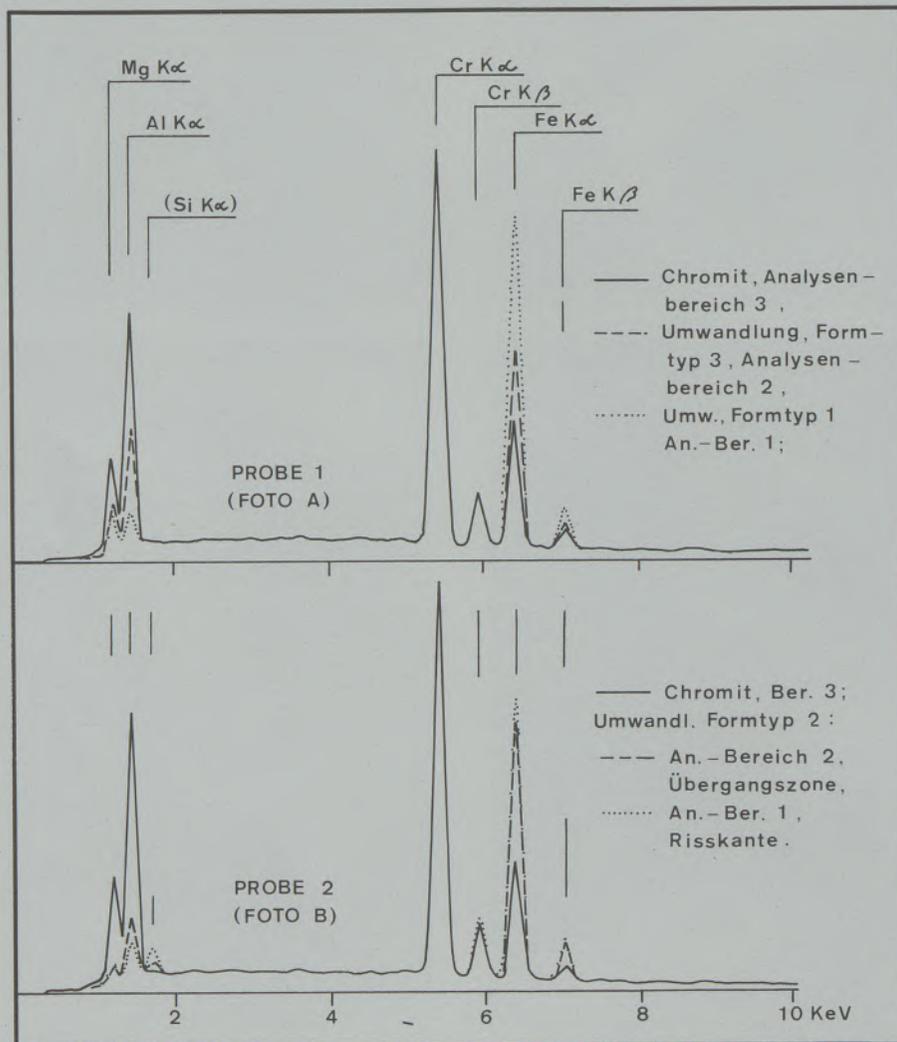


Abb. 4

Mikrosondenanalysen von unbeeinflusstem Chromit und seinen Umwandlungs-Formtypen in unreinem Derberz (Anregungssp. 20 KV, Vergr. 100.000fach)

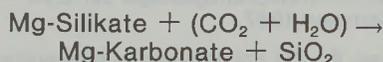
Formtyp 3 betrifft kleine, meist isoliert liegende Chromitkörner, deren Umwandlung durch geringfügig höhere Reflexionswerte des gesamten Kornes (cryptic zonig ist nicht auszuschließen) angedeutet wird (Tafel 1, A; rechtes Teilkorn, Analysenbereich 2).

Aus der Abb. 4 (und Tafel 1, C) geht hervor, daß die Umwandlungen aller drei Formtypen in einer starken Fe-Anreicherung auf Kosten von Mg und besonders Al besteht. Chrom scheint von diesen Austausch- bzw. Ausscheidungsreaktionen unberührt zu bleiben (Abb. 4, Tafel 1, D). Das Verhalten von Ni und Ti wurde nicht untersucht.

Die experimentellen Untersuchungen von R₂O₃-Ausscheidungsgefügen durch Zednicek (1969) zeigen beim Brennen von Cr-Erzen im Bereich ab 600°C in oxidierendem Milieu bzw. ab 400°C unter reduzierenden Bedingungen gleiche Formen wie die Chromitumwandlungen aus dem Arbeitsgebiet, besonders was Chromit-Silikat-Reaktionsränder und Umwandlungen in Rissen betrifft. Auch Bliss & McLean (1976) sehen in ähnlichen, von ihnen beschriebenen Chromitumwandlungen das Produkt einer (statischen) Aufwärmung im Temperaturbereich der Epidot-Amphibolit-Fazies. In Übereinstimmung mit genannten Autoren kann im Auftreten von Umwandlungen und Magnetitadern im Chromit sowie „Bastit“, etwas Chlorit und Antigorit im Muttergestein der Hinweis auf eine Metamorphose des Ultrabasites gesehen werden (vgl. Thayer 1966).

5. Magnesitmineralisationen

Die Bildung von dichtem kryptokristallinem Magnesit (Gelmagnesit) in Peridotiten nach der allgemeinen Formel



wird meist durch die Wirkung deszendenter Wasser erklärt (Diskussion der Bildungsbedingungen bei Johannes 1970). Im vorliegenden Fall trat vor die direkte Umwandlung von Forsterit die Serpentinisierung, was durch die Magnesitnachbildung von Serpentinmaschenstrukturen und serpentinisierte Einschlüsse belegt werden kann.

Die Magnesitgänge im Arbeitsgebiet sind tektonisch angelegt (Deckung mit dem Kluftsystem) und stehen sehr steil bis seiger. Ein Übergreifen auf nichtperidotitisches Nebengestein wurde nirgends beobachtet.

Die Magnesitfüllung ist über eine wenige cm dicke Magnesit-Serpentin-Übergangszone mit dem Nebengestein verbunden. Häufig wird sie von einem Netz feiner Spältchen begleitet. Interessante Gangmineralisationen mit 0,2 bis mehr als 1,5 m Dicke wurden im Südteil des Massives auch beschürft. Die noch anstehenden Teile der bis auf 30 m Länge und 2 m Tiefe ausgebauten Füllung zeigen durch Serpentinbeimengungen wolkeig blaßgrün gefärbten, bei Si₂-Durchtränkung auch graugelb und glasig veränderten Magnesit. An

nicht beschürften Gangteilen ist die für oberflächennahe Entstehung typische, niedrig-traubige Oberfläche im Magnesit zu erkennen. Der reinweiße, grob geklüftete Magnesit der zentralen Ganganteile ist nur noch selten in dünneren Spalten vorzufinden, während Haufwerk von verunreinigtem Material minderer Qualität noch in größeren Mengen auf Halde liegt.

6. Schlußfolgerungen und Dank

Die Chromitvererzungen in dem schwach metamorphen Ultrabazit folgen der Bankung des Massives. Dies gilt sowohl für die Morphologie vererzter Zonen wie auch für die Orientierung von Bändern und Schlieren.

Die Vererzungen zeigen eine bemerkenswerte Häufung im unteren bis mittleren Teil (d. h. an dessen West- bis Südflanke). Dies läßt vermuten, daß die primäre Erzausscheidung hauptsächlich in einem Niveau erfolgte, oberhalb dessen es nur zu unbedeutenden Anreicherungen kam. Die heutigen Flözlinsen sind die zerstückelten und auseinandergedrängten Teilstücke dieses Horizontes im oberen Bereich der sogenannten gebankten Zone.

Hinsichtlich des Erztyps läßt sich in der Vertikalabfolge keine Gesetzmäßigkeit erkennen. Die häufigsten Erztypen sind Bändererz mit Übergängen zu Erzschiefern und Sprenkelerz; dm-dicke Derberzplatten sind durch frühere, unsystematische Schurftätigkeit teilweise ausgebaut.

Die Vererzungen scheinen gegen die Tiefe nicht mächtiger oder reicher zu werden. Der Grund dafür mag in der geringen Gesamtmächtigkeit des Massives und in der erst sekundären steilen Einschichtung der Bankung im Laufe der Deformationsgeschichte liegen.

Ohne Berücksichtigung der insgesamt geringen Vorräte sind die Erze der Güteklasse II (nach Aufbereitung) zuzuordnen; ebenso wären die Anforderungen für chemical grade bis metallurgical grade zu erfüllen (vgl. Jankovic 1967, McKinstry 1948).

Die Magnesitmineralisationen sind an tektonisch präformierte Trennflächen gebundene, relativ oberflächennahe, nach der Serpentinisierung entstandene Bildungen. Wegen der unbedeutenden Menge und minderen Qualität ist an eine etwaige Verwertung nicht zu denken.

Das MTA-Institut/Ankara (Generaldirektor Prof. Dr. S. Alpa n) sorgte großzügig für die Finanzierung und Ausrüstung der Geländetätigkeiten, welche von Prof. Dr. K. Nebert in dankenswerter Weise geleitet wurden; zur Ausarbeitung standen die Mittel und Einrichtungen des Institutes für Geologie und Paläontologie (Vorstand Prof. Dr. K. Metz) sowie des Institutes für Petrologie, Mineralogie und Kristallographie (Vorstand Prof. Dr. H. Heritsch) der Universität Graz zur Verfügung. Besonders hervorzuheben ist die Unterstützung durch Dr. D. I. P. Golob vom Forschungszentrum

für Elektronenmikroskopie (Vorstand HR. Dr. D. I. F. Grasenick) und Prof. Dr. W. Zednicek (Magnesitwerke Radenthein der ÖAMAG).

Erläuterungen zur Fototafel

- A: Gegen unbeeinflussten Chromit (Analysenbereich 3, dunkelgrau) geradlinig begrenzter Umwandlungsstreifen (Analysenbereich 1, hellgrau) des Formtypus 1. Rechts (mittelgrau, Analysenbereich 2) ein Chromitkorn mit etwas erhöhter Reflexion als Umwandlungserscheinung des Gesamtkornes, Formtypus 3. Vergrößerung 5000fach; die Aufhellungen an den Kornrändern sind Streuungs- bzw. Beugungserscheinungen.
- B: Fleckig-wolkig begrenzte Umwandlungszone (hellgrau) an einem Riß im Chromit (Formtyp 2). Die Umwandlung ist an der Rißkante am stärksten und nimmt gegen den unbeeinflussten Chromit hin ab (vgl. Abb 4); die Grenzen

sind lokal durch feinste dunkle Einlagerungen (Ausscheidungen, „Limonit“?) markiert. Vergrößerung 5000fach.

- C: Fe-Verteilung zu Bild A: Der helle Umwandlungsstreifen zeigt starke, das rechts liegende kleine Korn geringere Fe-Anreicherung gegenüber unbeeinflusstem Chromit. Möglicherweise geringfügige Fe-Verarmung im Chromit unmittelbar an der Grenze zum Umwandlungsstreifen.
- D: Die Cr-Verteilung zu Bild A läßt keine signifikanten Änderungen der Verteilung in Umwandlungsbereichen bzw. „frischem“ Chromit erkennen. Eine sehr undeutliche, zweifelhafte Aufhellung im Bereich der Umwandlungen (Cr-Anreicherung?) wird durch die Analysenergebnisse (Abb. 4) nicht gestützt.

Der helle Linienstreifen auf den Elementverteilungsfotos ist durch einen Kameraverschlußfehler hervorgerufen.

Literaturverzeichnis

1. Bilgrami, S. A.: Further data on the chemical composition of Zhob valley chromites. — *Amer. Mineralogist*, 48: 573–587; 1963.
2. Bliss, N. W., W. H. MacLean: The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. — In: T. N. Irvine (Hrsg.): Chromium: its physicochemical behavior and petrologic significance. — 973–990; (Pergamon Press) 1976.
3. Borchert, H.: Die Chrom- und Kupfererzlagerstätten des initialen ophiolithischen Magmatismus in der Türkei. — *MTA Publ.* 102: 1–176, 11 Beil.; 1958.
4. Borchert, H.: Die Chromitvorkommen in der Umgebung von Yeşilova-Burdur. — *MTA Publ.* 105: 1–63, 10 Beil.; 1960.
5. Borchert, H., J. Uzkut: Die Chromerzlagerstätten im Nordwesten von Harmançik (Vilayet Bursa). — *MTA Bull.* 68: 51–66; 1967.
6. Brosch, F. J.: Die Geologie des Gebietes südlich des Sakarya-Flusses zwischen den Ortschaften Sakarıllıca und Mayıslar, Nordwestanatolien. — Unveröff. Diss. Naturw. Fak. Univ. Graz; 1978.
7. Burch, S. H.: Tectonic emplacement of the Burro mountain ultramafic body, Santa Lucia Range, California. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 79: 527–544; 1968.
8. Dickey, J. S.: A hypothesis of origin for podiform chromite deposits. — In: T. N. Irvine (Hrsg.): Chromium: its physicochemical behavior and petrologic significance. — 1061–1074; (Pergamon Press) 1976.
9. Donath, M.: Chrom. — In: Die metallischen Rohstoffe, 14: 1–317, 94 Abb., 73 Tab.; (Enke) 1962.
10. Fischer, R.: Entmischungen in Schmelzen aus Schwermetalloxyden, Silikaten und Phosphaten. — *N. Jb. Miner. Abh.*; 81: 315–364; 1950.
11. Helke, A.: Beobachtungen an türkischen Minerallagerstätten (I/II). — *N. Jb. Miner. Abh.*, 88: 55–224; 1954.
12. Hieslleitner, G.: Serpentin- und Chromerzgeologie der Balkanhalbinsel und eines Teiles von Kleinasien. — *Jb. Geol. Bundesanst.*, Sb. 1, 1. und 2. Teil: 1–683, 149 Abb., 10 Taf., 3 Tab., 37 Fotos; 1951/52.
13. Irvine, T. N.: Olivine-Pyroxene-Plagioclase relations in the system Mg_2SiO_4 - $CaAl_2Si_2O_8$ - $KAlSi_3O_8$ - SiO_2 and their bearing on the differentiation of stratiform intrusions. — *Yb. Carnegie Inst.*: 492–500; 1973.
14. Irvine, T. N.: Crystallisation sequences in the Muskox intrusion and other layered intrusions-II: Origin of chromitite layers and similar deposits of other magmatic ores. — In: T. N. Irvine (Hrsg.): Chromium: its physicochemical behavior and petrologic significance. — 991–1020; (Pergamon Press) 1976.
15. Jahns, R. H.: Serpentinities of the Roxbury district, Vermont. — In: P. J. Wyllie: Ultramafic and related rocks. — 137–160; (Wiley & Sons) 1967.
16. Jankovic, S.: Wirtschaftsgeologie der Erze. — 1–347, 47 Abb.; (Springer) 1967.
17. Johannes, W.: Zur Entstehung von Magnesitvorkommen. — *N. Jb. Miner. Abh.*, 113 (3): 274–325; 1970.
18. Kern, H.: Zur Geochemie und Lagerstättenkunde des Chroms. — Clausthaler H. Lagerstättenkunde *Geochem. Miner. Rohstoffe*, 6: 1–236; 1968.
19. Krause, H.: Erzmikroskopische Untersuchungen an türkischen Chromiten. — *N. Jb. Miner. Abh.*, 90: 305–366; 1958.
20. McDonald, J. A.: Liquid immiscibility as one factor in chromitite seam formation in the Bushveld igneous complex. — *Econ. Geol.*, 60: 1674–1685; 1965.
21. McKinstry, H. E.: Mining geology. — 1–680, 147 Abb.; (Prentice-Hall) 1948.
22. Mörth, W.: Die Geologie des Gebietes zwischen Karadere und Karçı-Dere südlich des Sakarya-Flusses bei Eskişehir (Türkei). — Unveröffentl. Diss. Naturw. Fak. Univ. Graz; 1979.
23. Nebert, K.: Bericht über die Kartierungs- und Explorationsarbeiten im Gebiet nördlich von Eskişehir. — Unveröffentl. Bericht an MTA-Inst. Ankara; 1975.
24. Schmidt, W. J.: Gesetzmäßigkeiten zentralanatolischer Chromitvorkommen. — *Z. dt. geol. Ges. (für 1954)*, 106 (2): 497–507; 1956.
25. Schneiderhöhn, H.: Die Erzlagerstätten der Erde (I): Die Erzlagerstätten der Frühkristallisation. — 1–315, 143 Abb., 10 Taf.; (G. Fischer) 1958.
26. Streckeisen, A.: Classification and nomenclature of plutonic rocks. — *Geol. Rundschau*, 63: 773–786; 1974.

27. Tatar, Y.: Geologie und Petrographie des (chromitführenden) Marmaris-Gebietes (SW-Türkei). – MTA Publ. Ser. B, 137: 1–92; 1968.

28. Thayer, T. P.: Some critical differences between alpine-type and stratiform peridotite-gabbro complexes. – Int. Geol. Congr. (21 th., Norden), 13: 247–259; 1960.

29. Thayer, T. P.: Serpentinisation considered as a constant volume metasomatic process. – Amer. Mineral., 51: 685–710; 1966.

30. Thayer, T. P.: Gravity differentiation and magmatic reemplacement of podiform chromite deposits. – In: H. D. B. Wilson (Hrsg.): Magmatic ore deposits. – Soc. Econ. Geol. Monogr., 4: 132–146; 1969.

31. Trommsdorff, V., B. W. Evans: Alpine metamorphism of peridotitic rocks. – Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 54: 333–354; 1974.

32. Weiser, T.: Untersuchungen mit der Elektronenmikrosonde über die Zusammensetzung von Chromiten. – N. Jb. Miner. Abh., 107: 113–143; 1967.

33. Wijkerslooth, P. de: Einiges über die Entstehung von Chromerzkonzentrationen und Chromitlagerstätten anhand von neuen Beobachtungen in Anatolien. – N. Jb. Miner. Mh. (1954/9): 190–200; 1954.

34. Wijkerslooth, P. de: Über Deformationsstrukturen an frühmagmatischen Chromitkonzentrationen während der Erstarrung der ultrabasischen Intrusionsmasse. – N. Jb. Miner. Abh., 91: 94–103; 1957.

35. Zednicek, W.: Mineralogische Untersuchungen von Chromerzen verschiedener Lagerstätten der Erde. – 1. Teil: Radex-Rdsch. 1969/4: 650–680; 2. Teil: Radex-Rdsch. 1969/5: 693–728; 1969.

Ableitung einer Berechnungsformel für den Temperaturverlauf, bedingt durch die Hydratationswärme, in Betonwänden

Eckart Werthmann, Ötztal*)

Um rissefreie Betonsperren oder Betonwände herstellen zu können, muß vor der Ausführung geprüft werden, welche Spannungen durch die Hydratationswärme im Beton verursacht werden. Für die Spannungen im Beton, die zu durchgehenden Rissen führen können, ist die Temperaturdifferenz zwischen maximaler Temperatur beim Erhärten und der Umgebungstem-

peratur von entscheidender Bedeutung. Es wurde eine Formel abgeleitet, die den Temperaturverlauf beim Erhärten von Betonwänden berechnen kann, sodaß daraus die zu erwartenden Spannungen von Betonwänden zu verschiedenen Zeiten berechnet werden können.

Derivation of the mathematical formula for the temperature behavior, due to the heat of hydration in concrete walls

To produce concrete barriers or concrete walls without cracks, it must be examined before the process which tensions are created in concrete due to heat of hydration for tension in concrete, which can result in end to end cracking, the temperature difference between maximum temperature during the

hardening and the ambient temperature, is of decisive importance. A formula has been devised which calculates the temperature profile during the hardening of concrete walls, so that from this, the expected tensions in concrete walls at varying times can be calculated.

Etablissement d'une formule de calcul de l'évolution de température imputable à la chaleur d'hydratation dans les murs en béton

Pour éviter la fissuration des barrages ou murs en béton, il faut contrôler, avant leur construction, les contraintes qui apparaissent dans ce matériau sous l'effet de la chaleur d'hydratation. La différence entre la température maximale de durcissement et la température ambiante présente une importance déterminante pour les contraintes pouvant conduire à des

fissures perforantes. On a donc établi une formule permettant de calculer l'évolution de température au cours du durcissement des murs en béton, de telle sorte que l'on peut, à partir de celle-ci, déterminer les contraintes à prévoir à différents moments dans es murs.

In bestimmten Fällen, vor allem im Wasserbau, müssen Wände oder Betonsperren rissefrei betoniert werden. Die Rissebildung in massigen Bauteilen, kurze Zeit nach ihrer Herstellung, hat ihre Ursache in Spannungen, die von der Hydratationswärme herrühren. Dabei dehnt sich eine Betonwand nach dem Betonieren durch die freiwerdende Hydratationswärme bis zu einer Höchsttemperatur aus, um anschließend auf die Umgebungstemperatur abzukühlen. Sobald das Temperaturmaximum überschritten ist, kommt die Betonwand durch das Abkühlen in Zugspannungen, vorausgesetzt, daß die Mauer beim Zusammenziehen durch den Untergrund behindert wird. Überschreiten die Zugspannungen die Zugfestigkeit des Betons, so kommt es meist zu durchgehender Rissebildung.

Die Maßnahmen zur Vermeidung dieser Art der Rissebildung können sehr vielseitig sein, die wirkungsvollsten Maßnahmen sind jedoch die Betonzusammensetzung bzw. die Zementart im Beton so zu wählen, daß die Hydratationswärme in den ersten Tagen niedrig liegt und die Frischbetontemperatur gering gehalten wird. Diese Maßnahmen sind jedoch meist mit hohen Kosten verbunden, da Spezialzemente teurer sind als handelsübliche Zemente, und das Kühlen des Anmachwassers Energie benötigt.

So ist es sinnvoll Berechnungen anzustellen, wie weit die oben erwähnten Maßnahmen notwendig sind. Die Voraussetzung dafür ist jedoch die Möglichkeit zur Berechnung des genauen Temperaturverlaufes in einem Betonbauteil. Bisher gab es nur iterative Berechnungsgrundlagen [1], die jedoch keine genauen Resultate lieferten. Daher wurde eine Formel zur genauen Berechnung entwickelt.

Die Formel leitet sich vom Newtonschen Abküh-

*) Dr. Eckart Werthmann
Leiter der staatlich autorisierten Prüfstelle für Beton-,
Boden-, Fels- und Asphaltprüfungen der Tiroler
Wasserkraftwerke AG, 6430 Ötztal/Bahnhof

lungsgesetz ab, wobei die adiabate Wärmeentwicklung, welche bei der Hydratation des Betons entsteht, in die Formel eingebaut wird.

Nach Newton lautet die Differentialgleichung wie folgt:

$$-\frac{dT}{dt} = k(T - T_E)$$

$$dt = -\frac{1}{k} \cdot \frac{dT}{T - T_E}$$

$$t = -\frac{1}{k} \int \frac{dT}{T - T_E}$$

$$t = -\frac{1}{k} \ln \cdot (T - T_E) + C$$

T_A = Anfangstemperatur (°C)

T_E = Endtemperatur (°C)

T = Temperatur zur Zeit t (°C)

k = Konstante, welche die Wärmekapazität und die Oberflächenbeschaffenheit eines Stoffes bzw. Körpers berücksichtigt

t = Abkühlungszeit in Stunden (h)

Zur Zeit $t = 0$ hat der Körper die Temperatur T_A

$$t = 0 \rightarrow T = T_A$$

$$0 = -\frac{1}{k} \ln (T_A - T_E) + C$$

$$C = \frac{1}{k} \ln \cdot (T_A - T_E)$$

$$t = -\frac{1}{k} \ln (T - T_E) + \frac{1}{k} \ln \cdot (T_A - T_E)$$

$$-kt = \ln \frac{T - T_E}{T_A - T_E}$$

$$e^{-kt} = \frac{T - T_E}{T_A - T_E}$$

$$T = e^{-kt} (T_A - T_E) + T_E \quad [1]$$

Nun wird anstelle von k die in der Betontechnologie bekannte Konstante τ eingesetzt, welche sich aus der Wärmekapazität des Bauteiles, dem Wärmedurchgangskoeffizienten der Schalung und der Oberfläche des Bauteiles errechnen läßt:

$$\tau = \frac{V \cdot \rho \cdot c}{O \cdot K} \quad [2]$$

V = Volumen Mauer (m³)

O = Oberfläche Mauer (m²)

ρ = Raumgewicht (kg/m³)

c = spezifische Wärmekapazität des Betons $\left(\frac{\text{KJ}}{\text{kg} \cdot \text{grad}}\right)$

K = Wärmedurchgangskoeffizient

$$\left(\frac{\text{KJ}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{grad}}\right)$$

Dabei zeigt sich, daß τ die Dimension $h =$ Stunden besitzt.

$$\tau = \frac{\text{m}^3 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{KJ}}{\text{kg} \cdot \text{grad}}}{\text{m}^2 \cdot \frac{\text{KJ}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{grad}}} = \text{h}$$

Daraus folgt: $k \left[\frac{1}{\text{h}}\right] \rightarrow \tau = \frac{1}{k}$

Da τ ein Zeitfaktor ist, muß dieser in der Gleichung [1] durch die Abkühlzeit (t) dividiert werden, sodaß sich mit τ folgende Beziehung aus Gleichung [1] ergibt:

$$T = e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot (T_A - T_E) + T_E \quad [3]$$

Nun kann in die Formel 3 anstelle der Anfangstemperatur = T_A die Frischbetontemperatur = T_{FB} der Betonmauer und als T_E die Endtemperatur = T_U , auf die sich der Beton nach Abklingen der Hydratationswärme abkühlt, eingesetzt werden (siehe auch Abb. 1).

$$T = e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot (T_{FB} - T_U) + T_U \quad [4]$$

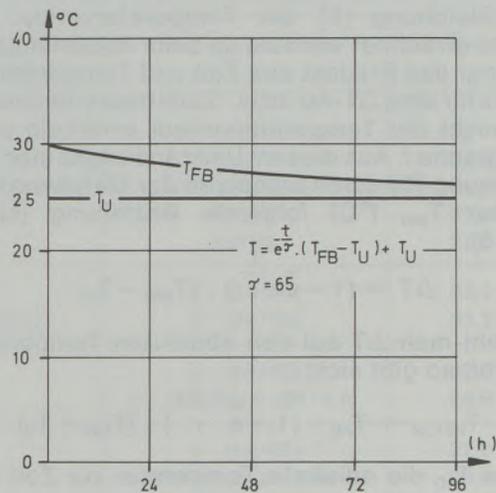


Abb. 1

Der Temperaturverlust ΔT in °C der Mauer durch Abkühlung ergibt sich dann nach Abb. 1

$$\Delta T = T_{FB} - T$$

$$\Delta T = T_{FB} - e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot (T_{FB} - T_U) + T_U$$

$$T = (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \cdot (T_{FB} - T_U) \quad [5]$$

Diese bisher abgeleitete Formel beschreibt nur die Abkühlungs- bzw. Erwärmungsbedingung, wenn T_{FB} höher oder niedriger als die Umgebungstemperatur der Mauer ist.

Zum Temperaturverlauf durch die Hydratationswärme, welche innerhalb einer gewissen Zeit frei wird, muß zunächst der adiabate Temperaturver-

lauf jenes Betons im Labor bestimmt werden, welcher in der Betonmauer zum Einsatz kommt.

Es ist dabei auch wichtig, mit der zu erwartenden Frischtemperatur T_{FB} den adiabaten Versuch durchzuführen, da jeder Zement bei verschiedenen Anfangstemperaturen eine andere Hydrationswärme freisetzt. In Abb. 2 ist der Erwärmungsverlauf einer Betonqualität mit verschiedenen Anfangstemperaturen aufgezeigt, wobei sich zeigt, daß bei höherer Anfangstemperatur auch mehr Hydrationswärme freigesetzt wird. Der in Abb. 2 gezeigte Temperaturverlauf eines Betons wies folgende Zusammensetzung pro m^3 auf:

300 kg HS-275-Zement, 190 l Wasser, 1950 kg Zuschläge aus Dolomitgestein, die Konsistenz lag im Bereich Ausbreitmaß 44 cm. Die Normdruckfestigkeit des Zementes lag bei 22 N/mm² nach drei Tagen, 31 N/mm² nach sieben Tagen und 48 N/mm² nach 28 Tagen.

Ist der adiabate Temperaturverlauf bekannt, so kann z. B. durch die SIMPSON-Integration die Mittelwerttemperatur eines Zeitabschnittes (t) des adiabaten Temperaturverlaufes errechnet werden. Mit Hilfe der Mittelwerttemperatur kann aus der Gleichung [5] der Temperaturverlust der Mauer errechnet werden, da beim Abkühlungsgesetz nur das Produkt aus Zeit und Temperaturdifferenz für eine ΔT -Ab- bzw. -Zunahme entscheidet und nicht der Temperaturverlauf innerhalb einer Zeitspanne t. Aus diesem Umstand ergibt sich aus Gleichung [5] durch Einsetzen der Mittelwerttemperatur T_{MW} (°C) folgende Beziehung (siehe Abb. 3).

$$\Delta T = (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \cdot (T_{MW} - T_U) \quad [6]$$

Bezieht man ΔT auf den absoluten Temperaturverlauf, so gibt sich:

$$T_{BETON} = T_{AD} - (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \cdot (T_{MW} - T_U) \quad [7]$$

wobei T_{AD} die adiabate Temperatur zur Zeit t ist (siehe Abb. 3).

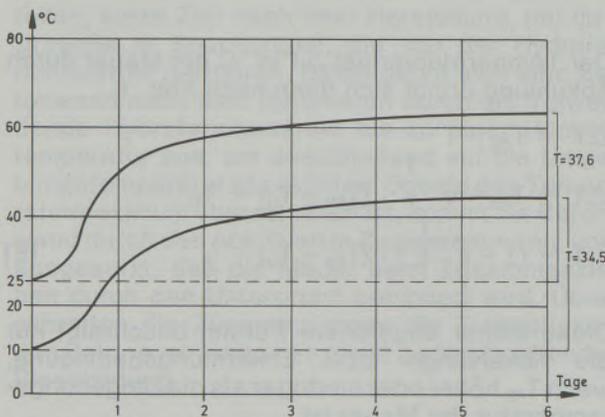


Abb. 2

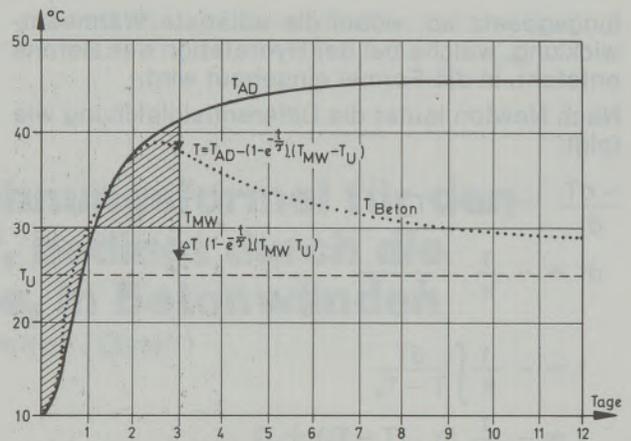


Abb. 3

Da in den meisten Fällen durch das Ausschalen des Bauteiles der K-Wert geändert wird bzw. durch die Entfernung der Schalung vom Beton mit einer Wärmeübergangszahl gerechnet werden muß, ändert sich dadurch auch der Wert τ (siehe Gleichung [2]). Die Änderung des τ -Wertes für die Berechnung des Temperaturverlaufes stellt jedoch keine besondere Schwierigkeit dar, da der

Ausdruck $-\frac{t}{\tau}$ in Gleichung [7] durch die Summe der Teilbeträge $-\frac{t_1}{\tau_1} + (-\frac{t_2}{\tau_2}) + (-\frac{t_n}{\tau_n})$ ersetzt werden kann. Der Ausdruck $-\frac{t}{\tau}$ gilt dann

z. B. für einen bestimmten Zeitabschnitt t_1 . Damit kann die Gleichung [7] in der allgemeinen Form niedergeschrieben werden:

$$T_{BETON} = T_{AD} - (1 - e^{-\sum \frac{t}{\tau}}) \cdot (T_{MW} - T_U) \quad [8]$$

oder $T_{BETON} = T_{AD} - \left(1 - \frac{1}{e^{\sum \frac{t}{\tau}}}\right) \cdot (T_{MW} - T_U)$

Sinnvoll ist jedoch, die Berechnung des Temperaturverlaufes nur bei dünnwandigeren Bauteilen anzuwenden, nicht bei Wandstärken von Stau-mauern, bei denen quasiadiabate Verhältnisse vorherrschen.

Bei der Berechnung ist es von Vorteil, ein Rechenprogramm zu erstellen, wobei die Simpson-Integration zur Auswertung der Mittelwerttemperatur ausreichend genaue Werte liefert.

Zum besseren Verständnis wird noch folgend eine Berechnung an einer 0,7 m starken Betonwand durchgeführt, wobei im einen Fall die Schalung am Beton bis zum sechsten Tag verbleibt (Fall 1), im anderen Fall die Schalung nach zwei Tagen entfernt wird (Fall 2).

Berechnungsbeispiel Betonwand

(siehe auch Abb. 4):

Abmaße: 12 m Höhe, 7,5 m Länge, 0,7 m Breite

Betonzusammensetzung (kg/m³): 300 kg HS-275-Zement, 1950 kg karbonatische Zuschläge, 190 l Wasser, Konsistenz (40 cm)

Wärmekapazität: 2677 kJ/kg grad

Volumen des Bauteiles: 63 m³

Oberfläche: 207 m²

Umgebungstemperatur: mittlere Temperatur + 15°C

Frischbetontemperatur: siehe Abb. 2 = 10°C

Schalungsart: 2,5 cm Holz

Raumdichte Frischbeton: 2435 kg/m²

K-Wert für Holzschalung: 2,5 cm 12,6 kJ/grad m²h, Wärmeübergangszahl Beton 88 kJ/grad m²h

Wärmeübergangszahl nach Ausschaltung: 88 kJ/grad m²h

Werte des Rechenbeispiels: siehe auch Abb. 4

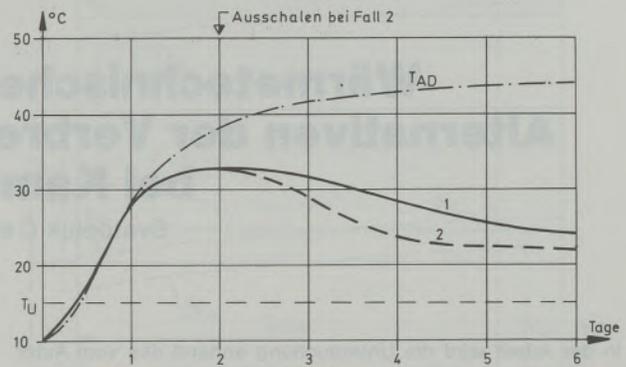


Abb. 4

Werte des Rechenbeispiels

	h	T _{AD}	T _{MW}	Beginn des Ausschalens	$\sum \frac{t_n}{\tau}$	T _{Beton}
Fall 1	0	10	10		0	10
Fall 2	0	10	10		0	10
Fall 1	24	28	15,7		24/65	27,8
Fall 2	24	28	15,7		24/65	27,8
Fall 1	48	38,4	25		2 · (24/65)	33,2
Fall 2	48	38,4	25	Ausschalen	2 · (24/65)	33,2
Fall 1	72	41,6	28,5		3 · (24/65)	32,6
Fall 2	72	41,6	28,5		2 · (24/65) + (24/9,3)	28,6
Fall 1	96	42,2	34		4 · (24/65)	27,6
Fall 2	96	42,2	34		2 · (24/65) + 2 · (24/9,3)	23,3
Fall 1	12,0	43,5	35		5 · (24/65)	26,7
Fall 2	12,0	43,5	35		2 · (24/65) + 3 · (24/9,3)	23,0
Fall 1	14,4	44	37,1		6 · (24/65)	24,3
Fall 2	14,4	44	37,1		2 · (24/65) + 4 · (24/9,3)	21,9

Literaturverzeichnis

1. Aste, Chr.: „Versuche mit Mantelbeton für das Betonieren im Winter“. Mitteilungen aus dem Institut für Baustofflehre und Materialprüfung an der Universität Innsbruck.
2. Pucher, S.: „Die adiabate Kalometrie des Zementes“. Zement und Beton, 25. Jahrgang, Heft 3 (1980).

Wärmetechnische Analyse der zwei Alternativen der Verbrennungsluftvorwärmung bei Kammeröfen

Svatopluk Černoch, Prag

In der Arbeit wird die Untersuchung anhand des vom Autor entwickelten Schaubildes unter Berücksichtigung der wichtigsten Wärmebilanzglieder bearbeitet. Die graphische Darstellung vereint beide Hauptgesetze der Thermodynamik der Ofenwärmearbeit und ermöglicht, wie schon in mehreren Fällen, auch auf diesem Gebiete neue Erkenntnisse.

Es sind die Ergebnisse mit den zuständigen Kennwerten der Abgaswärmenutzung durch Rekuperation beschrieben. Nicht nur die Brennstoffersparnisse, sondern auch die Leistungssteigerung werden festgelegt. Dies führt zu einer eingehenden Auswertung der Rekuperatoranlage. Die Verbrennungsluftvorwärmung im Doppelgewölbe ist eindeutig als wärmetechnisch irreführende Bauart gekennzeichnet.

Thermo-technical analysis of the two alternative systems of combustion air preheating of chamber furnaces

In this work there are treated the most important heat balance factors investigated by the model developed by the author. The graphic illustration combines both main laws of thermodynamics of furnace heat loading, and develops new knowledge in the field, as often is the case.

The results obtained are described with the available data of the exhaust gas heat extraction. Not only fuel savings are determined but also increases in efficiency. This leads to a wider evaluation of the recuperation unit. Preheating of the combustion air in the double crown design, is definitely shown to be a misleading construction.

Etude thermique des deux alternatives de préchauffage de l'air de combustion dans les fours à chambres

Compte tenu des principaux éléments du bilan thermique, on donne dans l'article, d'après un plan mis au point par l'auteur, la manière de traiter cette étude. La représentation graphique réunit les deux principales lois de la thermodynamique sur le travail de la chaleur du four et permet, comme il en a déjà été dans de nombreux cas, de tirer également dans ce domaine des conclusions nouvelles.

Les résultats sont décrits avec les caractéristiques valables pour l'utilisation de la chaleur des fumées par récupération. On enregistre non seulement les économies de combustible, mais aussi l'accroissement du rendement. Il a été très nettement établi que le préchauffage de l'air de combustion sous une double voûte est un mode de construction erroné du point de vue thermique.

Einleitend werden die Ergebnisse der Verbrennungsluftvorwärmung im Rekuperator und anschließend im Doppelgewölbe des satzweise arbeitenden Ofens untersucht. Die Resultate werden verglichen und bringen Unterlagen für die rationelle Brennstoffausnutzung.

a) Ofenbetrieb ohne Luftvorwärmung

Zur Realisierung eines Wärm-, Brenn- oder auch Schmelzvorganges mit dem Einsatz einer Wärmekapazität $C_M = m_M c_M$ auf die Endtemperatur ϑ_M werden im Laufe der ganzen Periode dem Arbeitsraum Verbrennungsprodukte der kalorimetrischen Eintrittstemperatur ϑ_k (ohne Luftvorwärmung) und der Strömungswärmekapazität \dot{C}_G zugeführt. Damit beträgt der der Bilanzhülle des Ar-

beitsraumes zugeführte Enthalpiestrom (Abb. 1):

$$\dot{H}_Z = \dot{C}_G \vartheta_k \quad \dot{C}_G = \dot{m}_G c_G$$

Die Abgastemperatur verläuft entlang der Kurve ϑ'_a und ihr mittlerer Wert ist ϑ_a . Der im Arbeitsraum von Verbrennungsprodukten übertragene Wärmestrom ist

$$\dot{Q}_{AR} = \dot{C}_G (\vartheta_k - \vartheta_a) = \dot{Q}_N + \dot{Q}_{VW}$$

und verteilt sich auf den Nutzenthalpiezuwachs

$$\Delta H_M = C_M \vartheta_M = \dot{C}_G \eta (\vartheta_k - \vartheta_a) = \dot{Q}_N$$

wobei η ein Verteilungskoeffizient ist, und die Wandverluste

$$\dot{Q}_{VW} = \dot{C}_G (1 - \eta) (\vartheta_k - \vartheta_a)$$

und das Bilanzglied

$$\dot{H}_A = \dot{C}_G \vartheta_a$$

stellt den Abgasverluststrom dar, sodaß die Gesamtwärmebilanz des Vorganges

$$\dot{H}_Z = \dot{Q}_{AR} + \dot{H}_A$$

ist.

Die Wärmeausnutzung bzw. der Feuerungswirkungsgrad des Arbeitsraumes weist folgende Form auf:

$$\eta_f = \frac{\dot{Q}_{AR}}{\dot{H}_Z}$$

und sein Wirkungsgrad $\eta_{AR} = \frac{\Delta H_M}{\dot{Q}_{AR}} = \eta$

Den thermischen Wirkungsgrad von diesem Raum in der bisherigen, nicht ganz geeigneten Auffassung (1) bringt der Ausdruck

$$\eta_t = \frac{\Delta H_M}{\dot{H}_Z}$$

Für unseren weiteren Vergleich, d. i. für die gleiche Technologie und Ofentypen, kann er aber trotzdem verwendet werden. Wenn der Einsatz eines endothermen Bilanzgliedes H_{end} bedarf, dann erhöht sich zu seiner Deckung die zugeführte Enthalpie um $\Delta \dot{C}_G \vartheta_k$ und $\Delta \dot{C}_G (\vartheta_k - \vartheta_a) = H_{end}$. Die Brennhilfsmittel oder Pfannen der Wärmekapazität C_H erfordern einen weiteren Zuwachs um $\Delta \dot{C}_G$ nach dem Zusammenhang $\Delta \dot{C}_G / \vartheta_k - \vartheta_a = \Delta C_H \vartheta_M$ (unter der Voraussetzung der gleichen Endtemperatur ϑ_M wie der Einsatz). Das Diagramm auf Abb. 1 veranschaulicht gleichzeitig noch den Mehrverbrauch an zugeführtem Enthalpiestrom und die Herabsetzung der Leistung durch Wandverluste.

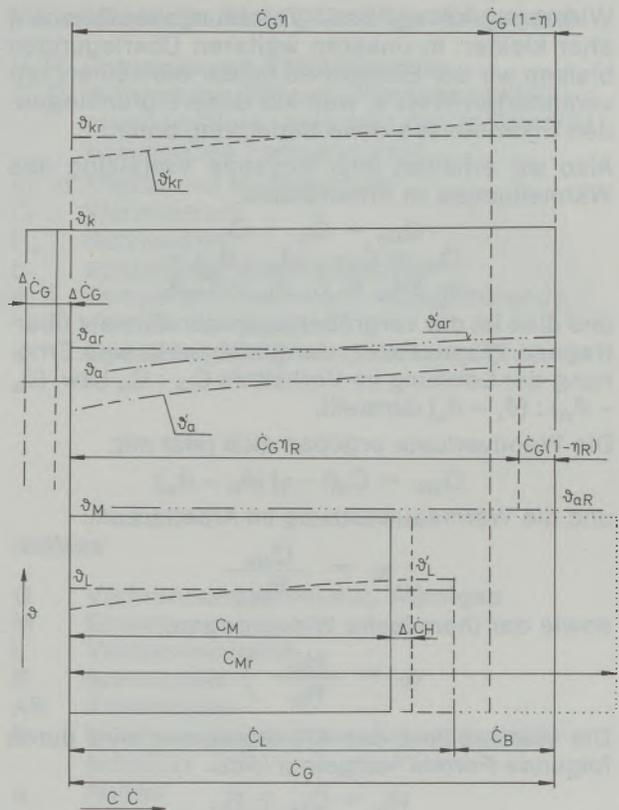


Abb. 1

b) Ofenbetrieb unter Abgaswärmenutzung mittels Rekuperator

Den Ergebnissen liegt die Voraussetzung der unveränderten Einsatzendtemperatur ϑ_M und Enthalpiezufuhr von außen \dot{H}_Z der jetzt aus dem Arbeitsraum und Rekuperator bestehenden Ofenanlage zugrunde. Die Verbrennungsluft der Strömungswärmekapazität $\dot{C}_L = \dot{C}_G - \dot{C}_B$ wird während des Vorganges im Rekuperator auf die Temperatur ϑ'_L bzw. ihren mittleren Wert ϑ_L erwärmt. Diese Enthalpie der Luft bewirkt die Temperaturerhöhung der Eintrittsenthalpie der Verbrennungsprodukte auf ϑ'_{kr} bzw. ϑ_{kr} nach dem Zusammenhang

$$\dot{H}_L = \dot{C}_L \vartheta_L = \dot{C}_G (\vartheta_{kr} - \vartheta_k),$$

sodaß jetzt der mit den Verbrennungsprodukten dem Arbeitsraum zugeführte Enthalpiestrom

$$\dot{H}_{Zr} = \dot{C}_G \vartheta_{kr}$$

beträgt.

Dabei erhöht sich etwas die Abgastemperatur von ϑ_a auf ϑ_{ar} . Der Unterschied $\vartheta_{kr} - \vartheta_k$ ist aber immer größer als $\vartheta_{ar} - \vartheta_a$ und infolgedessen vergrößert sich der im Arbeitsraum übertragene Wärmestrom auf

$$\dot{Q}_{ARr} = \dot{C}_G (\vartheta_{kr} - \vartheta_{ar}) > \dot{Q}_{AR}$$

Bei unveränderter Wandkonstruktion und höherem Temperaturbereich bzw. der mittleren Temperatur des Wärmegases $\vartheta_{kr} - \vartheta_{ar} > \vartheta_k - \vartheta_a$ wäre der

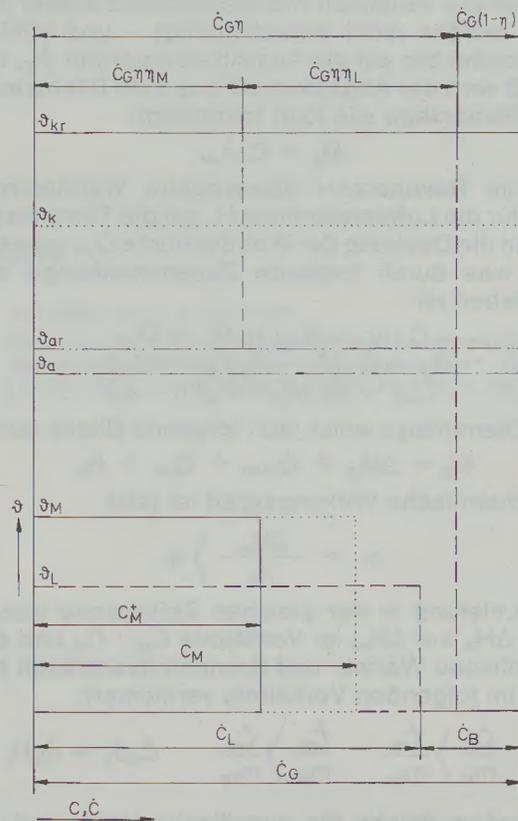


Abb. 2

Wirkungsgrad η_{AR} bzw. Verteilungskoeffizient η eher kleiner. In unseren weiteren Überlegungen bleiben wir der Einfachheit halber bei seinem unveränderten Wert η , was auf unsere grundlegenden Erkenntnisse ohne Bedeutung bleibt.

Also wir erhalten jetzt folgende Verteilung des Wärmeflusses im Arbeitsraum:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{ARr} &= \dot{Q}_{Nr} + \dot{Q}_{VWr} \\ \dot{Q}_{Nr} &= \dot{C}_G \eta \cdot (\vartheta_{kr} - \vartheta_{ar}) = \\ &= \Delta H_{Mr} = C_{Mr} \vartheta_M > C_M \vartheta_M\end{aligned}$$

und dies ist der vergrößerte, an den Einsatz übertragene Wärmestrom, der gleichzeitig eine Erhöhung der Leistung im Verhältnis $C_{Mr} : C_M$ bzw. $(\vartheta_{kr} - \vartheta_{ar}) : (\vartheta_k - \vartheta_a)$ darstellt.

Die Wandverluste ergeben sich jetzt mit:

$$\dot{Q}_{VWr} = \dot{C}_G (1 - \eta) (\vartheta_{kr} - \vartheta_{ar})$$

und die Wärmeausnutzung im Arbeitsraum:

$$\eta_{tr} = \frac{\dot{Q}_{ARr}}{\dot{H}_{Zr}}$$

sowie der thermische Wirkungsgrad:

$$\eta_{tr} = \frac{H_{Mr}}{\dot{H}_{Zr}} \rangle \eta_t$$

Die Wärmebilanz des Arbeitsraumes wird durch folgende Formel festgelegt (Abb. 1):

$$\dot{H}_{Zr} = \dot{Q}_{AR} + \dot{H}_{Ar}$$

wenn $\dot{H}_{Ar} = \dot{C}_G \vartheta_{ar}$ seine Abgasenthalpie ist.

Die Abgase durchströmen die Rekuperatoranlage – die Wandverluste und Herabsetzung der Abgastemperatur zwischen Arbeitsraum und dieser Anlage werden nicht berücksichtigt – und kühlen sich dabei bis auf die Austrittstemperatur ϑ_{ar} ab. Damit wird der Abgasverlust aus dem Bilanzraum der Ofenanlage wie folgt festgelegt:

$$r \dot{H}_A = C_G \vartheta_{ar}$$

Der im Rekuperator übertragene Wärmestrom wird für die Luftvorwärmung \dot{H}_L auf die Temperatur ϑ_L und die Deckung der Wandverluste \dot{Q}_{Vr} verwendet, was durch folgende Zusammenhänge beschrieben ist:

$$\begin{aligned}\dot{C}_G (\vartheta_{ar} - \vartheta_{ar}) &= \dot{H}_L + \dot{Q}_{Vr} \\ \dot{H}_L &= \dot{C}_G (\vartheta_{ar} - \vartheta_{ar}) \eta_R = \dot{C}_L \vartheta_L \\ \dot{Q}_{Vr} &= \dot{C}_G (\vartheta_{ar} - \vartheta_{ar}) (1 - \eta_R)\end{aligned}$$

Die Ofenanlage weist jetzt folgende Bilanz auf:

$$\dot{H}_Z = \Delta H_{Mr} + \dot{Q}_{VWr} + \dot{Q}_{Vr} + r \dot{H}_A$$

Der thermische Wirkungsgrad ist jetzt

$$r \eta_t = \frac{\Delta H_{mr}}{\dot{H}_Z} \rangle \eta_t$$

Die Leistung in der gleichen Zeitspanne wuchs vom ΔH_M auf ΔH_{Mr} im Verhältnis $C_{Mr} : C_M$ und der spezifische Wärme- und Brennstoffverbrauch hat sich im folgenden Verhältnis verkleinert:

$$\frac{\dot{C}_G}{m_M} \rangle \frac{\dot{C}_G}{m_{Mr}} \quad \frac{\dot{C}_B}{m_M} \rangle \frac{\dot{C}_B}{m_{Mr}} \quad \dot{C}_G \vartheta_k = \dot{m}_B \dot{H}_u$$

Außerdem wuchs die spezifische Herd- und Arbeitsraumleistung. Unsere Ergebnisse der Abgas-

nutzung entsprechen besser dem Wesen des Vorganges gegenüber den bisherigen Veröffentlichungen anderer Autoren. Dazu trägt vor allem das vom Autor für die Lösung verschiedener Probleme der Thermodynamik der Ofenwärmearbeit entwickelte Diagramm (1) bis (3) bei. Es veranschaulicht flächenmäßig die einzelnen Wärmebilanzglieder nicht nur vom Gesichtspunkt der Menge – wie z. B. das Diagramm von Sankey –, d. h. des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, sondern berücksichtigt auch seine Temperaturbereiche und Unterschiede, d. h. das Wärmepotential, seine intensive Größe. Außerdem werden die Bilanzen konsequent zu den einzelnen Bilanzgliedern der Wärmeaustauschräume aufgestellt, d. h. für den Arbeitsraum, den Rekuperator und die Ofenanlage. Für die Auswertung der Abgaswärmenutzung wurden nur die Brennstoffersparnisse und nicht die Leistungssteigerung in Betracht gezogen.

c) Wärmetechnik des Kammerofens mit der Vorwärmung der Verbrennungsluft in dem Spalt von Doppelgewölben

Diese Bauart, die seinerzeit vor allem bei den Schmiedeöfen verbreitet war, finden wir noch heute in der keramischen und Glasindustrie. Die größte Anwendung bieten heute die Tunnelöfen. Hierbei handelt es sich aber um einen durchlaufend arbeitenden Ofen, wobei die wärmetechnische Analyse komplizierter gestaltet ist und später bearbeitet wird.

Zum wärmetechnischen Vergleich mit der vorhergehenden Anordnung der Luftvorwärmung wird die gleiche Enthalpiezufuhr durch Verbrennungsprodukte in der gleichen Zeitspanne $\dot{H}_Z = \dot{C}_G \vartheta_k$ und Luftvorwärmung im Doppelgewölbe $\dot{H}_L = \dot{C}_L \vartheta_L$ vorausgesetzt (Abb. 2). Im Arbeitsraum ergeben sich die gleiche mittlere Abgastemperatur ϑ_{ar} sowie auch die gleichen Wandverluste \dot{Q}_{VWr} in die Umgebung, d. h. die der Seitenwände und der Oberfläche des oberen Gewölbes und gegebenenfalls auch der Herdausmauerung. Der Einsatz soll wieder die Endtemperatur ϑ_M erreichen, und es wird jetzt seine Masse bzw. Wärmekapazität, d. h. die Leistung, untersucht.

Der eigentliche Arbeitsraum weist jetzt ein neues Bilanzglied auf. Es ist der das innere Gewölbe durchdringende Wärmestrom für die Erwärmung der Verbrennungsluft im Doppelgewölbe.

Seine Größe ist gleich

$$\dot{Q}_L = \dot{H}_L = \dot{C}_L \vartheta_L$$

und damit wird wieder die kalorimetrische Wärmegastemperatur von ϑ_k auf ϑ_{kr} wie vorher erhöht. Für den Arbeitsraum stellt dieser Wärmestrom einen Wandverlust, seine Vergrößerung und gleichzeitig auf der anderen Seite eine Erhöhung des diesem Raum zugeführten Enthalpiestromes $\dot{H}_Z = \dot{C}_G \vartheta_{kr}$ dar.

Dies bedeutet also eine Art der Zirkulation von Wärmestrom aus dem Arbeitsraum in die Verbren-

nungsluft im Doppelgewölbe und zurück. Die Verteilung des Wärmestroms im Arbeitsraum wird durch folgende Zusammenhänge beschrieben:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{AR} &= \Delta H_M^+ + \dot{Q}_L + \dot{Q}_{VW} \\ \dot{Q}_{AR} &= \dot{C}_G (\vartheta_{kr} - \vartheta_{ar}) \\ \dot{Q}_L &= \dot{C}_G \eta_L (\vartheta_{kr} - \vartheta_{ar}) \end{aligned}$$

Der Nutzenthalpiezuwachs erreicht nur den Wert

$$\begin{aligned} \Delta H_M^+ &= \dot{C}_G \eta_M (\vartheta_{kr} - \vartheta_{ar}) = \\ &= \dot{C}_M^+ \vartheta_M \\ \Delta H_M^+ &< \Delta H_M \text{ da immer } (\vartheta_{kr} - \vartheta_k) \\ \dot{C}_G \eta_M &< (\vartheta_{kr} - \vartheta_{ar}) \dot{C}_G \eta_L \end{aligned}$$

ist.

η_L und η_M sind wieder die Verteilungskoeffizienten.

Die Wärmeausnutzung im Arbeitsraum hat sich zwar nicht verändert, aber der thermische Wirkungsgrad sank auf:

$$\eta_{tr}^+ = \frac{\Delta H_M^+}{\dot{H}_{Zr}}; \quad r\eta_t^+ = \frac{\Delta H_M^+}{\dot{H}_Z} \left\langle r\eta_t \text{ und} \right.$$

weiter auch $(\vartheta_k - \vartheta_a) \dot{C}_G \eta > (\vartheta_{kr} -$

$-\vartheta_{ar}) \dot{C}_G \eta_M$, womit auch $r\eta_t^+ < \eta_t$ ist.

Unser Diagramm hat uns schaubildlich zu der Erkenntnis geführt, daß diese Ofenbauart eine Fehlkonstruktion darstellt. Es wird zwar sowohl die Eintrittstemperatur des Wärmegases als auch ihr Temperaturbereich erhöht, aber die Leistung sank sogar unter den Wert des Betriebes ohne Luftvorwärmung (a), und ähnlich verschlechterte sich auch der Wärmeverbrauch. Dazu kommen noch die höheren Investitions- und Betriebskosten.

Verzeichnis der wichtigsten Bezeichnungen

H, \dot{H}	Enthalpie und Enthalpiestrom
C, \dot{C}	Wärmekapazität und Wärmekapazitätsstrom (mittlere, zwischen den in Betracht kommenden Temperaturen)
m, \dot{m}	Masse und Massenstrom
\dot{Q}	Wärmestrom
H_u	Heizwert
c	spezifische Wärmekapazität
ϑ, ϑ'	Temperaturverlauf und dazugehörige mittlere Temperatur
η	Verteilungskoeffizient, Wirkungsgrad

Indizes

G	Verbrennungsprodukte, Wärmegas
M	Einsatz
L	Verbrennungsluft
B	Brennstoff
AR	Arbeitsraum
k	kalorimetrische (ohne und mit Luftüberschuß)
a	Abgas
r	mit Luftvorwärmung
R	mit Rekuperator
Z	zugeführte
t	thermischer
f	feuerungstechnischer

Literaturverzeichnis

1. Černoč, S.: „Wärmetechnische Kennwerte brennstoffbeheizter Öfen“; Ker. Zeitschrift 30 (1978), Nr. 7, S. 375–378.
2. Černoč, S.: „Vergleichende wärmetechnische Bewertung von Brennstoffen für Industrieöfen“; Arch. Eisenhüttenwes. 44 (1973), Nr. 7, S. 521–527.
3. Černoč, S.: Die wärmetechnischen Gesetzmäßigkeiten des Brennstoffaustausches bei Industrieöfen“; GWI 27 (1978), Heft 4, S. 145–200; 27 (1978), Heft 10, S. 552–558.

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

Die Lösung ist eine Mischung aus Wasser und ...

radex

RUNDSCHAU

RADENTHEIN, IM JUNI 1984

Inhalt

Heft 2

Elektrische Auslegung und Ausrüstung
von Lichtbogenofenanlagen

Gert Pfeiffer, Linz

359

Influences of the Composition of Sintered –
MgO on it's Electrical Insulating Behavior

Johann Wernisch und Gottfried Tiller, Wien

378

Oxidation Behavior of Carbon Containing
Basic Refractories

Günter Zoglmeyr, Radenthein

382

Characterization of the Properties of
Magnesia-Carbon Bricks

Claude Guenard and Philippe Velluet, Maizières-lès-Metz

391

Characterization of Magnesia Carbon Bricks

Jurrie de Boer and Matheus Beelen, Ijmuiden

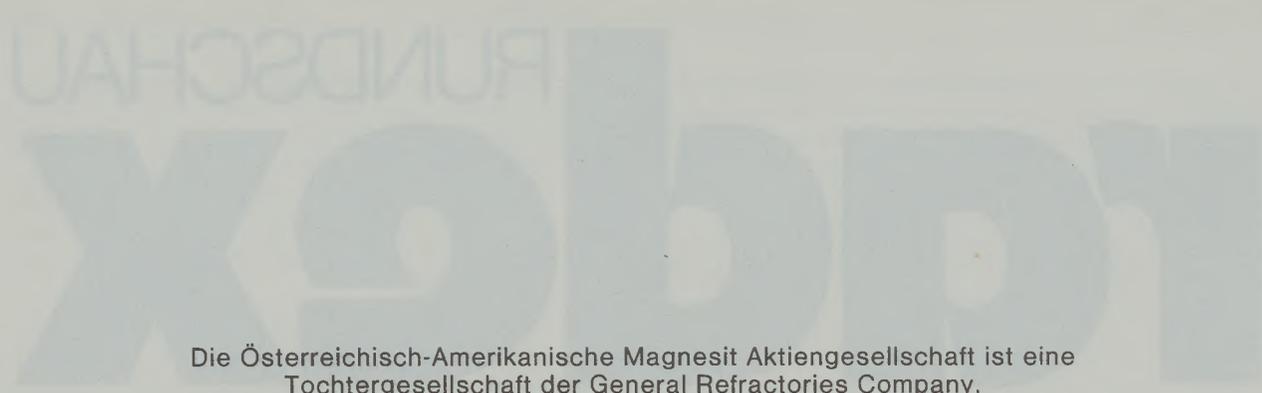
401

Testing of Carbon Containing Refractories

Philip Haynes and Francis Terence Palin, Penkhull

407





Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, USA.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of General Refractories Company, USA.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie appartient exclusivement à la General Refractories Company, USA.

Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General Refractories Company et ses laboratoires de recherches.

578	Journal of the Refractory Industry
582	Journal of the Refractory Industry
586	Journal of the Refractory Industry
590	Journal of the Refractory Industry
594	Journal of the Refractory Industry
598	Journal of the Refractory Industry
602	Journal of the Refractory Industry
606	Journal of the Refractory Industry
610	Journal of the Refractory Industry
614	Journal of the Refractory Industry
618	Journal of the Refractory Industry
622	Journal of the Refractory Industry
626	Journal of the Refractory Industry
630	Journal of the Refractory Industry
634	Journal of the Refractory Industry
638	Journal of the Refractory Industry
642	Journal of the Refractory Industry
646	Journal of the Refractory Industry
650	Journal of the Refractory Industry
654	Journal of the Refractory Industry
658	Journal of the Refractory Industry
662	Journal of the Refractory Industry
666	Journal of the Refractory Industry
670	Journal of the Refractory Industry
674	Journal of the Refractory Industry
678	Journal of the Refractory Industry
682	Journal of the Refractory Industry
686	Journal of the Refractory Industry
690	Journal of the Refractory Industry
694	Journal of the Refractory Industry
698	Journal of the Refractory Industry
702	Journal of the Refractory Industry
706	Journal of the Refractory Industry
710	Journal of the Refractory Industry
714	Journal of the Refractory Industry
718	Journal of the Refractory Industry
722	Journal of the Refractory Industry
726	Journal of the Refractory Industry
730	Journal of the Refractory Industry
734	Journal of the Refractory Industry
738	Journal of the Refractory Industry
742	Journal of the Refractory Industry
746	Journal of the Refractory Industry
750	Journal of the Refractory Industry
754	Journal of the Refractory Industry
758	Journal of the Refractory Industry
762	Journal of the Refractory Industry
766	Journal of the Refractory Industry
770	Journal of the Refractory Industry
774	Journal of the Refractory Industry
778	Journal of the Refractory Industry
782	Journal of the Refractory Industry
786	Journal of the Refractory Industry
790	Journal of the Refractory Industry
794	Journal of the Refractory Industry
798	Journal of the Refractory Industry
802	Journal of the Refractory Industry
806	Journal of the Refractory Industry
810	Journal of the Refractory Industry
814	Journal of the Refractory Industry
818	Journal of the Refractory Industry
822	Journal of the Refractory Industry
826	Journal of the Refractory Industry
830	Journal of the Refractory Industry
834	Journal of the Refractory Industry
838	Journal of the Refractory Industry
842	Journal of the Refractory Industry
846	Journal of the Refractory Industry
850	Journal of the Refractory Industry
854	Journal of the Refractory Industry
858	Journal of the Refractory Industry
862	Journal of the Refractory Industry
866	Journal of the Refractory Industry
870	Journal of the Refractory Industry
874	Journal of the Refractory Industry
878	Journal of the Refractory Industry
882	Journal of the Refractory Industry
886	Journal of the Refractory Industry
890	Journal of the Refractory Industry
894	Journal of the Refractory Industry
898	Journal of the Refractory Industry
902	Journal of the Refractory Industry
906	Journal of the Refractory Industry
910	Journal of the Refractory Industry
914	Journal of the Refractory Industry
918	Journal of the Refractory Industry
922	Journal of the Refractory Industry
926	Journal of the Refractory Industry
930	Journal of the Refractory Industry
934	Journal of the Refractory Industry
938	Journal of the Refractory Industry
942	Journal of the Refractory Industry
946	Journal of the Refractory Industry
950	Journal of the Refractory Industry
954	Journal of the Refractory Industry
958	Journal of the Refractory Industry
962	Journal of the Refractory Industry
966	Journal of the Refractory Industry
970	Journal of the Refractory Industry
974	Journal of the Refractory Industry
978	Journal of the Refractory Industry
982	Journal of the Refractory Industry
986	Journal of the Refractory Industry
990	Journal of the Refractory Industry
994	Journal of the Refractory Industry
998	Journal of the Refractory Industry



Elektrische Auslegung und Ausrüstung von Lichtbogenofenanlagen

Gert Pfeiffer, Linz

Bei der Neuerrichtung von Lichtbogenofenanlagen ergibt sich eine Reihe von Fragen, und die Lösungsmöglichkeiten sind sehr vielfältig.

Das Ziel dieses Beitrages ist es, die verschiedenen Ausführungsmöglichkeiten aufzuzeigen und einander gegenüberzustellen.

Weiters wird anhand des Ofenersatzschaltbildes und einfa-

cher Formeln aufgezeigt, wie unterschiedlich sich ansonsten gleiche Öfen an Netzen verschiedener Stabilität verhalten können.

Zum Schluß des Vortrages wird auf die immer wieder in der Literatur aufgeworfene Frage eingegangen, ob und in welchen Fällen die Ausführung eines Lichtbogenofens mit besonders niedriger Reaktanz vorteilhaft ist.

Electrical lay-out and equipment of electric arc furnace installation

For new installation of electric arc furnace plants a number of questions arise and their solutions are numerous.

The aim of this contribution is to illustrate the various ways how these are carried out and their comparison.

Further, with the aid of a substitute electric furnace diagram

and simple formulae, it is shown how similar furnaces connected to a grid display different stability.

At the end of the lecture, the question always asked in the various publications – whether or not and in which cases the installation of an electric arc furnace with very low reactance is advantageous – is dealt with.

Ensembles électriques et équipements de fours à arc

Au cours de la construction des fours à arc, on se trouve confronté à un certain nombre de problèmes comportant une grande variété de solutions.

On se propose, dans la présente contribution, de décrire et de comparer entre elles ces différentes possibilités de réalisation.

En se servant ensuite d'un plan de couplage de remplacement et de formules simples, on montre à quel point des fours

autrement semblables peuvent avoir des comportements différents lorsqu'ils sont connectés avec des réseaux de stabilité différente.

A la fin du rapport, on examine la question qui se pose encore dans la littérature à propos de la rentabilité de la construction de fours à réactance particulièrement faible et des cas où celle-ci est recommandable.

1. Forderungen an das Speisernetz

Das erste Problem, das sich bei Errichtung von Lichtbogenofenanlagen ergibt, ist die Frage, ob das zur Verfügung stehende Netz stark genug ist, um die Lichtbogenöfen der gewünschten Größe betreiben zu können.

Einen Überblick über die im PCC (point of common coupling) erforderliche Netzkurzschlußleistung gibt Abb. 1. Beim PCC handelt es sich dabei um jenen Verbindungspunkt im öffentlichen Versorgungsnetz, von welchem aus sowohl die Anspeisung der Lichtbogenofenanlage als auch die Anspeisung von allgemeinen öffentlichen Verbrauchern erfolgt.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß z. B. bei einer Netzkurzschlußleistung von 8 GVA entweder ein Ofen mit 100 MVA oder zwei Öfen mit je 84 MVA oder

3 Öfen mit je 76 MVA oder 4 Öfen mit je 71 MVA Einschmelzleistung betrieben werden können.

Der gemäß Abb. 1 verwendete Verknüpfungsfaktor $\sqrt[4]{z}$ setzt voraus, daß die Öfen zeitlich versetzt gefahren werden. Die ungünstigen Betriebszustände mit den größten Netzrückwirkungen treten dann nicht gleichzeitig auf. Die größten Netzrückwirkungen entstehen beim Einbohren der Elektroden in den Schrott sowie beim ersten Einschmelzen mit hohem Leistungsfaktor.

Es sind aus der Literatur auch wesentlich ungünstigere Faktoren bezüglich Berücksichtigung des Mehröfenbetriebes bekannt.

Der ungünstigste in der Literatur angegebene Faktor beträgt $\sqrt[2]{z}$.

Welche Möglichkeiten bestehen, wenn das Netz die erforderliche Kurzschlußleistung nicht erbringt?

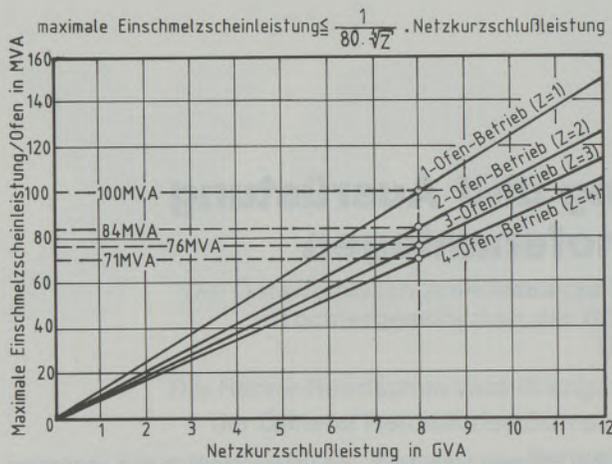


Abb. 1

Maximal mögliche Transformatorscheinleistung in Abhängigkeit von der Netzkurzschlußleistung für einen gleichzeitigen Betrieb von bis zu vier Öfen (nach H. Ottmar u. a.).

1.1 Verlagerung des PCC zu höheren Kurzschlußleistungen (höheren Spannungsebenen)

Man kann versuchen, den PCC auf ein höheres Spannungsniveau – was gleichbedeutend auch immer einem höheren Leistungsniveau des Versorgungsnetzes entspricht – zu heben. Z. B. von 30 kV auf 110 kV oder von 110 kV auf 220 kV, siehe dazu auch Abb. 2.

1.2 Dynamische Kompensation

Wenn auch auf diesem hohen Spannungsniveau die erforderliche Leistung nicht zur Verfügung steht, muß untersucht werden, ob mit der Installation einer Dynamischen Kompensationsanlage das Auslangen gefunden werden kann. Auf die Dynamische Kompensationsanlage wird später noch eingegangen.

Unter Umständen kann auch eine Dynamische Kompensationsanlage billiger kommen als ein zusätzlicher Netzausbau mit eventuell zusätzlich erforderlicher Freileitung.

In manchen Fällen ist sogar beides notwendig, wie z. B. bei dem Hüttenwerk Shlobin – UdSSR, das die VOEST Alpine vor kurzem errichtete. Bei diesem Hüttenwerk beträgt die örtliche übergeordnete Versorgungsspannung 110 kV. Die Kurzschlußleistung des 110-kV-Netzes ist jedoch so gering, daß trotz Installation einer Dynamischen Kompensationsanlage noch mit störenden Rückwirkungen gerechnet werden müßte.

Es wird daher bei diesem Hüttenwerk für die Ofenversorgung eine getrennte, ca. 90 km lange 230-kV-Freileitung neu installiert, während für die übrigen Hüttenverbraucher die örtlich bereits vorhandene 110-kV-Spannung verwendet wird. Damit wird also der PCC vom schwachen 110-kV-Netz in das leistungsstärkere 230-kV-Netz verlegt, wobei allerdings auch diese Maßnahme alleine nicht ausreicht und zusätzlich eine aufwendige Dynamische Kompensationsanlage installiert wird.

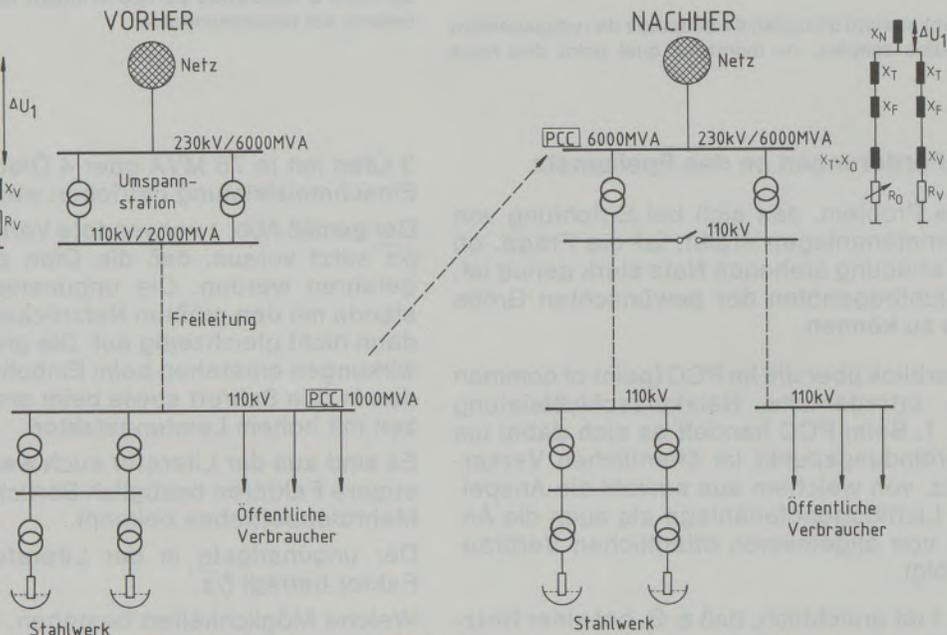


Abb. 2

Verlagerung des PCC im Netz

1.3 Verringerung der Rückwirkungen durch geänderte Betriebsweise der Öfen

Oftmals, wenn die Netzleistung gerade geringfügig unterhalb der geforderten Mindestwerte liegt, begnügt man sich mit einer etwas sanfteren Fahrweise der Öfen so lange, bis durch verstärkten Ausbau des Netzes die ausreichende Kurzschlußleistung erbracht wird.

Im wesentlichen können geringere Rückwirkungen erreicht werden durch die Wahl niedrigerer Spannungsstufen während des Einbohrens und dem ersten Niederschmelzen. Speziell beim Einbohren muß aber darauf geachtet werden, daß der Leistungseintrag noch so groß bleibt, daß nicht zu enge Löcher aus dem Schrott herausgeschmolzen und damit Elektrodenbrüche begünstigt werden.

Die Netzurückwirkungen vermindern sich quadratisch mit der Spannungsverminderung. Auch die Wahl des Schrotteinsatzes hat Bedeutung, da es auch von der Schrottzusammensetzung abhängt, wie unruhig der Lichtbogen brennt.

2. Gegenüberstellung verschiedener Möglichkeiten des Ofentransformatoranschlusses an die Mittelspannungs- oder Hochspannungsschiene

Neben der üblichen Ausführung mit Vortransformatoren und Mittelspannungszwischenschiene wurde bereits eine Reihe von Anlagen mit Direktanschluß des Ofentrafos an die 110-kV- oder 220-kV-Schiene ausgeführt. Eine prinzipielle Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten des Ofentransformatorenanschlusses zeigt Abb. 3.

Die Vor- und Nachteile der einzelnen Varianten sind:

Variante 1

Vorteil dieser Variante ist die Einsparung bei den Vortransformatoren, da weniger Vortransformatoren ausgeführt werden müssen, als Lichtbogenöfen vorhanden sind.

Ein weiterer Vorteil ist, daß die Ofenschalter für Mittelspannung und die Ofentransformatoren als direkt geregelte Transformatoren ausgeführt werden können. Generell kann gesagt werden, daß diese Variante die wirtschaftlichste Lösung darstellt. Diese Anordnung kann leider bei sehr hohen Ofentrafoleistungen bzw. auch bei großer Zahl von angeschlossenen Öfen kleiner Leistung nicht mehr ausgeführt werden, da aufgrund der dann auch erforderlichen leistungsstärkeren Vortransformatoren die Kurzschlußleistung auf der Zwischenschiene sehr hoch wird. Die Abschaltleistung der auf dem Markt befindlichen Schaltgeräte reicht dann nicht mehr aus. Der Abschaltstrom der Leistungsschalter liegt üblicherweise bei 31,5 kA.

Variante 2

Diese Variante kann bei einzelnen Öfen zur Ausführung kommen oder auch bei Anlagen, wo aus vorgenannten Gründen die Variante 1 nicht mehr ausgeführt werden kann. Weiters kann diese Variante zum Tragen kommen, wenn die in Variante 4 angeführte Lösung zu Transformatoren führt, deren Abmessungen das Bahnprofil überschreiten (z. B. Ofentransformator größer als 80 MVA

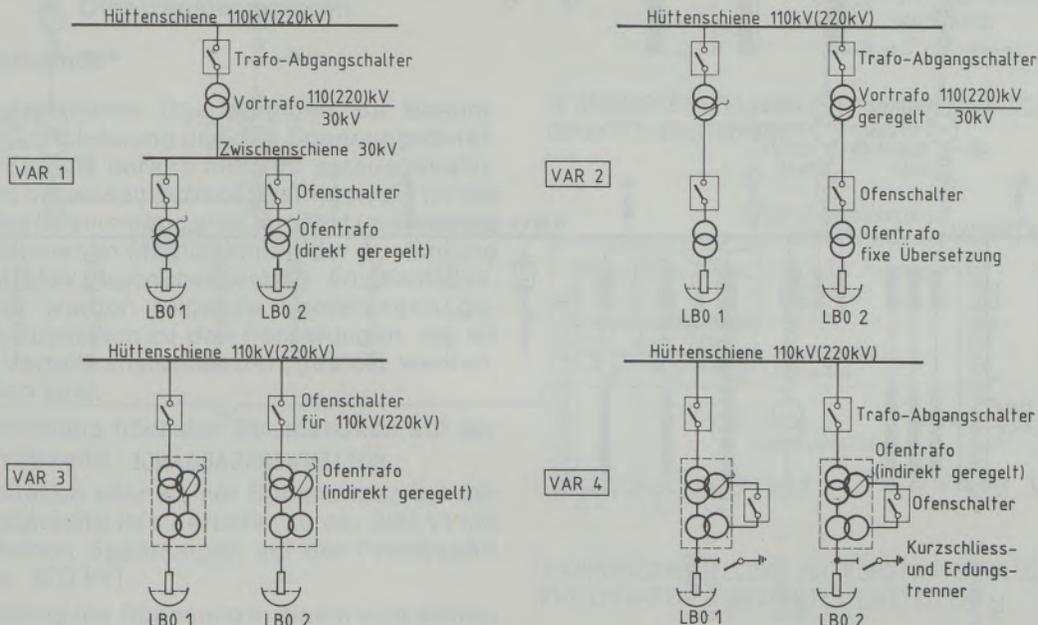


Abb. 3
Anschlußmöglichkeiten – Ofentrafos

und 220 kV). Ein Vorteil der Variante 2 ist, daß auch hier der Ofenschalter für Mittelspannung ausgeführt werden kann.

Variante 3

Vorteil der Variante 3 ist, daß nur 1 Transformator erforderlich ist und der Vortrafo entfällt. Der Ofentrafo für direkten Anschluß an 110 kV bzw. 220 kV wird als indirekt geregelter Trafo ausgeführt.

Gegenüber Variante 4 kann bei Variante 3 ein von der Baugröße her kleinerer und billigerer Trafo eingesetzt werden. Ein Nachteil der Variante 3 ist, daß Ofenschalter für so hohe Spannungen nicht ganz problemlos sind und verstärkter Wartung bedürfen.

Variante 4

Grundsätzlich sind die gleichen Vorteile wie für Variante 3, nämlich daß nur ein Trafo erforderlich ist, anzuführen. Der Nachteil der Variante 3 ist dadurch verhindert, daß der Ofenschalter im Zwischenkreis des Ofentransformators angeordnet wird und daher für Mittelspannung ausgeführt werden kann.

Ein Nachteil ist jedoch, daß der Ofentrafo auch im betriebsmäßig ausgeschalteten Zustand potentialmäßig nicht vom Netz getrennt wird. Der Ofentrafo stellt im ausgeschalteten Zustand eine am Netz liegende Drossel dar und führt daher den Drosselleerlaufstrom (dieser ist ca. 1% des Trafonennstromes).

Um diese Drosselwirkungen zu erzielen, müssen die Sekundärwicklungen des Haupttransformators und des Zusatztransformators jeweils für gleiche Spannung ausgeführt sein, was zu einer größeren Baugröße und damit einem höheren Preis gegenüber den bei Variante 3 einsetzbaren, indirekt geregelten Trafos führt. Zusätzlich zum Ofenschalter sind bei Variante 4 auf der Trafo-Sekundärseite Kurzschluß- und Erdungseinrichtungen vorzusehen. Trotz der nicht potentialmäßigen Trennung wird dadurch eine Gefährdung des Schmelzpersonals beim Elektrodenannipeln und bei sonstigen Betriebshandlungen am Oberofen verhindert. Lediglich bei längeren Stillständen wird der Ofentrafo auch primärseitig über den Transformatorabgangsschalter abgeschaltet.

Abb. 4 zeigt als Beispiel eine von VÖEST Alpine ausgeführte Ofenanlage für Saudi-Arabien. Man

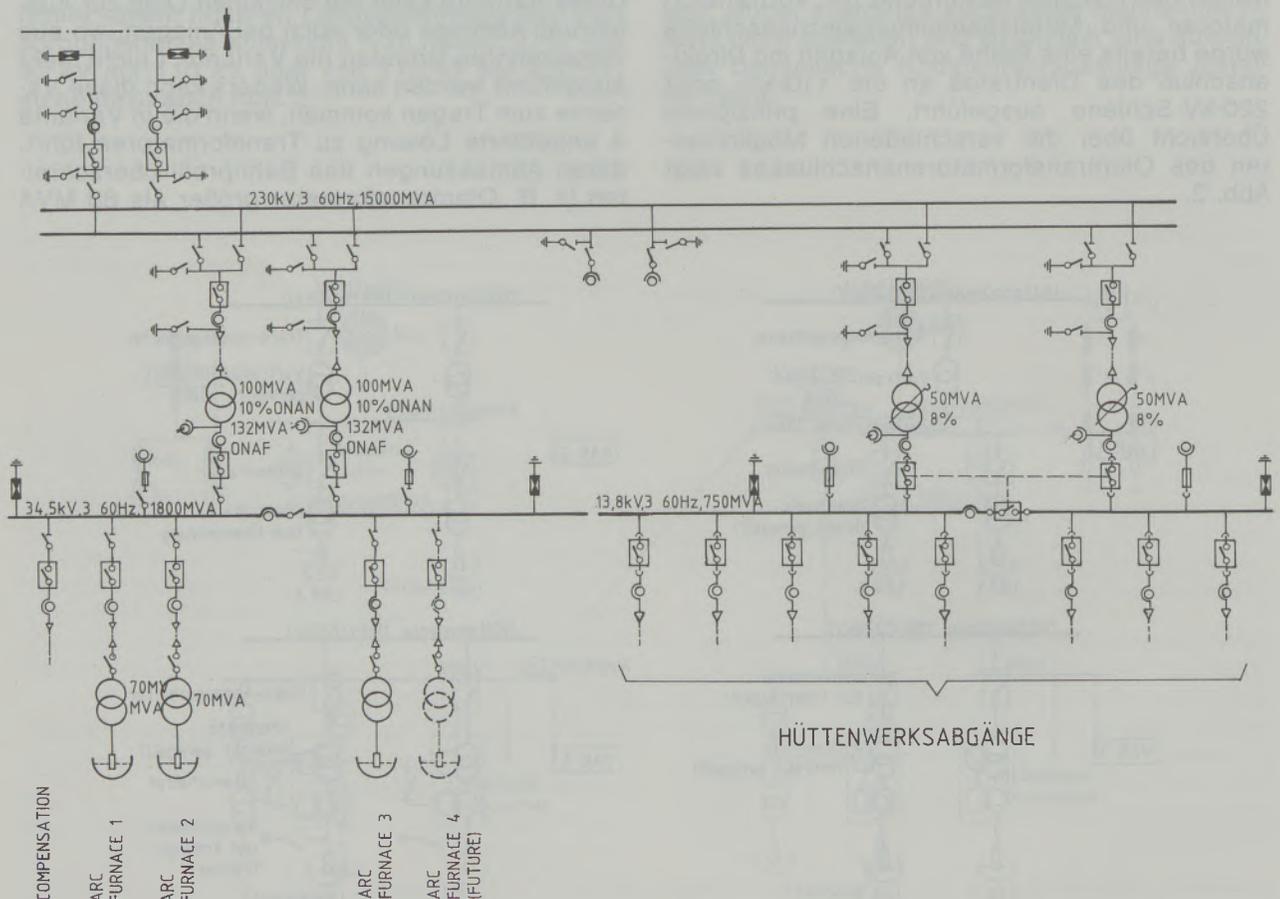
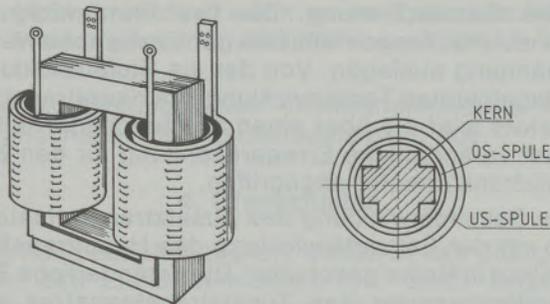


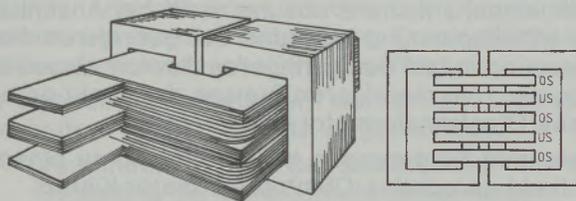
Abb. 4

Energieverteilung Sabien

KERNTRANSFORMATOR



MANTELTRANSFORMATOR



GRUNDBAUFORM FÜR EINPHASEN TRANSFORMATOREN

Abb. 5
Kerntrafo – Manteltrafo

erkennt, daß in diesem Fall bei voll ausgebautem Hochspannungsnetz auf der Zwischenschiene bereits eine Kurzschlußleistung von 1800 MVA erreicht wird. Falls in diesem Anwendungsfall noch ein fünfter Ofen hinzugekommen wäre, hätte die Ausführung mit direktem Anschluß der Ofentransformatoren an die 230-kV-Schiene bereits die wirtschaftlichere Lösung dargestellt.

3. Ofentransformatoren

3.1 Allgemeines

Die grundsätzlichen Überlegungen zur Bestimmung der Trafoleistung und des Spannungsbereiches werden als bereits bekannt vorausgesetzt. Es werden die wesentlichen Parameter, die für die Ausführung bestimmend sind, ergänzt und weiters die verschiedenen Möglichkeiten der Ausführung von Ofentrafos gegenübergestellt. An Ofentransformatoren werden folgende Forderungen gestellt, die zusätzlich zu den Forderungen, die an normale Verteiltransformatoren gestellt werden, einzuhalten sind.

- Beherrschung höchster Stromstärken auf der Sekundärseite.
- Kombination sehr kleiner Spannungen auf der Sekundärseite (bis herunter zu ca. 200 V) mit sehr hohen Spannungen auf der Primärseite (bis ca. 220 kV).
- Einstellung der Spannung in einem sehr weiten Bereich (üblicherweise 1:3, in Sonderfällen bis 1:5) unter Last.

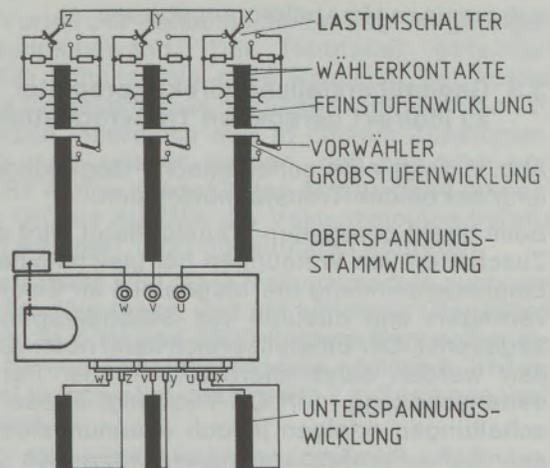
- Beherrschung der häufigen betriebsmäßigen Laststöße vom Lichtbogenabriß bis zum Elektrodenkurzschluß.
- Geringe Kurzschlußspannung.
- Eventuell getrennte Einstellmöglichkeit der drei Strangspannungen.

3.2 Gegenüberstellung Kerntransformatoren – Manteltransformatoren

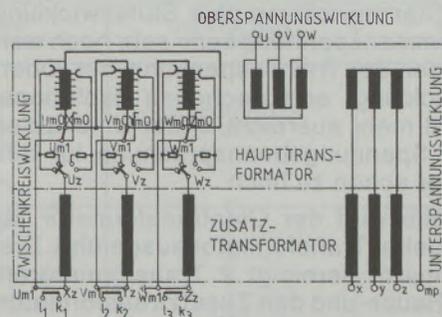
Grundsätzlich hängt es lediglich von der von einem Transformatorenhersteller einmal getroffenen Systementscheidung ab, ob er Kern- oder Manteltransformatoren fertigt.

Die Fertigungseinrichtungen der Hersteller sind dann so auf dieses gewählte System abgestimmt, daß sie wirtschaftlich nur noch diese einmal gewählte Transformatortype fertigen können.

Den grundsätzlichen Unterschied der beiden Transformatortypen, für einen einphasigen Transformator dargestellt, zeigt Abb. 5.



SPANNUNGSEINSTELLUNG MIT VARIABLEM FLUSZ (DIREKTES EINSTELLEN)



SPANNUNGSEINSTELLUNG MIT KONSTANTEM FLUSZ (ZWISCHENKREIS - INDIREKTES EINSTELLEN)

Abb. 6
Direkter – indirekter Trafo

Beim Kerntransformator sind die OS-Spulen und US-Spulen röhrenförmig aufgebaut und ineinandergesteckt (radiale Schachtelungen). Im Gegensatz zu Verteiltransformatoren wird bei Ofentransformatoren wegen der hohen Ströme und der hierfür erforderlichen Spulenverbindungen die US-Spule außen angeordnet.

Beim Manteltransformator sind die Spulen scheibenförmig aufgebaut und die OS- und US-Spulen über die Kernhöhe geschachtelt (Längsschachtelung).

Vorteile des Manteltransformators gegenüber dem Kerntransformator sind die erreichbare niedere Reaktanz und die bessere Zugänglichkeit der OS-Wicklung, wodurch die Möglichkeit einer gleichen Spannungsstufung im Gegensatz zum Kerntrafo auch bei Ausführung als direkt geregelter Trafo gegeben ist.

Weiters ist beim Manteltrafo die unsymmetrische Spannungseinstellung der drei Strangspannungen auch bei Ausführung als direkt geregelter Trafo möglich. Beim Kerntrafo müßte hierfür auf die teurere indirekte Regelung übergegangen werden. Manteltransformatoren werden in Europa nur von wenigen Herstellern angeboten.

3.3 Gegenüberstellung direkt geregelter zu indirekt geregelten Transformatoren

Abb. 6 zeigt eine schematische Gegenüberstellung der beiden Transformatortypen.

Beim direkt geregelten Transformator wird durch Zuschalten von Windungen bei gleichbleibender Eingangsspannung der Magnetfluß im Eisenkern verringert und dadurch die Sekundärspannung abgesenkt. Der Einstellbereich kann noch vergrößert werden durch Stern-dreieck oder Parallelserienschaltung der OS-Wicklung. Diese Umschaltungen erfolgen jedoch spannungslos. Für sehr hohe Primärspannungen lassen sich große Einstellbereiche beim direkt geregelten Transformator nicht mehr verwirklichen. Auf der niedrigsten Stellung des Stufenschalters, welche die maximale Ofenspannung ergibt, tritt am freien Ende der Stufenwicklung die Summe der Spannungen von Stammwicklung plus Stufenwicklung auf. Diese Summenspannung kann sehr hoch werden, sodaß der der Reihenspannung der Oberspannungswicklung entsprechende Isolationsaufwand nicht mehr ausreicht. Unter Umständen ist auch die Spannungsbeanspruchung für den Stufenschalter schon zu hoch.

Für diese Fälle wird der Ofentransformator als indirekt geregelter Transformator ausgeführt. Dieser Transformator vereinigt 2 Transformatoren, nämlich den Haupt- und den Zusatztransformator, in einem Gehäuse. Der Zusatz- oder Zwischenkreistransformator wird für ein frei wählbares Spannungsniveau ausgeführt. Das Spannungsniveau kann so gewählt werden, daß bei einem vorgegebenen Spannungsregelbereich der Stufenschalter hinsichtlich Strom und Spannung optimal

ausgelegt werden kann. Der Haupttransformator hat eine feste Übersetzung und erzeugt die sekundäre Grundspannung. Die fixe Primärwicklung ohne Anzapfungen läßt sich gut für die hohe Netzspannung auslegen. Von der als Stufenwicklung ausgebildeten Tertiärwicklung des Haupttransformators wird die über einen Stufenschalter unter Last veränderliche Erregerspannung für den Zusatztransformator abgegriffen.

Die Sekundärwicklung des Zusatztransformators ist mit der Sekundärwicklung des Haupttransformators in Reihe geschaltet. Die veränderliche Sekundärspannung des Zusatztransformators addiert oder subtrahiert sich zur festen Sekundärspannung des Haupttransformators.

Die wirtschaftlichere Lösung stellt bei Anschluß an Mittelspannung aufgrund der geringeren Abmessungen und des geringeren Gewichtes sowie des ca. 15% niedrigeren Preises der direkt geregelte Ofentransformator dar.

Folgende Forderungen können jedoch zu einem indirekt geregelten Ofentransformator führen:

- Kundenwunsch nach gleichen Spannungsstufen. Dies gilt jedoch nur für Kerntransformatoren, da Manteltransformatoren auch bei direkter Regelung mit gleichen Spannungsstufen ausgeführt werden können.
- Unsymmetrische Spannungseinstellung. Auch dies gilt nur bei Kerntransformatoren, Manteltransformatoren können auch bei direkter Regelung mit unsymmetrischer Spannungseinstellung ausgeführt werden, da sie einen freien magnetischen Rückschluß haben.
- Anschluß an sehr hohe Spannungen, bei denen der freie Wicklungsteil der OS-Wicklung bereits zu Isolationsproblemen führt.
- Anschluß an sehr hohe Spannungen, für die kein geeigneter Ofenschalter zur Verfügung

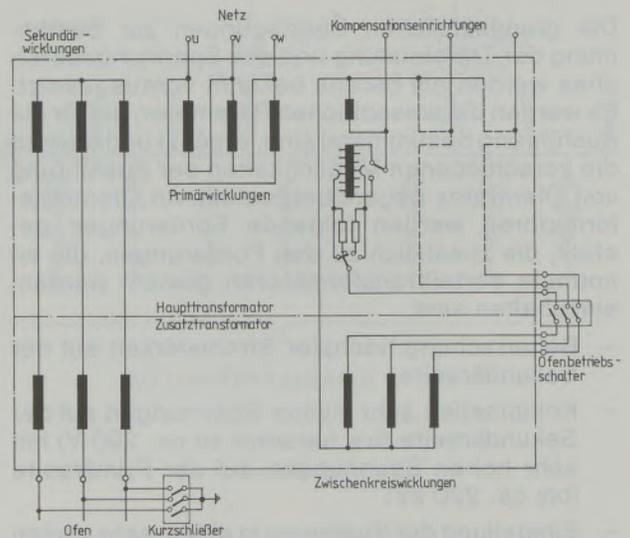


Abb. 7
Ofentrafo mit Ofenschalter im Zwischenkreis

steht. Bei indirekt geregelten Transformatoren kann der Ofenschalter für Mittelspannung ausgeführt werden, wenn er im Trafozwischenkreis angeordnet wird (siehe auch Abb. 2, Variante 4).

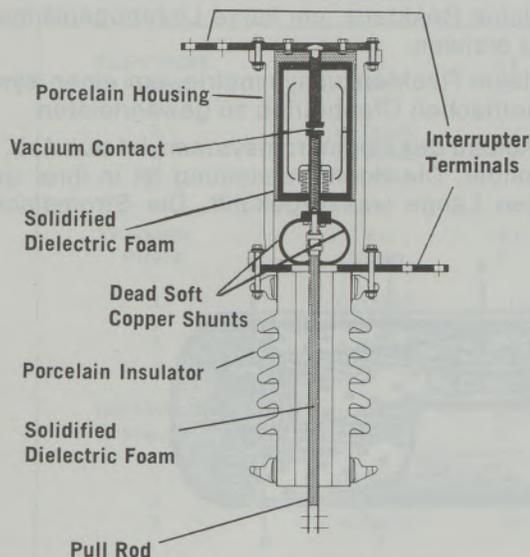
Die Ausführung eines Ofentransformators mit Ofenschalter im Zwischenkreis zeigt Abb. 7.

4. Ofenschalter

Die hohe Schalthäufigkeit, die durch das Chargieren, das Elektrodennachsetzen, durch längere Schrotteinbrüche usw. bedingt wird, beträgt an Öfen mit kurzen Chargenzeiten 50–100 Schaltungen pro Tag. Aufgrund dieser hohen mechanischen Anforderungen werden die Ofenschalter meist als speziell adaptierte Druckluftschalter oder als Vakuumschalter ausgeführt.

Folgende Adaptierungen werden an Druckluftschaltern für Ofeneinsatz vorgenommen:

- Verminderung des Betriebsdruckes, um die Belastung der Schalterteile zu vermindern.



- Ausführung mit spannungsabhängigen Widerständen zur Verringerung der Überspannungen während des Schaltens.

In den USA ist der Einsatz von Vakuumschaltern üblich. Diese sind leider nicht in der Lage, Kurzschlüsse abzuschalten, weshalb ein zusätzlicher Leistungsschalter vor dem Vakuumschalter installiert werden muß.

Während der Druckluftschalter eine sichtbare Trennstelle aufweist, ist beim Vakuumschalter ein Bestehenbleiben der Stromführung auch im abgeschalteten (geöffneten) Zustand möglich, falls das Vakuum verlorengeht. Da das Vakuum nicht überwacht wird, muß also eine zusätzliche elektrische Einrichtung installiert werden, die bei jedem Abschalten überprüft, ob tatsächlich die Stromführung unterbrochen wurde.

Vakuumschalter führen durch das rasche Abreißen des Lichtbogens und das dadurch begünstigte Rückzünden des Schalters zu Überspannungen, die durch besondere Überspannungsschutzbeschaltungen unterdrückt werden müssen. Ohne entsprechende Schutzbeschaltungen kommt es häufig zu Ofentrafobeschädigungen.

Der Vorteil der Vakuumschalter liegt im geringen Wartungsaufwand. Der Hersteller garantiert 40.000 Schaltspiele ohne Revision. Bei Ausfall eines Vakuummoduls ist dieses relativ einfach zu ersetzen. Allerdings muß in diesem Zusammenhang auch gesagt werden, daß bei einer von VÖEST Alpine ausgeführten Anlage ohne erkennbare Gründe Ausfälle der Vakuummodule bereits nach wenigen 1000 Schaltungen auftraten.

Andererseits sind diese Vakuummodule auch verhältnismäßig teuer, und ein typischer Ofenschalter für 34,5 kV und 1500 Ampere Nennstrom besitzt bereits 18 solcher Module, nämlich 6/Phase, wobei je 3 parallel und jeweils 2 in Serie geschaltet sind.

Eine typische Anordnung für eine Vakuumschaltanlage zeigt Abb. 8. Es ist erkennbar, daß

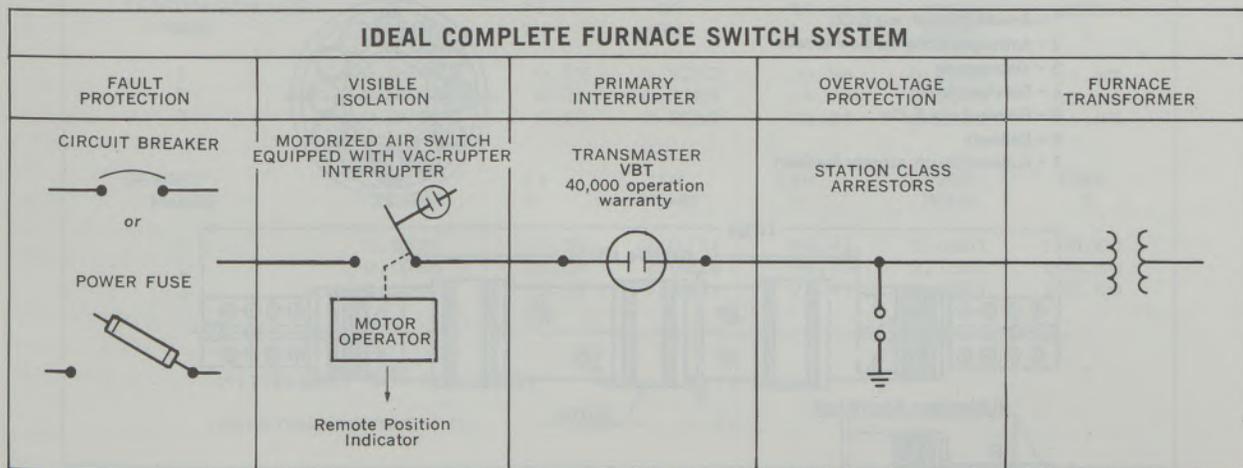


Abb. 8
Vakuumschalter (aus Prospekt der Fa. Joslyn)

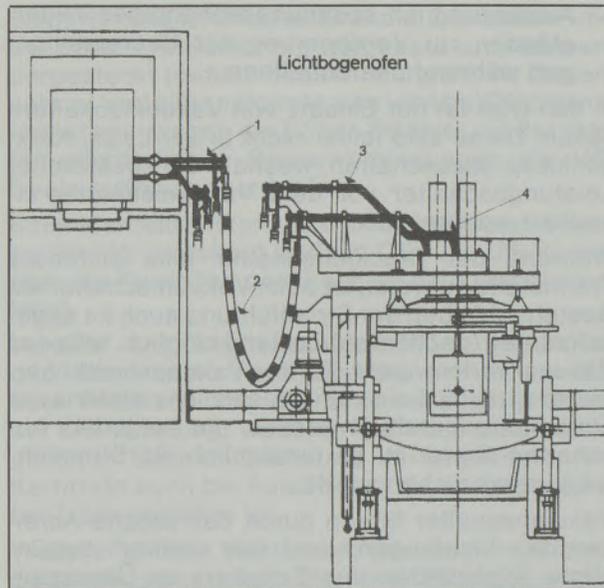


Abb. 9

Hochstromleitung

1. Trafohaus-Verrohrung vom Trafoausgang bis zur Aufhängung der Hochstromseile außerhalb des Transformatorenhauses.
2. Flexible Hochstromkabel – Einfach- oder Mehrfachkabel – als Verbindung zwischen Aufhängung Traforaum-Wand und Oberofen.
3. Hochstromrohre in verschiedenen Abmessungen mit Anschlußenden, verlegt auf dem Oberofen.
4. Kontaktbacken, die als Kontaktübergänge in den Elektrodenfassungen zu den Elektroden dienen.

ein zusätzlicher Leistungsschalter und aus Sicherheitsgründen für das Ofenbedienungspersonal auch ein zusätzlicher motorbetriebener Lasttrennschalter vom Hersteller empfohlen wird.

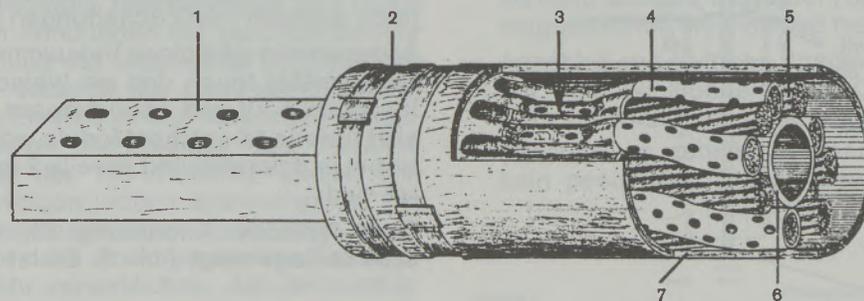
Von einem namhaften europäischen Hersteller sind seit kurzer Zeit Vakuumschalter auf dem Markt, die lediglich ein Vakuummodul je Phase bei 30 kV und üblichen Ofennennströmen erfordern und außerdem noch den Vorteil haben, daß sie auch die Funktion eines Leistungsschalters erfüllen können. Laut Firmenangaben sind bereits Schalter dieser Bauart mit gutem Erfolg als Ofenschalter eingesetzt worden.

5. Hochstromleitung

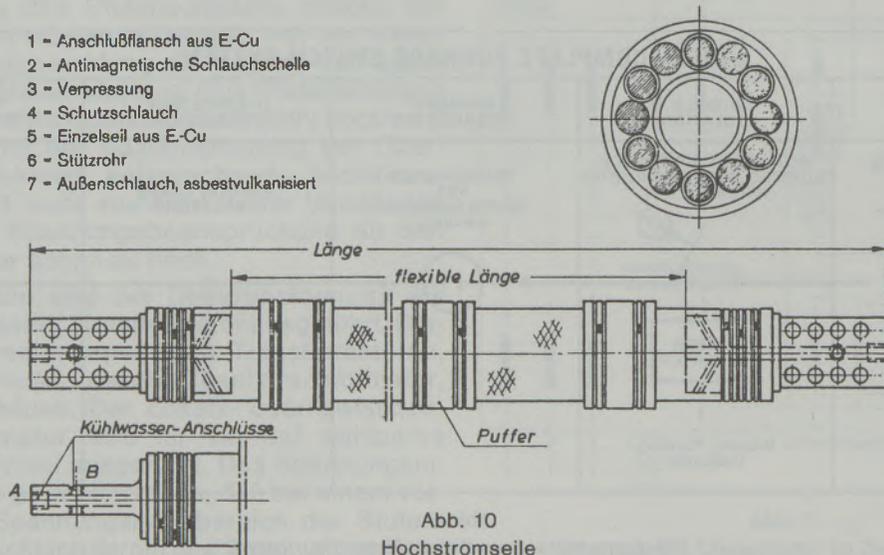
Die Forderungen an die Hochstromleitungen sind:

- Mechanische Festigkeit, um den hohen Kräften, resultierend aus den hohen Strömen und den großen Stromänderungsgeschwindigkeiten, zu entsprechen.
- Geringer Widerstand, um die Stromwärme klein zu halten.
- Kleine Reaktanz, um kurze Lichtbogenlängen zu erzielen.
- Kleine Reaktanzunsymmetrie, um einen symmetrischen Ofenbetrieb zu gewährleisten.

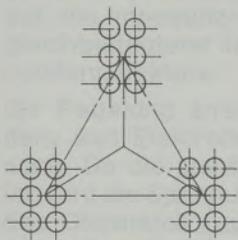
Der Aufbau des Hochstromsystems ist aus Abb. 9 erkennbar. Die Hochstromleitung ist in ihrer gesamten Länge wassergekühlt. Die Stromdichte



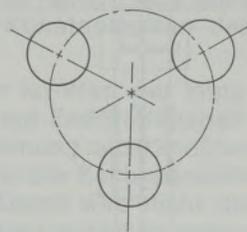
- 1 - Anschlußflansch aus E-Cu
- 2 - Antimagnetische Schlauchschelle
- 3 - Verpressung
- 4 - Schutzschlauch
- 5 - Einzelseil aus E-Cu
- 6 - Stützrohr
- 7 - Außenschlauch, asbestvulkanisiert

Abb. 10
Hochstromseile

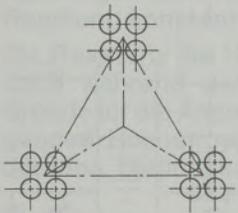
TRAFO-SEKUNDÄRANSCHLÜSSE



ELEKTRODENTEILKREIS



WASSERGEKÜHLTE KABEL



STROMROHRE AUF TRAGARMEN

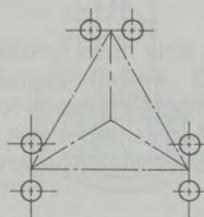


Abb. 11

Querschnitte des triangulierten Hochstroms

beträgt zwischen 4 und 5 Ampere/mm². Einen typischen Aufbau eines wassergekühlten Seiles zeigt Abb. 10.

Aus dieser Abb. ist zu erkennen, daß die Kupferlitzen nicht gelötet, sondern verpreßt sind, was die Standzeit der Kabel wesentlich erhöht. Erfahrungsgemäß brechen die Litzen am häufigsten direkt an den Übergängen von einer starren Lötung in den frei beweglichen Teil.

Bei den Kupferkontaktbacken geht man von den großflächig anliegenden gegossenen Backen ab, da diese keine eindeutigen Stromübergangsstellen gewährleisten und dadurch leichter zu Ausbrennungen neigen. Moderne Backen bestehen z. B. aus 2 schmalen wassergekühlten Kupferlinealen, deren Rücken durch antimagnetischen Stahl verstärkt wird.

- Aufgrund ihrer „Linienberührung“ ergeben sich definierte Verhältnisse für den Stromübergang.

Um die Unsymmetrie klein zu halten, wird das Hochstromsystem bei modernen Öfen „trianguliert“ ausgeführt. Siehe hierzu auch Abb. 11. Häufig

ELEKTRODE PHASE	XI MOHM	XI %	XA MOHM	XA %	XGES MOHM	XGES %
1	0,0565	2,71	0,3330	15,95	0,3896	18,66
2	0,0565	2,62	0,3330	15,43	0,3896	18,05
3	0,0565	2,71	0,3330	15,95	0,3896	18,66
TRAGARM PHASE	XI MOHM	XI %	XA MOHM	XA %	XGES MOHM	XGES %
1	0,0069	0,33	0,6753	32,34	0,6822	32,67
2	0,0067	0,31	0,6569	30,44	0,6636	30,75
3	0,0069	0,33	0,6753	32,34	0,6822	32,67
HOCHSTROMSEIL PHASE	XI MOHM	XI %	XA MOHM	XA %	XGES MOHM	XGES %
1	0,0075	0,36	0,7785	37,29	0,7861	37,65
2	0,0075	0,35	0,7729	35,81	0,7804	36,16
3	0,0075	0,36	0,7785	37,29	0,7861	37,65
TRAFOANSCHLUSS PHASE	XI MOHM	XI %	XA MOHM	XA %	XGES MOHM	XGES %
1	0,0040	0,19	0,2262	10,84	0,2302	11,03
2	0,0057	0,26	0,3189	14,77	0,3245	15,04
3	0,0040	0,19	0,2262	10,84	0,2302	11,03
GESAMT PHASE	XI MOHM	XI %	XA MOHM	XA %	XGES MOHM	XGES %
1	0,0750	3,59	2,0131	96,41	2,0881	100,00
2	0,0765	3,54	2,0816	96,46	2,1581	100,00
3	0,0750	3,59	2,0131	96,41	2,0881	100,00
MITTELWERT DER REAKTANZ:			X _m =	2,11 mOhm		
REAKTANZUNSYMMETRIE:			XD%	3,32 %		

Abb. 12

Lichtbogen-Reaktanzen

erfolgt die elektrische Dreieckschließung der Ofentransformator-Sekundärwicklung bereits innerhalb des Ofentransformators. Sind die sekundären Durchführungen des Transformators dann bereits im Dreieck angeordnet, so wird die außerhalb des Transformators liegende Hochstromverbindung dadurch wesentlich vereinfacht.

Zur Abschätzung des Beitrages der einzelnen Komponenten eines Hochstromsystems zur Gesamtreaktanz siehe Abb. 12.

Um also einen Ofen reaktanzarm auszuführen, muß in erster Linie die Länge der Hochstromleitung so kurz wie möglich gehalten werden. Dies gelingt, abgesehen von der möglichst knappen Anordnung des Transformators zum Ofen, in erster Linie durch Verkürzung der Hochstromseile. Weiters wird die Reaktanz kleiner, wenn man die Dreieckschaltungen der Trafosekundärwicklung nicht im Trafo selbst, sondern erst am Seilaufhängepunkt durchführt. Die zu erwartende Reaktanzunsymmetrie wird durch entsprechende Anordnung der drei Phasen der Hochstromleitung zueinander minimiert.

Sowohl der Wert der Reaktanz einer Hochstromleitung als auch die Reaktanzunsymmetrie werden durch Computerprogramm vorherberechnet.

6. Elektrodenregelung

Die Elektrodenregelung hat die Aufgabe, den eingestellten Soll-Arbeitspunkt möglichst genau einzuhalten. Dieser Punkt ist durch die Trafostufenspannung und einen bestimmten $\cos\varphi$ charakterisiert.

Die Regelung erfaßt den Ofenstrom und die Ofenspannung und ermittelt daraus den Ist-Arbeitspunkt.

Weicht dieser vom Soll-Arbeitspunkt ab, wird die Lichtbogenlänge von der Regeleinrichtung so lange verändert, bis die gemessenen Ist-Werte dem vorgegebenen Soll-Wert entsprechen.

Den prinzipiellen Aufbau einer hydraulischen Elektrodenregelung zeigt Abb. 13.

Ein modernes Elektrodenregelsystem muß folgende Forderungen erfüllen:

- Große Betriebssicherheit und einfache Wartungsmöglichkeit.
- Leichte Einstellbarkeit der Regelparameter und der Sollwertvorgaben.
- Möglichkeit der Vorjustierung der Arbeitspunkte ohne echten Ofenbetrieb.
- Gute Regeldynamik.
- Dämpfung von Resonanzerscheinungen, die z. B. durch mechanische Eigenschwingungen hervorgerufen werden können.
- Rascher Elektrodenrückzug mit maximaler Hubgeschwindigkeit bei Schrotteinsturz, um Ofenabschaltungen zu vermeiden.
- Elektrodenbruchsicherung durch Drucküberwachung.

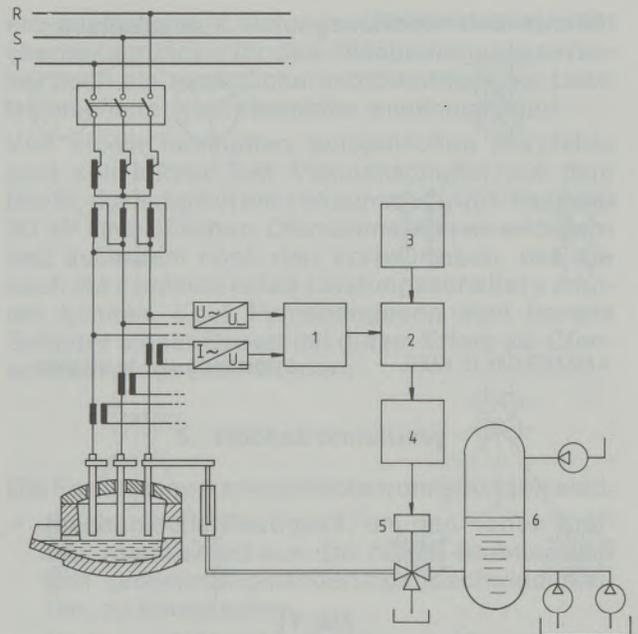


Abb. 13

Elektrohydraulische Elektrodenregelung

1. Meßsystem
2. Regler
3. Sollwertvorgabe
4. Ausgangsverstärker
5. Ventil
6. Windkessel mit Pumpen und Kompressor

- Stopp der Abwärtsbewegung bei Aufsetzen auf nichtleitendes Material.
- Stromminderung bei Trafostufenverstellung zur Schonung des Trafostufenschalters.

Diese Forderungen werden, egal ob die Elektrodenverstellung hydraulisch oder mechanisch erfolgt, von elektronischen Regelsystemen zufriedenstellend erfüllt.

Eine gute Elektrodenregelung kann sich erheblich auf die Wirtschaftlichkeit eines Ofenbetriebes auswirken. Sie beeinflusst z. B. den Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung, den Elektrodenverbrauch, die Rückwirkungen auf das speisende Netz, die Chargendauer und damit auch den spez. Energieverbrauch.

Während der Einschmelzperioden stellt der unruhige Lichtbogen, der zwischen Abriß und Elektrodenkurzschluß variieren kann, vor allem hohe Anforderungen an die Dynamik des Systems. Bei schneller Ausregelung der Regelabweichungen wird der Soll-Arbeitspunkt im Zeitmittel wesentlich besser eingehalten, und der Wirkleistungseintrag steigt.

Während der Feinungsperioden arbeitet man hingegen mit kurzen stromstarken Lichtbögen, und die Regelabweichungen sind aufgrund des ruhigen Betriebes eher klein.

In dieser Periode wird von der Regelung eine hohe Genauigkeit verlangt, um auch kleine Abweichungen gut ausregeln zu können und einen symmetrischen Ofenbetrieb zu gewährleisten.

Das Prinzip der meisten Regelungen beruht darauf, die Impedanz konstant zu halten, was auch gleichbedeutend ist einem Konstanthalten des Leistungsfaktors.

Die Regelung errechnet den Ist-Wert der Impedanz aus Elektrodensstrom und Elektrodenspannung. Da die Lichtbogenimpedanz nicht meßbar ist, wird die Spannung direkt an der Sekundärseite des Ofentrafos gemessen. Damit wird nicht die eigentliche Lichtbogenimpedanz auf einen vorgegebenen Soll-Wert geregelt, sondern der Impedanzwert des gesamten Systems, bestehend aus Lichtbogen plus Hochstromleitung, wird von der Regelung konstant gehalten.

Die Reaktanz der Hochstromleitung kann sich jedoch während des Ofenbetriebes ändern. Die Gründe für die Änderung sind vor allem die schwingenden Hochstromkabel und auch die sich ändernden Stellungen der Elektrodenarme zu

einander und weiters auch die Änderung des Strom-Oberwellengehaltes. Daraus ist zu ersehen, daß sich aufgrund der Änderungen des Hochstromsystems auch die Lichtbogenverhältnisse ändern können, obwohl die Regelung den vorgegebenen Soll-Wert für das gesamte System einhält.

Um diesen Fehler auszuschalten, müßte man die Spannung direkt an den Elektrodenspitzen erfassen. Dies ist jedoch nicht möglich.

Um doch eine Verbesserung zu erreichen, wurden elektronische Rechenschaltungen entwickelt, die den Spannungsabfall auf den Hochstromleitungen nachbilden und dadurch Rückschlüsse auf die tatsächliche Lichtbogenimpedanz zulassen. Es kann also mit Hilfe dieser Schaltungen direkt die Lichtbogenimpedanz und damit die Lichtbogenlänge auf einen vorgegebenen Soll-Wert geregelt werden.

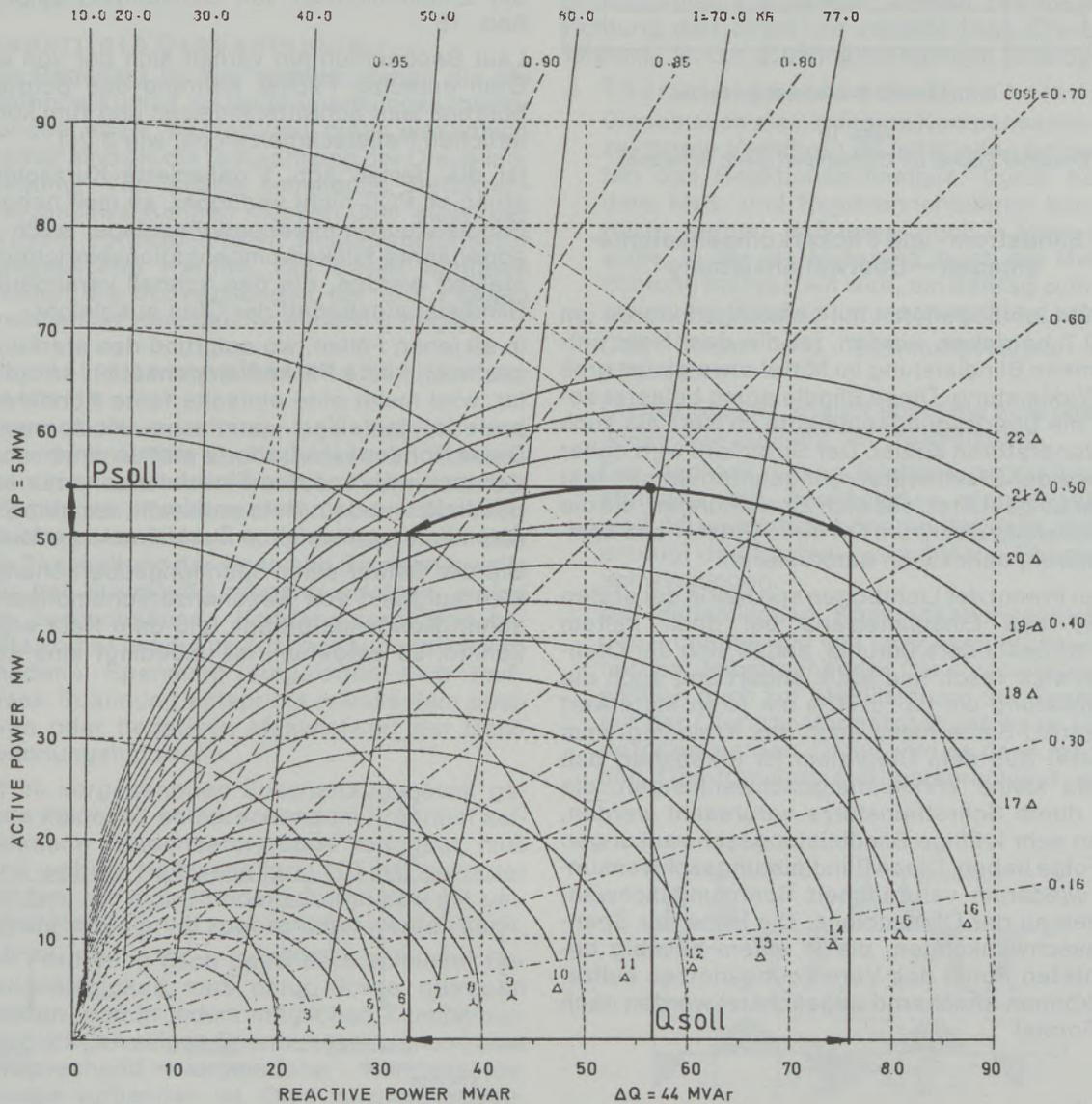


Abb. 14
Kreisdiagramm

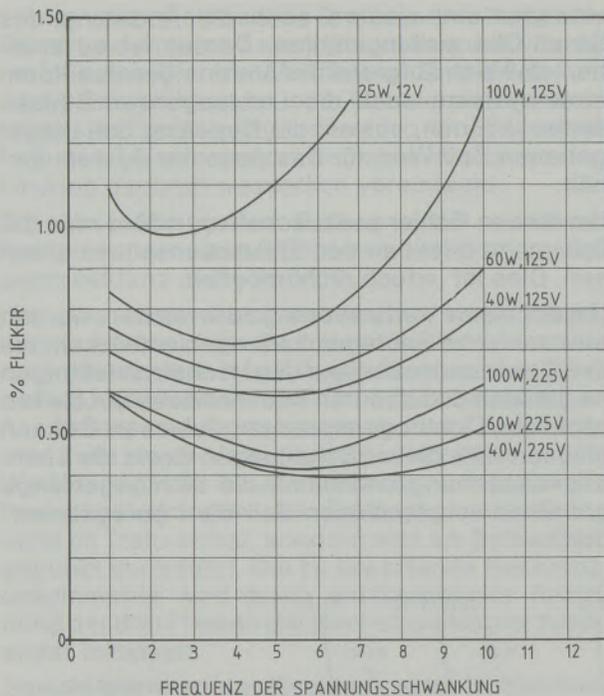


Abb. 15 Erlaubter Flicker für Glühlampen (nach Schwabe)

7. Blindstrom- und Flickerkompensationsanlagen – Oberwellensiebung

Da die Lichtbogenöfen mit Leistungsfaktoren um ca. 0,7 betrieben werden, ist die dem Netz entnommene Blindleistung im Mittel etwa gleich groß der Wirkleistung. Diese Blindleistung belastet sowohl die Übertragungselemente im Netz als auch die Generatoren selbst. Der Stromtarif wird daher seitens der Elektroversorgungsunternehmen fast immer so gestaltet, daß sich Einrichtungen, die die Blindleistung direkt am Ort ihres Entstehens kompensieren, sehr rasch amortisieren.

Leider brennt der Lichtbogen speziell in der ersten Phase des Einschmelzens bei noch kaltem Schrott besonders unruhig, sodaß sich der Ofenstrom sehr rasch und stark ändert und auch die Blindleistung um ca. ±70% um ihren Mittelwert schwankt. Siehe hierzu auch das Kreisdiagramm Abb. 14! Aus dem Diagramm ist erkennbar, daß bereits kleine Wirkleistungsschwankungen, die z. B. durch Schrotteinstürze verursacht werden, schon sehr kräftige Blindleistungsschwankungen zur Folge haben. Diese Blindleistungsschwankungen wiederum verursachen Spannungsschwankungen an der Ofenschiene. Die Höhe der Spannungsschwankungen, die in einem beliebig betrachteten Punkt des Versorgungsnetzes auftreten, können annähernd abgeschätzt werden nach der Formel

$$\frac{\Delta U}{U} \approx \frac{\Delta Q}{S_K}$$

Dabei ist ΔQ die Blindleistungsänderung und S_K die Kurzschlußleistung an der betrachteten Stelle.

Besonders ungünstig ist, daß die von den Lichtbogenöfen verursachten Spannungsschwankungen in einem Frequenzbereich von 2 bis 10 Hz liegen, für welchen das menschliche Auge besonders empfindlich ist.

Wie bereits anhand Abb. 1 gezeigt, sind also bestimmte Kurzschlußleistungen im PCC erforderlich, damit sich diese Spannungsschwankungen nicht störend bemerkbar machen. Der durch die Spannungsschwankungen verursachte Flickereffekt wird besonders im Glühlampenlicht wahrgenommen, während Leuchtstofflampen, speziell wenn sie mit kapazitiven Vorschaltgeräten ausgerüstet sind, wesentlich weniger stark reagieren. Je geringer die Lampenspannung ist, desto unempfindlicher reagieren allerdings auch Glühlampen auf die Spannungsänderungen. Glühlampen für geringere Spannung sind mit dickeren Glühfäden ausgeführt und besitzen eine größere thermische Zeitkonstante. Eine Gegenüberstellung der Empfindlichkeit von Glühlampen zeigt z. B. Abb. 15.

Laut Beobachtungen verhält sich der von einem Ofen erzeugte Flicker während des Schrotteinbohrens zum Schrottschmelzen und zum kontinuierlichen Pelletschmelzen ca. wie 3:2:1.

Ist die gemäß Abb. 1 geforderte Kurzschlußleistung im PCC nicht verfügbar, so muß neben der Blindleistungskompensationsanlage auch eine sogenannte Flickerkompensationseinrichtung installiert werden, die den schnell veränderlichen Blindleistungsbedarf der Öfen ausgleicht.

In all jenen Fällen, wo aufgrund des starken Netzes noch keine Flickerkompensation erforderlich ist, wird meist eine einfache feste Kondensatorbatterie installiert (statische Kompensation). Diese Kondensatorbatterie wird so dimensioniert, daß man während des Einschmelzens nur so viel Blindleistung dem Netz entnimmt, als gemäß dem Stromliefervertrag ohne Zusatzkosten erlaubt ist.

Um der Gefahr einer Spannungsüberhöhung, die sich aufgrund von Resonanzerscheinungen zwischen Kondensatorbank und dem Netz ergeben könnte, zu entgehen, ist unbedingt eine auf die

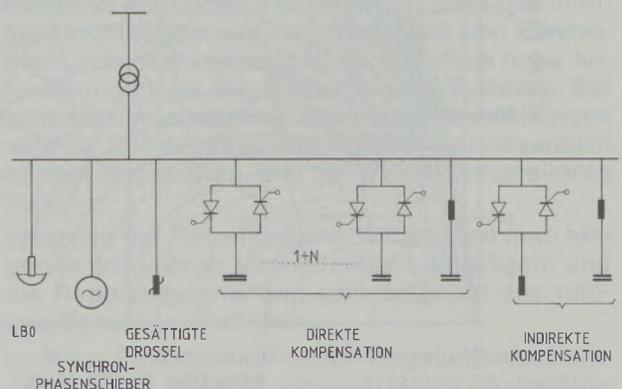


Abb. 16 Dynamische Kompensation

Resonanzfrequenz abgestimmte Drosselspule in Reihe zu den Kondensatoren zu schalten. Leider trägt eine fixe Kondensatorbatterie nichts zur Verminderung der vom Ofen verursachten Spannungsschwankungen bei.

Zur Verminderung der raschen Blindleistungsschwankungen, die den Flicker verursachen, sind Dynamische Kompensationsanlagen erforderlich. Eine Aufstellung der verschiedenen Möglichkeiten einer Dynamischen Kompensationsanlage zeigt Abb. 16.

Die Gegenüberstellung der einzelnen Kompensationsverfahren ergibt folgendes:

1. Stoßerregter Synchron-Phasenschieber

Diese Methode wird heute nur noch selten ausgeführt und ist weniger reaktionsschnell als die anderen Verfahren. Die Ausregelung kann weiters nur in allen drei Phasen gleichzeitig erfolgen.

2. Gesättigte Drosselspule

Die Regelung ist hier weniger genau als bei Methode 3 und 4, da ja die Spannungsschwankungen erfaßt werden und diese wesentlich kleiner sind als die Schwankung der Ofenblindleistung. Von außen kommende Netzspannungsschwankungen müssen über einen der Drossel vorgeschalteten Regeltransformator ausgeglichen werden. Bei dieser Methode werden die Schwankungen der drei Phasen unabhängig voneinander einzeln geregelt.

3. Thyristorgeschaltete Kondensatorbatterie

Diese Kompensationsanlage besteht aus einer fix ans Netz angeschlossenen Kondensatorbank und mehreren über Thyristoren zuschaltbaren Kondensatorgruppen. Zur Vermeidung von hohen Ausgleichsströmen darf die Zuschaltung der einzelnen Gruppen jeweils nur bei Stromnulldurchgang erfolgen, wobei die zuzuschaltende Kondensatorgruppe bereits vorher auf die im Zuschaltaugenblick vorhandene Spannung aufgeladen sein muß. Diese Spannung entspricht jeweils dem positiven oder negativen Maximalwert der Netzspannungshalbwelle.

Ist im vorgesehenen Zuschaltaugenblick gerade keine mit entsprechendem Potential aufgeladene Kondensatorgruppe verfügbar, muß eine weitere Halbwelle lang (10 ms) gewartet werden, bis eine Kondensatorgruppe mit umgekehrter Polarität zugeschaltet werden kann.

Bei Forderung nach besonders schneller Reaktionsfähigkeit muß dafür Sorge getragen werden, daß in jedem möglichen Zuschaltaugenblick (jeweiliges Spannungsmaximum) eine entsprechend vorgeladene Kondensatorgruppe vorhanden ist. Dies ist gleichbedeutend der Forderung, daß der variable Teil der Kondensatorbank mit doppelter Leistung, als

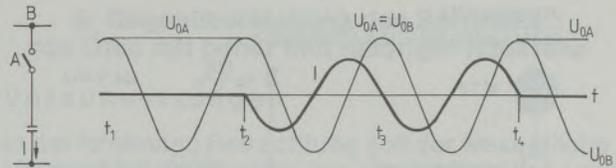


Abb. 17

Direkte Kompensation (aus ASEA-Zeitschrift)

es der maximalen auszuregelnden Blindleistungsschwankung entsprechen würde, ausgeführt werden muß.

Einen Verlauf der Spannung und des Stromes zeigt Abb. 17.

Der Vorteil dieses Systems gegenüber den anderen liegt vor allem in den niedrigeren Verlusten. Weiters werden von diesem System keine Oberwellen erzeugt, und die Blindleistung kann auch phasenweise ausgeregelt werden. Die Regeleinrichtung mißt direkt die veränderliche Ofenblindleistung, wodurch schnelle Reaktion gegeben ist.

4. Thyristorgesteuerte Drosselspule

Dieses auch als „indirekte Kompensation“ bezeichnete Verfahren ist unter allen betrachteten das Reaktionsschnellste. Durch besondere Meß- und Regeleinrichtungen kann erreicht werden, daß sogar noch in jener Halbwelle, in der die Änderung durch die Meßeinrichtung festgestellt wird, ein Beitrag zum Ausgleich der Blindleistungsschwankung erfolgt.

Den Strom- und Spannungsverlauf zeigt Abb. 18.

Dieses System erlaubt ebenfalls eine phasenweise Ausregelung der Blindleistung.

Der Nachteil dieses Systems gegenüber der Methode mit geschalteten Kondensatoren sind die wesentlich höheren Verluste. Weiters erzeugt das System beträchtliche Stromober-schwingungen.

Die dynamischen Kompensationseinrichtungen – unabhängig von ihrer Ausführung – können bei entsprechender Dimensionierung zusätzlich auch zur Stabilisierung der Spannung auf der Ofentransformator-Primärseite herangezogen werden. Damit wird es dann möglich, den Ofentransformator entsprechend seiner

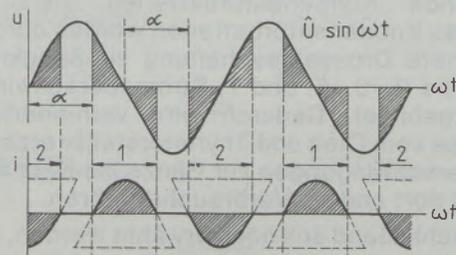


Abb. 18

Indirekte Kompensation (aus ASEA-Zeitschrift)

VEREINFACHTES
ERSATZSCHALTBILD DES OFENKREISES

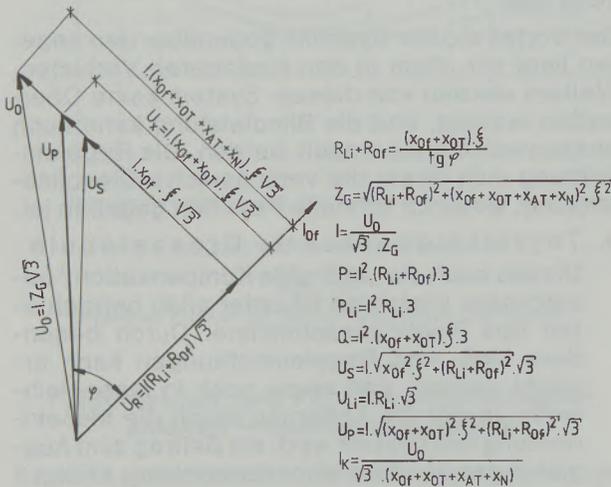
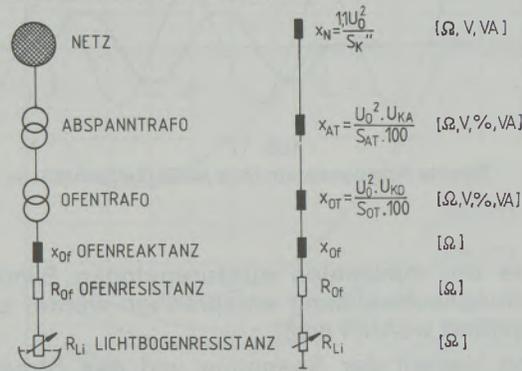


Abb. 19
Ersatzschaltbild, Arbeitspunktberechnung

Nennleistung voll auszunützen, und der Leistungseintrag in den Ofen wird erhöht. Die bereits vorher erwähnten Nachteile, die bei großem Spannungsabfall durch hohe Vorreaktanzen auftreten, treffen dann nicht mehr zu.

Zu der am häufigsten ausgeführten Methode der indirekten Kompensation ist noch zu erwähnen, daß die thyristorgesteuerte Drossel zwar die Blindleistungsschwankungen ausgleicht, gleichzeitig aber aufgrund dieses Arbeitsprinzipes die aus dem Netz bezogene mittlere Blindleistung wesentlich steigt. Zur Kompensation dieser von Ofen und Drossel erzeugten Blindleistung muß man entsprechende Kondensatorbatterien installieren. Diese Kondensatorbatterien werden durch geeignete Drosselbeschaltung zu Saugkreisen für die 2., 3., 5. und 7. Stromoberschwingung ausgebildet. Dadurch wird verhindert, daß diese vom Ofen und Thyristorsteller erzeugten Oberschwingungen zur Gänze ins Netz fließen und dort andere Verbraucher stören.

Abschließend soll noch erwähnt werden, daß in England, Deutschland, Japan und Frankreich verschiedene Methoden zur Flickerbeurteilung einschließlich der Empfehlungen für noch nicht

störende Flickergrenzwerte ausgearbeitet wurden. Vom UIE wurde vor kurzer Zeit ein Flickermeter entwickelt, das vier Meßsysteme besitzt, und so der Flicker nach jeder der landesweise verschiedenen Methoden gemessen werden kann.

8. Elektrisches Ersatzschaltbild und Berechnung eines Ofenarbeitspunktes (Kreisdiagrammpunkt) sowie Auswirkung der Netzreaktanzen auf den Ofenbetrieb

Das elektrische Ersatzschaltbild eines Ofenkreises unter Einschluß des Anschlußnetzes zeigt Abb. 19.

Für die Berechnung der Arbeitspunkte können folgende Größen als bekannt vorausgesetzt werden:

- x_{of} = Ofenreaktanzen, diese wird im Tauchversuch ermittelt.
- x_{OT} = Ofentraforeaktanz, wird aus der Kurzschlußspannung ermittelt.
- x_{AT} = Abspanntraforeaktanz, wird aus der Kurzschlußspannung ermittelt.
- x_N = Netzreaktanzen, wird aus der vom EVU angegebenen Netzkurzschlußleistung ermittelt.
- R_{of} = Ohmscher Widerstand des Ofenkreises, wird aus dem Tauchversuch ermittelt (beträgt ca. 8 bis 10% von x_{of}).

Die ohmschen Widerstände des Netzes und der Transformatoren sind gegenüber den induktiven Widerständen sehr klein und wurden daher der Einfachheit halber nicht berücksichtigt.

Weiters sind dann folgende Annahmen zu treffen:

- U_0 = Trafoleerlaufspannung, für die der Arbeitspunkt gerechnet werden soll.
- $\cos \varphi$ = Leistungsfaktor des gewünschten Arbeitspunktes.
- ξ = Oberwellenfaktor, dieser ist abhängig vom Schrott und vom gewählten $\cos \varphi$.

Die Formeln für die Ermittlung

- der Vorreaktanzen x
- der Gesamtimpedanz Z_G
- des Ofenstromes J
- der Wirkleistung P
- der Blindleistung Q
- der Lichtbogen Spannung U_{Li}

sowie der Trafoprimärspannung U_p und Sekundärspannung U_s unter Last sind ebenfalls auf Abb. 19 dargestellt.

Besonders sei auf den großen Einfluß der Vorreaktanzen auf den Ofenbetrieb hingewiesen. Gemäß Abb. 19 beinhaltet die Vorreaktanzen alle vor der Ofenschiene liegenden Reaktanzen, das sind die Netz- und Abspanntraforeaktanzen. Es sind Verhältnisse von Vorreaktanzen zur Ofenreaktanzen wie 1:15 durchaus üblich.

Dies bedeutet aber, daß beim Einschmelzen mit Nennleistung auf der Transformatorprimärseite bereits 10% Spannungsabfall auftreten würden. Da die eingebrachte Leistung dem Quadrat der Spannung proportional ist, sind dann nur 81% jener Leistung verfügbar, die bei primärer Trafo-nennspannung vorhanden wäre.

Im Vergleich zu einer gleichen Ofenanlage mit primärer Spannungskonstanzhaltung durch eine dynamische Blindleistungskompensation wäre also die eingebrachte Leistung bei gleicher installierter elektrischer Leistung um fast 20% geringer.

Um eine zu hohe Überregung der Ofentrafos während ihren Leerläufen zu vermeiden, wird die Primärspannung des Ofentrafos gleich der sekundären Leerlaufspannung des vorgelagerten Ab-spanntrafos gewählt.

Wie bereits erwähnt, bedeutet dies aber, daß der Trafo nicht entsprechend seiner Nennleistung ausgenutzt werden kann, da die Spannung auf der Primärseite unter Last sinkt. Eine entsprechende Erhöhung der Kurzschlußleistung der Ofenschiene würde in so einem Fall wesentliche Vorteile durch bessere Ausnutzung der installierten elektrischen Leistung und damit auch eine Verkürzung der Einschmelzzeiten bringen.

9. Gegenüberstellung des Betriebes von Öfen mit hoher und niedriger Reaktanz

Voraussetzungen

In der folgenden Betrachtung soll der wesentliche Unterschied im Betrieb der Öfen mit hoher und niedriger Reaktanz erarbeitet werden.

Dem Vergleich zugrunde gelegt wurden zwei Öfen, die hinsichtlich ihres Fassungsvermögens und ihres Durchmessers gleich ausgeführt sind, jedoch eine stark unterschiedliche Reaktanz aufweisen.

Zur besseren Veranschaulichung der Unterschiede wurde das Verhältnis hohe Reaktanz zu niedriger Reaktanz mit dem Faktor 2 eher groß angenommen, jedoch ist dies ein Wert, der auch in der Praxis durchaus noch auftreten kann.

Folgende zwei Fahrweisen der Öfen werden betrachtet:

- A. Die Fahrweise mit gleichem $\cos\varphi$ und gleicher Wirkleistung.
- B. Die Fahrweise mit gleichen Verhältnissen im Lichtbogen, d. h. mit gleichem Strom und gleicher Lichtbogenlänge, was gezwungenermaßen auch gleiche Lichtbogenleistung ergibt.

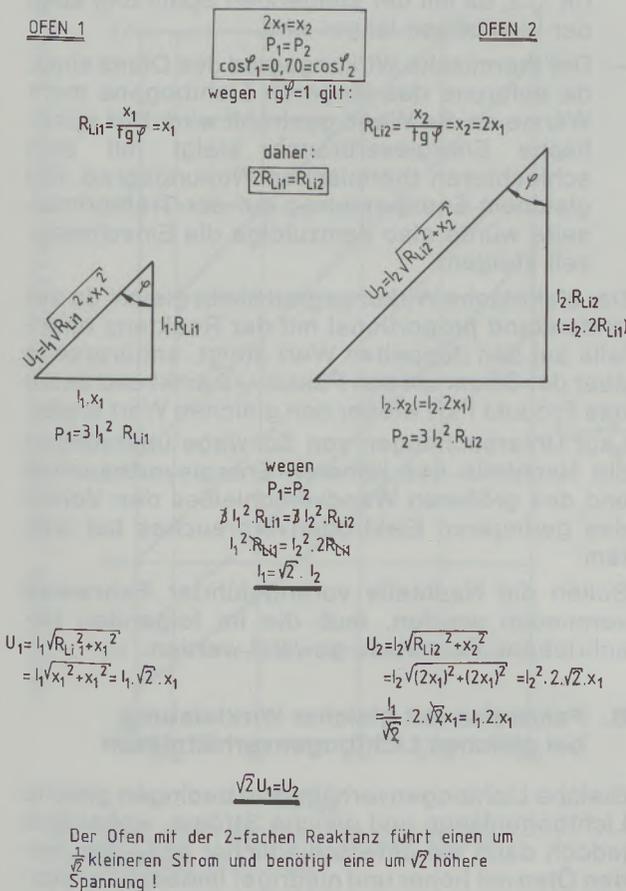


Abb. 20

$X_2 = 2X_1 \quad P_1 = P_2 \quad \cos\varphi_1 = \cos\varphi_2 = 0,70$

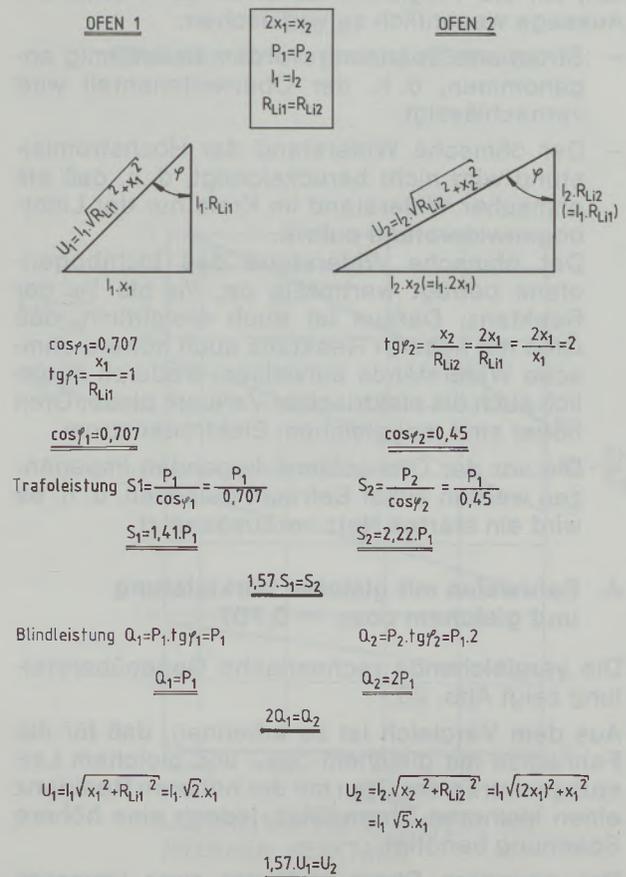


Abb. 21

$X_2 = 2X_1 \quad \text{Gleiche Lichtbogenverhältnisse}$

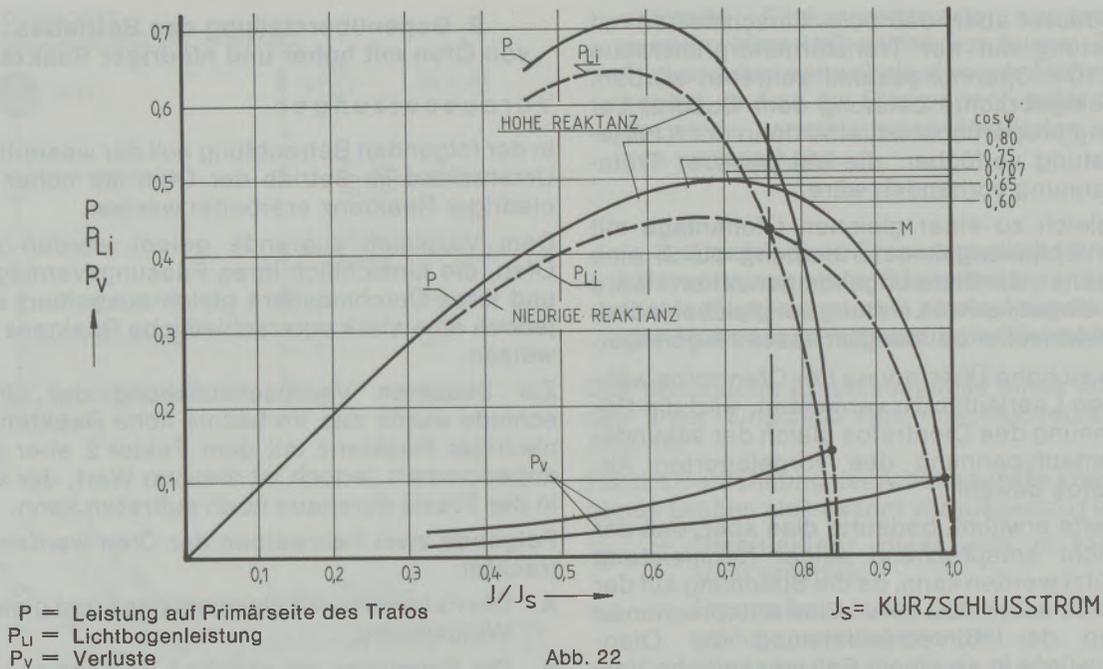


Abb. 22

Leistungskennlinien von Lichtbogenöfen mit verschiedener Reaktanz (nach Schwabe)

Weiters wurden folgende Vereinfachungen getroffen, um die Vergleiche zu erleichtern, ohne die Aussage wesentlich zu verfälschen:

- Strom und Spannung werden sinusförmig angenommen, d. h. der Oberwellenanteil wird vernachlässigt.
- Der ohmsche Widerstand der Hochstromleistung wird nicht berücksichtigt, d. h. daß als ohmscher Widerstand im Kreis nur der Lichtbogenwiderstand auftritt.
Der ohmsche Widerstand des Lichtbogenofens beträgt wertmäßig ca. $\frac{1}{15}$ bis $\frac{1}{10}$ der Reaktanz. Daraus ist auch ersichtlich, daß Öfen mit höherer Reaktanz auch höhere ohmsche Widerstände aufweisen, wodurch natürlich auch die elektrischen Verluste dieser Öfen höher sind, bei gleichem Elektrodenstrom.
- Die vor der Ofenschiene liegenden Impedanzen werden außer Betracht gelassen, d. h. es wird ein starres Netz vorausgesetzt.

A. Fahrweise mit gleicher Wirkleistung und gleichem $\cos \varphi = 0,707$

Die vergleichende rechnerische Gegenüberstellung zeigt Abb. 20.

Aus dem Vergleich ist zu erkennen, daß für die Fahrweise mit gleichem $\cos \varphi$ und gleichem Leistungseintrag der Ofen mit der höheren Reaktanz einen kleineren Strom führt, jedoch eine höhere Spannung benötigt.

Der geringere Strom bedeutet zwar kleineren Elektrodenverbrauch, andererseits ergeben sich jedoch folgende Nachteile:

- Der Wandverschleißfaktor steigt um den Faktor $\sqrt{2}$, da mit der steigenden Spannung auch der Lichtbogen länger wird.
- Der thermische Wirkungsgrad des Ofens sinkt, da aufgrund des längeren Lichtbogens mehr Wärme an die Wand gestrahlt wird. Der spezifische Energieverbrauch steigt mit dem schlechteren thermischen Wirkungsgrad. Bei gleichem Energieeintrag auf der Trafoprimärseite würde also demzufolge die Einschmelzzeit steigen.

Der elektrische Wirkungsgrad bleibt gleich, da der Widerstand proportional mit der Reaktanz ebenfalls auf den doppelten Wert steigt, andererseits aber der Strom um den Faktor $\sqrt{2}$ sinkt und damit das Produkt $I^2 \times R$ wieder den gleichen Wert ergibt. Laut Untersuchungen von Schwabe übersteigen die Nachteile des höheren Energieverbrauches und des größeren Wandverschleißes den Vorteil des geringeren Elektrodenverbrauches bei weitem.

Sollen die Nachteile vorangeführter Fahrweise vermieden werden, muß die im folgenden beschriebene Fahrweise gewählt werden.

B. Fahrweise mit gleicher Wirkleistung bei gleichen Lichtbogenverhältnissen

Gleiche Lichtbogenverhältnisse bedingen gleiche Lichtbogenlänge und gleiche Ströme, wobei sich jedoch dann ein unterschiedlicher $\cos \varphi$ der beiden Öfen mit hoher und niedriger Impedanz ergibt. Die vergleichende rechnerische Gegenüberstellung zeigt Abb. 21. Dabei wurde davon ausgegan-

gen, daß der Lichtbogenofen mit niedriger Reaktanz mit einem $\cos\varphi = 0,707$ betrieben wird.

Aus dem Vergleich ist zu erkennen, daß bei dieser Fahrweise der Ofen mit der hohen Reaktanz mit einem wesentlich niedrigeren $\cos\varphi$ betrieben werden muß, um gleiche Lichtbogenverhältnisse zu erzielen. Es ergibt sich weiters, daß für diesen Ofen mit hoher Reaktanz ein mehr als 50% stärkerer Trafo installiert werden muß und der Aufwand für die Blindleistungskompensation beträchtlich steigt. Da sich gleichzeitig mit der Reaktanz auch der ohmsche Widerstand erhöht, hat der Ofen mit hoher Reaktanz auch höhere elektrische Verluste.

Schwabe hat eine Reihe von Kurven veröffentlicht, die die Verhältnisse an verschiedenen Öfen mit unterschiedlichen Reaktanzen darstellen. Es ist dabei immer die Fahrweise so gewählt, daß auch beim Ofen mit hoher Reaktanz die Lichtbogenverhältnisse gleich sind wie beim Ofen mit niedriger Reaktanz. Bei den von Schwabe ausgearbeiteten Kurven ist überdies der unterschiedliche ohmsche Widerstand der Öfen mit verschiedener Reaktanz berücksichtigt worden.

Da die in Abb. 21 errechneten Werte die unterschiedlichen ohmschen Widerstände nicht be-

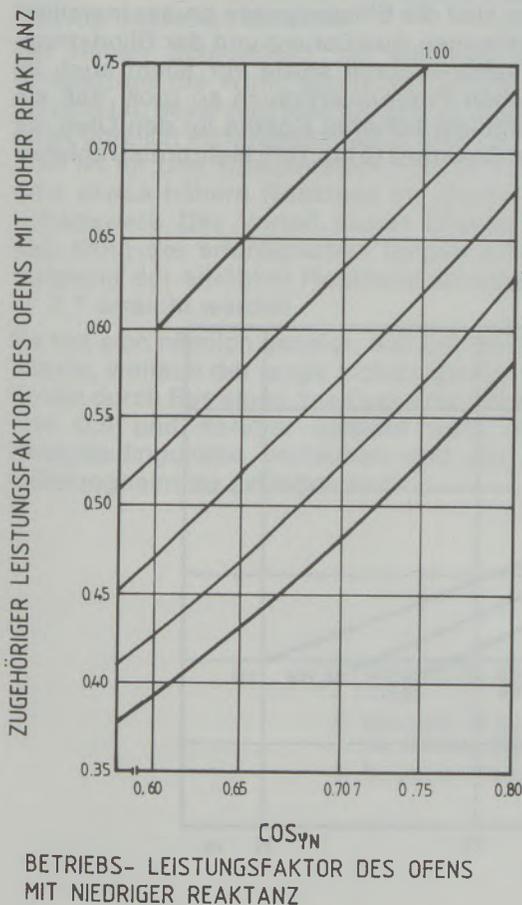


Abb. 23

Leistungsfaktoren von Öfen mit niedriger und hoher Reaktanz (nach Schwabe)

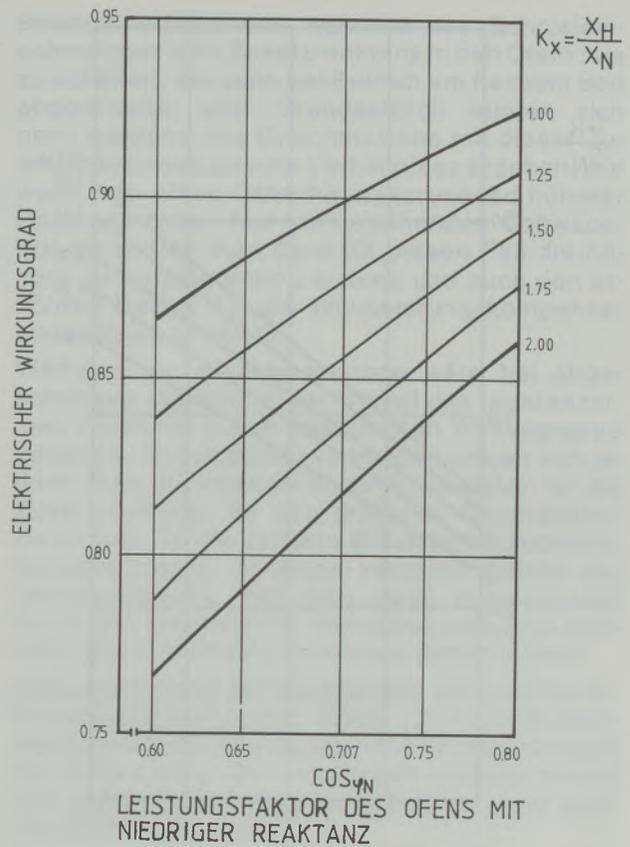


Abb. 24

Elektrischer Wirkungsgrad (nach Schwabe)

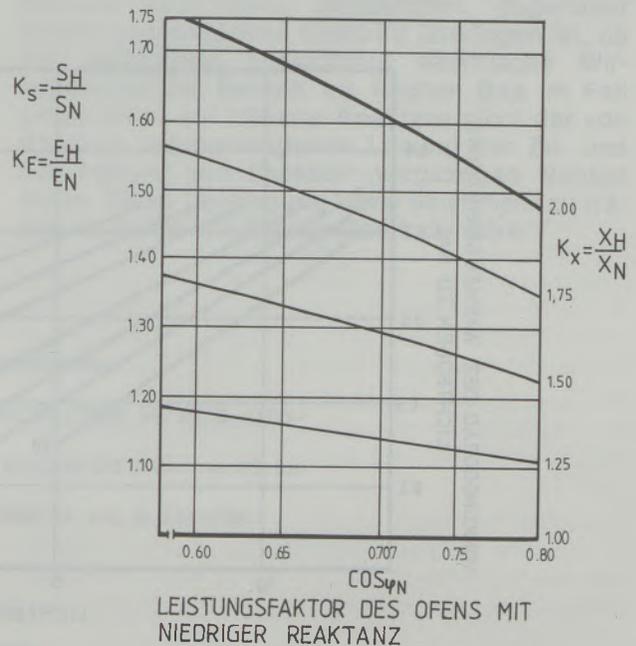


Abb. 25

Verhältnis der Ofentrafo-Sekundärspannungen und der -Nennleistungen (nach Schwabe)

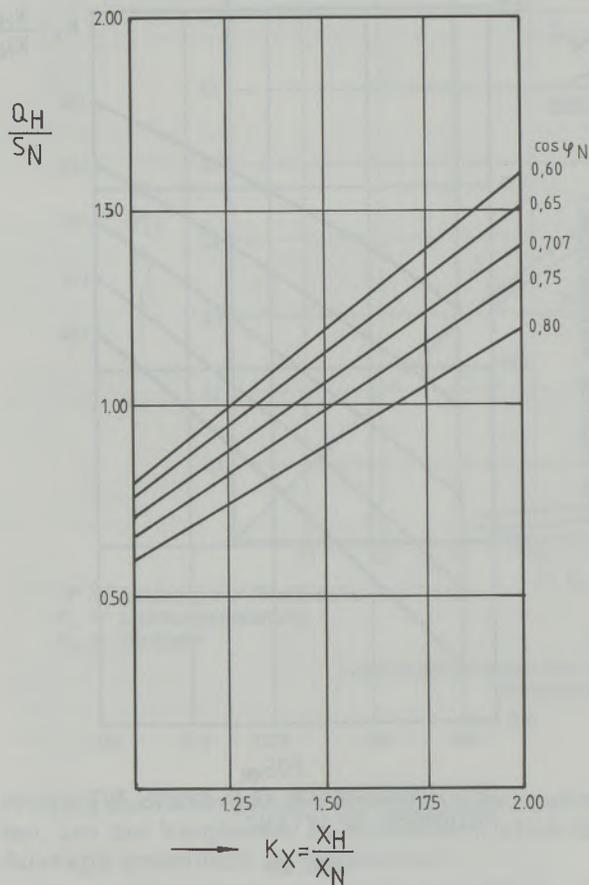


Abb. 26

Blindleistungs-Kompensationserfordernisse für $\cos \varphi = 1$
(nach Schwabe)

rücksichtigen, weichen sie geringfügig von den Werten in den Schwabe-Kurven ab.

Abb. 22 zeigt die beiden Arbeitsdiagramme der Öfen unterschiedlicher Reaktanzen. Besonders gut zu erkennen sind die unterschiedlichen elektrischen Verluste.

Abb. 23 zeigt die von dem Ofen mit hoher Reaktanz einzuhaltenden Leistungsfaktoren abhängig vom $\cos \varphi$ des reaktanzarmen Ofens. Das Verhältnis der Reaktanzen beider Öfen dient dabei als Parameter. Falls auch der unterschiedliche ohmsche Widerstand berücksichtigt wird, ergibt sich aus der Schwabe-Kurve ein $\cos \varphi = 0,48$ anstatt $\cos \varphi = 0,45$, wie gemäß Abb. 21 ermittelt.

Abb. 24 zeigt den Verlauf des elektrischen Wirkungsgrades, der mit zunehmender Reaktanz kleiner wird.

Abb. 25 zeigt den höheren Bedarf an installierter Leistung für den Ofen mit der höheren Reaktanz.

Abb. 26 zeigt den höheren Aufwand für die Kompensation der Blindleistung.

Abb. 27 zeigt den mit zunehmender Lichtbogenlänge abnehmenden thermischen Wirkungsgrad.

Abb. 28 zeigt den spezifischen Energieverbrauch, der mit zunehmender Ofenreaktanz größer wird.

Gemäß einer Wirtschaftlichkeitsuntersuchung von Schwabe sind die Einsparungen an der installierten elektrischen Ausrüstung und der Blindstromkompensationsanlage sowie vor allem auch im spezifischen Energieverbrauch so groß, daß sie die geringfügig höheren Kosten für den Ofen mit niedriger Reaktanz (5 bis 10% Mehrpreis) rechtfertigen.

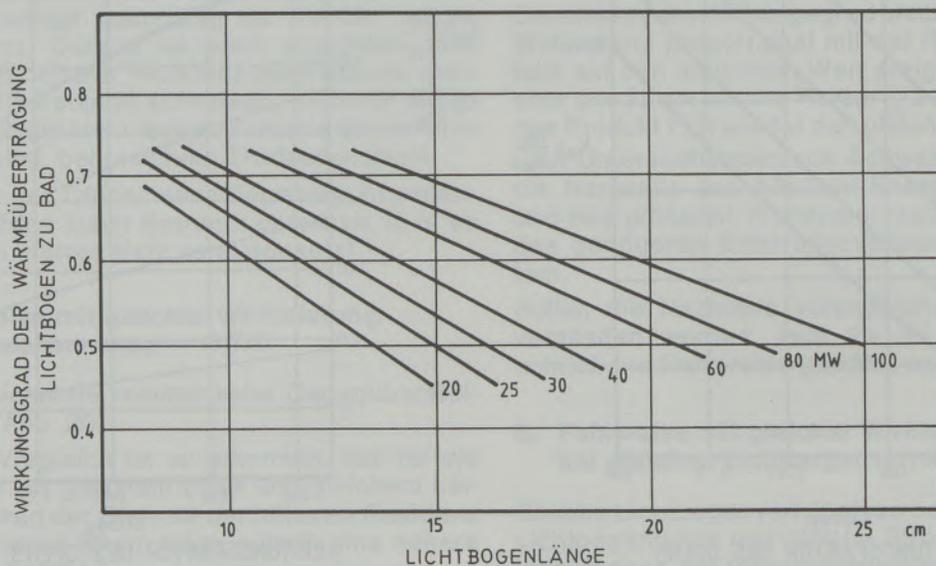


Abb. 27

Wirkungsgrad der Wärmeübertragung Lichtbogen zu Bad in
Abhängigkeit von Lichtbogenlänge und Wirkleistung
(nach Schwabe)

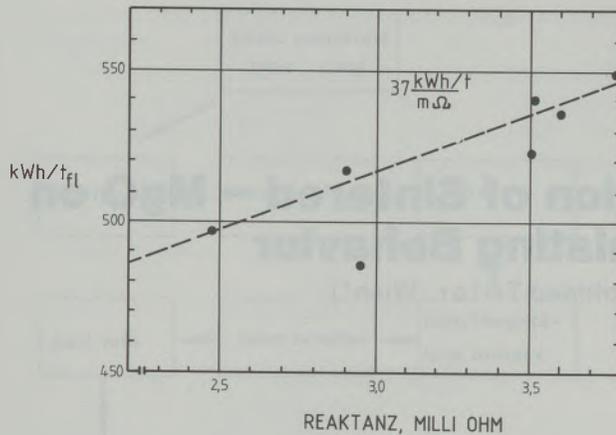


Abb. 28

Spezifischer Energieverbrauch kWh/t_{Fl} als Funktion der Kurzschlußreaktanz an der Primärseite des Ofentransformators (Gefäßdurchmesser 5,3 bis 5,8 m) (nach Schwabe)

Vorangeführte Überlegungen kommen vor allem dann zu tragen, wenn Lichtbogenöfen mit niedrigem $\cos\varphi$ und relativ ungeschützter Wand, wie dies z. B. beim Eisenschwamm-Einsmelzen der Fall ist, betrieben werden.

Bei reinen Schrotttöfen, wo während des Einschmelzens die Wand durch den Schrott gut geschützt ist, bevorzugt man lange Lichtbögen. Laut einer kürzlich veröffentlichten Studie von B. Bowman ist für das Einschmelzen von Schrott sogar eine etwas höhere Reaktanz im Ofenkreis wünschenswert. Der Vorteil dieser Überlegung ist, daß dann die erforderlichen langen Lichtbögen aufgrund der erhöhten Reaktanz bei einem $\cos\varphi = 0,7$ erreicht werden.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei der üblichen Praxis, wonach der lange Lichtbogen im wesentlichen durch Betreiben des Ofens mit hohem $\cos\varphi$ von 0,8 und darüber erreicht wird, unstabile Brennbedingungen herrschen und der mittlere Leistungseintrag geringer wird.

Bowman schlägt vor, während des Schrotteinsmelzens eine Zusatzreaktanz in den Ofenkreis zu schalten, die dann bei Betrieb am flachem Bad abgeschaltet wird. Grundsätzlich würden sich dann während des Einschmelzens mit dieser Zusatzinduktivität gleiche Verhältnisse ergeben, wie wenn man einen Ofen mit entsprechend höherer Reaktanz hätte. Aus vorhergehenden Schwabe-Kurven könnte man dann für diesen Fall die höhere zu installierende Leistung und auch den erhöhten Bedarf für die Blindleistungskompensationsanlage ermitteln.

Während der Flachbadperiode wäre bei abgeschalteter Induktivität der Vorteil des reaktanzarmen Ofens mit gutem elektrischen Wirkungsgrad gegeben. Grundsätzlich vermeiden lassen sich jedoch nicht die höheren Investitionskosten für die Zusatzreaktanz, für den größeren Ofentransformator und für die größere Blindstromkompensationseinrichtung. Bowman vermutet gemäß der Veröffentlichung, daß sich diese Zusatzkosten durch die verbesserte Energieeinbringung während des Schrotteinsmelzens amortisieren.

Aufgrund eigener Beobachtungen während der Inbetriebnahme von drei Stück 120-t-Lichtbogenöfen können die Aussagen von Bowman, wonach bei hohem $\cos\varphi$ der Lichtbogen instabil brennt und dadurch der Leistungseintrag geringer wird, voll bestätigt werden.

Im extremen Fall kann dies sogar so weit führen, daß zu geringe Löcher ausgeschmolzen werden, was in der Folge zu Elektrodenbrüchen führt.

Abschließend kann gesagt werden, daß für einen reinen Schrottschmelzofen die Reaktanz nicht extrem niedrig sein sollte. Bei Betrieb am flachen Bad mit ungeschützter Wand sind allerdings dann kleinere $\cos\varphi$ -Werte einzustellen, gegenüber einem reaktanzarmen Ofen. Zu überlegen ist, ob der geringfügig schlechtere elektrische Wirkungsgrad bei Betrieb am flachen Bad im Fall eines Ofens mit höherer Reaktanz nicht der von Bowman vorgeschlagenen Lösung der Zu- und Abschaltung von Drosseln vorgezogen werden sollte. Diese Überlegung käme umso mehr zu tragen, je kürzer die Flachbadperiode wäre.

Literaturverzeichnis

1. Bowman, B.: Stahl und Eisen 102 (1982), Nr. 23, S. 1153–1158.
2. Schwabe, W. E.: 9. Internat. Kongreß UIE in Cannes, 20. bis 24. Oktober 1980.
3. Berger, H.: Radex-Rdsch., 1982, H. 1–2, S. 724–756.

Influences of the Composition of Sintered – MgO on its Electrical Insulating Behavior

Johann Wernisch und Gottfried Tiller, Wien*)

The main application of Sinter-MgO is the production of refractory material. MgO is also used as insulating material for immersion heaters, electrical heaters, heating cartridges, and resistance thermometers (1).

Beside the content of Magnesiumhydroxide, surface water (2) and absorbed water by humidity (3), the electrical resistance of a granular insulating material is mainly dependent on the

grain properties, the chemical composition (4) and the temperature (5), (6), (7).

The aim of this work was to improve the electrical conductivity of Sinter-MgO as insulating material through addition of different amounts of foreign atoms (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO), in a cylindrical heating unit (length: 50 cm, diameter: 1 cm).

Einflüsse der Zusammensetzung von Sintermagnesia auf deren elektrisches Isolierverhalten

Sinter-MgO besitzt eine schlechte elektrische Leitfähigkeit und wird in der Industrie vielfach als elektrisches Isoliermaterial in verschiedenen Heizkörpern verwendet (1).

Neben den Einflüssen (u. a. Verteilung des Magnesiumhydroxid ad- und absorbierenden Wassers (2), (3)) wird die elektrische Leitfähigkeit hauptsächlich vom Kornhabitus, der chemi-

sehen Zusammensetzung (4) und der Temperaturbehandlung (5), (6), (7) beeinflusst.

Das Ziel dieser Arbeit war es, durch geringe Zusätze von Fremdoxiden (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO) zu reinem Magnesiumoxid die elektrischen Isoliereigenschaften zu verbessern.

Influence de la composition de MgO fritté sur son comportement d'isolation électrique

La conductibilité électrique de MgO fritté est mauvaise et il est souvent utilisé dans l'industrie comme isolant électrique dans divers appareils chauffants (1).

En plus de divers facteurs (entre autres répartition des hydroxydes de magnésium, de l'eau adsorbée et absorbée (2), (3)) la conductibilité électrique dépend essentiellement de la

forme des grains, de la composition chimique (4) et du traitement thermique (5), (6), (7).

Le but de ce travail a été d'améliorer les propriétés d'isolation électrique en ajoutant à de l'oxyde de magnésium pur de faibles quantités d'autres oxydes (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO).

Measurements and Results

The leakage current between the electrical heating wire and the outside cylindrical metal of a heating cartridge through the granular embedding material is a degree for the electrical conductivity of the insulating material. The measurements are made within a range of 800° to 950°Celsius.

The basic components for the production (fig. 1) of the embedding materials were natural Australian Magnesite (ARM) and pure synthetic MgO powder (DSP).

The measurements of the leakage current in relation to the increasing grain size – which means decreasing grain surface – show (fig. 2) that the conductivity mechanism for grains larger than

0.09 mm is a surface mechanism because the size of the grain surface and the leakage current decrease in the same degree with increasing grain size. For grains smaller than 0.09 mm the conductivity is effected by the rapid change of the filling weight of the embedding material.

The change of the grain shape produces a change of the grain surface, therefore the shape also influences the leakage current. Through measurements of the grain shape on a vidicon scanner and calculation by computer a formfactor F_f was developed which shows the deviation from the shape of a circle.

If you assume that all grains have circle shape with the measured distribution of size (distribution of diameters) you can calculate the size of their surface. By building the ratio of calculated to measured surface area the deviation of this ratio F_f from the value 1 is a degree for the deviation from the circle shape.

*) J. Wernisch und G. Tiller, Institut für Angewandte und Technische Physik, Technische Universität Wien

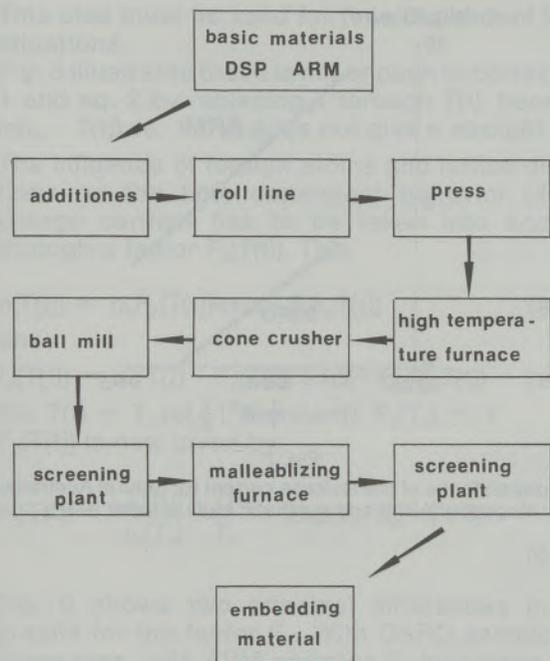


Fig. 1

Manufacturing method of the embedding materials

The results show (fig. 3) that the samples with the lowest leakage current (DSPO with Fe₂O₃) are samples with the most similar shape to the shape of a circle.

Fig. 4, 5 and 6 show the amount of the leakage current at 800 °C in relation to the different weight percents of all additive components to the zero samples ARM, DSP and DSPO (DSP + 2% SiO₂ + 1% CaO). The leakage current of ARM samples cannot be lowered by addition of Fe₂O₃, Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ or CaO. Fig. 4 shows that the leakage current of the zero sample ARM is produced by the natural content of SiO₂ and CaO, which lowers the electrical conductivity of the DSP samples (fig. 5). Fe₂O₃ and Cr₂O₃ raise the conductivity in both samples. Addition of Al₂O₃ produces a leakage current of approximately 1 mA for ARM, DSP and DSPO samples.

The leakage current increases with increasing weight percents of all additive materials, except CaO. For this additive it has a strong maximum at 1.3 weight percents for DSP and it is nearly constant for ARM samples, where the CaO-content is twice as high.

Fig. 6 shows a very interesting effect. The addition of Fe₂O₃ to the DSPO sample produces the lowest leakage current of all samples although iron is a good electrical conductor. The reason being is that the grain shape of these samples is most similar to the circle shape (fig. 3).

The temperature behavior of a heating cartridge is as follows: while the temperature at the heating wire is constant immediately, the temperature on

the outside cylindrical metal becomes constant after 2 to 4 hours.

To investigate the conductivity mechanism, the ultimate value of the temperature on the metal outside was measured – (this measurement is not being dependent upon time) – as well as the time dependent decrease of the temperature produced by different speeds of annealing processes dependent upon the presence of foreign atoms and lattice distortions.

Magnesium oxide is an ionic crystal, therefore we assume that it is an ionic conductor. For the time dependent experiment the following equations are given⁸:

$$n = n_0 \cdot \exp(-E_i/k_B T) \quad (\text{eq. 1})$$

$$i_{ic} = p/T \cdot \exp(-E_i/k_B T) \quad (\text{eq. 2})$$

where

n = concentration of charge carriers

*n*₀ = highest possible concentration of charge carriers

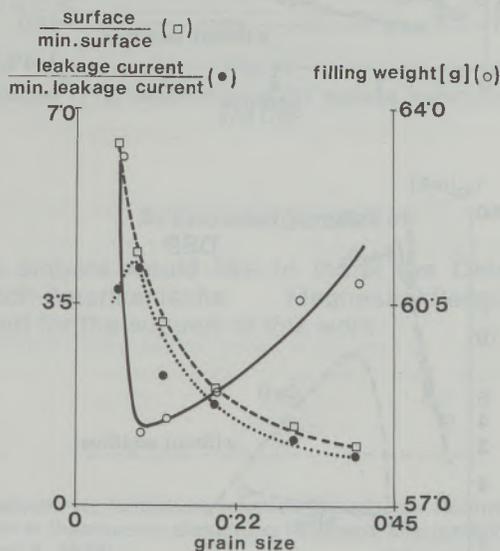


Fig. 2

Measurements of the leakage current, grain surface and filling weight in relation to the grain size

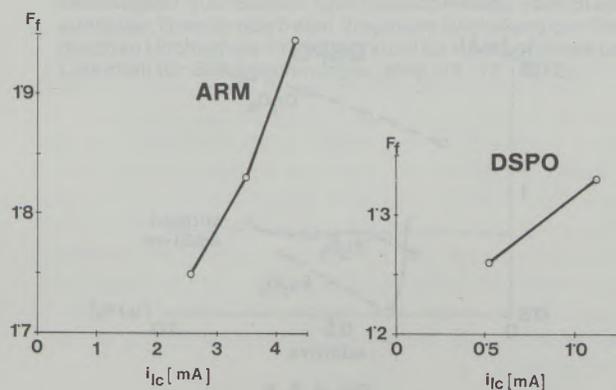


Fig. 3

Ratio of the calculated to the measured surface area *F_f* to the leakage current for ARM and DSPO

- E_i = energy to create one place of a charge carrier
- k_B = Boltzmann constant
- T = temperature
- i_{lc} = leakage current
- E_d = energy to overcome the potential of one ion to move on
- $E_t = E_i + E_d$
- ρ = prop. Factor

Fig. 7 shows that $\ln(i_{lc} \cdot T)$ vs. $1/T$ is a straight line, meaning that MgO is an ionic conductor.

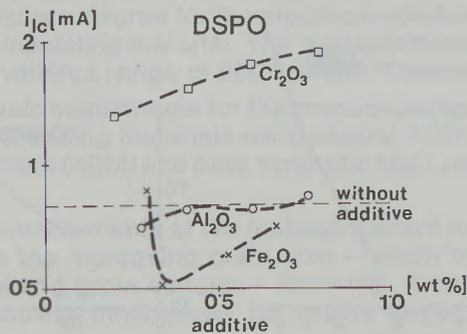
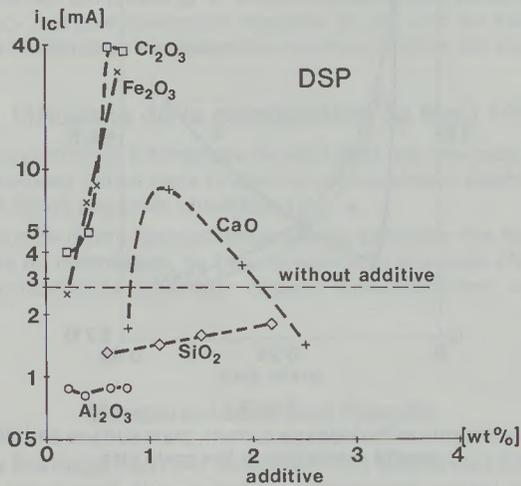
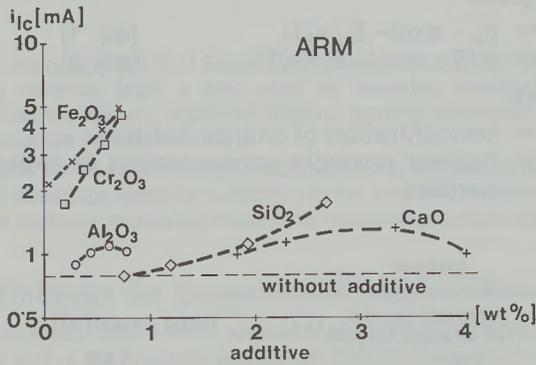


Fig. 4, 5, 6

The leakage current at 800°C in relation to the different weight percents of the additive components Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 and CaO in ARM, DSP and DSPO

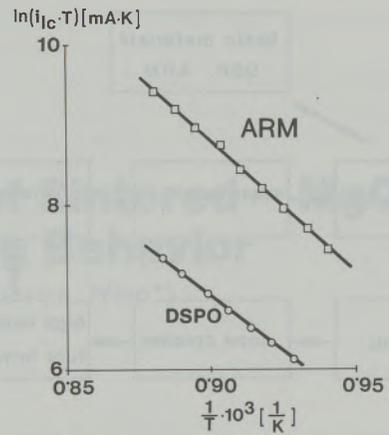


Fig. 7

$1/T$ dependence of the leakage current for naturel Australian Magnesit (ARM) and synthetic MgO powder (DSP)

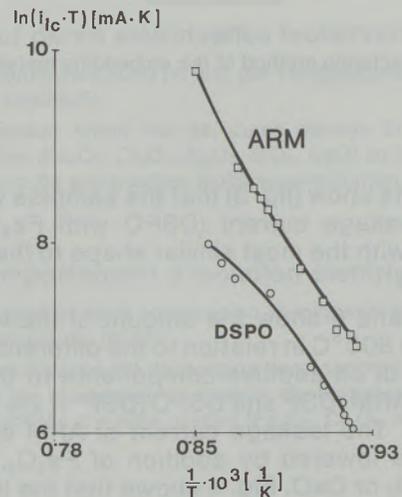


Fig. 8

$1/T(t)$ dependence of the leakage current for ARM and DSP

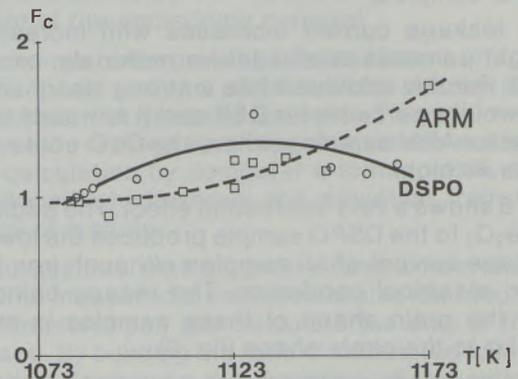


Fig. 9

The correction factor $F_c(T(t))$ in relation to the Temperature T

This also must be valid for time dependent investigations.

Fig. 8 illustrates that it is not enough to correct eq. 1 and eq. 2 by replacing T through $T(t)$, because $\ln(i_{lc} \cdot T(t))$ vs. $1/T(t)$ does not give a straight line.

The influence of foreign atoms and lattice distortions on the time dependent behavior of the charge carriers has to be taken into account through a factor $F_c(T(t))$. This

$$n(T(t)) = n_0 F_c(T(t)) \exp(-E_t/k_B T(t)) \quad (\text{eq. 3})$$

and

$$i_{lc}(T(t)) = p/T(t) \cdot F_c(T(t)) \exp(-E_t/k_B T(t)) \quad (\text{eq. 4})$$

For $T(t) = T_c$ (c . . . constant) $F_c(T_c) = 1$. $F_c(T(t))$ is now given by:

$$F_c(T(t)) = \frac{i_{lc}(T(t)) \cdot T(t)}{i_{lc}(T_c) \cdot T_c} \cdot \exp(E_t/k_B \cdot (1/T(t) - 1/T_c)) \quad (\text{eq. 5})$$

Fig. 9 shows two principal differences in the graphs for the factor F_c . With DSPO samples F_c decreases, with ARM samples F_c increases with increasing temperature. This means a decrease or increase of the concentration of charge carriers (eq. 3). The assumption of an ionic conductivity is also still valid as fig. 10 shows.

Conclusion

This paper shows that CaO, SiO₂ and Fe₂O₃ as an additive to pure MgO produces the lowest electrical conductivity. Through theoretical considerations this result could be explained by the in-

fluence of the temperature dependent charge carrier concentration for ionic conductivity and by the influence of the grain shape of the insulating material for surface conductivity on the leakage current.

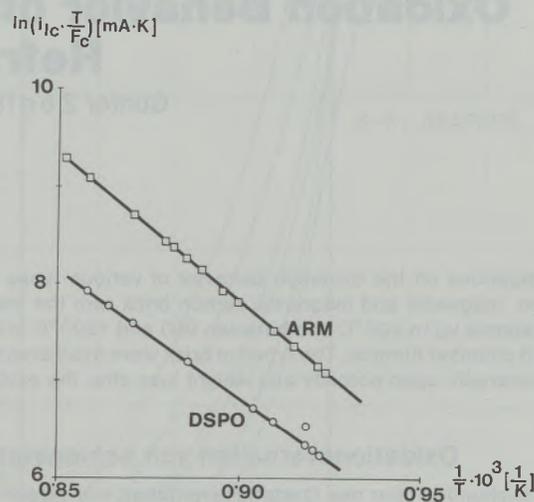


Fig. 10
Corrected $1/T(t)$ dependence of the leakage current for ARM and DSP

Acknowledgement

The authors would like to thank the Österreichisch-Amerikanische Magnesitaktiengesellschaft for the support of this work.

References

1. Dynamit, Nobel: Elektromagnesia für Heizelemente (Brochure der Fa. Dynamit Nobel).
2. Anderson, P. J.: Effects of water on sintering of MgO (Trans. Faraday Soc. 60, 5, 1964, p. 930-937).
3. Neiman, N.: Isolationsverhalten elektrischer Rohrheizkörper im Anheizbereich (Siemens Zeitschrift Nr. 48, Heft 5, 1974).
4. Uehara, Akira: Effect of some metal Oxides on the Specific Resistivity of MgO (Chemical Soc. of Japan, Vol. 43, Nr. 7, 1970).
5. Neiman, N.: Isolationsverhalten elektrischer Rohrheizkörper in thermischer Beharrung (Siemens Energietechnik 1, Heft 8, 1979).
6. Fetterley, G. H.: High Temperature Resistivity measurements on compressed granular Refractory Materials (8030 General Meeting, held at Pittsburgh, Pa., April 9, 1943).
7. Meissner, B.: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Gläsern und Glasschmelzen vom Standpunkt der Theorie des freien Volumens (Mitteilung der Chemischen Hochschule Prag, Lehrstuhl für Hochpolymere und Lehrstuhl für Silikattechnologie, eing. 17. 12. 1972).

Oxidation Behavior of Carbon Containing Basic Refractories

Günter Zoglmeyr, Radenthein*)

Investigations on the oxidation behavior of various types of carbon, magnesia and magnesia carbon brick with the thermal balance up to 900°C and between 900 and 1800°C in an oilfired chamber furnace. The types of brick were evaluated by their strength, open porosity and weight loss after the oxida-

tion test on coked samples. The sintering behavior at temperatures between 1300 and 1600°C was studied on pre-ignited samples. The objective of the investigation was an improvement of the oxidation resistance of carbon containing basic refractories.

Oxidationsverhalten von kohlenstoffhaltigen basischen Feuerfestprodukten

Untersuchungen über das Oxidationsverhalten von verschiedenen Kohlenstoffsorten sowie Magnesia- und Magnesiakohlenstoffsteinen mit der Thermowaage bis 900°C und zwischen 900 und 1800°C in einem ölbeheizten Kammerofen. Die Steine werden beurteilt aufgrund ihrer Festigkeit, offenen Porosität

und Gewichtsverlust nach dem Oxidationstest an verkokten Proben. An kohlenstofffrei vorgeglühten Proben wurde das Sinterungsverhalten zwischen 1300 und 1600°C ermittelt. Ziel der Untersuchungen war eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit kohlenstoffhaltiger Steinqualitäten.

Comportement d'oxydation des réfractaires basiques contenant du carbone

On étudie le comportement d'oxydation de différents types de réfractaires, de carbone, de magnésie et de magnésie-carbone, en utilisant jusqu'à 900°C une balance thermique et entre 900 et 1800°C un four à chambre chauffé à l'huile. L'estimation des briques s'effectue d'après leur résistance mécanique, leur porosité ouverte et leur perte de poids après

le test d'oxydation sur des éprouvettes cokéfiées. Le comportement de frittage entre 1300 et 1600°C a été déterminé sur des éprouvettes décarburées par recuit préalable. Le but recherché au cours de ces essais était l'amélioration de la résistance à l'oxydation des réfractaires contenant du carbone.

With an increased use of the high carbon containing magnesia refractories (more than 7% residual carbon) in electric arc furnaces (1-25), basic oxygen vessels (14), (18), (23), (26)-(51) and steel ladles (18), (40), (41), (52)-(58) close attention is being paid to the correlations between the brick properties and brick performance under various operating conditions. The main difference between magnesia carbon and pitch bonded magnesia brick is in the structure of the brick. In a pitch bonded magnesia brick the residual carbon is entirely located in the open spaces between the magnesia particles, whereas in magnesia carbon brick the added graphite substitutes mainly fine magnesia grains. This difference in the brick structure gives certain advantages to magnesia carbon brick, however it creates also a disadvantage mainly when the magnesia carbon brick is exposed to the oxidizing environment for a long time period.

From the various physical and chemical properties which are relevant to the wear of carbon containing refractories the oxidation behavior of different types of carbon and brick was studied and the obtained results are presented in this paper.

The main properties of the brick investigated in this work are given in Table 1: a pitch bonded magnesia brick (PM001) with 4,8% residual carbon and three grades of magnesia carbon brick with about 7, 9 and 14% residual carbon. All brands were manufactured from 99% magnesia.

After firing at 1000°C for 24 hours according to the standard ignition procedure all brick properties show a substantial deterioration with increasing graphite content. Whereas the properties of the pitch bonded magnesia brick can be still determined, the magnesia carbon samples after firing are too weak to give exact and reproduceable values. Additionally these values do not allow an indication concerning the oxidation behavior of the brick and the sintering behavior of the decarburized part of the brick in service.

*) Presented at the meeting of SIPRE WG V, Fos sur Mer, 26. Oct. 1983

In service the oxidation resistance of carbon bearing refractories is an important wear parameter over a wide temperature range. At the hot face, behind the decarburized zone the oxidation resistance of the carbon determines to a high degree the wear rate of the brick. At the cold end, if the oxidation of the carbon takes place, the decarburized part of the brick will disintegrate into a pile of grains.

In view of these experiments the oxidation resistance of various types of carbon as well as of the entire brick have gained great interest. At first the oxidation resistance was determined using a thermal balance in stream of oxygen up to 900 °C in a similar way as described in the literature (59), (60). The difference between various types of carbon are shown in Fig. 1. The oxidation resistance increases in the following order: carbon black, synthetic graphite (B, F), microcrystalline graphite (D, E) and finally flake graphite (C). The oxidation starts for all types of carbon between 500 and 650 °C (Fig. 1).

Significant differences in the oxidation resistance were also found in the coked brick samples using the same testing procedure. As illustrated in Fig. 2 the residual carbon of the burned pitch impregnated magnesia brick DS001T was completely oxidized first, followed by the pitch bonded magnesia brick PM 001. The magnesia carbon brick containing synthetic graphite (marked by S)

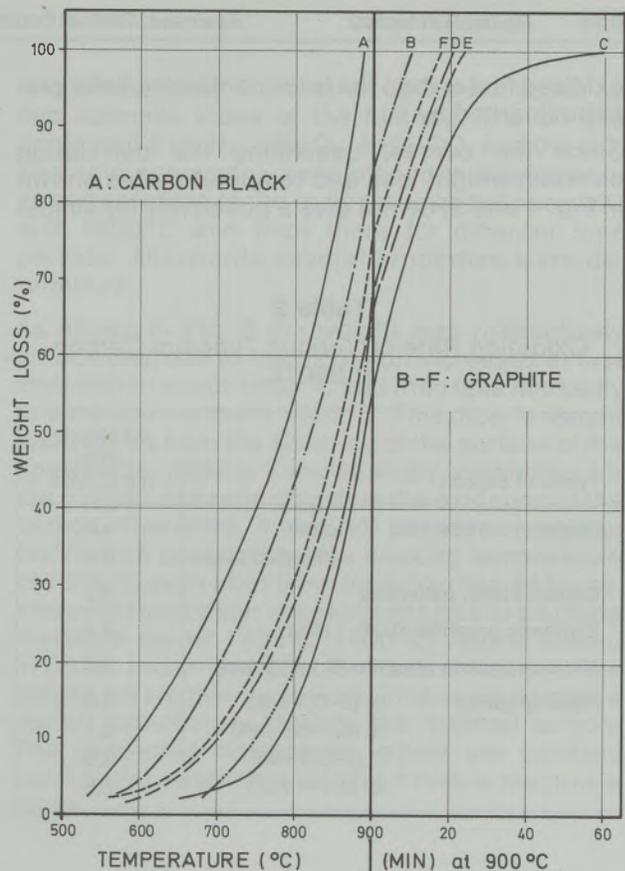


Fig. 1
Thermogravimetric results on various carbon sources

Table 1
Physical and Chemical Properties of Brick Brands Used for Testing

Brick brand Brick type	PM001 pitch bonded magnesia	MK007	MK0012 magnesia carbon	MK0018
Tempered brick properties				
BD, calc., g/cm ³	3,11	3,06	3,00	2,95
Open por., %	4,6	4,2	4,0	5,0
CCS, N/mm ²	55	45	40	35
Brick properties after coking (1000 °C)				
BD, g/cm ³	3,08	3,03	2,93	2,85
Open por., %	8,4	8,0	10,3	12,8
CCS, N/mm ²	70	54	25	20
HMOR at 1600 °C, N/mm ²	4,5	3,4	3,2	2,9
Residual carbon, %	4,8	7,3	9,2	14,1
Brick properties after ignition (24 hours 1000 °C)				
BD, g/cm ³	2,96	2,92	2,72	2,56
Open por., %	15,4	17,2	21,8	23,9
CCS, N/mm ²	4,8	3,1	0,8	0,3
Chemical analyses, % (LOI = 0)				
SiO ₂	0,1	0,2	0,5	0,8
Fe ₂ O ₃	0,2	0,3	0,4	0,6
Al ₂ O ₃	0,1	0,2	0,3	0,5
CaO	0,7	0,7	0,7	0,9
MgO	98,9	98,6	98,1	97,2
B ₂ O ₃	-0,005	-0,005	-0,005	-0,005

oxidized faster than the brick containing flake graphite (marked by C).

Since the curves, describing the correlation between weight loss and temperature (as shown in Fig. 1 and 2) do not give a possibility for simple

numerical evaluation of various types of carbon and brick, a new test procedure had to be developed. In this procedure all carbon and brick samples respectively were heated first in the furnace of the thermal balance to 850°C in nitrogen atmosphere. After reaching this temperature the nitrogen was replaced by oxygen and the weight loss was monitored. The oxidation rate was expressed as the ratio of 98% weight loss and the time needed to reach this weight loss.

From the results of various types of carbon, listed in Table 2, it is interesting to note that the residual carbons formed from pitch and phenolic resin by previous coking at 1000°C have the highest oxidation rate. These data indicate that the residual carbon formed from binders oxidizes before carbon black and various types of graphite as well. Within the group of graphites tested, the microcrystalline and synthetic graphite are less oxidation resistant than the flake graphites. Significant differences in the oxidation rate of various flake graphites were also found (Table 2). It can be assumed, that the same order of the oxidation rate exists for these types of carbon in brick.

In Fig. 3 the oxidation rate at 850°C is shown versus the amount of residual carbon (weight loss

Table 2
Oxidation Rate of Various Types of Carbon at 850°C

Types of carbon		Oxidation rate mg C/Min.
Residual carbon from	pitch	9,5
	phenolic resin	9,5
Carbon black, pelletized		9,2
Synthetic graphite (0,04–1 mm)		8,1
Microcrystalline graphite (0,1–0,5 mm)		9,4
Flake graphite	G (0–0,3 mm)	8,0
	H (0,1–0,5 mm)	6,1
	I (0–0,5 mm)	3,3
	C (0,1–1 mm)	2,9

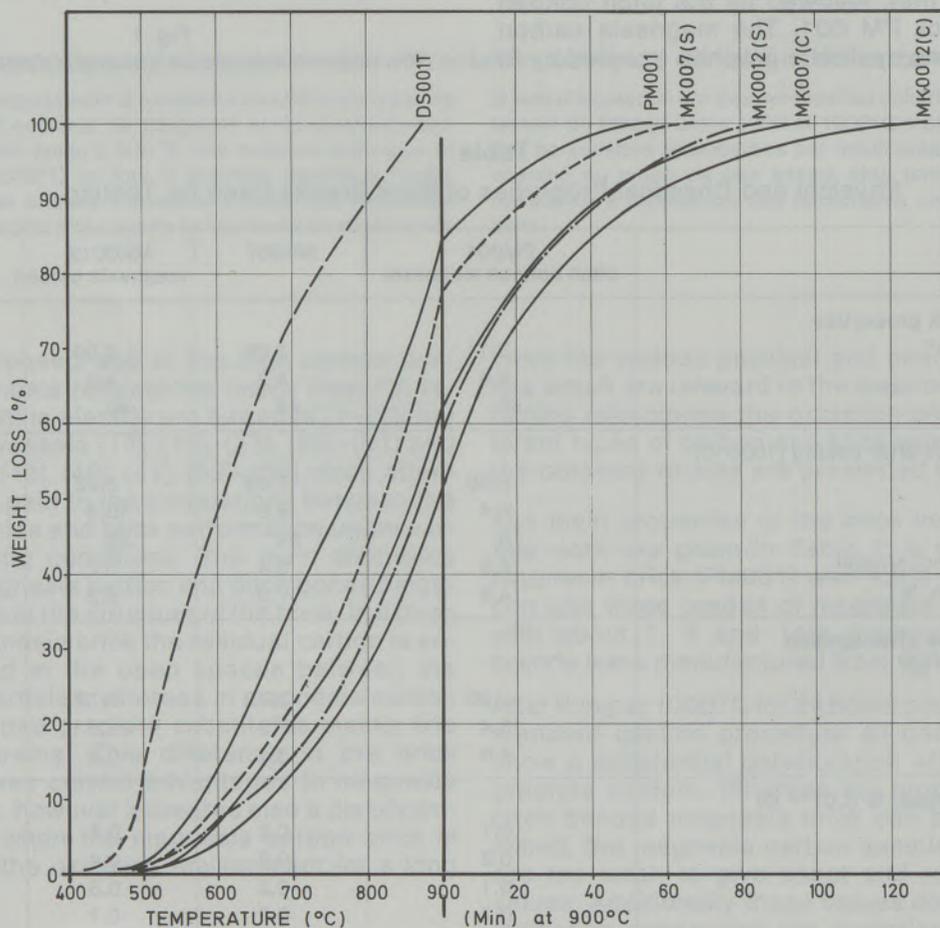


Fig. 2

Thermogravimetric results on various carbon containing brick

in g) of various types of brick as measured using the thermal balance. The residual carbon content of the tested brick ranged from 2,2% for a pitch bonded magnesia brick without carbon black addition up to 24% for a resin bonded magnesia carbon brick. It can be seen, that the oxidation rate increases progressively with increasing residual carbon content of the brick. This means that within a certain time interval a greater proportion of the residual carbon is oxidized in brick containing higher residual carbon.

In Fig. 4 the oxidation rate is plotted against the open porosity of the coked samples determined before thermogravimetric measurement. A similar correlation to the one shown in Fig. 3 was obtained, as the porosity increases with increasing residual carbon content. The oxidation rate at 850°C of magnesia carbon brick, containing the same type of graphite, is therefore determined not only by the portion of the graphite on the surface of the brick, but also by the open porosity of the brick.

For evaluation of the oxidation resistance at higher temperatures tests were carried out in the following way. Coked cylinders (50×50 mm) were exposed in a chamber furnace to the off gases of

two alternatively working oil burners located on two opposite sides of the furnace. The off gas contained 81% N₂, 14% O₂, 4,8% CO₂ and 0% CO. The cold specimens were placed in the furnace, already pre-fired to the temperatures between 900 and 1800°C and kept there for different time periods. Afterwards several properties were determined.

As shown in Fig. 5 the weight loss respectively carbon loss due to the oxidation increases at first from 900 to about 1400°C and then falls markedly to a minimum around 1650°C. This drop in weight loss results from the sintering of the surface of the specimens, making it increasingly impervious for the oxygen and retarding thus the oxidation of the carbon. Therefore, it was not possible to oxidize the carbon completely at a soaking temperature of 1600°C even after firing for more than 24 hours. The decarburization of specimens has to be made therefore below 1300 to 1400°C. Above around 1700°C under the specific test conditions the weight loss again increases. This is caused by a partial reduction of MgO by the residual carbon. The generated magnesium vapors are oxidized outside the specimens and form hollow magnesia pipes.

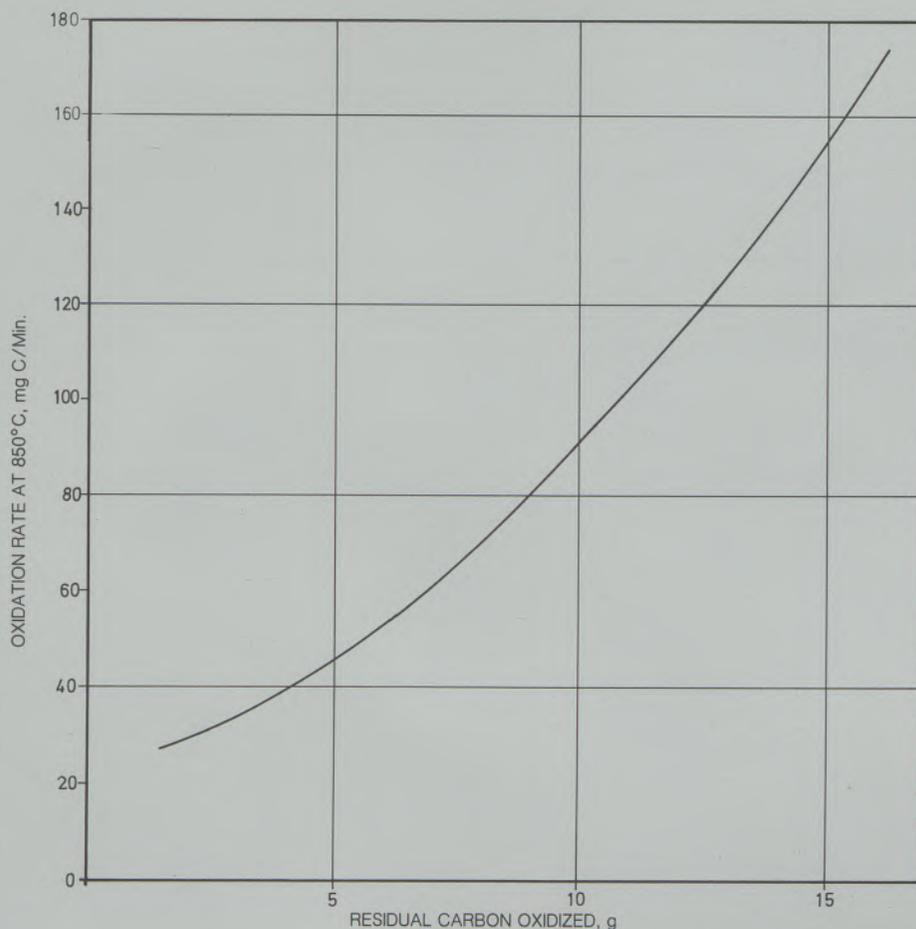


Fig. 3

Oxidation rate of pitch and resin bonded brick at 850°C containing 2,2 to 24% residual carbon

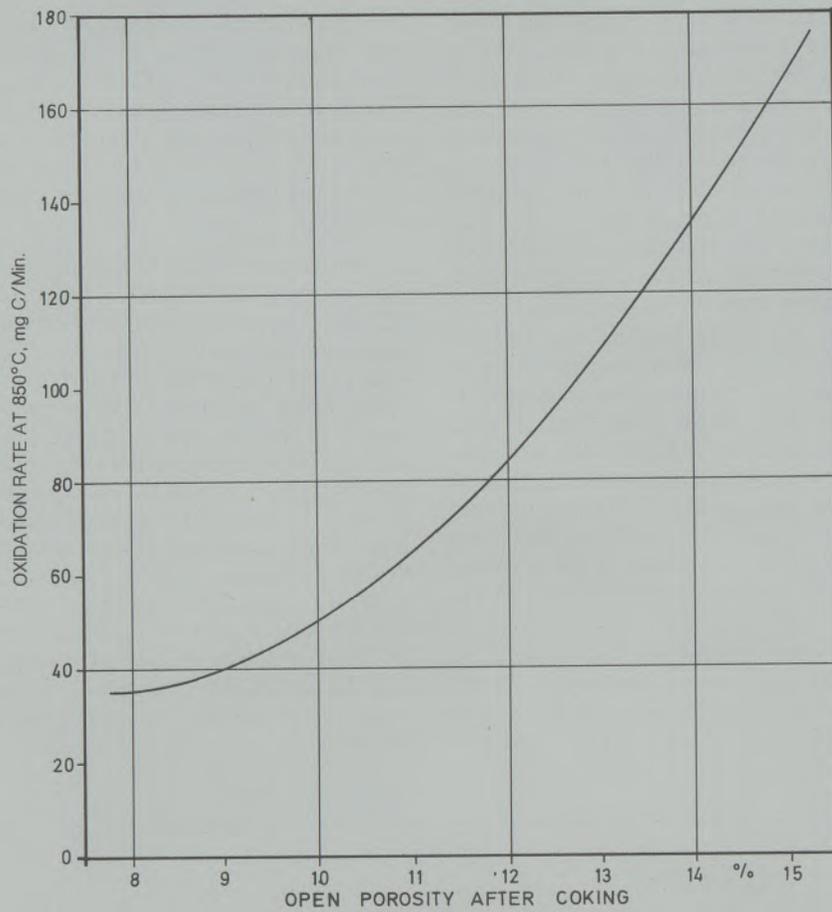


Fig. 4

Oxidation rate of pitch and resin bonded brick at 850°C containing 2,2 to 24% residual carbon

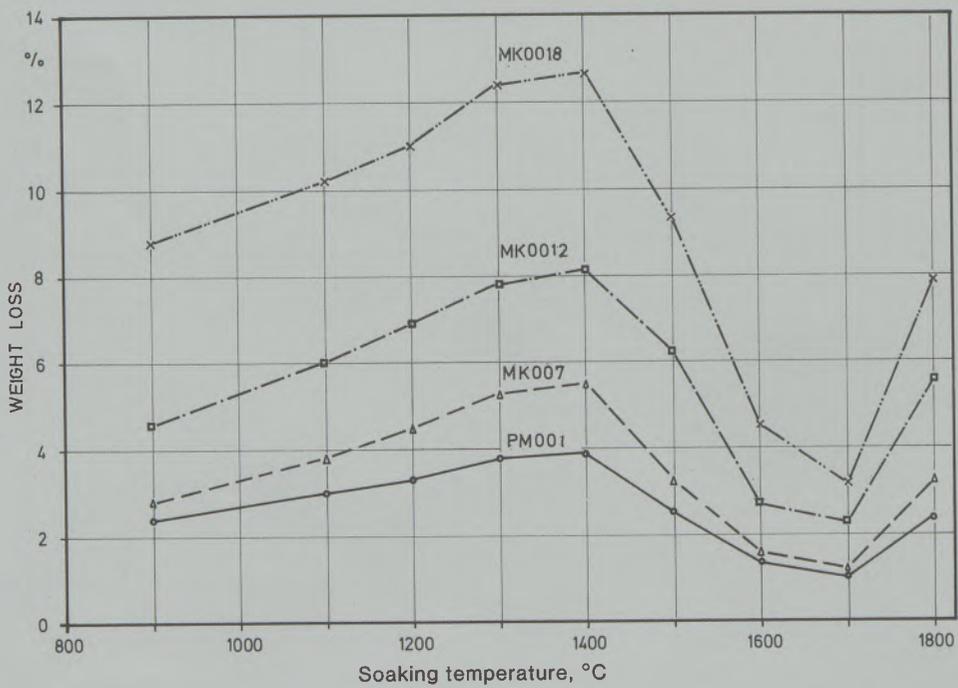


Fig. 5

Oxidation behavior of coked specimen (2 hours soak)

It has to be pointed out that the temperatures given above are not very accurate. Furthermore, since the starting temperature of the magnesia reduction depends strongly on the test conditions

concerning partial pressure of CO it cannot be applied to the brick temperature in service directly.

From Fig. 5 it can be further seen that the weight loss by carbon oxidation at any temperature increases with the increasing content of the residual carbon in the brick.

With the partial burn out of the carbon the other properties are altered also (Fig. 6). The open porosity follows the weight loss curves and because of the higher weight losses of the magnesia carbon brick their porosities are generally much higher than those of the pitch bonded magnesia brick. The curves for the cold crushing strength are roughly parallel to those depicting the remaining residual carbon content. This demonstrates that the remaining residual carbon determines the strength of the specimens still after the two hours oxidation test. From Fig. 6 it can be seen further that the strength values of the magnesia carbon brick brands are substantially lower than those of the pitch bonded magnesia brick. For example, after two hours at 1600°C the cold crushing strength of the PM001 is 27 N/mm², but for the magnesia carbon brick brands the values are only 16 and 9 N/mm² respectively.

In service the attack of the brick surface by oxygen is frequently much shorter than two hours and therefore the carbon loss is lower. Figure 7 presents the weight losses for above discussed brick after exposure to 1350 and 1600°C. The soaking times were 10, 20, 30, 60 and 120 minutes. It can be seen again that the weight loss after 10 min-

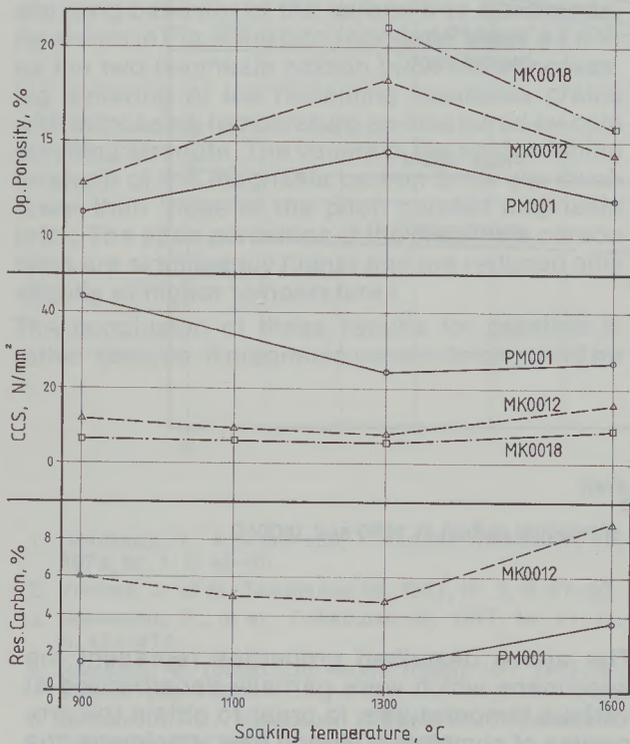


Fig. 6

Oxidation behavior of coked specimen (2 hours soak)

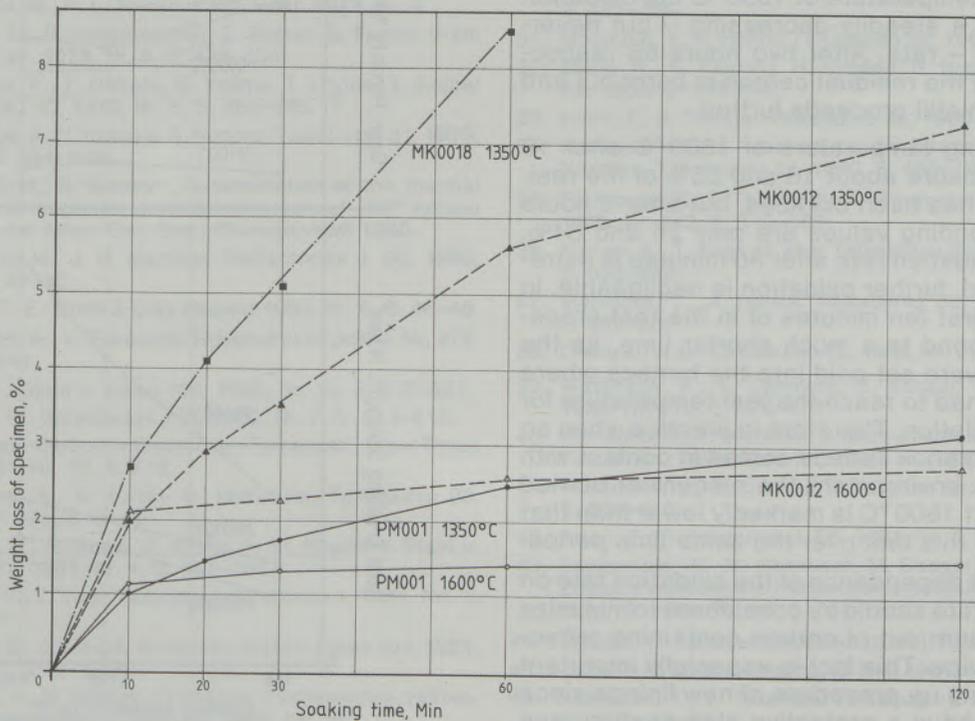


Fig. 7

Oxidation behavior of coked specimen; weight loss at 1350 and 1600°C (2 hours soak)

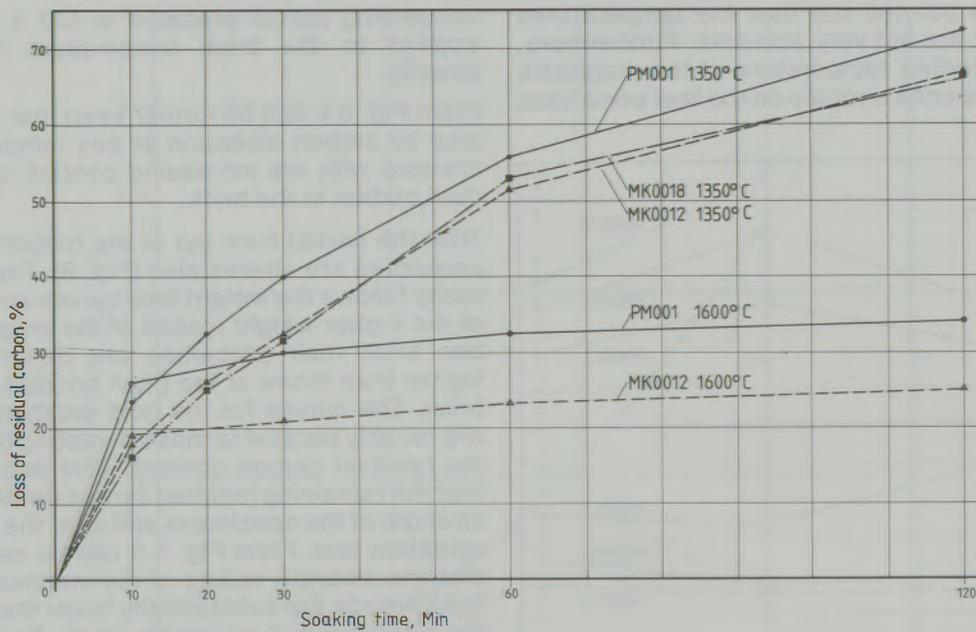


Fig. 8

Oxidation behavior of coked specimen; loss of residual carbon at 1350 and 1600°C

utes exposure is about two times higher for the magnesia carbon brick MK0012 than for the pitch bonded magnesia brick. In Fig. 8 the weight losses are expressed as percentages of the original residual carbon content. It can be seen that the carbon loss within the first ten minutes is higher than within the following ten minutes intervals. At the soaking temperature of 1350°C the oxidation proceeds at a steadily decreasing – but nevertheless high – rate. After two hours 66 respectively 72% of the residual carbon is burnt out and the oxidation still proceeds further.

At the soaking temperature of 1600°C after 10 minutes exposure about 18 and 25% of the residual carbon has been oxidized, but after 2 hours the corresponding values are only 25 and 34%. Since the oxidation rate after 30 minutes is extremely reduced, further oxidation is negligible. In reality, the first ten minutes of in the test procedure correspond to a much shorter time, as the specimens were set cold into the furnace where at first they had to reach the test temperature for possible oxidation. Therefore in practice when an uncoated hot brick surface comes in contact with an oxidative environment the amount of burned out carbon at 1600°C is markedly lower than that measured in this test over the same time period.

The obtained dependence of the oxidation rate on the temperature should be considered to minimize the carbon burn out of carbon containing refractories in service. This fact is especially important for the heating up procedure of new linings since they do not have a protective slag coating, and also for the furnaces and ladles with long waiting periods between the heats.

The above described properties represent the specimens which were partially decarburized at various temperatures. In order to obtain the properties of completely carbon free specimens, the

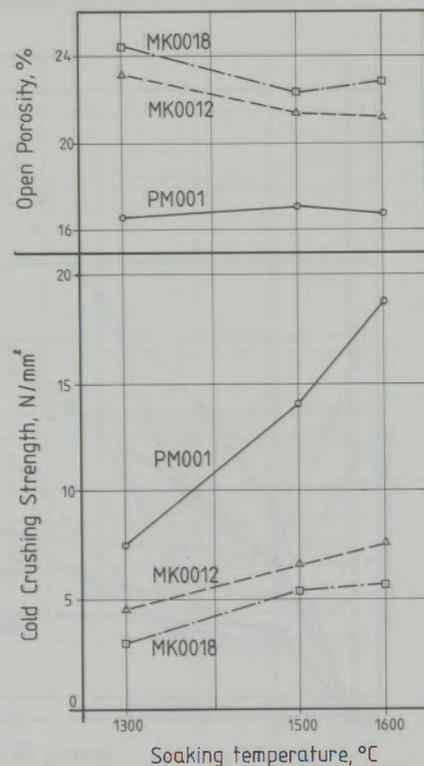


Fig. 9

Sintering behavior of carbon free specimen (2 hours soak)

specimens were decarburized first at 1000°C for at least 24 hours. Afterwards they were exposed, in the same furnace, to the temperatures between 1300 and 1600°C for two hours.

The results of these investigations describe the sintering behavior of the carbon free specimens. As shown in Fig. 9 the pitch bonded PM001 as well as the two magnesia carbon brick show increasing sintering of the remaining magnesia grains with increasing temperature as measured by cold crushing strength. The values of the cold crushing strength of the magnesia carbon brick are much lower than those of the pitch bonded magnesia brick. The open porosities of the magnesia carbon brick are significantly higher and are reduced only slightly at higher temperatures.

The conclusion of these results for practice is rather obvious. If magnesia carbon brick would be

oxidized in service, the decarburized zone would be extremely weak and the brick could be eroded much easier than a pitch bonded magnesia brick. In order to eliminate this problem, several manufacturers tried to improve the strength by special additives, which increase the sintering ability of decarburized part of the brick. Other special additions were found to be effective in retarding the oxidation rate of the carbon. There is still a question which has to be answered about possible negative effects of the additives on the slag resistance of the high carbon containing brick. In any way, the quality level of magnesia carbon brick has been significantly improved since their first appearance and further improvements can be expected in the future. This means also that appropriate testing methods will be necessary for their adequate evaluation.

References

- Nishikawa, Y., A. Watanabe, Y. Kusaka: *Taikabutsu* 25, 1973, Nr. 1, S. 42–45.
- Yomota, J., et al.: *Taikabutsu* 29, 1977, Nr. 2, S. 87–90.
- Hamamoto, F., et al.: *Taikabutsu* 29, 1977, Nr. 11–14, S. 471–474.
- Nameishi, N.: *Tonind.-Ztg. keram. Rdsch.* 101, 1977, Nr. 5/6, S. 149–172.
- Hamamoto, F., J. Kawamura, T. Sugimoto, Y. Nakamura: *Taikabutsu* 30, 1978, Nr. 8, S. 461–463.
- Grabner, B. E., G. Zoglmeyr: „Einsatz und Bewährung von Magnesia-Kohlenstoffsteinen in Elektrolichtbogenofen“, Vortrag vor VDEh-Stahlwerksausschu/Unterausschu Elektrostahlbetrieb, 4. April 1978, Kettig-Weissenthurm.
- Mikami, H. M., R. L. Nacamu: *Ind. Heat.* 1978, Nr. 4.
- Ameling, D., R. Assenmacher, E. Elsner, G. Fuchs: *Stahl u. Eisen* 98, 1978, Nr. 9, S. 429–434.
- Tanemura, F., T. Nabeta, K. Yajima, T. Honda, Y. Kajita: *Taikabutsu* 30, 1978, Nr. 8, S. 464–466.
- Watanabe, A., Y. Kusaka, S. Noboru: *Taikabutsu* 31, 1979, Nr. 11, S. 594–596.
- Baker, B. H., B. Brezny: „Determination of the thermal gradient of magnesia-graphite refractories“, 82nd Annual Meeting der Amer. Cer. Soc., Chicago, April 1980.
- Mikami, H. M., J. R. Martinet: *Refractories J.* 55, 1980, Nr. 6, S. 25–32.
- Jeffers, P. E.: *Brick & Clay Record* 1980, Nr. 6, S. 46–48.
- Watanabe, A., Y. Takeuchi: *Taikabutsu* 32, 1980, Nr. 272, S. 486–491.
- Baum, R.: *Stahl u. Eisen* 100, 1980, Nr. 10, S. 517–521.
- Schroth, P.: *Sprechsaal* 113, 1980, Nr. 7, S. 511–516.
- „Magnesia-Carbon in Electric Arc Furnaces“, *Steel Times* 209, 1981, Nr. 10, S. 7/8.
- Watanabe, A., G. Saeki, O. Matsuura: *Taikabutsu* 33, 1981, Nr. 279, S. 3–13.
- Ameling, D., R. Baum, S. Kohle, H. W. Kreutzer: *Stahl u. Eisen* 101, 1981, Nr. 4, S. 197–207.
- Naruse, Y., T. Yagi: *Taikabutsu Overseas* 1, 1981, No. 1, S. 68–75.
- Ameling, D., J. Sittard, W. Resch: *Stahl u. Eisen* 101, 1981, Nr. 19, S. 1211–1216.
- Weidner, A., H. Hoffgen, O. Krause: *Fachberichte, Huttenpraxis, Metallverarbeitung* 19, 1981, Nr. 10.
- Jackson, B., R. Webster: *Iron and Steel International*, 1981, April, S. 67–76.
- Bundt, M., E. Becker: *Silikattechnik* 33, 1982, H. 11, S. 327–330.
- Brown, A.: *Refractories J.* 58, 1983, Nr. 2, S. 7–10.
- Hubble, D. H., L. W. Frech: „Refractories for the Q-POB Process – Part II“, *Basic oxygen steelmaking – a new technology emerges?* The Metal Society, London 1979.
- Zoglmeyr, G.: *Radex-Rundschau* 1979, Nr. 4, S. 1128–1138.
- Uchimura, R., M. Kumagai, T. Morimoto, A. Harita: *Taikabutsu* 31, 1979, S. 285–295.
- Zoglmeyr, G.: *Stahl u. Eisen* 100, 1980, Nr. 15, S. 822–832.
- Zoglmeyr, G.: *Revue de Metallurgie – CIT*, 1980, Juin, S. 481–489.
- Morimoto, T., A. Harita: *Taikabutsu* 32, 1980, S. 141–144.
- Ebato, K., S. Yashino, H. Kyoden, H. Nishio: *Taikabutsu* 32, 1980, S. 144–148.
- Kono, T., A. Tabata: *Taikabutsu* 32, 1980, S. 163–169.
- Hammyo, M., H. Matsumura, N. Hiraga, F. Kitani, S. Yoshino: *Taikabutsu* 32, 1980, S. 189–193.
- Tachibana, K., T. Takahashi, A. Miyamoto: *Taikabutsu* 32, 1980, Nr. 273, S. 549–556.
- Furumi, K., T. Yagi, M. Abe: *Taikabutsu* 32, 1980, Nr. 273, S. 556–562.
- Morimoto, T., A. Harita: *Taikabutsu* 32, 1980, Nr. 273, S. 562–566.
- Oishi, J., et al.: *Taikabutsu* 32, 1980, Nr. 273, S. 566–570.
- Watanabe, A., T. Okamura, S. Sasaki: *Taikabutsu* 32, 1980, Nr. 273, S. 570–577.
- Nameishi, N., T. Ishibashi, J. Matsumura, K. Hesokawa, A. Tsuchinari: *Taikabutsu* 32, 1980, Nr. 273, S. 583–587.
- Watanabe, Y., K. Sasaki: *Taikabutsu* 32, 1980, Nr. 274, S. 609–610.
- Artelt, P.: *Refractories J.* 56, 1981, Nr. 3, S. 10–22.
- Langenfeld, W., M. Oberbach, M. Seeger, D. Stusser, G. Zingel: *Fachberichte Huttenpraxis, Metallweiterverarbeitung* 19, 1981, Nr. 10, S. 784–793.
- Hayashi, T.: *Taikabutsu Overseas*, Vol. 1, No. 1, S. 11–13.
- Nacamu, R. L., S. J. Lalama: *I & S M*, 1981, Nr. 5, S. 21–25.
- Watanabe, A., Y. Takeuchi: *Taikabutsu Overseas* Vol. 1, No. 1, S. 40–48.
- Hanmyo, M., H. Matsumura, S. Yamamoto: *Taikabutsu* 33, 1981, Nr. 280, S. 11–14.

48. Watanabe, A., T. Okamura, Y. Makino: Taikabutsu 33, 1981, Nr. 280, S. 14-20.
49. Oishi, J., K. Ogasahara, T. Yamaguchi, M. Yokoi: Taikabutsu 33, 1981, Nr. 284, S. 33-36.
50. Ebato, K., T. Matsunaga, S. Yoshino, H. Yoshino, J. Watanabe: Taikabutsu 33, 1981, Nr. 285, S. 17-18.
51. Steen, A., H. M. Verhoog: Refractories J. 57, 1982, Nr. 6, S. 9-13.
52. Shimada, K., et al.: Taikabutsu 32, 1980, Nr. 273, S. 577-579.
53. Hamamoto, F., et al.: Taikabutsu 32, 1980, Nr. 275, S. 680-683.
54. Nashiwa, H., K. Gurakami, K. Furumi, J. Kamata, Y. Miyano: Taikabutsu 33, 1981, Nr. 280, S. 283-284.
55. Nashiwa, H., M. Hashio, T. Shimamura: Taikabutsu 33, 1981, Nr. 281, S. 34-40.
56. Nameishi, N.: Trans. Iron Steel Inst. Japan 21, 1981, S. 607-617.
57. Watanabe, A., et al.: Taikabutsu 33, 1981, Nr. 285, S. 29-38.
58. Naruse, J., H. Ichigama, Y. Kamada, M. Kamiide, J. Yokomizo: Taikabutsu 34, 1982, Nr. 293, S. 42-47.
59. Kamei, S., J. Komura, T. Hosaka: Taikabutsu 30, 1978, Nr. 2, S. 126-129.
60. Wilkening, S.: „Probleme bei der Reaktivitätsbewertung von Koksen und gebrannten Kohlenstoffprodukten“, Carbon '80, 3. Int. Kohlenstofftagung, Baden-Baden, 1980.

Characterization of the Properties of Magnesia-Carbon Bricks*)

Claude Guenard and Philippe Velluet, Maizières-lès-Metz

Magnesia-carbon bricks differ from other varieties of magnesia bricks by their high carbon content (5% to 30%), by a generally coarser granulometry and by a more heterogeneous composition.

Their use in industry is spreading and because of this it is necessary for the users of magnesia-carbon bricks to characterize their different properties. In this study, we have tried to verify the possibility of using traditional trial methods of characterizing magnesia bricks for carbon-magnesia bricks. The utilization of the majority of these methods appears possible if certain precautions are taken:

- A very careful sampling because of the heterogeneity of the bricks and the risks of segregation of the different phases (magnesia, graphite).
 - Coking of the samples in a reducing atmosphere before any and all tests, to eliminate volatile substances and tars.
 - Protection of the measurement material, especially the thermocouples from carbonaceous pollution and deterioration.
- Certain tests can be perfected, in particular those concerning the determination of the total carbon content and the resistance to oxidation for which the time and temperatures necessary must be increased.

Charakterisierung der Eigenschaften von Magnesia-Kohlenstoffsteinen

Magnesia-Kohlenstoffsteine unterscheiden sich von anderen Magnesiasteinen durch ihren hohen Kohlenstoffgehalt (5 bis 30%), einen generell gröberen Kornaufbau und durch einen heterogeneren Aufbau.

Aufgrund des verbreiteten industriellen Einsatzes von Magnesia-Kohlenstoffsteinen ist deren Charakterisierung durch verschiedene Eigenschaftswerte erforderlich. In der vorliegenden Arbeit wurde die Anwendbarkeit traditioneller, zur Charakterisierung von Magnesiasteinen verwendeter Untersuchungsmethoden für Magnesia-Kohlenstoffsteine studiert. Diese scheint bei der Mehrzahl der Prüfmethode unter folgenden Voraussetzungen gegeben:

- Eine sehr sorgfältige Probenahme infolge des heterogenen Aufbaues der Steine und der Gefahr einer Entmischung der einzelnen Phasen (Magnesia, Graphit).
- Verkokung aller Prüfkörper in reduzierender Atmosphäre vor jeder weiteren Untersuchung, um flüchtige Substanzen inklusive Teerbestandteile zu entfernen.
- Schutz der Meßgeräte, vor allem der Thermoelemente vor Verunreinigung durch Kohlenstoff.

Einzelne Prüfmethode könnten noch verbessert werden, wie jene zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes und der Oxidationsbeständigkeit, wofür eine Erhöhung der Zeit und Temperatur erforderlich ist.

Caractérisation des briques de magnésie-carbone

Les briques de magnésie-carbone se distinguent des autres variétés de briques de magnésie par des teneurs en carbone plus élevées : 5 à 30%, par une granulométrie généralement plus grossière et par des hétérogénéités de composition plus importantes.

Leur utilisation industrielle se répand et il est de ce fait apparu nécessaire, pour les utilisateurs, de caractériser leurs propriétés. On s'est donc attaché dans cette étude à vérifier la possibilité d'utiliser les méthodes d'essais traditionnelles appliquées aux briques de magnésie. L'emploi de la plupart de ces dernières se révèle possible moyennant certaines précautions:

- Échantillonnage très soigneux en raison de l'hétérogénéité des briques et des risques de ségrégation des différentes phases (magnésie, graphite).
- Cuisson des échantillons en atmosphères réductrice, préalablement à tout essai, afin d'éliminer les matières volatiles et les goudrons.
- Protection du matériel de mesure, notamment des thermocouples, des pollutions carbonées.

Certains tests restent perfectibles, en particulier ceux de détermination du carbone total et de la résistance à l'oxydation pour lesquels les temps de séjour et les températures doivent être notablement accrus.

*) Presented at the meeting of SIPRE WG V, Fos sur Mer, 26. Oct. 1983

Introduction

The use of magnesia-carbon bricks is expanding progressively. After having conquered the electric furnace, they are now used more and more often in the converter for the high wear areas of refractory linings.

For the steelmaker, the problem is one of choice. Choosing the type of brick which ensures the best possible lining life and wear and at the best price.

A preliminary characterization is therefore necessary – this is the role of quality control. While specifications of this control are well established for classical magnesia bricks, this is not the case for magnesia-carbon bricks.

These bricks differ from the more classical ones by a higher carbon content (5% to 30%), by a generally coarser grain size distribution and by a more importantly heterogeneous composition.

Because of these differences, we have tried to verify, with this study, the traditional methods of characterization which could be applied to the characterization of magnesia-carbon bricks – or if they must be revised and changed.

This study, made with the collaboration of the Laboratoires de Réfractaires et Minerais of Nancy, describes the results obtained by these classical methods and suggests ways of better adapting them for the characterization of magnesia-carbon bricks.

1. Description of the Tested Materials

In order to improve and perfect the test methods, eight different quality bricks were used (represented by the letters A to H):

A: magnesia-carbon brick – 100% electrofused magnesia and 12% carbon;

B: magnesia-carbon brick – 100% electrofused magnesia and 18% carbon;

C: magnesia-carbon brick – 50% electrofused magnesia and 20% carbon;

D: magnesia-carbon brick – 8% carbon;

E: magnesia-carbon brick – 50% electrofused magnesia and 8% carbon;

F: magnesia-carbon brick – tempered, reimpregnated at 8,5% carbon;

G: bonded magnesia brick – tempered, reimpregnated at 5,5% carbon;

H: Dead Sea magnesia brick – tempered and reimpregnated at 5,5% carbon.

2. Chemical Analysis

The chemical analysis of magnesia-carbon products is not more difficult than the analysis of classical magnesia products – if the sampling and preparation are carefully carried out.

2.1. Sampling

Samples were taken from the selected bricks by drilling. Two cylinders were removed with a diameter of 50 mm and a height of 50 mm, each having a mass of approximately 300 grams. The samples were taken from the centre of the bricks, the areas near the faces were eliminated. These test-piece size samples were chosen for a certain representativeness of the samples, as a way of eliminating the large size grains of magnesia. Moreover, the cylindrical shape is easily obtained by drilling and the test-piece having been fired for the total carbon determination can be reused for a density-porosity measurement.

2.2. Grinding and Division

The two samples are ground until all the grains are less than 100 μ in size. A division allows the samples to be taken for analysis. We must be very attentive at this moment for possible segregations between the magnesia and lamellar graphite.

2.3. Total Carbon Determination

Various methods were used to try to determine the total carbon content:

– Loss on ignition, at 1000°C in a normal atmosphere:

1 gram of ground sample was placed in a porcelain crucible, calcinated and weighed. It was then put into a furnace at ambient temperature. The furnace was heated to 1000°C and then kept at this temperature until constant weight, about one hour is necessary. This method requires a very exacting sampling procedure.

– The carbon content:

a sample of from 50 to 100 grams, taken after grinding, is put into a refractory crucible between two layers of pulverous iron containing a little quantity of tungsten to speed up the fusion. The crucible is put into an induction furnace, the iron serving as a core and permits the temperature to reach approximately 1800°C in an oxygenated atmosphere. All the carbon burns. The CO₂, after the eventual elimination of SO₂, is measured by infrared absorption.

– Firing of a cylindrical sample:

a cylinder, 50 mm in diameter and 50 mm high, is fired for 5 hours at 1000°C in an oxygenated atmosphere.

The total carbon percentage is given by the formula:

$$C_T = \frac{m_o - m}{m_o} \times 100$$

where: m = the mass after firing
 m_o = the original sample mass

2.4. Determination of Residual Carbon

The sample, a 50 mm by 50 mm cylinder, was coked for 5 hours at 1000 °C in a reducing atmosphere. The same sample serves after this for the total carbon determination.

The residual carbon content is given by the formula:

$$C_R = \frac{m_r - m}{m_r} \times 100$$

where: m = the mass after firing

m_r = the mass of sample after coking

2.5. Chemical Analysis

The content of the following mineral elements: MgO, CaO, SiO₂, Fe_T, Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂ were determined by x-ray fluorescence. The fusion of the bead was realized in a platinum-gold crucible. Lithium tetraborate was used as the fluxing agent. It is necessary to control the fusion time between 15 and 30 minutes, so that all the carbon in the sample disappears. For shorter time periods (5 to 6 minutes as is the usual case), the carbon does not completely disappear and the magnesia can not dissolve completely.

The alkalis (Na₂O and K₂O) are determined by atomic absorption after acid attack in a platinum crucible and put in calibrated flasks.

The determination of boron was made by emission spectrometry with a plasma torch. For the mag-

nesia products, the boron determination limit is 0,005% (that is to say 0,016% for B₂O₃), a value under which its effects are little marked.

2.5. Results and Comments

The results are regrouped in Table 1.

The results of the chemical analysis agree with the values furnished by the manufacturers.

We note, on the other hand, marked differences concerning the total carbon and residual carbon values. The values differ negatively (the case of bricks A and C) or positively (in the case of bricks B, D, E, F, G and H) from the values furnished by the manufacturers. Disparities appear in the carbon contents obtained by different methods. These differences can be attributed to:

- non-representative samples: size too small, a bad sampling leading to a segregation of the grains,
- a calcination which was not sufficiently or completely carried out: insufficient coking time or temperature – in support of this hypothesis, we can observe the presence of carbon in the heart of certain samples (50 mm diameter by 50 mm high) coked for 5 hours at 1200 °C in an oxygenated atmosphere (photo 1). The firing method must, therefore, be improved in the future. The ASTM C831-76 standard recommends operating on slices (25 mm by 75 mm by 152 mm) with a mass of approximately 850 grams. The coked samples are then kept

Table 1
Chemical composition

Quality	Type	MgO	CaO	SiO ₂	Fe _T	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	C IRSID	C _R LRM	C _T LRM	C _R C _T
A	Magnesia-carbon brick 100% electrofused magnesia and 12% carbon	96,9	1,72	0,85	0,16	0,32	<0,10	<0,10	0,04	0,03	<0,02	8,88	10,3	11,6	0,89
B	Magnesia-carbon brick 100% electrofused magnesia and 20% carbon	96,0	1,66	1,42	0,43	0,37	<0,10	<0,10	0,06	0,08	<0,02	18,26	13,3	14,6	0,91
C	Magnesia-carbon brick 50% electrofused magnesia and 20% carbon	96,9	0,99	1,22	0,44	0,34	<0,10	<0,10	0,07	0,07	<0,02	16,12	15,1	16,9	0,89
D	Magnesia-carbon brick 8% carbon	95,5	2,13	1,42	0,18	0,65	<0,10	<0,10	0,04	0,07	<0,02	9,13	6,3	7,9	0,80
E	Magnesia-carbon brick 50% electrofused magnesia 8% carbon	95,9	1,96	1,34	0,11	0,56	<0,10	<0,10	0,03	0,08	<0,02	9,40	8,7	10,6	0,82
F	Magnesia-carbon brick tempered, reimpregnated at 8,5% carbon	95,9	1,95	1,22	0,17	0,67	<0,10	<0,10	0,04	0,07	<0,02	9,29			
G	Bonded magnesia brick tempered, reimpregnated at 5,5% carbon	95,6	2,55	1,38	0,16	0,16	<0,10	<0,10	0,09	0,03	<0,02	6,37	5,7	7,6	0,75
H	Dead Sea magnesia brick tempered, reimpregnated at 5,5% carbon	98,9	0,87	<0,10	0,16	<0,10	<0,10	<0,10	0,07	0,03	<0,02	6,27	5,8	7,2	0,80

for at least 8 hours at a temperature between 1000°C and 1200°C. This method will be tested in a later series of measurements.

3. Mineralogical Analysis

The presence of residual organic phases hampers the fabrication of polished sections because they perturb the impregnation operation. It seems necessary, therefore, to treat the samples for a few hours at 500°C in a reducing atmosphere before making the polished sections.

Observations allow the evaluation of the quality of the raw materials used and of the carbon bond (homogeneous distribution of the residual carbon see photos 2 and 3).

4. Density-Porosity Measurements

The density-porosity measurements were done at the Laboratoires des Réfractaires et Minerals of Nancy on:

- bricks as received
- coked samples (5 hours at 1000°C in a reducing atmosphere)

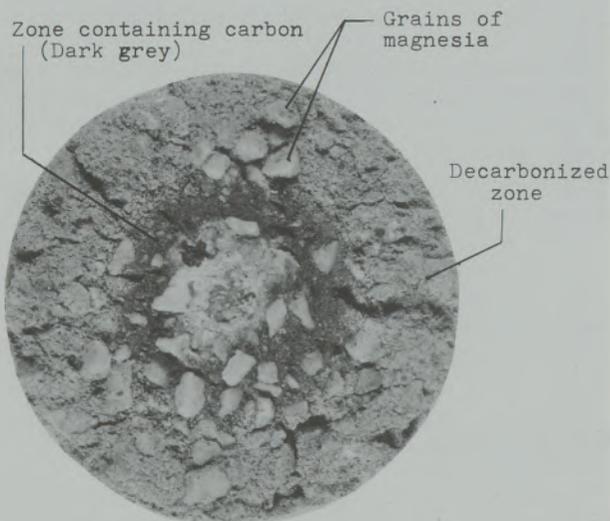
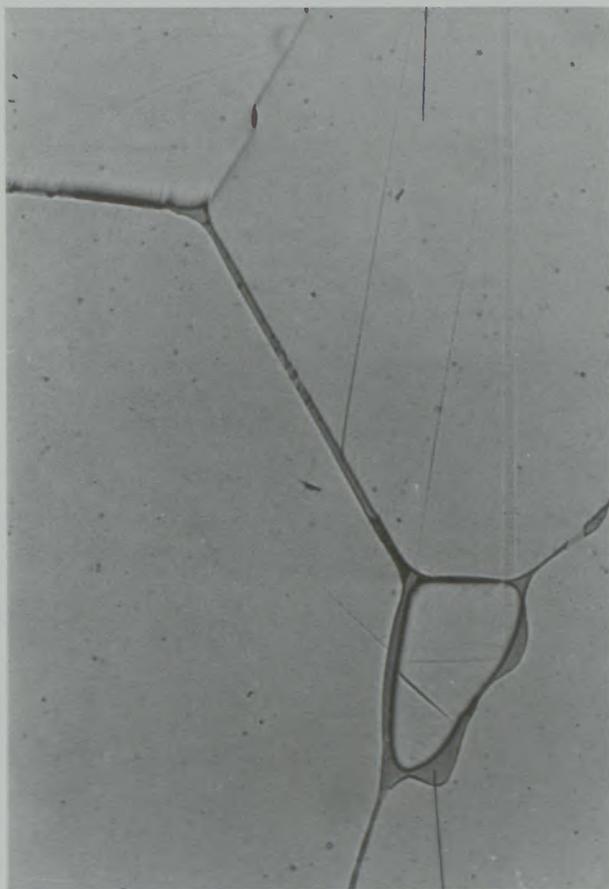


Photo 1
Section of a cylindrical sample after firing for 5 hours at 1200°C

Grain of electrofused magnesia



Silicated phases at grain edges

Photo 2

Electrofused grains of magnesia (enlarged $\times 200$)

Graphite Residual carbon Grain of magnesia



Photo 3

Microscope view of a magnesia-carbon brick (enlarged $\times 200$)

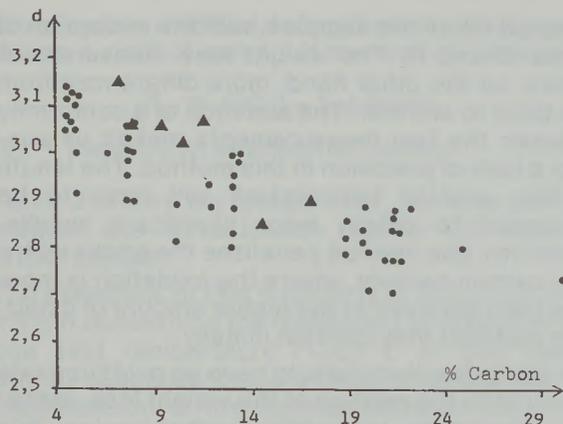


Fig. 1
Density of bricks as received

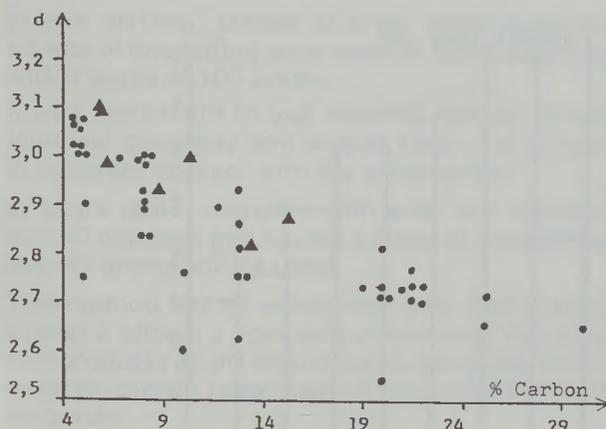


Fig. 2
Density of bricks after coking
Nota: the dots show values taken from documents, the triangles are our own test results

- samples placed for 5 hours at 1000°C in an oxygenated atmosphere

The measurements were done according to the ISO/DIS 5017 standard:

- determination of the mass "m₁" of the dry test-piece
- determination of the mass "m₂" of the immersed test-piece
- determination of the mass "m₃" of the impregnated test-piece

The bulk specific gravity is then equal to the formula:

$$d_{app} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot d$$

where d = the density of the moistening liquid and the open porosity, as a percentage, is stated as:

$$P_o = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100$$

Petrol was used as moistening liquid, in spite of the risk of dissolution of a part of the tar or resins found in the bricks as received. Actually, this risk seems minimal if we consider the low porosity values obtained with reimpregnated new bricks and the low content in residual organic elements. In fact, we did not observe an important coloration of the petrol during the study. Brick B disintegrated after firing, and it wasn't possible to perform measurements in this case.

The density diminishes with the carbon content, in part because carbon has a theoretical specific gravity less than that of magnesia: 2,4 to 3,6 (figures 1 and 2). Moreover we notice an increase in porosity with that of the carbon content, because the addition of graphite adds to the difficulties of pressing during the manufacture of bricks (figures 3 and 4). Nonetheless, the porosity observed in the present products are lower than those found in older products.

5. Characterization of the Resistance to Oxidation of MgO-C Bricks

In the opinion of many authors, the oxidation of carbon is the principal cause of the degradation of magnesia-carbon bricks. Therefore, it appears to be of great importance to be able to characterize their resistance to oxidation, to compare the different qualities available on the market. In order to do this, two methods were tried.

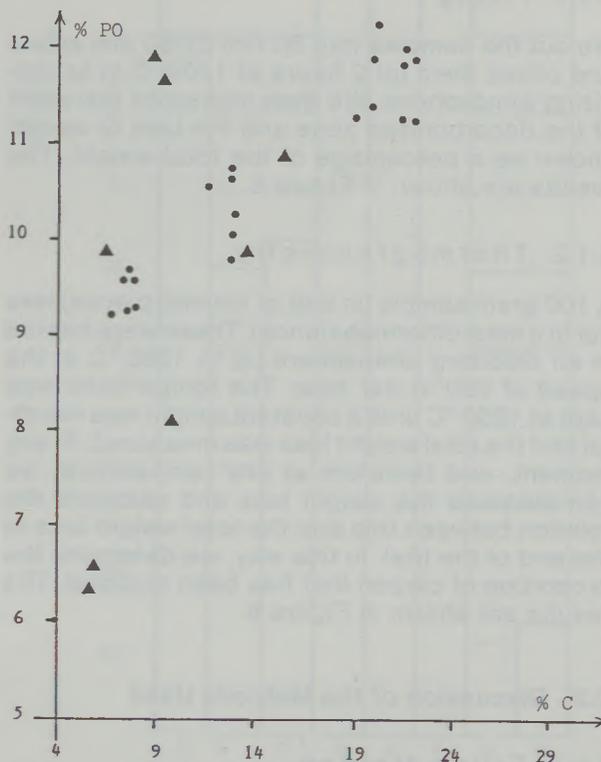


Fig. 3
Evolution of porosity after coking at 1000°C (the dots are values taken from documents, the triangles are our own results)

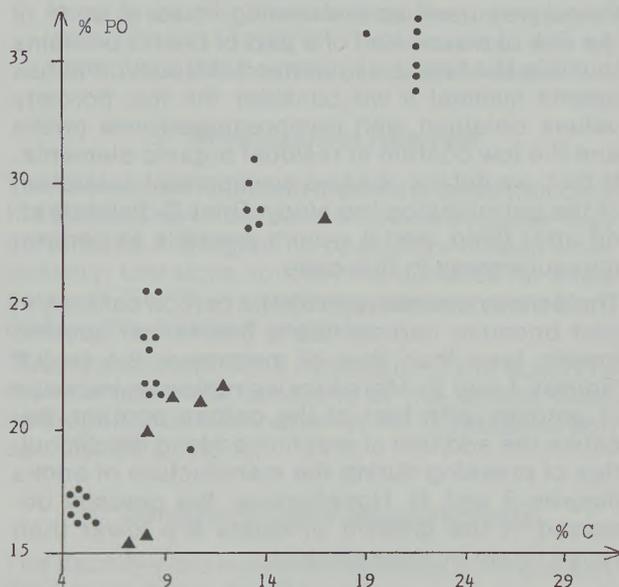


Fig. 4

Evolution of the porosity after firing with the carbon content (the dots are values taken from documents, the triangles are our own results)

5.1. Methods of Measuring the Resistance to Oxidation

5.1.1. Firing

We cut the samples into 50 mm by 50 mm cubes and coked them for 2 hours at 1200°C in an oxidizing atmosphere. We then measured the width of the decarbonized zone and the loss of weight shown as a percentage of the total weight. The results are shown in Figure 5.

5.1.2. Thermogravimetry

A 100 gram sample (in one or several pieces) was put in a macrothermobalance. These were heated in an oxidizing atmosphere up to 1250°C at the speed of 200°C per hour. The temperature was kept at 1250°C until a constant weight was reached and the total weight loss was measured. At any moment, and therefore at any temperature, we can measure the weight loss and calculate the relation between this and the total weight loss at the end of the trial. In this way, we determine the proportion of carbon that has been oxidized. The results are shown in Figure 6.

5.2. Discussion of the Methods Used

5.2.1. Firing Method

The measuring of the width of the decarbonized zone does not appear to be a good criterion for comparison between different bricks. In fact, it is

identical for all the samples, with the exception of bricks G and H. The weight loss measurement shows, on the other hand, more differences from one brick to another. The absence of a conformity between the two measurements makes us suspect a lack of precision in this method. The length of time and/or temperature will have to be increased to obtain more significant results. Moreover, this method penalizes the bricks with a high carbon content, where the oxidation is more important because of the higher amount of oxidizable material they contain initially.

It is advisable, therefore, to have an oxidation rate t_{OX} equal to the relation of the weight loss, stated as a percentage, to the initial carbon content, this too as a percentage. This parameter is the quan-

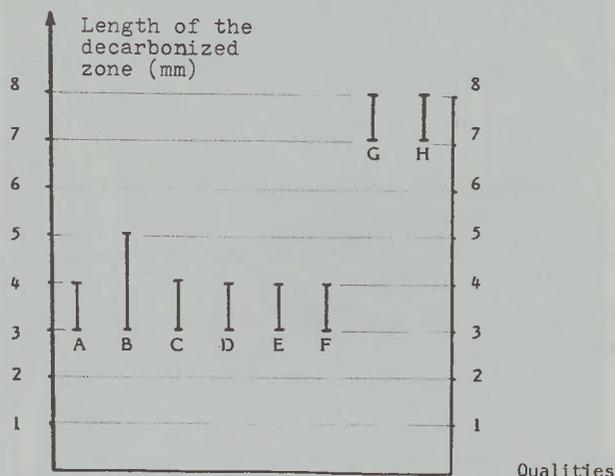
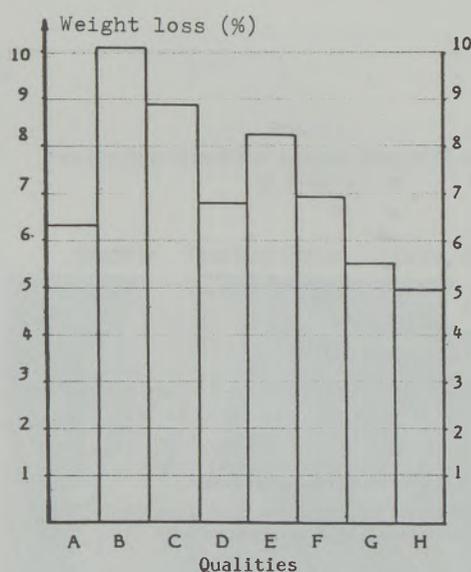


Fig. 5

Results of the resistance to oxidation test (firing of a 50×50×50 mm cube for 2 hours at 1200°C in an oxidizing atmosphere)

tity of carbon oxidized during the test. We can also define a yield of carbon at the end of oxidation:

$$R_C = 100 (1 - t_{ox}) \text{ (in \%)}$$

R_C = the amount of unburned carbon.

Table 2 shows the weight loss, the total carbon content and the oxidation rate for the different bricks tested.

The drawback of this method is to only give information concerning the oxidability of carbon at the one test temperature (1200°C in this case). Strictly speaking, it must be verified to see that the classification of the various samples stays the same at different temperatures.

5.2.2. Thermogravimetry

In this method, pieces of brick taken from the scraps of the cutting were used to make a sample with a mass of 100 grams.

It was necessary to use samples having strictly identical geometry and size to keep one surface in constant contact with the atmosphere.

In future tests, cylinders with a 30 mm diameter and 30 mm high and having a mass of approximately 60 grams will be used.

This method has an advantage over that of firing in that it allows a comparison between the different products at all temperatures and gives, therefore, an overall judgement of their resistance to oxidation.

Two other points can be drawn from thermogravimetry:

- the tempering temperature adopted by the manufacturer, temperature at which the beginning of weight loss can be observed,
- the value of the loss on ignition at the end of the trial.

Table 2

Characterization of the resistance to oxidation by firing on cubic (50 mm X 50 mm X 50 mm) samples
The oxidation rate represents the relation of the weight loss, measured after the trial, with the original carbon content

brick	weight loss (%)	total carbon content (%)	oxidation rate
A	6,3	11,6	0,54
B	10,0	14,6	0,68
C	8,8	16,9	0,52
D	6,7	7,9	0,85
E	8,2	10,6	0,77
F	6,9	9,3	0,74
G	5,5	7,6	0,72
H	4,9	7,2	0,68

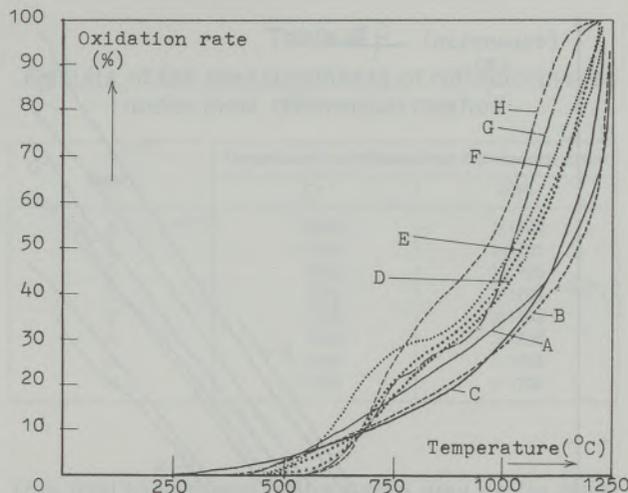


Fig. 6

Results of the resistance to oxidation measurement using a thermobalance

Abrasion index

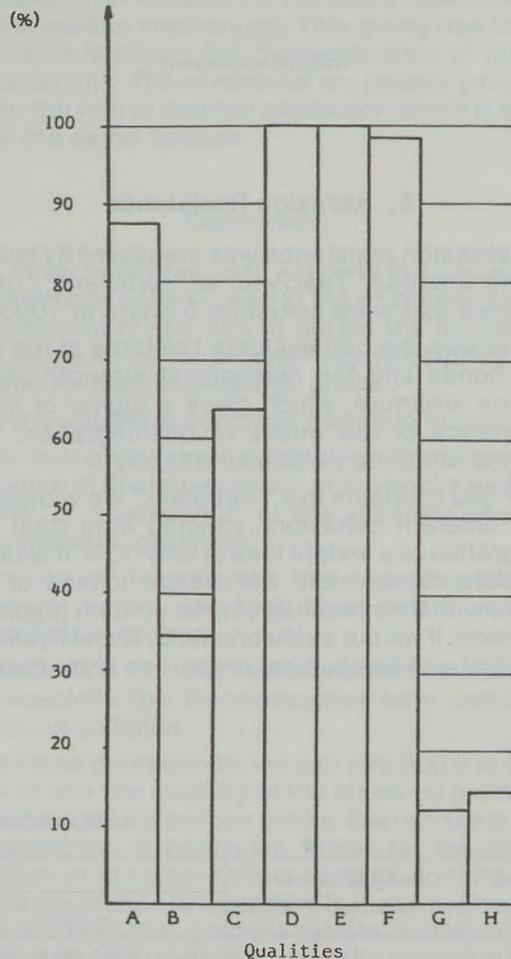


Fig. 7

Results of the measurements of the abrasion index using the Jourdain test

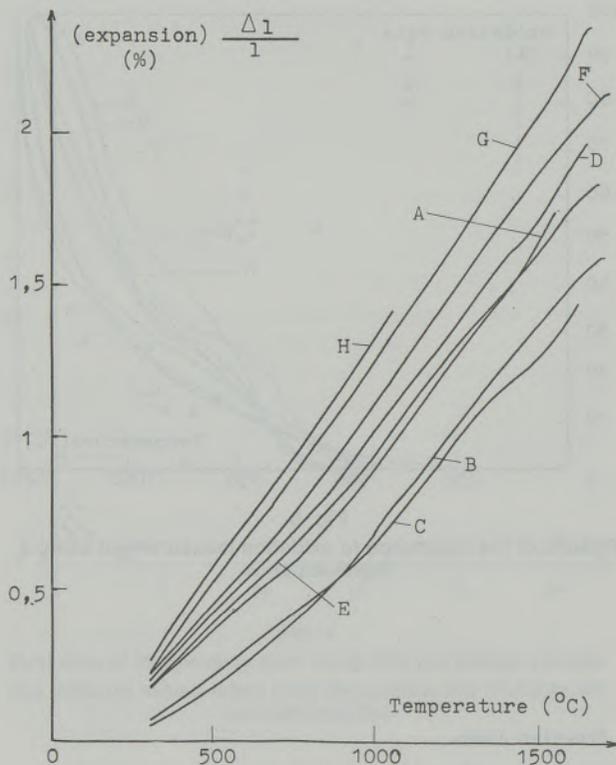


Fig. 8
Thermal expansion

6. Abrasion Resistance

The abrasion resistance was measured by means of the Jourdain Test with a "turbulent", using samples that were coked for 5 hours at 1000°C. In this way, we can evaluate the force of the carbon bonds and the mechanical strength of the carbon structure, which gives a higher or lower resistance of the bricks to disintegration. The method offers no particular difficulty.

After 500 rotations in a "turbulent" we witnessed very different behaviors, ranging from total disintegration to a weight loss of only 10%. It was not possible to correlate the weight losses of the bricks with their residual carbon content (figure 7). However, if we put aside bricks, D, E and F, whose physical and mechanical properties show them to

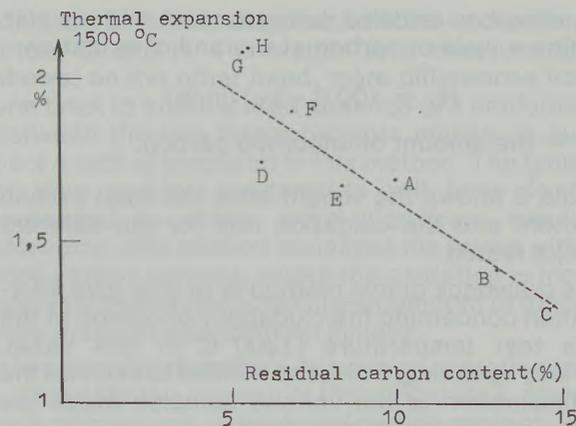


Fig. 9
Thermal expansion diminution at 1500°C on coked bricks, in function of their residual carbon content

be at the bottom of the scale, we observe an increase in the abrasion resistance with the carbon content. A larger number of results are necessary before giving a definitive verdict to this observation.

7. Thermal Expansion

It is important to know this property, which strongly influences the resistance to thermal shock, in the same way as thermal conductivity.

The cylindrical test-pieces, with a 16 mm diameter and a height of 100 mm, were, before all else, coked for 5 hours at 1000°C in a reducing atmosphere. The expansion was measured in neutral (nitrogen) atmosphere at a temperature between approximately 20°C and 1650°C. The speed of temperature increase was 240°C per hour.

The method used presents no particular difficulty. Figure 8 shows the results obtained: the test furnace had a mechanical failure during the trial of brick H and as there was no more of this sample available, the measurement of the thermal expansion for this brick stops at 1050°C. In general, the expansion at a given temperature decreases as the carbon content increases (figure 9). This is the way of a better resistance to thermal shocks.

Table 3
Hot modulus of rupture results

brick	residual carbon content (%)	hot modulus of rupture (kg/cm ²)		
		at 1000°C	at 1250°C	at 1500°C
B	13,3	75,3 - 57,0 - 61,8 $\bar{m} = 64,7$	55,1 - 65,1 - 78,2 $\bar{m} = 66,1$	41,9 - 25,2 - 42,4 $\bar{m} = 36,5$
C	15,1	88,6 - 115 - 103 $\bar{m} = 102$	77,2 - 80,3 - 82,7 $\bar{m} = 80,1$	53,3 - 39,4 - 48,1 $\bar{m} = 46,9$
F	8,5	11,8 - 9,3 - 7,9 $\bar{m} = 9,7$	35,9 - 46,8 - 57,3 $\bar{m} = 46,7$	21,9 - 18,9 - 26,4 $\bar{m} = 22,4$
H	5,8	118 - 36,2 - 44,3 $\bar{m} = 66,2$	106 - 88,7 - 118 $\bar{m} = 104$	45,3 - 80,2 - 60,4 $\bar{m} = 62,0$

8. Measurement of the Hot Modulus of Rupture

This trial must be carried out in a neutral atmosphere to avoid oxidizing the carbon in the test-pieces. The samples were sent to the "Société française de Céramique", which is equipped with a hot bending furnace operating in controlled atmosphere. Four bricks (B, C, F and H) were tested at three different temperatures (1000°C, 1250°C and 1500°C). Because of the cost factor the tests were limited in this way. We sacrificed the low temperature levels between 300°C and 800°C, where coking and the formation of the carbon infrastructure takes place.

The size of the test-pieces was 25 mm × 25 mm × 120 mm.

The distance between support was set at 100 mm. The trials took place with no particular problem in a neutral atmosphere. Table 3 shows these results. It is not possible to make a correlation concerning the carbon content of the bricks because of the small number of values available.

9. Measurements of Refractoriness Under Load, Differential Method

This trial was undertaken to judge the strength of materials, subjected to a load and progressive temperature increase.

The cylindrical test-pieces (having a diameter of 50 mm and a height of 50 mm) were first coked for 5 hours at 1000°C in a reducing atmosphere.

The test was carried out in neutral (nitrogen) atmosphere. The applied load was equal to 2 bars and the speed of temperature increase was set at 240°C per hour. The measurements were taken up to 1750°C. Only the temperatures at the beginning of the softening, lower than this value could be determined. The results are grouped in table 4 and in figure 10.

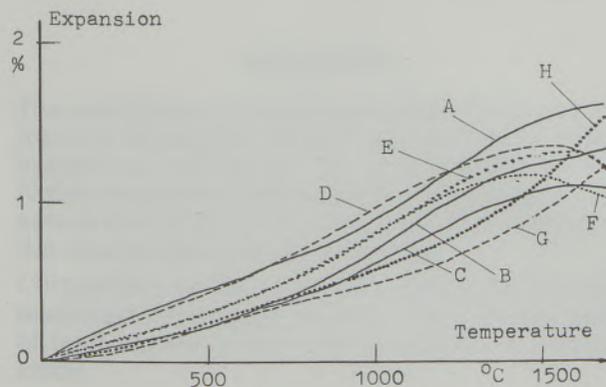


Fig. 10

Results of measurements of refractoriness under load, differential method

Table 4

Results of the measurements of refractoriness under load, differential method

Quality	Temperatures of refractoriness under load differential method	
	CA	0,5%
A	>1695	>1705
B	>1705	>1705
C	1670	>1705
D	1575	>1705
E	1605	>1705
F	1485	>1705
G	>1705	>1705
H	>1705	>1705

This trial took place in the same way as for classical magnesia bricks. Still it is necessary to respect certain precautions:

- the platinum – platinum-rhodium thermocouples must be protected with alumina covers because of the risk of rapidly being polluted and deteriorated by the carbon,
- the brick samples must be correctly coked because of the risk of the formation of tar deposits in different areas of the oven, especially on the loading mechanism. This giving rise to the risk of falsifying the measurements of length variations. These remarks are equally valuable for the test of thermal expansion which is done in the same furnace.

Conclusion

This study permitted us to examine the majority of trial methods usually used in the characterization of magnesia bricks and to detect the inadequacies or flaws of these methods when they are applied to magnesia-carbon bricks.

This transposition demands certain precautions:

- an extremely careful sampling procedure because of the heterogeneity of the bricks and the risk of segregation of the different phases (magnesia, graphite),
- coking of the samples in a reducing atmosphere, before any trial, to eliminate volatile materials and tars,
- protection of the measurement materials, especially the thermocouples from carbonaceous pollution.

With these precautions, we can see that it is possible to use the majority of the classical methods to test magnesia-carbon bricks. Certain tests can be perfected: in particular, firings for the determination of the total carbon content, and the trial for the resistance to oxidation. In these two cases, we have seen that graphite resists oxidation better than we had thought. A second series of measurements, which is now in the process of being completed, should help to clarify the rules to be followed in this field.

References

Mikami, H. M., J. R. Martinet: Carbon-magnesia brick in electric arc furnaces; 9th Congress de Alafar, Venezuela, 1979, Vol. 2, p. 82 to 89.

Watanabe, A., Y. Takeuchi: Application of magnesia-carbon bricks to converter linings; Taikabutsu overseas, Vol. 1, N° 1, April 1981, p. 40 to 48.

Zenbutsu, T., H. Asami: Development of unburned graphite brick; Shinagawa Technical Report, N° 24, 1980, p. 43 to 52.

Zoglmeyr, G.: Development of magnesite carbon bricks and first experience of their use in oxygen steel converters; Stahl und Eisen, 100, N° 15, 1980, p. 822 to 832.

Naruse, Fujimoto, Kamada, Abe: Results of investigation of magnesia-carbon bricks used in converter; Taikabutsu overseas, Vol. 3, N° 2, June 1983, p. 3 to 9.

Nacamu, R. L., J. D. Batchelor: Carbon oxidation rates as a function of BOF brick texture; American Ceramic Society Bulletin, Vol. 54, N° 7, 1975, p. 647-649.

Guenard, C., B. Briere: Les briques de magnésie-carbone. Synthèse bibliographique; Rapport IRSID RE 82/955, Décembre 1982.

[Faint, mostly illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.]

[Faint, mostly illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.]

9. Measurements of Refractoriness Under Load (RUL) of Magnesia-Carbon Bricks

[Faint, mostly illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.]



Characterization of Magnesia Carbon Bricks^{*)}

Jurrie de Boer and Matheus Beelen, Ijmuiden

The application of magnesia carbon bricks as a refractory material in several installations in steel-industry is rising. For characterization of these bricks a number of traditional tests are available. Interpretation of these tests on magnesia carbon bricks is tedious due to chemical reactions during coking the chemical analysis must be at hand. The characteristics of these bricks at room temperature give

information on the reliability of the manufacturer regarding constant quality of the product and on how the brick was pressed. The characteristics of these bricks at room temperature after coking give information on quality of the brick itself and its applicability in installations.

Without knowing mechanical properties of these bricks at high temperature construction problems might occur.

Charakterisierung von Magnesia-Kohlenstoff-Steinen

Die Anwendung von Magnesia-Kohlenstoff-Steinen als feuerfestes Material für eine Anzahl von Einrichtungen der Stahlindustrie ist im Zunehmen begriffen. Für die Charakterisierung dieser Steine steht eine Anzahl von traditionellen Prüfverfahren zur Verfügung. Die Interpretation dieser Prüfungen der Magnesia-Kohlenstoff-Steine ist mühsam wegen der chemischen Reaktionen, die während der Verkokung stattfinden; es muß eine chemische Analyse herangezogen werden. Die Kenndaten dieser Steine bei Raumtemperatur informieren

über die Verlässlichkeit des Herstellers hinsichtlich Konstanz der Produktqualität und wie die Steine gepreßt wurden. Die Kenndaten dieser Steine bei Raumtemperatur nach Verkoken informieren über die Qualität der Steine selber und der Verwendbarkeit im Gefäß.

Ohne Kenntnis der mechanischen Eigenschaften dieser Steine bei hohen Temperaturen können Konstruktionsprobleme auftreten.

Définition des briques de magnésie-carbone

L'utilisation des briques de magnésie-carbone comme matériau réfractaire tend à se développer dans un certain nombre d'installations sidérurgiques. En ce qui concerne la définition technique de ces briques, l'on dispose de procédés de contrôle classiques. L'interprétation des contrôles effectués sur les briques de magnésie-carbone est complexe du fait des réactions chimiques intervenant pendant la cokéfaction et il faut avoir recours à une analyse chimique. Les caractéristiques de ces briques à température ambiante

permettent d'obtenir certaines informations sur la fiabilité du fabricant, tout particulièrement la régularité de la qualité du produit et comment ces briques sont pressées. Les caractéristiques techniques de ces briques à température ambiante après cokéfaction permettent de définir la qualité du réfractaire et son utilisation dans l'installation.

L'absence d'information sur les propriétés mécaniques de ces briques à haute température peuvent créer des problèmes de construction.

Introduction

The application of magnesia carbon bricks as refractory material in several installations in steel-industry is still rising. The incorporation of the higher magnesia carbon products in oxygen vessels is one of most recent attempts for extending the time to first hole development.

Comparison of the traditional (pitch) tar bonded magnesia for oxygen vessels with this new type of brick shows (three) big differences in composition.

- The new product contains 15–20% carbon by weight, the standard product 4–5%.
- The form of the carbon differs; in the magnesia carbon bricks it is mostly natural flake graphite while in the traditional product it can be coal tar pitch coke or carbon black.
- The binder in this new type of brick is mostly a resin while in the traditional product coal tar or pitch is used.

These three points make that the oxidation behavior of this new product differs totally from the traditional product.

The oxidation temperature of carbon in carbon containing bricks can be tested easily by heating

^{*)} Presented at the meeting of SIPRE WG V, Fos sur Mer, 26. Oct. 1983

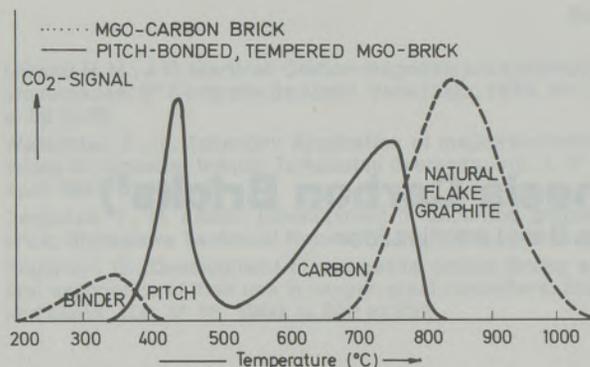


Fig. 1
Oxidation - Resistivity

up some powdered brick material in a controlled stream of air and detecting the CO_2 concentration as a function of temperature.

Figure 1 shows such curves for a new product and a standard product.

Characteristics at Room Temperature

For characterization of magnesia carbon bricks at room temperature 6 tests are done at Hoogovens:

- cold crushing strength;
- permeability;
- bulk density;
- apparent porosity;
- true density;
- total porosity.

Values of different qualities are given in table 1. The differences in cold crushing strength of these unburned bricks depend to our opinion in the first place on the way of manufacturing and in the second place on the brick composition. Temperature during pressing and heat treatment directly after pressing are very important for the final value. Polymerization of the binder, which gives more strength to the brick, happens mostly at temperatures between 120 and 200°C.

Permeabilities of these qualities are always very low. We never found values higher than $0.03 \mu\text{m}^2$.

For practice these both values are not important. It is only important that the bricks have a certain strength for handling during construction and during transport. For this type of bricks this strength is always sufficient.

From the other four values true density gives some information about the brick composition.

The amount and the composition of the magnesia and graphite grains and the amount and the type of the binder influence this value.

Comparison of bulk density, apparent porosity and total porosity values of different qualities from the same carbon content class gives information on how the brick was pressed. To our opinion when bulk density is low and apparent porosity and total porosity are far away from zero, the pressing was not done very accurately.

Temperature during pressing and grain-size distribution of the magnesia grains have influence on these values.

Characteristics at Room Temperature after Coking

In some cases determination of certain characteristics after coking can be of great value. Especially porosity and density are such values.

These values give some information on which state the bricks are in under practice conditions.

Special attention must be given to the circumstances under which samples for these tests are coked.

Table 2 gives some results of these tests.

To our opinion low porosity and high density values are the best for practice.

Grain-size distribution of the raw materials and the residual carbon content of the binder have great influence on the final values.

To know what the influence of the raw material magnesia is in this state, also density and porosity were determined at room temperature after oxidizing the carbon.

Table 1

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
C.C.S.	42,2	30,4	32,1	24,8	23,6	21,2	23,6	43,0	43,7	37,5
Permeability	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Bulk Density	2914	2770	2813	2746	2877	2872	2758	2864	2836	2864
App. Poros.	4,2	2,2	2,6	4,1	7,3	7,6	7,4	2,1	3,3	2,7
True Density	3097	2867	2930	2965	3095	3022	2936	2937	3040	3004
Total Poros.	5,9	3,4	4,0	7,4	7,3	7,3	7,5	2,5	6,7	4,7

Table 2 gives these values too.

As the cohesion between the grains in such samples is low it is easy to destroy this cohesion without cracking grains.

A sieve analysis can be made in that case.

In table 3 some of these analyses are presented. These sieve analyses results are not always ideal in their Füller distribution.

Loss on ignition values give information on the total amount of carbon used in the bricks. Normally it is the sum of natural graphite and binder material.

Residual carbon content gives information how much graphite and coked binder material is present in the brick in practice.

The way of determination of these parameters was subject of interest in this group some years ago.

If the difference between L.O.I. and residual carbon content is close to zero, to our opinion this is the best for practice.

During the heating-up of a lining with such bricks only a small part of the binder material will disappear as pyrolyzation products.

Special attention must be given to the determination of the loss on ignition if besides the normal components also metallic components are present in the bricks.

Table 3 gives values.

Chemical Analysis

In table 4 chemical analysis of several qualities are presented. Like in traditional magnesia bricks the CaO/SiO₂ ratio of the magnesia grains is important. However it is must be understood that in

Table 2

After Coking (Reducing)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Bulk Density	2852	2715	2705	2695	2748	2739	2701	2725	2803	2778
App. Poros.	9,7	9,4	9,4	8,8	15,2	16,8	18,1	6,8	10,6	8,7
After Ignition (Oxidizing)										
Bulk Density	2597	2253	2215	2160	2510	2627	2402	2316	2638	2294
App. Poros.	23,9	33,9	35,9	38,2	28,8	23,1	30,5	34,4	23,0	35,0
True Density	3425	3390	3450	3501	3529	3474	3508	3550	3415	3548
Total Poros.	24,2	33,9	35,9	38,3	28,9	24,4	31,5	34,8	23,0	35,3

Table 3

Sieve Analysis	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
>4 mm				—	13,9			0,1	9,6	4,1
4-2 mm				11,1	23,1			15,3	18,5	20,1
2-1 mm				21,5	13,6			28,4	21,7	21,7
1-0,50 mm				20,8	10,4			19,5	13,5	13,0
0,50-0,25 mm				13,5	6,7			12,1	6,2	9,9
0,25-0,125 mm				10,9	6,9			9,5	10,3	12,1
0,125-0,063 mm				8,8	9,0			7,0	7,9	8,3
<0,063 mm				13,4	16,4			8,1	12,2	10,9
Loss on Ignition	13,05	25,11	23,55	22,83	18,58	18,86	14,07	19,72	14,55	20,24
Residual Carbon	10,63	21,05	20,44	21,83	14,22	16,88	10,51	17,50	13,04	19,60

the total chemical analysis this ratio is influenced by the ash components of the graphite. Natural graphite contains mostly 10–15% of ash. This product brings in magnesia carbon bricks with 15–20% carbon 1.5–2.0% non-carbon oxides. The composition of the ash of natural graphite in magnesia carbon bricks is not always the same. In general SiO_2 is a main component in the ash.

Nowadays manufacturers add metallic compounds as Si and Al to the recepture of their magnesia carbon bricks. These elements form at higher temperatures with amorphous carbon, the binders (after coking) Si-carbide and Al-carbide. These new components give to our opinion at higher temperatures a high strength to the bricks. After heating samples which contain these additions these components can be detected by X-ray.

In metallic Al-containing bricks broken out of a converter, which was cooled down after 100 charges we found by X-ray a lot of Al-carbide on the hot-side of the brick.

Al-carbide reacts at room temperature with water from the air. After some time this reaction will destroy the structure of the used brick.

In metallic Al containing bricks from a converter at the end of his campaign (1000 charges) some Al-carbide was found on the cold side of the brick. Due to oxygen penetration during the (long) campaign most of the Al-carbide is transformed into a spinel $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. By X-ray this component was detected on the hot side as well on the cold side.

Mechanical Properties at High Temperature

Two mechanical properties are determined at Hoogovens regularly:

- Thermal expansion.
- Hot modulus of rupture.

As magnesia carbon bricks always have an excellent flat surface, without precautions the brick-layers will lay these bricks very close to each other. Because of this the knowledge of the thermal expansion behavior of the magnesia carbon brick is for constructions of extremely high importance. We have changed our thermal expansion equipment especially for this type of bricks. Tests can be done now under nitrogen atmosphere and the temperature of the test piece can be measured by a specially protected thermal couple. The thermal expansion of some qualities is presented in table 5. For comparison also the thermal expansion of a traditional burned magnesia brick is presented.

The values for the magnesia carbon bricks are mostly on the same level.

The comparison shows that graphite decreases the expansion as could be expected. Also can be seen that the polymerization and the pyrolysis of the binder gives an unregular path of the curve in the lower temperature range.

Also tests were done to examine the influence of pressure on thermal expansion.

Table 4

Chemical Analysis	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
MgO	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Al_2O_3	4,7	4,3	4,8	3,5	0,3	0,3	0,2	6,9	3,9	5,1
SiO_2	1,6	1,1	2,7	2,7	1,8	2,1	1,7	0,8	5,1	0,9
P_2O_5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
CaO	1,3	1,2	1,2	1,0	0,9	2,6	2,7	1,0	1,8	0,9
TiO_2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
MnO	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fe_2O_3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,4	0,6	0,7	0,4	0,4	0,2
Na_2O	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,08	0,07	0,02	0,04	0,02
K_2O	0,06	0,05	0,09	0,02	0,05	0,06	0,05	0,02	0,06	0,03
C	13,8	21,4	22,8	23,8	18,6	17,8	12,4	20,0	16,5	21,0
X-Ray										
Si	0	0	0	X	0	0	0	0	X	0
Al	X	X	X	X	0	0	0	X	X	X

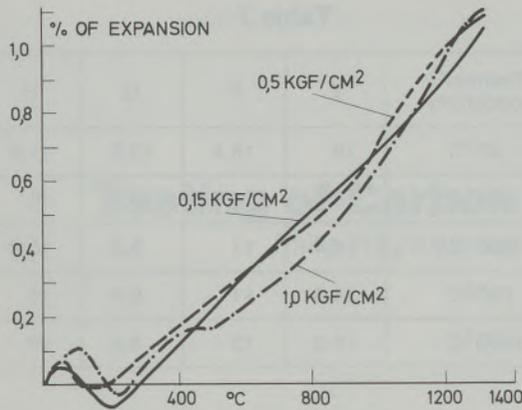


Fig. 2
Thermal expansion of Magnesia Carbon Brick

Figure 2 shows that this expansion is not influenced by pressure. A magnesia carbon brick performs in this case as a burned magnesia brick. This is in contradiction with tempered pitch bonded magnesia bricks (figure 3).

For resistance against erosion a high strength is important at higher temperatures. Knowledge of this strength can be obtained with the hot modulus of rupture test. In table 6 results of different qualities are presented.

These results show that the values determined at room temperature give no information about the

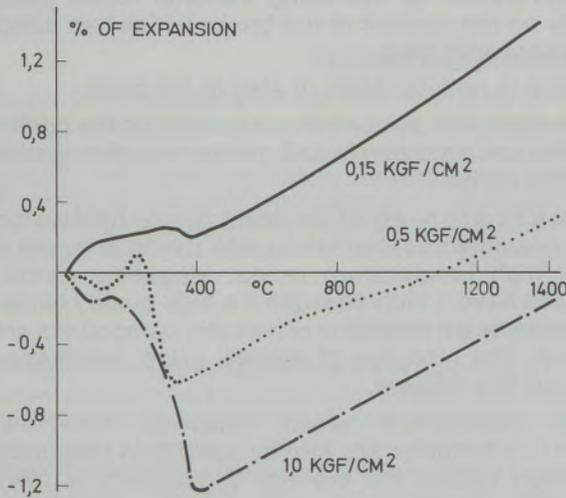


Fig. 3
Thermal expansion of pitch-bonded, tempered Magnesia Brick

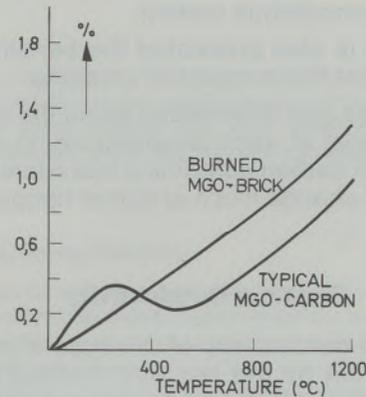


Table 5

Thermal Expansion	C	E	F	I	J	K
200 °C	0,25	0,10	0,30	0,20	0,20	0,10
400 °C	0,55	0,25	0,30	0,45	0,30	0,30
800 °C	0,60	0,55	0,40	0,35	0,30	0,50
1200 °C	1,20	1,00	0,95	1,05	1,30	1,10
1400 °C	1,80	1,30	1,25	1,45	1,70	1,30

Table 6

Modulus of Rupture	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
20 °C	13,67 (0,14)	12,9 (0,15)	12,81 (0,17)	6,86 (0,19)	6,62 (0,15)	5,3 (0,17)	4,4 (0,18)	17,0 (0,19)	9,6 (0,20)	14,5 (0,23)
400 °C	5,89 (0,19)	3,18 (0,52)	3,13 (0,35)	5,84 (0,23)	6,16 (0,14)	0,99 (0,41)	2,30 (0,21)	7,71 (0,19)	4,5 (0,19)	5,5 (0,22)
800 °C	6,03 (0,17)	5,70 (0,20)	5,22 (0,21)	4,19 (0,21)	1,48 (0,45)	3,25 (0,24)	4,42 (0,20)	9,1 (0,20)	4,2 (0,15)	6,6 (0,17)
1000 °C	8,58 (0,20)	8,26 (0,32)	6,21 (0,27)	1,86 (0,40)	4,24 (0,31)	2,65 (0,28)	2,44 (0,43)	11,4 (0,29)	3,3 (0,30)	7,1 (0,21)
1200 °C	8,05 (0,24)	8,16 (0,28)	6,04 (0,31)	8,76 (0,24)	4,07 (0,29)	2,89 (0,34)	1,47 (0,77)	13,5 (0,31)	4,0 (0,21)	9,8 (0,24)
1400 °C	6,83 (0,34)	9,39 (0,38)	10,04 (0,48)	6,33 (0,38)	2,06 (0,33)	3,04 (0,38)	2,49 (0,54)	15,1 (0,45)	4,1 (0,14)	8,8 (0,27)

strength at high temperature. Between 150 and 400 °C the strength changes, caused by processes which were discussed before.

The high temperature strength remains at an unexpected, surprisingly high level.

During testing attention must be paid to the atmosphere. The conditions must be kept reducing. This point was subject to discussion during the Sijpe 1-meeting in Noordwijkerhout 1983.

If there are any additions of metals in the bricks, the test samples must stay at the test temperature for some time. Before the crushing is done these additions must have reacted with the preferably amorphous carbon.

In the table is also presented the bending of the test pieces at the moment of crushing.

These values give information about the elasticity of the material at each temperature. In comparison with non carbon containing materials this value does not change much at higher temperatures.

Thermal Conductivity

The thermal conductivity of this type of brick can be determined by the hot wire method parallel. Thermal couple and hot wire must in this case be electrically insulated, as the magnesia carbon bricks are electrically conducting. Before testing, test samples must be coked. During the thermal conductivity test the atmosphere must be kept reducing; for this reason the testing must be done in a closed box with carbon grain protection.

This method is still subject of interest in a Sijpe 1-group. Measurements up to 1250 °C can be done now.

In table 7 values of several qualities are presented. The differences between qualities are rather high; we have no explanation for this.

Aspects of wear

The wear of a magnesia carbon lining in a converter is caused by:

- oxidation of the carbon;
- corrosion;
- erosion;
- thermal shock.

Table 7

Thermal Conductivity	E	F	G	H
20 °C	18	18,4	13,5	11,5
250 °C	15,5	14	10,8	10
500 °C	14,4	11	9,4	10,8
750 °C	14,8	11	9,3	13
1000 °C	15,8	13	9,5	16

Oxidation of the carbon can be held as low as possible by using bricks with high density and low porosity and by choosing a form of carbon for these products which have a low reacting rate with oxygen (for example natural flake graphite).

Corrosion of the lining material takes place only on the surface of the bricks which has direct contact with slag.

There is no infiltration of slag in the brick.

The wear rate by corrosion depends on the quality of the used magnesia and on the rate of oxidation of the carbon.

The Erosion rate of the lining can be held as low as possible by using bricks with a high strength in the high temperature range. Magnesia carbon bricks have a high strength if a high quality binder is used and if additions of metallic compounds are used. The modulus of rupture gives information about this subject.

The parameters which influence thermal shock behavior are mostly optimal in magnesia carbon bricks; the thermal conductivity is high, thermal expansion is not too high, strength is rather high and elasticity is all right.

This makes that thermal shock resistance of magnesia carbon bricks is always excellent.

At Hoogovens we try out this year these bricks in parts of the 300-ton converters in our BOF Plant No. 2.

The amount of material are brought in is about 100 tons. With the traditional lining we have a lining life of about 1000 charges in whereas we start gunning after 350 charges.

In the new situation we expect to have a lining life of 1000 charges without gunning.

Testing of Carbon Containing Refractories*)

Philip Haynes and Francis Terence Palin, Penkhull

Investigation of tests for oxidation resistance, warm crushing strength, modulus of rupture, permanent linear change and thermal shock is described. Existing warm crushing strength and modulus of rupture tests are broadly applicable, subject to possible modification of test temperature in the former.

Promising results were obtained using a simple method for oxidation resistance, but problems were encountered in the permanent linear change test, and, whilst applicable, the "Ribbon" thermal shock test was not considered sufficiently severe.

Prüfung kohlenstoffhaltiger Feuerfestprodukte

Es wird die Untersuchung von Methoden zur Prüfung der Oxidationsbeständigkeit, Warmdruckfestigkeit, Biegezugfestigkeit, permanenten linearen Dehnung und der Temperaturwechselbeständigkeit beschrieben. Die bestehenden Methoden zur Bestimmung der Warmdruckfestigkeit und Biegefestigkeit sind allgemein anwendbar, vorbehaltlich einer möglichen Änderung der Prüftemperatur für erstere. Versprechende

Ergebnisse hat man mit einer einfachen Methode zur Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit erhalten, während bei der Methode zur Bestimmung der permanenten linearen Dehnung einige Probleme festgestellt wurden. Der „Ribbon“-Test zur Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit ist zwar anwendbar, jedoch zu wenig selektiv.

Essais de réfractaires à base de carbone

On décrit l'étude de méthodes d'essais de résistance à l'oxydation, de résistance à la compression à chaud, de résistance à la flexion, de dilatation linéaire permanente et de résistance aux chocs thermiques. Les méthodes existantes pour la détermination de la résistance à la compression à chaud et de la résistance à la flexion sont, d'une manière générale, applicables, à condition de prévoir une variation possible de

température pour la première. On a obtenu des résultats prometteurs avec une méthode simple de détermination de la résistance à l'oxydation, alors que dans le cas de la méthode de détermination de la dilatation linéaire permanente on a mis en évidence quelques problèmes. L'essai du «ruban» pour la détermination de la résistance aux chocs thermiques est utilisable mais peu sélectif.

1. Introduction

With the increasing use of refractory compositions containing substantial amounts of carbon there is a growing need to characterize these materials in terms of the physical properties relevant to their applications. Such parameters are usually determined by standard methods, the most closely allied being those tests developed for tar-bonded, tar-bonded heat-treated and tar-impregnated basic refractories. Many of these will be found incorporated in PRE's recommended list of test methods for refractory materials. Some of these test methods can be readily applied to 'carbon-refractory' composites but others are either unsuitable or require further development. After

due consideration to the requirements of both the user and producer, the tests that require further investigation are oxidation resistance, crushing strength, modulus of rupture, permanent linear change, thermal shock resistance, slag attack and thermal conductivity. Thermal conductivity, which is a subject of a special investigation and is now well advanced, and slag attack are not part of this review.

2. Test Materials

Specimens of magnesia-carbon and alumina-carbon products of various shapes and sizes were obtained. Purely for comparison, the study also included two pitch bonded magnesias, one of which had been tempered by the manufacturer.

Depending on the size and shape of the material as supplied, or the test method under considera-

*) Presented at the meeting of SIPRE WG V, FOS SUR MER, 26. Oct. 1983

tion, then the size of the specimens was adjusted accordingly. A list of materials adopted for various tests is given in Table 1.

Table 1
Materials used

Product designation	Approximate carbon and/or graphite content (%)	
A	20	
B	14	
C	14	
D	10	
E	10	
F	8	
G	8	
H	Carbon-bonded magnesia	5
J	Alumina-carbon	3
K	Pitch-bonded magnesia	2
L	Tempered pitch-bonded magnesia	2

3. Oxidation Resistance

3.1. Introduction

The measurement of oxidation parameters is considered to be important in determining the useful life of refractories containing carbon. Various methods have been reported in the literature, which range from complex and expensive differential thermal analyses, combined with thermal gravimetric analyses¹, to simple loss on firing. However, since the weight loss recorded has been shown² to be dependent on specimen size and geometry, the results of any oxidation resistance test can only provide relative measurements for different materials tested.

For the initial work reported here, the measurement of weight loss on firing was adopted in order to obtain, quickly and with existing equipment, information on the behavior of a number of products, as a basis for further test development. All the work was carried out on 25 mm. cube specimens and uncoked specimens were used, since it was expected that the amount of volatile bond material present would be small in comparison with the amount of carbon.

3.2. Effect of Test Atmosphere

Test cubes of three mag-carbon materials, A, C and F, were fired for one hour at 400°C, 800°C and 1000°C under the following conditions:

- (1) Oxidizing – normal electrically fired kiln.
- (2) Reducing – specimens placed above carbon in a sealed vessel.
- (3) Reducing – specimens embedded in carbon.

The resulting weight losses, shown in Figure 1, showed little differentiation between test mate-

rials, considering the widely different carbon contents involved, except where an oxidizing atmosphere was used. Subsequent experimental work, as reported in Section 3.3., was therefore carried out under oxidizing conditions, i.e. in air in an electrically fired kiln.

3.3. Effect of Time and Temperature

Firings were carried out on various materials at 400°C, 600°C, 700°C, 800°C and 1000°C at progressively increasing soak times, and the weight losses recorded, giving the results shown in Figures 2–4.

The results in Figure 2, for the magnesia-carbon materials A, C and F show that at 600°C and

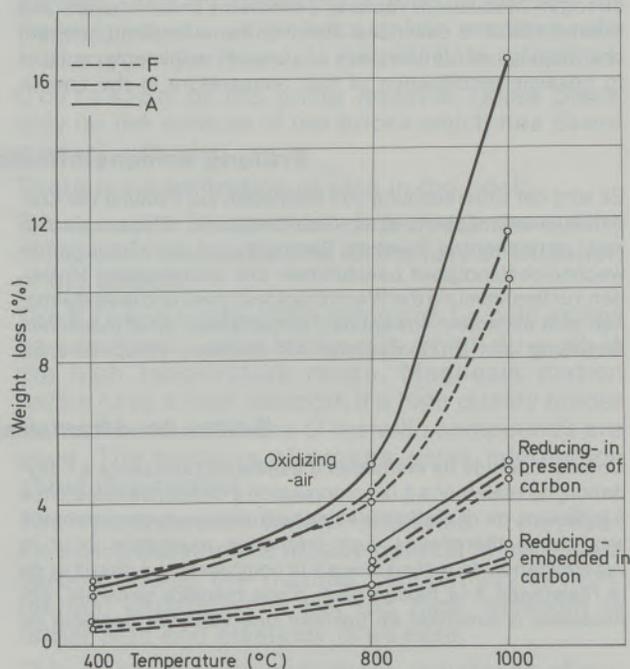


Fig. 1
Effect of firing atmosphere on the Oxidation of magnesia-carbon products

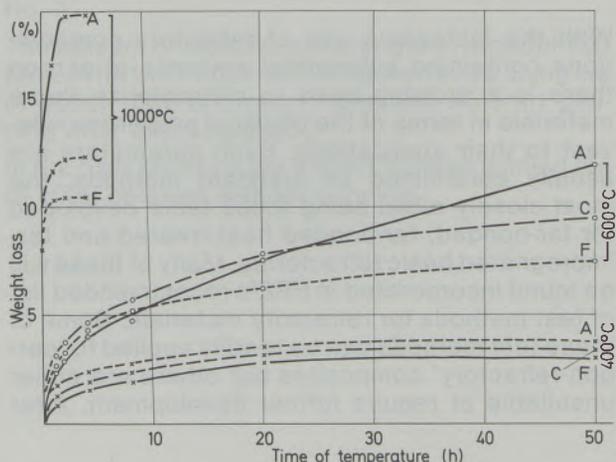


Fig. 2
Weight loss of magnesia-carbon refractories fired in air

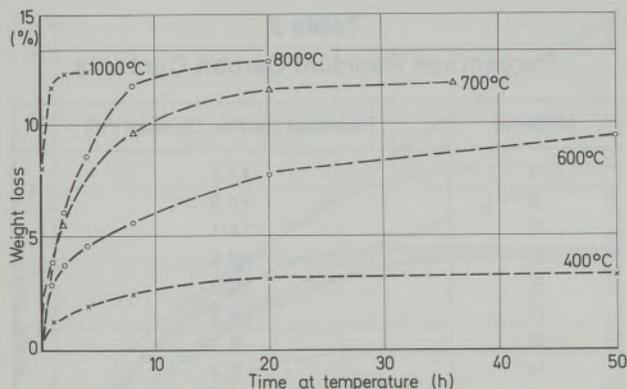


Fig. 3
Weight loss of material C at five temperatures

1000 °C, the higher carbon materials show a more rapid weight loss, as would be expected. This was also true for results at 700 °C and 800 °C, but the results have been omitted from Figure 2 for the sake of clarity. Concerning the results shown for 400 °C firings, TGA of various forms of carbon has shown¹ that no graphite would be lost at this temperature, so the weight changes are presumably due to loss of volatile components. However, the weight losses on coking materials A, C and F were only 1.20%, 1.34% and 1.39% respectively. This apparent difference in volatiles content may occur because the carbon content of the volatile components, which is retained under reducing conditions, may be sufficiently active to be oxidized in air at 400 °C. Whilst these results provide information concerning the amount of carbon retained from the bond, 400 °C is not considered a useful test temperature for evaluation of oxidation resistance, since no graphite is oxidized.

The results obtained at 1000 °C show that the specimens rapidly reach a constant weight, so

that differentiation between the oxidation rates of different products is difficult. Therefore, as noted previously, it appears that there would be no benefit in extending the test temperature beyond 1000 °C.

Figure 3 shows results obtained on material C at all five test temperatures 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C and 1000 °C. As expected, the results at 700 °C and 800 °C show oxidation rates intermediate between those at 600 °C and 1000 °C.

It was considered that the 600 °C test temperature gives the best differentiation between products, since oxidation was relatively slow at this temperature. Results for materials C and D, which have a similar loss on ignition but are made by different manufacturers, are compared in Figure 4, at 600 °C and 1000 °C. After 50 hours at 600 °C, all the combustible components had been removed from material D, whilst the weight loss of material C was still well below the limiting value reached at 1000 °C. The results therefore appear to indicate that the oxidation resistance of D is lower than that of C, but interpretation is complicated by the fact that D showed a much greater weight loss on coking than C, and hence a lower residual carbon value than C.

3.4. Effect of Time and Temperature on Coked Specimens

From the work in 3.3. above, 600 °C appears to give the best differentiation between products, since oxidation is relatively slow at this temperature. It was also found that the use of uncoked specimens confused the results, due to loss of volatile components during testing. Further work was therefore carried out on coked specimens, so that only oxidation of carbon and/or graphite would be involved. Materials B, D, E, F, G, H, K and

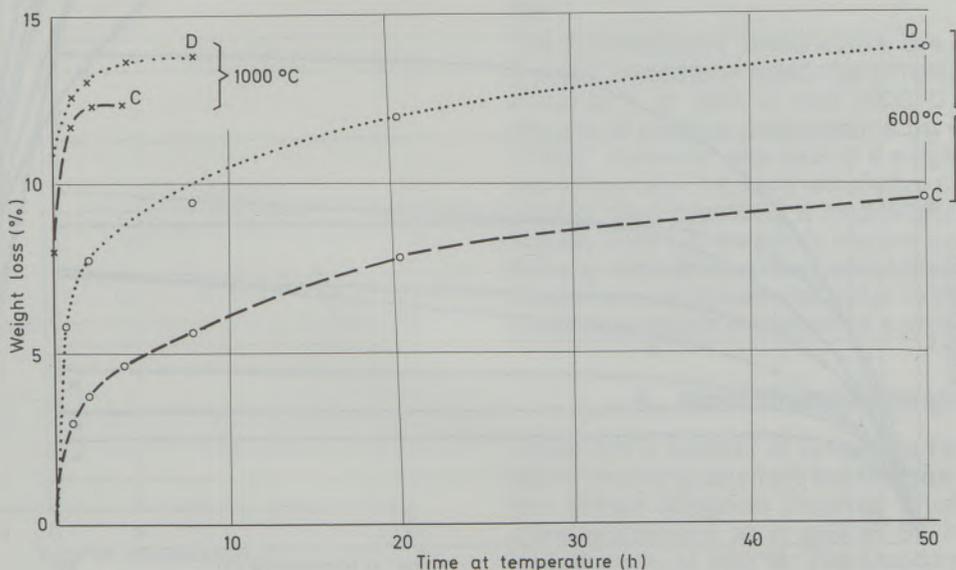


Fig. 4
Comparison of magnesia-carbon refractories C and D

L were chosen for this work, so that the behavior of materials of similar carbon content could be compared, and also to provide a comparison between pitch-bonded, carbon-bonded and higher carbon materials.

For the eight materials chosen, weight loss was measured on firing at 600°C, using soak times of 1, 2, 4, 8, 20 and 50 hours, and at 1000°C for comparison, using soak times of 1, 2, 4, 8 and 50 hours.

The work described above had employed the simple technique of heating specimens to the required temperature in a kiln, soaking for the required time and allowing the specimen to cool naturally in the kiln. Whilst providing reasonable comparative results, this method does not give accurate effective soak times, as additional oxidation must occur during heating and cooling cycles. For this subsequent work, therefore, each determination was carried out by inserting the test cube, held in a porcelain crucible, into a furnace preheated to the test temperature, and removing it immediately the required soak time had elapsed. It should be noted that the soak time was measured from the time at which the furnace regained the test temperature, generally 5–10 minutes after insertion of the specimen. No attempt was made to quench the hot specimens in coke to prevent further oxidation whilst cooling, since this might have damaged specimens weakened by loss of carbon, with subsequent error in measurement of weight loss due to oxidation.

The weight losses measured on firing to 600°C for various times are shown in Figure 5 and those for 1000°C firings in Figure 6. The 50 hour values have been omitted from Figure 6, since, as expected, these were no higher than values obtained for 8 hours. The residual carbon content of each material, as defined in S.P. 52, is shown in Table 2.

Table 2

Percentage Residual Carbon Contents

Material	Residual Carbon Content (%)
A	17.2
B	14.8
C	14.1
D	10.5
E	10.2
F	8.3
G	8.1
H	5.3
J	3.3
K	4.0
L	3.2

The results shown in Figures 5 and 6 confirm the expected trend for higher carbon materials to show higher weight losses for a given soak time, whilst requiring longer soak times for complete removal of carbon. For this reason, materials of similar carbon content were included for comparison, as noted earlier. However, examination of Table 2 shows that, due to the presence of carbon retained from the bond in some cases, fewer materials are comparable than indicated by Table 1, i.e. only materials D and E and materials F and G. Examination of the curves for these materials at around 8 hours at 600°C and 3 hours at 1000°C gives some evidence that, at 600°C, E is better than D in terms of oxidation resistance and F is better than G whilst at 1000°C, E is still better than D, but G is now better than F. The test temperature chosen is therefore very important.

To allow better comparison of the materials the weight losses were calculated as a proportion of the residual carbon value for each material, giving the results shown in Figure 7 (600°C) and Figure

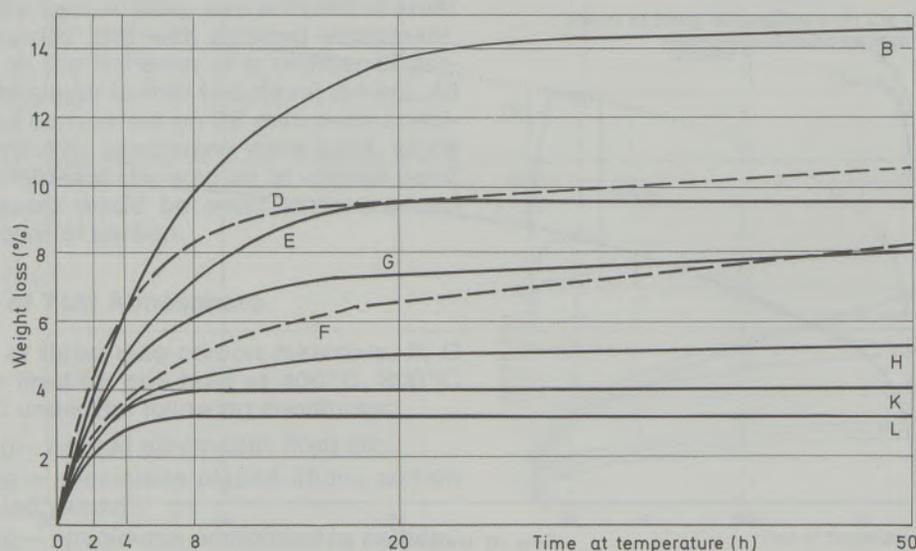


Fig. 5
Weight loss on firing at 600°C

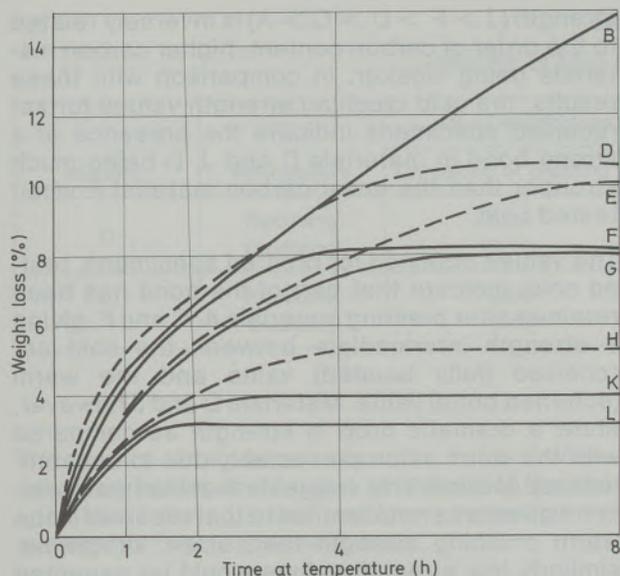


Fig. 6
Weight loss on firing at 1000°C

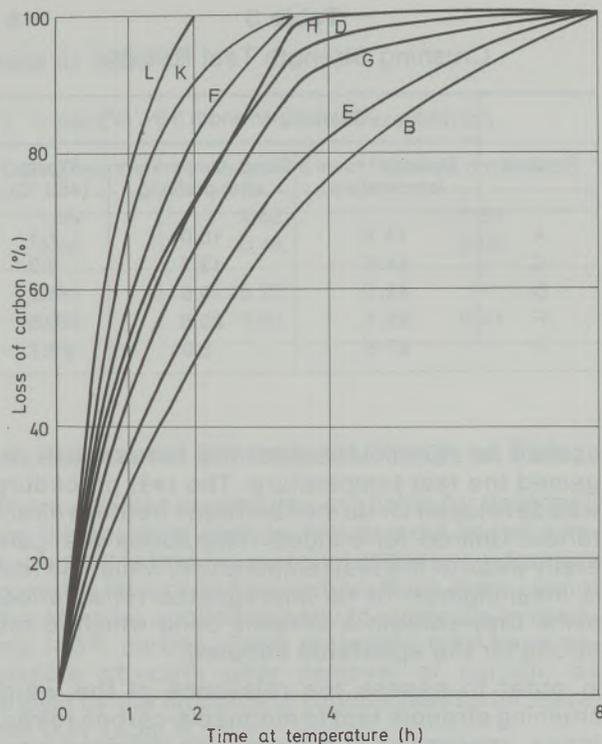


Fig. 8
Percentage carbon loss at 1000°C

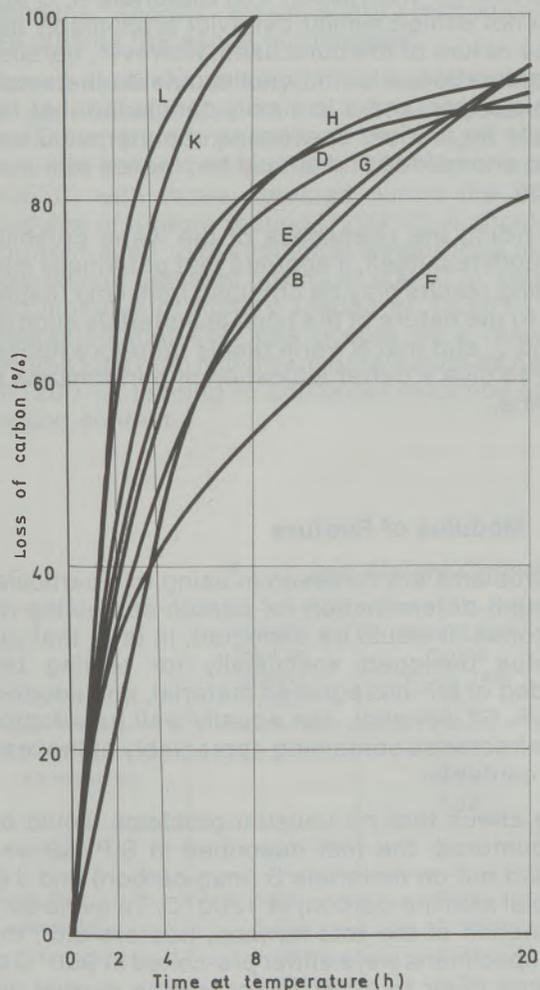


Fig. 7
Percentage carbon loss at 600°C

8 (1000°C). The curves obtained show the same general trends as Figures 5 and 6 including the relative merits of the two pairs of similar materials, but there are notable exceptions. At 600°C, material F appears better than even the highest carbon material tested (B), whilst at 1000°C it appears worse than all but K and L. Material D also appears anomalous, seeming worse than the lower-carbon material G at both test temperatures.

The comparisons made above are only valid for the test conditions used, the different behavior of material F at 600°C and 1000°C showing the danger of judging performance on only one type of test. However, the use of a single type of test would be valid if it were simulative of service conditions, thus providing a meaningful comparison. Future work will therefore involve investigation of tests in atmosphere more simulative of service, at temperatures considered most likely to prevail in situations where oxidation is a problem.

4. Warm Crushing Strength

There are a number of variations for carrying out warm crushing strength but the one most used in the United Kingdom involves crushing 25 mm. cube specimens at a rate of 57 KN/m² s at a temperature of 450°C. The test furnace is maintained at the required temperature for 30 minutes prior to inserting the test piece, which is then

Table 3
Crushing Strength Test Results

Product	Crushing strength (MN/m ²)		
	Tested at room temperature	Room temperature after prefiring	Warm (450°C)
A	11.1	10.0	7.1
C	14.3	13.7	9.3
D	49.1	9.5	15.2
F	22.1	20.6	15.6
J	87.6	8.9	23.7

soaked for 10 minutes after the furnace has regained the test temperature. The test procedure was developed for tar-bonded heat-treated refractories. Unfired tar-bonded refractories are generally weak at the test temperature, whilst the test is meaningless for tar-impregnated refractories, since they contain a ceramic bond which is too strong for the apparatus adopted.

In order to assess the relevance of the warm crushing strength test to magnesia-carbon refractories, specimens of materials as-received were crushed at 450°C and at room temperature, for comparison. In addition, as-received specimens were fired in air to 450°C for 30 minutes and crushed cold. This heat treatment was intended to simulate that given in the warm crushing strength test, in which, due to the design of the test furnace, it was necessary to bring each specimen to temperature in the furnace, then hold the temperature for 30 minutes. An Instron testing machine was used for all the determinations, allowing much greater loads to be applied than was specified in the original apparatus described in S.P. 52. In each case, the specimen size and loading-rate were as specified for the warm crushing strength test in S.P. 52, so as to allow direct comparison of results. The same determinations were also carried out for the special alumina-graphite material, J. However, it should be noted that this material is not representative of the alumina-graphite refractories commonly used for continuous casting, but has a residual carbon content similar to a tar-bonded material.

The results are shown in Table 3, each value being the mean of three determinations. Residual carbon contents are shown in Table 2.

The results in Table 3 show that, for the magnesite-carbon materials A, C and F, all of which were produced by the same manufacturer, the specimens were strongest cold, slightly weaker after firing, and much weaker tested warm. However, the other magnesia-carbon material, D, and the alumina-graphite, J, were weakest after firing.

Considering the warm crushing strength results first, it appears that softening and/or removal of the volatile components of the bond has occurred at the 450°C test temperature, and the order of

strength ($J > F > D > C > A$) is inversely related to the order of carbon content, higher carbon materials being weaker. In comparison with these results, the cold crushing strength values for as-received specimens indicate the presence of a strong bond in materials D and J, D being much stronger than the lower-carbon material F when tested cold.

The values obtained for prefired specimens, tested cold, indicate that part of the bond has been retained after prefiring materials A, C and F, giving a strength intermediate between the cold as-received (fully bonded) value and the warm (softened bond) value. Materials D and J however, show a dramatic drop in strength as compared with the warm value presumably due to substantial loss of bond. This suggests that the heat treatment given was not identical to that received in the warm crushing strength test, since, otherwise, similarly low strength values would be expected for the warm test. It is therefore suggested that the cooling of the prefiring furnace had the effect of a longer heat treatment, during which the relatively active carbon deposited from the bond was oxidized, resulting in the low strength measured on crushing. The reason that materials A, C and F do not exhibit similar behavior presumably lies in the nature of the bond used. However, detailed consideration of bond types is outside the scope of this paper, and it is simply concluded that the results for prefired specimens of materials D and J are anomalous and should be treated with suspicion.

Regarding the usefulness of the warm crushing strength test itself, it appears that potentially misleading results may be obtained from cold testing due to the nature of the bond in materials such as D and J, and that a warm test is therefore necessary to give a better indication of performance in service.

4.1. Modulus of Rupture

No problems are foreseen in using this particular strength determination for carbon-containing refractories. It would be expected, in fact, that apparatus designed specifically for testing tar-bonded or tar-impregnated material, and adopted in S.P. 52 (revised), can equally well be adopted for refractories containing appreciably higher carbon contents.

As a check that no unusual problems would be encountered, the test described in S.P. 52 was carried out on materials D (mag-carbon) and J (a special alumina-carbon) at 1200°C. To avoid contamination of the test furnace, heaters etc., the test specimens were either pre-coked at 900°C or prefired in air to 1200°C, for testing carried out under reducing or oxidizing conditions respectively.

Table 4
Results of M-o-R Tests at 1200°C

Material	Atmosphere	Mean weight loss (%) (+ = gain)		Failure stress (MN/m ²)	
		On coking or prefiring	During test	Mean of 5	Standard deviation
D	Reducing	3.27	1.39	4.82	0.84
	Oxidizing	13.14	0.38	0.48	0.05
J	Reducing	2.08	0.34	>25.28	—
	Oxidizing	6.45	+0.63	6.31	0.41

The results obtained are shown in Table 4 where failure stresses and losses in weight of the test specimens during a test run are recorded as the average of five test specimens.

In fact, for either type of product, no problem was encountered and, in each case, the different strengths obtained under the two atmospheric conditions are clearly apparent. The results on D are typical of those obtained on mag-carbon and tar-bonded magnesite products but those obtained on the "special" are unusual for reasons which are outside the scope of this paper.

Nevertheless the validity of the test is confirmed by general appraisal of the test results and, in particular, by comparison of the weight losses incurred during pre-ignition (1200°C), or coking (900°C) with those obtained during the actual modulus of rupture testing (1200°C). It should be borne in mind that additional weight loss invariably occurs between coking at 900°C or 1000°C and modulus of rupture testing at 1200°C. It is suspected that this loss occurs as a result of oxygen loss from impurity minerals such as Fe₂O₃, at 1200°C, leading to additional oxidation of the carbon content.

5. Permanent Dimensional Change on Firing

There are test procedures available for determining dimensional change, but in most cases a requirement is that the material under consideration contains little or no free carbon. Such tests cannot therefore be applied directly to materials containing >5% carbon. Such materials may have negligible strength after removal of carbon, as shown by the modulus of rupture results for material D in Table 4.

It was decided to investigate a test based on the B.S. 1902: Part 1A, P.L.C. test, but with the specimens embedded in coke in a closed saggur to prevent oxidation. Two trial runs were carried out using magnesia-carbon material A which, on the basis of the work on oxidation resistance was expected to be more sensitive to oxidation than lower carbon grades. In the first trial, three specimens 63×50×50 mm. were cut from the as-received material, dried and weighed, measured using a dilatometer, and embedded in coke in an alumina saggur. They were then fired to 1600°C for 2 hours in a gas-fired furnace and re-weighed and measured on cooling. The second run was identical, except that the test pieces were coked be-

Table 5
P.L.C. and Weight Change of Magnesia-Carbon Refractory (A)

	Weight loss on coking (%)	Weight loss during P.L.C. test (%)	Total weight loss (%)	Permanent linear expansion on coking (%)	Permanent linear expansion at 1600°C (%)	Total linear expansion (%)
Material as-received		3.46			0.33	
		2.72			0.42	
		3.12			0.53	
Mean	N.A.	3.10	3.10	N.A.	0.43	0.43
Coked material	1.20	2.57	3.77	0.29	0.23	0.52
	1.19	2.16	3.35	0.18	0.26	0.44
	1.22	2.24	3.46	0.08	0.26	0.34
	1.20	2.29	3.49	0.13	0.38	0.51
Mean	1.20	2.32	3.52	0.17	0.28	0.45

fore the P.L.C. test, and four test pieces were used. The resulting P.L.C. values and weight changes are shown in Table 5.

Since, except for immersion of the test pieces in carbon, the test is the same as any other P.L.C. test, the main criterion of the validity of the test method is its ability to retain the carbon content of the test specimens. Accordingly the primary purpose of these initial tests was to investigate this aspect.

As might be expected the combined totals of weight loss during coking and testing was greater than the loss incurred on testing uncoked material. Since the loss of volatiles in each instance will inevitably be similar, the variation would appear to be related to total time spent by the test pieces at temperatures exceeding, say, 600°C.

From the figures quoted in Table 2, the 2.32% loss in weight of the coked specimens during subsequent testing at 1600°C represents a 13.5% by weight loss of the carbon content of the mag-carbon test material. It is difficult, on this basis, to assess the validity of the test since there is so little information available for comparison. In fact, it will be seen from Table 4 that the mag-carbon product D lost 1.39% of its total weight (14.6% of carbon) during testing in the hot modulus of rupture reducing test at 1200°C. On this basis, and bearing in mind the much longer time spent at elevated temperature in the P.L.C. test it seems that such orders of loss in weight will prove unavoidable and, therefore, may have to be tolerated.

The amount of carbon surrounding the test specimens may affect the amount of carbon/graphite that is lost. Consequently further trials were carried out in which a comparison was made between different methods of setting the test pieces. In trial 1, the four specimens were all compared in one alumina saggars as before, whereas in trial 2 only two specimens per saggars were tested, the saggars consequently contained more coke. In trial 2 two saggars were fired together to give a total of four specimens, and this method led to an increase in specimen-sidewall distance from 32 to 38 mm. The weight changes and permanent linear change results are shown in Table 6.

Comparing the values of residual carbon content given in Table 2 with the weight losses given in Table 6 shows that material L lost more weight during the second trial than can be accounted for by loss of carbon. This is consistent with visual examination of the specimens which were friable and showed damage at the edges. Due to this damage, which presumably occurred on removing the specimens from the coke, the figures in Table 6 are not considered to show the true carbon loss from the specimens. For this reason, the greater weight losses recorded in the second run are not considered to reflect more oxidizing conditions, but do indicate that the presence of more coke was not sufficient to prevent loss of carbon.

Table 6
Weight Changes and P.L.C. Results

Trial No.	Material	Weight loss during P.L.C. test (%)	Permanent linear shrinkage at 1600°C (%)
1	E	3.93	N.D.
	G	3.93	N.D.
	K	3.11	-0.47
	L	3.13	-0.37
2	E	3.91	N.D.
	G	4.49	-0.55
	K	3.39	-0.47
	L	3.56	-0.42

Besides causing friability of specimens and consequent difficulty of measurement after firing, loss of carbon is undesirable because sintering may occur where carbon is removed from the matrix. The results for the present trials, shown in Table 6 show that shrinkage has occurred in all the specimens which could be measured. This tends to confirm that an unacceptable loss of carbon has occurred, although material L was found to exhibit shrinkage on coking, materials E, G and K showing expansions.

Overall, it appears that more elaborate precautions are necessary to prevent loss of carbon during a high temperature P.L.C. test. Using gas-fired test furnaces of reasonable size it is not possible to greatly increase the size of coking box used, but better results may be obtained in future work by using a mixture of coke and amorphous carbon, the latter oxidizing at a lower temperature than coke. However, considering the weight losses of around 1.4% which have been recorded for test-pieces heated to 1200°C in an argon-hydrogen atmosphere (Table 4), it may prove impossible to obtain reliable results at 1600°C. In this case, the feasibility of testing at lower temperatures will be investigated.

6. Thermal Shock Testing

The question of whether a thermal shock test method is required for carbon-containing materials is debatable. Most products of this type would be expected to exhibit high resistance to thermal shock and therefore the property may not be an important criterion of quality. However, upon coking, the bonding system usually forms a rigid network and the possibility exists that products of relatively low carbon content and high thermal expansion, e.g. some grades of magnesia-carbon, could be prone to thermal shock and a suitable test method might therefore be required.

Test methods whereby the test specimen as a whole is subjected to relatively high temperature under oxidizing conditions as part of the thermal

Table 7
Ribbon Thermal Test Shock – Initial Trial

Conditions	Weight loss during test (%)	% modulus of elasticity retained after 5 cycles
(1) As-received	0.32	81
(2) As-received, with mild steel plate	0.14	92
(3) Coked	0.12	104
(4) Coked with plate	0.05	107

shock cycle, are clearly not applicable. There is a requirement therefore for a lower temperature form of a test or a high temperature form under reducing conditions. Since the latter type of test method would clearly be a complicated system initial attention has been devoted to the former type.

Typical of such a test method is the Ribbon test which would be expected to operate at low test piece temperature on carbon containing refractories and in which some measure of protection from oxidation can be incorporated. The test has already been investigated for a wide range of material and is described in detail elsewhere.⁹ The test basically involves the automatic application of alternate heating and cooling cycles by means of a segmented gas line burner. The length of the cycles may be varied by use of timers controlling the apparatus, but both hot and cold cycles are generally set to 15 minutes, and this standard has been used in the present work. It was anticipated that the oxidizing nature of the test might be a problem with carbon-containing refractories, but steps were taken to avoid this, as described below.

The magnesia-carbon material A was used in initial work, specimens being cut to the "soap" shape regularly used for the Ribbon test, i.e. 230×76×57 mm. As this was a feasibility study rather than a true thermal shock test, only one soap was used for each test, rather than the five generally used to provide evaluation of thermal shock resistance. Four tests were carried out. The first used a soap as cut and dried, the second a soap with the hot face protected by a piece of 0.005" mild steel to prevent oxidation, the third used a coked specimen, and the fourth a coked specimen with protective steel plate. Five cycles of alternate heating and cooling were used for each test. The resonant frequency of each specimen was measured by sonic means before and after thermal shock, and the thermal shock resistance evaluated from these figures as percentage modulus of elasticity retained. The results are shown in Table 7 together with the weight losses measured during the test.

The comparison of modulus of elasticity values by resonant frequency alone assumes that no density change occurs on testing, so weight changes are critical in this test. Although the weight losses in the tests (1) and (2) were small, it was suspected that the changes in modulus of elasticity were largely due to these losses, so coked specimens were used, to avoid loss of volatile material during the test.

A combination of coking and protection by steel plate resulted in a very low weight loss, together with a figure of 107% retained modulus of elasticity. Such apparent increases in strength have been found in tests on silicon carbide, which has very high thermal shock resistance, and indicate that the test is not severe enough to damage the material.

Following this initial trial, further work was carried out on materials G, K and L to provide a comparison between tempered and untempered pitch-bonded materials, and a relatively low carbon magnesite-carbon, which might exhibit lower thermal shock resistance than material A. For each material, three prisms measuring 230×114×38 mm. were used, with the 114 mm. direction vertical on the burner, giving more severe conditions than are obtained with "soap"-shaped specimens. As in test (4) of the initial trial, coked specimens were used, with the hot face protected by steel plate, but 0.002" plate was used, as a further measure to increase the severity of the test.

The nine specimens were placed on the burner in a "closed pavement" setting, i.e. with no gaps between them and with dummy specimens at each end, the three materials being placed alternately.

Table 8
Ribbon Thermal Shock Test – Comparison of Materials

Material	Specimen No.	Weight change during test (%)	% modulus of elasticity retained after 5 cycles
G	1	-0.04	85
	2	-0.01	64
	3	-0.11	74
	Mean	-0.05	74
K	1	-0.06	92
	2	-0.03	*
	3	-0.02	92
	Mean	-0.04	92
L	1	-0.01	92
	2	+0.01	95
	3	+0.01	76
	Mean	0.00	88

* A definite resonant frequency could not be determined for this specimen.

Table 9
Repeat Comparison of Materials

Material	Specimen No.	Weight change during test (%)	% modulus of elasticity retained after 5 cycles
G	1	0.00	95
	2	-0.01	94
	Mean	-0.01	95
K	1	-0.02	95
	2	0.00	93
	Mean	-0.01	94
L	1	-0.08	95
	2	-0.11	91
	Mean	-0.09	93

Five cycles of alternate heating and cooling were applied. The weight and resonant frequency of each specimen was measured before and after thermal shock, as for the first trial, and the percentage weight loss and percentage modulus of elasticity were calculated, giving the results shown in Table 8.

As explained earlier, weight changes are critical in this test. Except for specimen G3, the weight changes shown in Table 8 are near or below that recorded in test (4) of the first trial, in which no evidence of thermal shock damage was obtained. In view of these small weight changes, the changes in modulus of elasticity recorded for material G appear to indicate that thermal shock damage has occurred. However, these results should be treated with suspicion, as, after testing, cracking of the steel plate was observed for all the specimens except L1, resulting in small de-carbonized areas on the hot face. A further test was therefore carried out using 0.005" protective plates giving the results shown in Table 9.

These results indicate that there is no significant difference in behaviour of the three materials tested, and comparison with the results in Table 7 shows the expected superiority of the higher car-

bon material, A. However, the results also indicate that the ribbon test causes little damage even to relatively low carbon materials, making comparison of materials difficult. Therefore, it appears that the ribbon test is not suitable for refractories containing carbon, and, if this is confirmed in further work, an alternative test will be sought.

7. Concluding Remarks

7.1. The simple approach to oxidation resistance testing employed in this study to date has led to problems in the interpretation of results. Detailed consideration will therefore be given to the conditions in which magnesia-carbon materials are used, so that a more simulative test can be investigated.

7.2. A crushing strength test at elevated temperature is useful but 450°C is not necessarily the most appropriate temperature. A series of tests are scheduled to be carried out in a neutral atmosphere at 1000°C to provide further information. It is possible that following the high temperature trials that information gained is no better than that obtained from the proven, cheaper and more flexible modulus of rupture test under reducing conditions.

7.3. The work carried out on P.L.C. testing indicates that it may not be feasible to test magnesia-carbon materials at 1600°C. If oxidation of the test-pieces cannot be brought down to an acceptable level, testing at lower temperature will be investigated.

7.4. Unfortunately it is not yet possible to reach a definite conclusion on the application of the Ribbon thermal shock test to refractories containing carbon. If it is found impossible to compare magnesia-carbon materials by means of this test, a more severe test may be investigated, if required by producers and users of these materials.

Acknowledgement

The authors wish to thank the Chief Executive of the British Ceramic Research Association Limited for permission to publish this paper.

References

1. Hiragushi et al.: *Taikabutsu*, **33**, 265 (1981).
2. Watanabe et al.: *Taikabutsu*, **33**, 571 (1981).
3. Semler, C. E.: *Bull. Amer. Ceram. Soc.* **59**, 732 (1980).

radex

RUNDSCHAU

RADENTHEIN, IM OKTOBER 1984

Inhalt

Heft 3/4

- | | |
|--|-----|
| Erzeugung von Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt im bodenspülenden LD-Tiegel
<i>Wilfried Krieger, Günter Pofel und Reinhard Apfolterer</i> | 419 |
| Untersuchungen zum Reißfähigkeitsverhalten elektronenstrahlgeschweißter hochfester martensitaushärtbarer Stähle
<i>Gerhard Kunze, Hans-Dieter Steffens, R. Deska und Hans Zeilinger</i> | 428 |
| Die Glimmentladungsspektrometrie als oberflächenanalytische Methode in der betrieblichen Praxis
<i>Karl-Heinz Koch, Dieter Sommer und Dieter Grunenberg</i> | 437 |
| Der Glasofenregenerator: Moderne feuerfeste Baustoffe und V_2O_5 -Angriff
Glass Tank Regenerator: Modern Refractory Lining Materials and Attack by V_2O_5
<i>Gerhard Christof und Oskar Mausnitz</i> | 442 |
| Elektronenmikroskopische und polarisationsoptische Bewertung von Nephelinsyenit als neuer Rohstoff für die Glas- und Keramikindustrie
<i>Muzaffer Andac und Heinrich Newesely</i> | 451 |
| Entwicklung eines Verfahrens zur großtechnischen Herstellung von „synthetischem Refraktär-Chromerz“
<i>Heinz Jungmeier</i> | 462 |
| Chemische Optimierung der MgO -Rückgewinnung beim Magnetitverfahren
<i>Otto Fruhwirth und Gerhard W. Herzog</i> | 492 |
| Das Hüttenwerk zu Eisentratten in Kärnten im Jahre 1604
<i>Dirk Götschmann</i> | 501 |



Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, USA.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of General Refractories Company, USA.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie appartient exclusivement à la General Refractories Company, USA.

Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General Refractories Company et ses laboratoires de recherches.

Erzeugung von Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt im bodenspülenden LD-Tiegel*)

Wilfried Krieger, Günter Pofertl und Reinhard Apfalterer, Linz**)

Durch die Einführung des Bodenspülens ist der LD-Prozeß wesentlich flexibler geworden. Den Metallurgen stellt sich nunmehr die Aufgabe, für die an bestimmten Standorten gegebenen Randbedingungen in bezug auf die Einsatzstoffe, die betrieblichen Gegebenheiten und die zu erzeugenden Stahltypen ein spezielles Verfahrens-know-how zu schaffen. Im vorliegenden Bericht werden einige bei der Erzeugung von Stählen mit niedrigen Kohlenstoffgehalten gegebenen Zusammenhänge ansatzweise dargestellt. Auf folgende Aspekte ist besonders zu verweisen:

- Stähle mit Kohlenstoffgehalten bis herab zu etwa 0,015% können ohne Vakuumbehandlung erzeugt werden.
- Der Spülgasverbrauch wird durch eine geeignete Prozeßführung minimiert.
- Mit steigendem Siliciumgehalt des Roheisens wird der Ausbringungsgewinn über den Eisengehalt der Schlacke im Vergleich zum Prozeß ohne Bodenspülung größer.
- Es gelingt trotz einer Kalkeinsparung, deutlich niedrigere Phosphorgehalte (<0,01%) zu erzielen. Ein Vorteil ergibt sich auch beim Schwefelgehalt.
- Durch spezielle Prozeßführungen können die Konzentrationsverhältnisse der Elemente Kohlenstoff, Phosphor und Mangan in gewissen Grenzen variiert werden.
- Bei Sondertiefziehgütern werden mit dem Ziel einer Verbesserung der Werkstoffeigenschaften spezielle Analysen eingestellt.
- Ein Vorteil ergibt sich bei der Erzeugung von bestimmten IF-Stählen und Elektroblechtypen ohne Vakuumbehandlung.

Production of steels with low carbon contents in LD-vessels with bottom stirring

Through the introduction of bottom stirring the LD process has become more flexible. It now remains for the metallurgists to obtain the special know-how, in determining the parameters and their limits regarding charge materials, the process conditions and the steel types to be produced.

In the following report, a few of the given conditions in the production of low carbon steels are listed:

- Steels with carbon contents down to approximately 0.015% can be produced without vacuum treatment.
- The gas consumption is minimized by a suitable process control.
- With increasing silicon content of the blast furnace iron, the

yield-bonus of iron content in the slag compared with the process without bottom stirring is greater.

- It is possible, despite reduced lime consumption to obtain markedly lower phosphorus contents (less than 0.01%). An advantage is also obtained in the sulfur content.
- By special process control, the concentrations of the elements, carbon, phosphorus and manganese can be varied within certain limits.
- With particularly deep drawing qualities, special analyses are used, with the aim of improving the material properties.
- An advantage is also obtained in the production of certain IF-steels and electric steels, without vacuum treatment.

Production d'aciers à bas carbone dans des creusets LD à injection par le fond

L'introduction de l'injection par le fond a donné beaucoup plus de souplesse au procédé LD. Il ne reste plus au métallurgiste qu'à acquérir le savoir faire nécessaire pour rester, dans un cas donné, dans les conditions limites convenables en ce qui concerne les matières premières, les caractéristiques d'exploitation et les connaissances se rapportant aux types d'aciers à obtenir. On présente dans ce rapport certains aspects de la production des aciers à bas carbone par ce procédé:

- Des aciers à teneurs en carbone descendant jusqu'à environ 0,015% peuvent être élaborés sans traitement par le vide.
- La consommation de gaz injecté peut être réduite à un minimum grâce à une conduite appropriée de l'opération.
- Le rendement imputable à la teneur en fer du laitier est amélioré par l'accroissement de la teneur en silicium de la fonte, comparé au procédé sans injection.
- On arrive, malgré une nette économie de chaux, à obtenir

des teneurs en phosphore nettement plus faibles (<0,01%). On note également un avantage en ce qui concerne la teneur en soufre.

- Grâce à des manœuvres particulières, on peut faire varier entre certaines limites les rapports de concentration des éléments carbone, phosphore et manganèse.
- Des analyses spéciales sont effectuées afin d'améliorer les caractéristiques des aciers spéciaux pour emboutissage profond.
- On constate un avantage lors de la production de certains aciers IF et de types destinés aux tôles de transformateurs, sans traitement par le vide.

*) Abdruck aus BHM, Heft 6/84, mit freundlicher Genehmigung des Springer-Verlages

**) Dipl.-Ing. Dr. mont. Wilfried Krieger, Ing. Günter Pofertl und Ing. Reinhard Apfalterer

VOEST-ALPINE AG, A-4010 Linz/Österreich



1. Allgemeines

Mit der Einführung des Bodenspülens beim LD-Tiegel ist der Prozeß wesentlich flexibler geworden (1) bis (4). Bei der VOEST-ALPINE AG wurden im Jahr 1982 zwei Tiegel mit den entsprechenden Einrichtungen für eine Inertgaszufuhr durch den Tiegelboden ausgerüstet. Berichte über erste metallurgische und betriebliche Ergebnisse liegen vor (5), (6). Die bisherigen Untersuchungen haben die Vorteile dieser Verfahrensmodifikation deutlich erkennen lassen, sodaß inzwischen damit begonnen wurde, das Bodenspülen auch bei weiteren Tiegeln einzuführen.

Die Wirkung des Bodenspülens auf das Verhalten verschiedener Elemente kann heute als im wesentlichen bekannt angesehen werden. Versuche mit oft sehr ähnlichen Verfahrensmodifikationen wurden in vielen Stahlwerken durchgeführt (2); die veröffentlichten Ergebnisse zeigen in den grundsätzlichen Zusammenhängen eine weitgehende Übereinstimmung. In dieser Phase des Kenntnisstandes besteht die Aufgabe des Metallurgen darin, die Prozeßführung auf die an verschiedenen Standorten gegebenen speziellen Randbedingungen abzustimmen, um das vorhandene Potential optimal zu nützen. Wesentliche Faktoren sind dabei neben den anlagenbedingten Parametern insbesondere die Roheisenzusammensetzung und die angestrebte Stahlzusammensetzung. Des weiteren ist auch die theoretische Beschreibung der metallurgischen Effekte noch nicht als abgeschlossen zu betrachten.

Ein wesentlicher Aspekt des bodenspülenden Tiegels ist die Möglichkeit, Stähle mit niedrigen Kohlenstoffgehalten ohne zusätzliche Vakuumbehandlung zu erzeugen. In der gegenständlichen Arbeit wird auf die hierbei gegebenen Zusammenhänge näher eingegangen. Die aufgezeigten Ergebnisse wurden bei einem 130-t-Tiegel, bei welchem zwölf Spülsteine auf einem Teilkreisdurchmesser von 0,7 mal dem Innendurchmesser des Tiegels im Bodenbereich angeordnet sind, erhalten.

2. Prozeßführung

Durch das Einblasen von Inertgas durch den Boden wird die Prozeßkinetik deutlich verbessert und der Ablauf der Entkohlungsreaktion bei bereits niedrigen Kohlenstoffgehalten des Bades begünstigt. Dies führt dazu, daß bereits nach Blasende ein deutlich kleineres Produkt $[C] \cdot [O]$ erreicht wird, als dies beim konventionellen LD-Prozeß der Fall ist. Des weiteren kann durch ein Nachspülen nach Beendigung des Sauerstoffblasens ein weiterer Abbau an Kohlenstoff und Sauerstoff erzielt werden. Um einen gewünschten Endkohlenstoffgehalt zu erzielen, kann der Prozeß jedoch unterschiedlich geführt werden. Es gilt daher, jene Prozeßführung zu ermitteln, bei welcher das vorgegebene Ziel möglichst kostengünstig erreicht wird. Der Spülgasverbrauch und die Gesamtdauer einer

Charge (Blaszeit + Nachspülzeit) stehen bei diesen Betrachtungen im Vordergrund. Gleichzeitig müssen jedoch auch Faktoren wie das Ausbringen und das Verhalten der anderen Elemente wie Phosphor und Mangan mitberücksichtigt werden. Im weiteren sollen zu diesem Fragenkomplex einige Hinweise gegeben bzw. Erfahrungen aufgezeigt werden.

Abb. 1 zeigt den Einfluß der Spülgasmenge während des Sauerstoffblasens auf das sich zu Blasende einstellende Produkt $[C] \cdot [O]$. Aus diesem Diagramm können mehrere Aussagen abgeleitet werden:

- Bereits relativ geringe Spülgasmenngen von etwa $0,05 \text{ m}^3$ (i. N.)/t · min wirken sich deutlich in Richtung einer Senkung des Produktes $[C] \cdot [O]$ aus. Der zusätzliche Effekt bei einer weiteren Steigerung der Spülgasmenge auf etwa $0,1 \text{ m}^3$ (i. N.)/t · min ist vergleichsweise geringer.
- Bei den Versuchen wurden einerseits Spülsteine mit gerichteter Porosität mit Kanaldurchmessern von 1 bis 2 mm und andererseits Röhrchensteine mit Röhrcheninnendurchmessern von 5 bis 8 mm zum Einsatz gebracht. Bei den Röhrchensteinen konnte mit höheren Spülgasraten gefahren werden. Bei gleicher Spülgasrate ergab sich, wie aus Abb. 1 ersichtlich, jedoch kein signifikanter Unterschied in bezug auf die Senkung des Produktes $[C] \cdot [O]$. Die Punkte für Versuchskampagnen mit verschiedenen Steintypen liegen im gleichen Streubereich.
- Im Hinblick auf die Minimierung des Gasverbrauches war es wichtig, festzustellen, ob es notwendig ist, während der gesamten Blasdauer mit einer entsprechend hohen Spülrate zu arbeiten. Demgemäß wurden Betriebsweisen, bei welchen während der Gesamtdauer des Sauerstoffblasens die Spülgasmenge gleichbleibt (Spülvariante A), mit solchen Betriebsweisen verglichen, bei welchen zunächst eine geringe Spülgasmenge eingebracht und etwa fünf Minuten vor Beendigung des Sauerstoffblasens die Spülrate erhöht wird (Spülvariante B). In der Abb. 1 sind auf der Abszisse, unabhängig von der Spülvariante, jene Spülraten eingetragen, welche in den letzten fünf Blasminuten zur Anwendung kamen. Man erkennt, daß die Ergebnisse beider Varianten im gleichen Streubereich liegen. Dies bedeutet, daß es im Hinblick auf die Erzielung niedriger Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte nicht notwendig ist, von Prozeßbeginn an hohe Spülgasmenngen zum Einsatz zu bringen; wesentlich für den Kohlenstoffabbau ist die Intensivierung der Badbewegung gegen Prozeßende, wenn die $\{CO\}$ -Bildung schwächer wird.

Weitere wesentliche Aspekte sind das Nachspülen sowie die Abstimmung der Spülintensität beim Sauerstoffblasen und beim Nachspülen. Schon erste Ergebnisse hatten gezeigt, daß das Nachspü-

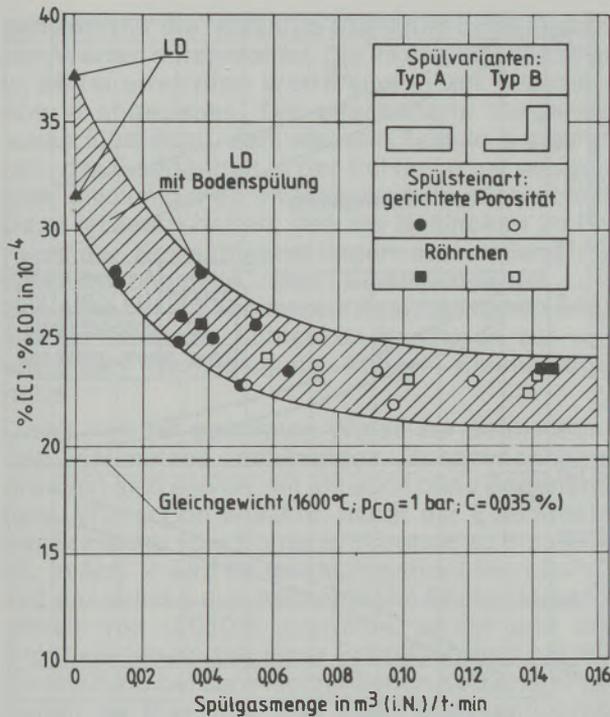


Abb. 1:

Einfluß der Spülgasrate während der letzten Blasminuten auf das Produkt [C] · [O] zu Blasende

len in bezug auf den Kohlenstoffabbau umso wirksamer ist, je höher das Produkt [C] · [O] vor dem Nachspülen liegt, d. h. je geringer die Spülintensität während des Sauerstoffblasens ist. Anhand von Abb. 2 können dazu einige Aussagen getroffen werden. In dieser Darstellung sind die Spülgasraten in den letzten fünf Minuten der Blaszeit durch volle Punkte, jene während der Nachspülzeit durch Kreise gekennzeichnet. Man erkennt:

- Das Produkt [C] · [O] kann durch ein Nachspülen deutlich gesenkt werden.
- Wenn sowohl während des Sauerstoffblasens als auch in der Nachspülphase niedrige Spülgasraten zur Anwendung kommen, liegt das erzielte Produkt [C] · [O] noch relativ hoch (Variante I).
- Ein Vergleich der Varianten II und III zeigt, daß bei einer relativ geringen Spülgasrate beim Sauerstoffblasen und beim Nachspülen (Variante II) fast das gleiche Ergebnis erzielt werden kann wie bei einer sehr hohen Spülgasrate beim Sauerstoffblasen und einer niedrigen Spülgasrate beim Nachspülen (Variante III).
- Analog sind die Fälle IV und V zu sehen. Ein relativ niedriges Produkt [C] · [O] kann mit niedriger Spülgasrate während des Blasens bei einem intensiven Nachspülen erzielt werden (Variante IV) oder auch bei intensivem Spülen während des Blasens und nach dem Blasen (Variante V).
- Die notwendige Menge an Spülgas (Stickstoff und / oder Argon) liegt, wie die Tabelle in Abb. 2 zeigt, bei den Varianten II und IV deutlich niedriger als bei III und V, obwohl das Ergebnis in bezug auf das Produkt [C] · [O] nicht sehr unterschiedlich ist.

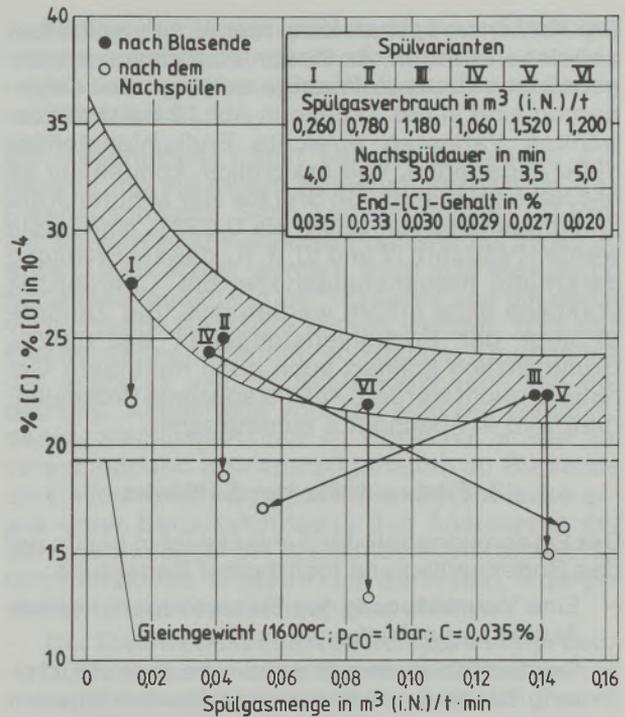


Abb. 2:

Wirkung eines Nachspürens von unterschiedlicher Dauer und Intensität auf das Produkt [C] · [O]

- Bei den Varianten I bis V liegt die Nachspüldauer zwischen drei und vier Minuten. Dies ist für den Stahlwerker unter üblichen Verhältnissen durchaus tragbar. Es ist dies etwa die Zeitspanne, welche auch beim konventionellen LD-Prozeß bis zum Vorliegen des Analyseergebnisses der aus dem gekippten Tiegel gezogenen Probe vergeht und welche dazu ausgenützt werden kann, die optimale Abstichttemperatur einzustellen. Diesbezüglich ist ein kurzes Nachspülen sogar sehr von Vorteil, da Kühlmittelzugaben (z. B. Kalk, Schlacke) rascher wirksam werden. Im Falle, daß eine Substanz zur Anwendung kommt, ist ein Warten bis zum Abstich meist nicht notwendig. Hier bedeutet das Nachspülen zur Kohlenstoffsenkung demnach einen zusätzlichen Zeitaufwand. Der Zeitgewinn durch den Substanzeneinsatz anstelle einer Probenahme aus dem umgelegten Tiegel bleibt dabei bestehen.
- Durch eine Erhöhung der Nachspüldauer können noch kleinere [C] · [O]-Produkte erzielt werden (Variante VI).

In den Abb. 1 und 2 wird zur Kennzeichnung der Wirksamkeit des Bodenspürens der Einfluß der Spülgasraten auf das Produkt [C] · [O] dargestellt. Diese Darstellung wurde deshalb gewählt, weil damit am deutlichsten gezeigt werden kann, in welcher Relation die Stahlzusammensetzung zu den bekannten Gleichgewichtswerten liegt.

Der Kohlenstoffgehalt kann hier nicht unmittelbar abgelesen werden, da dieser letztlich von der angebotenen Sauerstoffmenge abhängt. Zur Orientierung sind in der Tabelle in Abb. 2 bei den ausgewählten Varianten erreichte Endkohlenstoffgehalte angegeben. Wie ersichtlich, können mit einer Nachspüldauer von drei bis vier Minuten Kohlenstoffgehalte von 0,025 bis 0,030% eingestellt werden (Variante IV und V), d. h., daß zur Erzielung derartiger Kohlenstoffgehalte die Chargenzeit praktisch nicht erhöht werden muß. Bei Variante VI liegt der Endkohlenstoffgehalt bei 0,02%. Grundsätzlich können auch noch niedrigere Gehalte erreicht werden. Auf die spezielle Prozeßführung wird in Abschnitt 4 eingegangen.

3. Eisengehalte der Schlacke

Der Eisenoxidgehalt der Schlacke ist in bezug auf das Bodenspülen von mehrfacher Bedeutung:

- Eine Verminderung des Eisenoxidgehaltes bedeutet einen Ausbringensgewinn.
- Der Schlackenangriff auf die Feuerfestzustellung hängt deutlich mit dem Eisenoxidgehalt zusammen.
- Die Höhe des Eisenoxidgehaltes zu Blasende ist von Einfluß auf die Effekte beim Nachspülen.

Demgemäß sollen in dieser Arbeit einige grundsätzliche Zusammenhänge aufgezeigt werden.

Zunächst ist der bekannte Umstand festzuhalten, daß der Eisengehalt der Schlacke durch ein Spülen während des Blasprozesses gesenkt wird. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, ist der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes am Blasendepunkt sehr deutlich ausgeprägt. Vergleicht man beim konventionellen

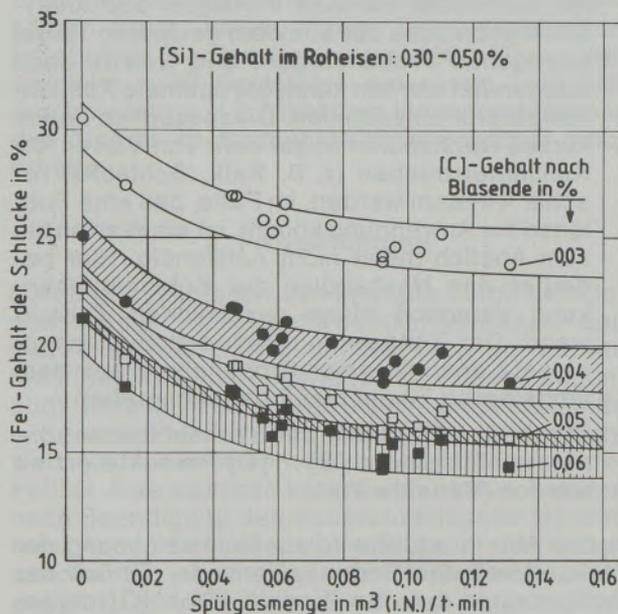


Abb. 3:

Einfluß der Spülintensität in den letzten Blasminuten auf den (Fe)-Gehalt der Schlacke bei unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten zu Blasende

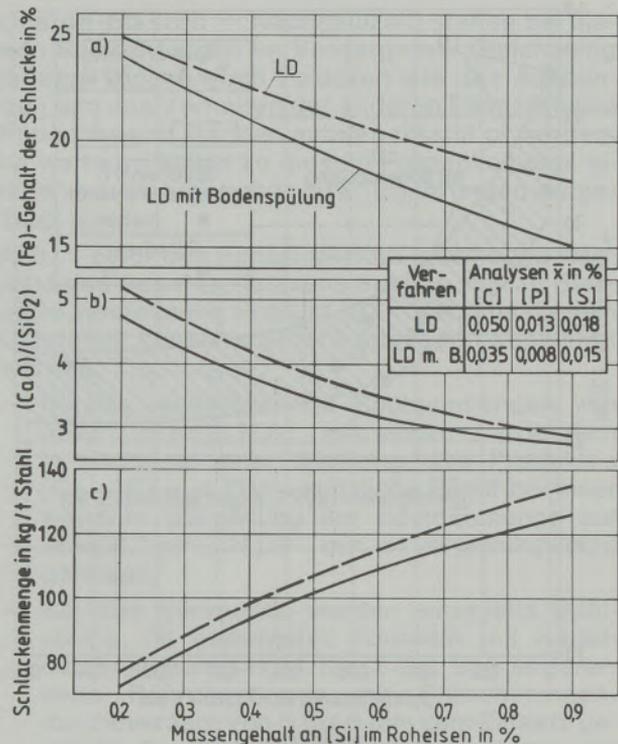


Abb. 4:

Zuordnung verschiedener Größen zum Siliciumgehalt des Roheisens beim LD-Prozeß ohne und mit Bodenspülen (Spülgasmenge: $\sim 0,1 \text{ m}^3$ (i.N.) / t · min)

- (Fe)-Gehalt der Schlacke
- Basizitätsgrad der Schlacke
- Schlackenmenge

LD-Prozeß (Spülgasmenge = Null) übliche Endkohlenstoffgehalte von 0,05% C mit in der Produktion häufig beim Bodenspülen angestrebten Werten von 0,04% C hinsichtlich des Eisengehaltes der Schlacke, so wird aus Abb. 3 ersichtlich, welche Spülgasmenen während des Sauerstoffblases notwendig sind, damit gleiche (Fe)-Gehalte in der Schlacke auftreten.

Der Eisenoxidgehalt der Schlacke ist stark von der Schlackenführung und damit auch von der Roheisenzusammensetzung abhängig. Im Zeitraum der metallurgischen Untersuchungen kam Roheisen mit sehr verschiedener Zusammensetzung zum Einsatz, wodurch es möglich geworden ist, die Auswirkungen vergleichend zu untersuchen. Abb. 4 zeigt die Zusammenhänge zwischen verschiedenen, vom Siliciumgehalt des Roheisens abhängigen Faktoren.

Aus Teilbild c) geht hervor, daß die über den Kalkzusatz bestimmte Schlackenmenge mit dem Siliciumgehalt des Roheisens steigt. Der Anstieg ist nicht proportional, da bei höheren Siliciumgehalten ein in Relation geringerer Kalksatz verwendet werden kann, d. h., daß der Basizitätsgrad $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ sinkt (Teilbild b). Die Wahl des Kalksatzes hat, angepaßt an die jeweiligen speziellen Betriebsbedingungen, so zu erfolgen, daß die sich im Stahl einstellenden Phosphor- und Schwefelgehalte unabhängig vom Siliciumgehalt des Rohei-

sens den für die relevante Stahlgüte einzustellenden Werten entsprechen. Die im vorliegenden Fall im Mittel erreichten Werte sind in der Tabelle in Abb. 4 angegeben. Die geschilderte Vorgangsweise führt dazu, daß, wie aus Teilbild a ersichtlich, der Eisengehalt in der Schlacke mit steigendem Siliciumgehalt im Roheisen deutlich abfällt. Dazu ist festzuhalten, daß die Schlacken im Bereich der Kalksättigung liegen und entlang der Kalksättigungslinie der Eisenoxidgehalt der Schlacke mit zunehmendem Basizitätsgrad steigt. Stärker basische Schlacken benötigen zur vollständigen Verflüssigung höhere Eisenoxidgehalte.

Diese von der gewählten Weise zur Bestimmung des Kalksatzes abhängigen Zusammenhänge ergeben sich sowohl mit als auch ohne Bodenspülung. Wie schon erwähnt, hängt der Eisengehalt der Schlacke vom Kohlenstoffgehalt zu Blasende ab. In Abb. 4 wird für den konventionellen LD-Prozeß der übliche durchschnittliche Endkohlenstoffgehalt von 0,050% zugrunde gelegt und das Ergebnis jenem bei einer Prozeßführung mit Bodenspülung bei durchschnittlichen Kohlenstoffgehalten zu Blasende von 0,035% gegenübergestellt. Letzterer wurde deshalb gewählt, weil, ausgehend von einem derartigen Gehalt zu Blasende, durch ein Nachspülen bei Bedarf niedrige Endkohlenstoffgehalte von etwa 0,020 bis 0,025% erzielt werden können. Was den Kalksatz betrifft, so gilt der Vergleich in Abb. 4 für den Fall, daß beim Prozeß mit Bodenspülung durchschnittlich etwa 6% weniger Kalk gesetzt wurde. Abb. 4 läßt folgende Feststellungen zu:

- Bezogen auf bestimmte Siliciumgehalte im Roheisen, kann beim LD-Verfahren mit Bodenspülung mit etwas geringerem Kalksatz bzw. geringerer Schlackenmenge gefahren werden, ohne daß in bezug auf Phosphor und Schwefel Nachteile in Kauf genommen werden müssen. Im gegenständlichen Fall wurde der Kalksatz so gewählt, daß letztlich gegenüber dem konventionellen LD-Prozeß niedrigere Phosphor- und Schwefelgehalte nach einem Nachspülen von drei bis vier Minuten Dauer erzielt wurden. Bei Stählen, bei welchen keine Senkung der Phosphor- und Schwefelgehalte notwendig ist, kann demgemäß noch mehr an Kalk eingespart werden.
- Bei gleichen Siliciumgehalten im Roheisen stellt sich unter den gekennzeichneten Bedingungen beim Bodenspülen ein niedrigerer Eisengehalt in der Schlacke ein.
- Der geringere Kalksatz beim Prozeß mit Bodenspülung führt dazu, daß ein geringerer Basizitätsgrad der Schlacke gegeben ist.
- Die geringere Schlackenmenge ist im wesentlichen auf den niedrigeren Kalksatz sowie auf den niedrigeren Eisengehalt der Schlacke zurückzuführen.
- Durch die bessere Ausnutzung der Phosphor- und Schwefelaufnahmekapazität der Schlacke

infolge des Bodenspülens wird der Effekt der etwas geringeren Schlackenmenge bzw. des etwas niedrigeren Basizitätsgrades mehr als kompensiert.

Ein wesentlicher Punkt bei der Erzeugung von Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt ist das Eisenausbringen. Beim konventionellen LD-Prozeß können zwar Kohlenstoffgehalte bis herab zu etwa 0,03% erzielt werden, doch muß dies durch hohe Eisengehalte in der Schlacke und die damit verbundenen Nachteile erkauft werden. Was das Eisenausbringen betrifft, so sind der Eisengehalt der Schlacke und die Schlackenmenge von Bedeutung. Ausgehend von den sich bei verschiedenen Siliciumgehalten im Roheisen sowie bei verschiedenen Kohlenstoffgehalten zu Blasende einstellenden Eisengehalten in der Schlacke sowie unter Berücksichtigung des Ansteigens der Schlackenmenge mit steigendem Siliciumgehalt des Roheisens, ergeben sich die in Abb. 5 dargestellten Zusammenhänge. Man erkennt:

- Der Eisenverlust über die Schlacke steigt beim LD-Prozeß mit zunehmendem Siliciumgehalt im Roheisen relativ stark an. Beim LD-Prozeß mit Bodenspülung sind die Auswirkungen des Siliciumgehaltes des Roheisens wesentlich geringer. Der Vorteil des Bodenspülens wird demnach mit steigendem Siliciumgehalt im Roheisen größer.
- Die Eisenmenge in der Schlacke ist beim Prozeß mit Bodenspülung bei einem Blasen auf etwa 0,03% Kohlenstoff etwa gleich hoch wie beim Prozeß ohne Bodenspülung beim Blasen auf 0,05%. Bei einem Ausgangsgehalt von 0,03% können durch ein Nachspülen ohne Schwierigkeiten Kohlenstoffgehalte von 0,02% erzielt werden. Während des Nachspülens ändert sich der Eisengehalt der Schlacke nur wenig. Das Eisenausbringen wird daher wesentlich von den Verhältnissen beim Sauerstoffblasen bestimmt. Es kann demnach festgestellt werden, daß Stähle mit sehr niedrigen Kohlenstoffgehalten um 0,02% ohne größeren Ausbringungsverlust über den Eisengehalt der Schlacke erzeugt werden können, als er sich beim konventionellen LD-Prozeß bei Endkohlenstoffgehalten von 0,05% einstellt.
- Im Falle, daß lediglich Kohlenstoffwerte von 0,03% gefordert sind, genügt es, das Sauerstoffblasen bei etwa 0,04% zu beenden. Der Ausbringengewinn über den Eisengehalt der Schlacke beträgt dann bei mittleren Siliciumgehalten im Roheisen im Vergleich zum LD-Prozeß ohne Bodenspülung ~0,5%. Würde man beim Prozeß ohne Bodenspülung durch ein „Überfrischen“ einen gleich niedrigen Kohlenstoffgehalt von 0,03% einstellen, würde in diesem Fall der Ausbringensunterschied in bezug auf den Eisengehalt der Schlacke über 1% betragen.

Die Abb. 4 und 5 gelten für eine Spülgasmenge im letzten Blasabschnitt von ~0,1 m³ (i. N.)/t · min.

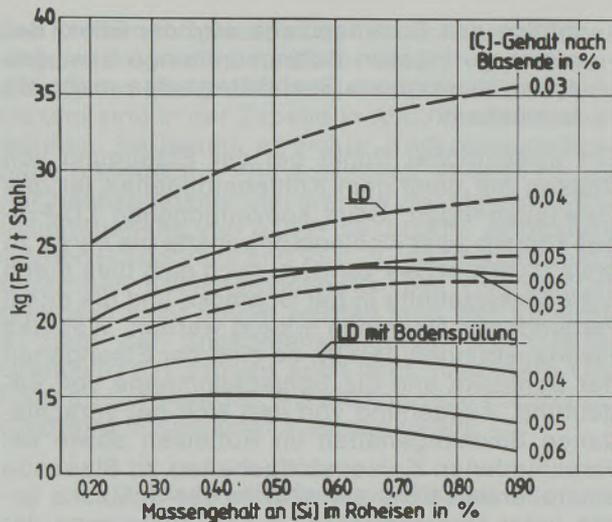


Abb. 5:

Zusammenhang zwischen der Eisenverschlackung und dem Siliciumgehalt des Roheisens beim LD-Prozeß ohne und mit Bodenspülung (Spülgasmenge: $\sim 0,1 \text{ m}^3 \text{ (i.N.)} / \text{t} \cdot \text{min}$)

In Abb. 6 ist zur Orientierung nochmals der Einfluß der Spülgasmenge dargestellt, wobei als Parameter der Siliciumgehalt des Roheisens gewählt wurde. Auch aus dieser Darstellung ist ersichtlich, daß der Unterschied im Eisengehalt der Schlacke bei höheren Siliciumgehalten im Roheisen größer ist. Die Erklärung für diesen Effekt liegt darin, daß die durch das Spülen intensivierte Wechselwirkung zwischen Bad und Schlacke gegen Blasende auch bei höheren Schlackenmengen (= höherer Siliciumgehalt des Roheisens) niedrige Eisengehalte der Schlacke gewährleistet, während beim Prozeß ohne Bodenspülung bei höherer

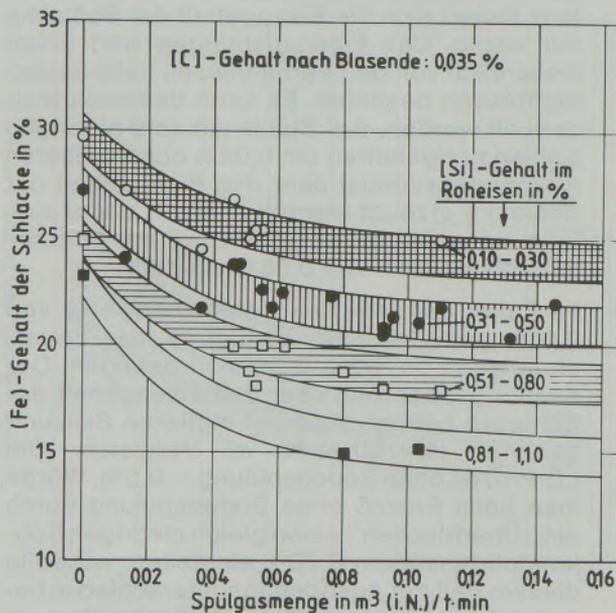


Abb. 6:

Einfluß der Spülintensität in den letzten Blasminuten auf den (Fe)-Gehalt der Schlacke bei unterschiedlichen Siliciumgehalten des Roheisens

Schlackenmenge verschlacktes Eisen weniger leicht über die Wechselwirkung mit dem Bad abgebaut wird.

4. Erzeugung spezieller Stähle

Auf welche Weise die Vorteile des Bodenspülens am besten ausgenutzt werden können, hängt von den zu erzeugenden Stahltypen ab. Nachfolgend werden anhand von Beispielen einige Hinweise gegeben.

4.1. Sondertiefziehgüten

In der vorliegenden Arbeit wird auf die Möglichkeiten zur gezielten Einstellung bestimmter Stahlanalysen für Sondertiefziehgüten Bezug genommen. Wesentlich ist insbesondere die Erzielung niedriger Kohlenstoffgehalte; darüber hinaus müssen jedoch auch die anderen Elemente wie Mangan, Phosphor und Schwefel abgesenkt werden.

Vor Einführung des Bodenspülens lagen die durchschnittlichen Analysenwerte bei Sondertiefziehgüten bei 0,05% C, 0,25% Mn und 0,013% P. In bezug auf die Einstellung dieser Elemente ist nunmehr eine größere Flexibilität gegeben, wobei durch Variation des Spülprogrammes, der Lanzaufweise und der Schlackenmenge unterschiedliche Gehalte angestrebt und erreicht werden können. Die Werkstoffeigenschaften des Tiefziehbleches können durch eine Modifikation der Analyse deutlich verbessert werden. Über die Zusammenhänge zwischen der Schmelzanalyse, den Parametern im Bereich der Warm- und Kaltformgebung und den Werkstoffeigenschaften wird an anderer Stelle ausführlich berichtet (7).

Dem Schmelzmetallurgen können von seiten des Werkstofffachmannes unterschiedliche Aufgaben gestellt werden. Beispielsweise kann die Forderung dahingehend lauten, alle genannten Elemente auf möglichst tiefe Werte einzustellen; es kann jedoch auch zweckmäßig sein, den Kohlenstoffgehalt nicht allzu tief abzusenken. Nachfolgend werden beispielhaft verschiedene Arten der Prozeßführung gezeigt, welche zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.

– Bei einer Prozeßführung gemäß Variante A (Abb. 7) werden besonders niedrige Kohlenstoffgehalte erreicht. Die Variante ist gekennzeichnet durch ein relativ hartes Sauerstoffblasen bei intensiver Spülung in der zweiten Prozeßhälfte. Der Kohlenstoffgehalt liegt bereits am Blasende mit 0,02% sehr niedrig. Um auch ein mehrminütiges intensives Nachspülen zu ermöglichen, werden etwas erhöhte Blasendtemperaturen eingestellt. Dies ist zwar in bezug auf den Phosphorgehalt nicht optimal; dieser liegt jedoch infolge des Blasens auf tiefe Kohlenstoffgehalte bereits bei Blasende relativ niedrig. Das intensive Nachspülen bedingt ein weiteres deutliches Absinken der Elemente Kohlenstoff und Phosphor auf durchschnittlich 0,012% bzw. 0,007%. Die nach Spülende er-

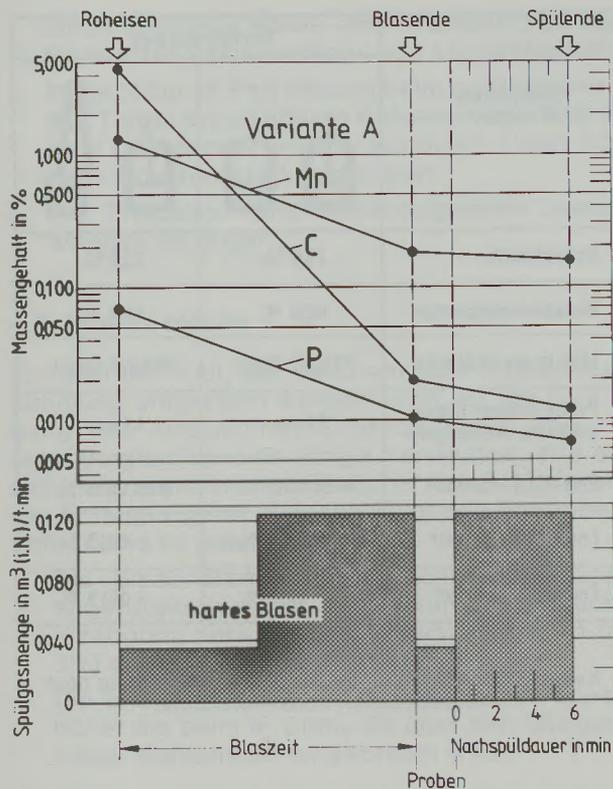


Abb. 7:

Prozessvariante zur Erzeugung von Stahl mit besonders niedrigem Kohlenstoffgehalt im bodenspülenden Tiegel

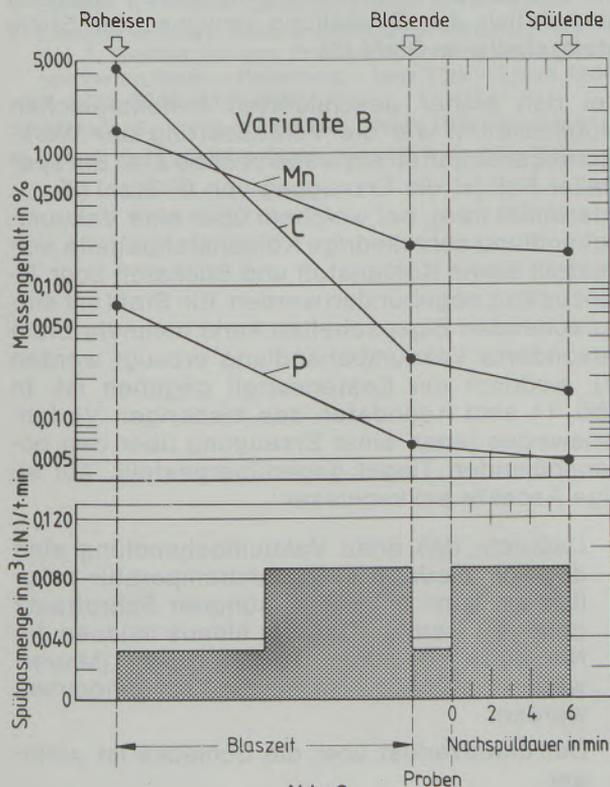


Abb. 8:

Prozessvariante zur Erzeugung von Stahl mit besonders niedrigem Phosphorgehalt im bodenspülenden Tiegel

reichten Mangangehalte liegen bei dieser Variante mit durchschnittlich 0,17%, bezogen auf einen Roheisenmangangehalt von 1,30%, ebenfalls tief.

- Bei Variante B (Abb. 8) steht die Erzielung besonders niedriger Phosphorgehalte im Vordergrund. Es wird bei höherem Kalksatz weicher geblasen. Wesentlich ist eine nicht zu starke Überhöhung der Blasendtemperatur. Ein mehrminütiges Nachspülen senkt die Gehalte an Kohlenstoff und Phosphor. Nach dem Spülen sind niedrigere Phosphorgehalte (~0,005%), aber höhere Kohlenstoffgehalte (~0,015%) gegeben als bei Variante A. Die Mangangehalte liegen etwa gleich hoch.
- Im Falle, daß etwas höhere Kohlenstoffgehalte anzustreben sind, jedoch der Phosphorgehalt trotzdem relativ tief liegen soll, kann beispielsweise die Prozeßführungsvariante C (Abb. 9) gewählt werden. Bei etwas erhöhtem Kalksatz wird sehr weich geblasen und gleichzeitig die Spülrate niedrig gehalten. Das Blasen wird bei Kohlenstoffgehalten zwischen 0,035 und 0,040% beendet, wobei vergleichsweise niedrige Blasendtemperaturen zu gewährleisten sind. Die Phosphorgehalte liegen in diesem Fall bereits bei Blasende unter 0,010% und werden beim Nachspülen (lediglich etwa vier Minuten) noch weiter gesenkt. Besonderer Aspekt dieser Variante ist der wesentlich nied-

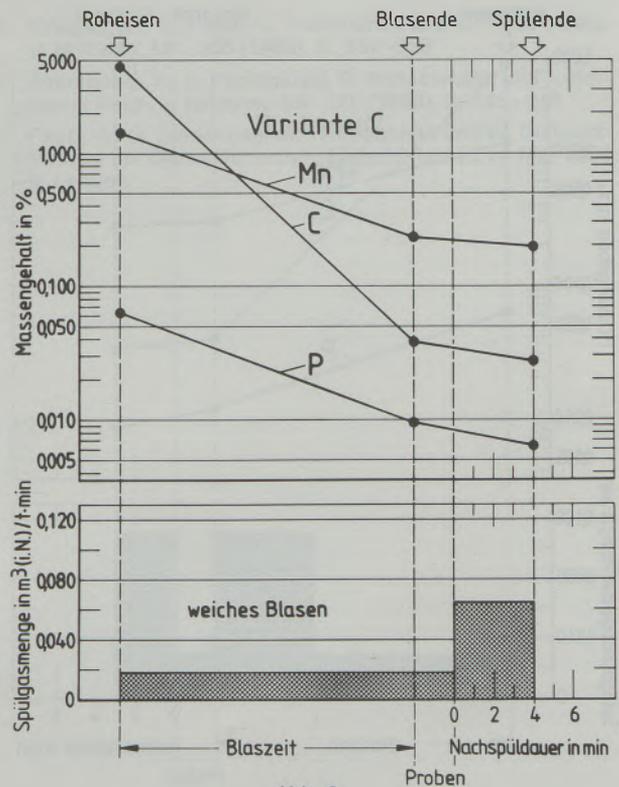


Abb. 9:

Prozessvariante zur Erzeugung von Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt um 0,03% und niedrigem Phosphorgehalt im bodenspülenden Tiegel

rigere Spülgasverbrauch im Vergleich zu den Varianten A und B. Der Mangengehalt nach Spülende liegt bei Variante C mit durchschnittlich 0,19% noch relativ niedrig. Die nur niedrige Spülgasrate während des Blasens führt noch nicht zu einer stärkeren Erhöhung des Mangausbringens; der Manganabbau durch das Nachspülen ist trotz der kurzen Spülzeit etwas stärker, da durch das weiche Blasen die Schlacke höhere Eisenoxidgehalte aufweist.

- Schließlich zeigt die Variante D (Abb. 10) einen Fall, bei welchem Kohlenstoffgehalte um 0,035% bei gleichzeitig höheren Mangangehalten ($\sim 0,28\%$) und noch relativ niedrigen Phosphorgehalten ($< 0,010\%$) angestrebt werden. Bei relativ weichem Blasen wird auf Kohlenstoffgehalte von etwa 0,04% gefrischt. Wichtig ist, daß die Blasendtemperatur nicht zu hoch liegt. Ein kurzzeitiges Nachspülen von drei Minuten Dauer senkt den Phosphorgehalt auf die gewünschten Werte. Der Mangengehalt liegt entsprechend dem relativ hohen Kohlenstoffgehalt und der Wirkung des Spülsens zu Blasende relativ hoch und ändert sich beim kurzzeitigen Nachspülen wenig.

Im Zusammenhang mit der Erzeugung von Sondertiefziehgütern ist auch die Einhaltung bestimmter Aluminium- und Stickstoffgehalte von Bedeutung. Auch diesbezüglich bietet der bodenspülende Tiegel wesentliche Vorteile. Aufgrund des

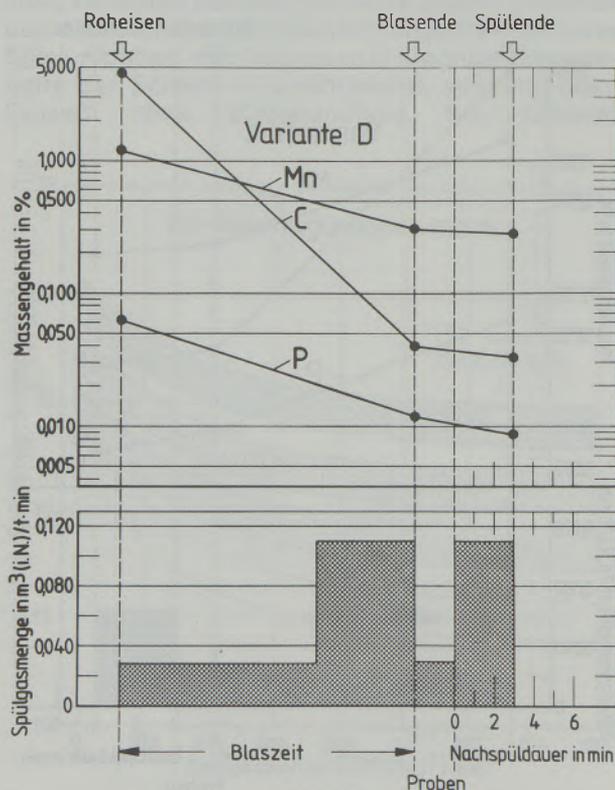


Abb. 10:

Prozessvariante zur Erzeugung von Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt um 0,035% bei erhöhtem Mangausbringen im bodenspülenden Tiegel

Kenndaten IF-Stahl	Verfahrensweg	
Schrottsatz	255 %	220 %
Blasendtemperatur	1650 °C	1700 °C
(Fe) in der Schlacke	27 kg/t Stahl	30 kg/t Stahl
Prozeßdauer Blasende bis Gießbeginn	29 min	45 min
End - [C] - Gehalt	max. 0,015 %	max. 0,008 %
End - [P] - Gehalt	~ 0,008 %	~ 0,013 %
End - [S] - Gehalt	~ 0,010 %	~ 0,013 %

Abb. 11:

Kennzeichnende Daten bei der IF-Stahlerzeugung nach verschiedenen Verfahrenswegen

nach dem Nachspülen sehr homogenen Bades können mittels einer Sauerstoffaktivitätsmessung vor dem Abstich die Aluminiumzusätze mit wesentlich höherer Treffsicherheit vorgegeben werden. Die Möglichkeit, Argon und/oder Stickstoff als Spülgas zu verwenden, erhöht die Flexibilität hinsichtlich der Einstellung gewünschter Stickstoffgehalte im Stahl (5).

Bei den bisher geschilderten metallurgischen Möglichkeiten war die Verbesserung der Werkstoffeigenschaften ein wesentliches Ziel. Ein spezieller Fall ist die Erzeugung von IF-Stahl (IF... interstitial free), bei welchem über eine Vakuumbehandlung sehr niedrige Kohlenstoffgehalte eingestellt sowie Kohlenstoff und Stickstoff über Titanzusätze abgebunden werden. Ein Stahl mit entsprechenden Eigenschaften kann nunmehr ohne gesonderte Vakuumbehandlung erzeugt werden (7), wodurch ein Kostenvorteil gegeben ist. In Abb. 11 sind Kenndaten des bisherigen Verfahrensweges jenen einer Erzeugung über den bodenspülenden Tiegel gegenübergestellt. Auf einige Aspekte sei verwiesen:

- Dadurch, daß ohne Vakuumbehandlung eine deutlich niedrigere Blasendtemperatur möglich ist, kann mit einem höheren Schrottsatz gefahren werden. Darüber hinaus müssen die Nachteile zu hoher Temperaturen (Mauerwerksverschleiß) nicht mehr in Kauf genommen werden.
- Der Eisenverlust über die Schlacke ist geringer.
- Die Prozeßdauer wird deutlich verringert. Den Angaben liegt eine Betriebsweise mit Sub-

- lanze zugrunde sowie eine Transportzeit der Pfanne zur Vakuumanlage von sechs Minuten.
- Im gegebenen Fall werden beim bodenspülenden Tiegel etwas höhere Kohlenstoffgehalte in Kauf genommen; sie werden durch etwas höhere Titanzusätze kompensiert.
- Die Phosphor- und Schwefelgehalte liegen deutlich niedriger.

4.2. Elektrobleche

Ein weiterer Fall, bei welchem eine Vakuumbehandlung umgangen werden kann, ist die Erzeugung von bestimmten Elektroblechen. Abb. 12 zeigt vergleichsweise einige Kenndaten. Wie ersichtlich, ergeben sich ähnliche Aspekte wie bei der Erzeugung von IF-Stahl. Folgende Besonderheiten sind zu beachten:

- Die Blasendtemperaturen können niedriger angetragen werden, da der zur Elektroblecherzeugung notwendige Siliciumzusatz (~1,0–3%) einen Wärmegewinn mit sich bringt.
- Die End-[C]-Gehalte (Gußprobe) liegen etwas höher als beim IF-Stahl, da über den Siliciumträger Kohlenstoff eingebracht wird.

- Der etwas höhere Kohlenstoffgehalt beim Verfahrensweg über den bodenspülenden Tiegel wird durch eine um etwa 10% längere Bandglühdauer kompensiert.

Kenndaten Elektro - Blech	Verfahrensweg	
		
Schrottsatz	27 %	24 %
Blasendtemperatur	1630 °C	1670 °C
(Fe) in der Schlacke	27 kg/t Stahl	30 kg/t Stahl
Prozeßdauer Blase - ende bis Gießbeginn	31 min	43 min
End - [C] - Gehalt	~ 0,020 %	~ 0,015 %
Bandglühdauer	105 - 115 %	100 %

Abb. 12:
Kennzeichnende Daten bei der Stahlerzeugung für Elektrobleche nach verschiedenen Verfahrenswegen

Literaturverzeichnis

- Schäfer, K.: Stahl u. Eisen 103 (1983), S. 153–154.
- Leutgöb, A., und E. Fritz: Gmelin-Durrer, Metallurgy of Iron, Vol. 7, Trenkler, Krieger, Practice of Steelmaking 1, Springer-Verlag Berlin – Heidelberg – New York – Tokyo 1984, S. 322a–363a, 232b–256b.
- Ishihara, S.: Iron & Steelmaker, March 1982, S. 43–48.
- Lange, K. W.: Stahl u. Eisen 101 (1981), S. 860–866.
- Krieger, W., G. Pofnerl, L. Pochmarski und O. Köller: Berg- u. Hüttenm. Mh. 128 (1983), S. 332–338.
- Abendstein, K., L. Pochmarski, R. Schossmann und A. Sorrmann: Berg- u. Hüttenm. Mh. 128 (1983), S. 436–443.
- Papp, G., G. Giedenbacher, H. Ponschab und W. Schwarz: Vortrag am Österreichischen Eisenhüttenstag im Mai 1984 in Leoben.

Untersuchungen zum Rißzähigkeitsverhalten elektronenstrahlgeschweißter hochfester martensitaushärtbarer Stähle

Gerhard Kunze, München, Hans-Dieter Steffens, Dortmund, R. Deska, München, und Hans Zeilinger, München

Das Zähigkeitsverhalten von Elektronenstrahlschweißverbindungen hochfester martensitaushärtbarer Stähle vom 18%-Ni-Typ und 13%-Ni-Typ wird durch stabile Austenitphasen und verspröde Ausscheidungen negativ beeinflusst.

Es galt daher, das Ausscheidungsverhalten durch geeignete Wärmebehandlungsmaßnahmen gezielt zu steuern, um damit die Zähigkeit der Schweißverbindungen zu steigern.

Zum Zähigkeitsnachweis wurden bruchmechanische Untersuchungen an unterschiedlich wärmebehandelten, oberflächen-gekerbten Verbindungsschweißproben der Werkstoffe X2 NiCoMo 18 12 4, X2 NiCoMo 13 15 10 und X2 NiCoMoW 18 12 2 3 durchgeführt.

Über die Ergebnisse der Rißzähigkeitsuntersuchungen und die Ermittlung kritischer Spannungen in Abhängigkeit der Rißtiefe wird im folgenden berichtet.

Investigations on crack resistance properties of electron beam welded high strength martensitic hardened steels

The toughness of electron beam welded parts of high strength martensitic hardened steels of the types 18% Ni and 13% Ni has a negative influence through stable austenite phase and brittle precipitates.

It is necessary, therefore, to control the precipitation by suitable heat treatment methods to increase the toughness of welded parts.

For the testing of toughness, fracture mechanic tests were carried out on welded test pieces X2 NiCoMo 18 12 4, X2 NiCoMo 13 15 10 and X2 NiCoMoW 18 12 2 3, which have undergone various heat treatments and have surface notches.

Results of the crack resistant properties are reported and also the determination of critical stresses dependent on notch depth.

Etude de la ténacité d'aciers martensitiques aptes au durcissement structural, hautement résistants, soudés par bombardement d'électrons

La ténacité d'aciers martensitiques aptes au durcissement structural des types 18% Ni et 13% Ni, soudés par bombardement d'électrons, subit une influence négative de la part des phases stables d'austénite et des précipités fragilisants.

Il faut par conséquent exercer un contrôle du phénomène de précipitation au moyen de traitements thermiques appropriés, afin d'améliorer la ténacité de l'assemblage soudé.

Le facteur d'intensité critique de contrainte a été déterminé au moyen d'essais mécaniques de rupture sur des éprouvettes à entaille superficielle, ayant subi des traitements thermiques variables, constituées d'aciers X2 NiCoMo 18 12 4, X2 NiCoMo 13 15 10 et X2 NiCoMoW 18 12 2 3.

On donne les résultats de ces essais en fonction de la profondeur des fissures.

1. Einleitung

Bei den Maraging-Stählen handelt es sich neben den Ausformstählen um Eisenbasis-Werkstoffe mit den gegenwärtig höchsten Werten von Streckgrenze und Zugfestigkeit bei technisch annehmbarer Bruchdehnung. Sie verdanken ihre Festigkeit größtenteils, aber nicht ausschließlich, der Ausscheidungshärtung.

Es gelang Bieber (1) und später Decker, Eash und Goldman (2), Zusatzelemente zu finden, die diese Legierungen im martensitischen Zustand durch Bildung intermetallischer Phasen aushärten, ohne daß bereits eine Austenitrückumwandlung eintritt.

Die martensitaushärtbaren Stähle sind aufgrund ihres besonderen Härtemechanismus schweißtechnisch relativ einfach zu verarbeiten (3). Die anfangs entwickelten Stähle, deren werkstofftechnische Probleme als gelöst angesehen werden können, genügen jedoch den heutigen Anforderungen bei hochbelasteten und z. T. extrem dünnwandigen Bauteilen, die dort eingesetzt werden, wo eine gewichtssparende Bauweise erforderlich ist, wie z. B. im Apparatebau (z. B. für Hochdruckautoklaven, Druckbehälter für quasi-statische Beanspruchungen, Wärmetauscherrohre, Zentrifugen), im allgemeinen Maschinenbau (z. B. für hochbeanspruchte Federn), in Luft-

und Raumfahrt (z. B. für Treibstofftanks, Tragflächenbeplankungen, Raketenantriebsgehäuse) sowie für Kraftmeßdosen, nicht mehr. Es werden deshalb vornehmlich weiterentwickelte Werkstoffe mit höheren Festigkeiten eingesetzt.

Die Entwicklung der martensitaushärtbaren Werkstoffe lief dabei in zwei Richtungen:

1. Ausgehend von dem 18%-Ni-Typ:
 - Erhöhung des Titan-Gehaltes bis auf Werte über 2%,
 - gleichzeitiger Zusatz von weiteren ausscheidungshärtenden Elementen, wie Aluminium, Vanadin u. a.,
 - Variation der Hauptlegierungselemente Nickel, Kobalt, Molybdän, vorwiegend in der Absicht, die Martensittemperatur anzupassen.
2. Ausgehend von dem 13%-Ni-Typ (Legierung Bieber):
 - Untersuchung verschiedener Titangehalte: Ti-frei, 0,2% Ti, höhere Titan-Gehalte,
 - stärkere Modifikation des Werkstoffs NiCoMo 13 15 10
 - mit Zusätzen an weiteren ausscheidungshärtenden Elementen.

Durch zusätzliche thermomechanische Behandlungen wurden bei diesen Werkstoffvarianten Festigkeiten bis zu 3000 N/mm² erreicht (4). Das Verschweißen der genannten Stähle erfolgt vorzugsweise durch das Elektronenstrahlverfahren. Hierbei können die Verbindungen nach Lösungsglühen und Aushärten annähernd die Grundwerkstofffestigkeit erreichen (5). Allerdings kann das Schweißgut sehr stark verspröden, wodurch die Zähigkeit der Schweißverbindung absinkt. Diese Versprödung tritt besonders beim EB-Schweißen des Werkstoffs X2 NiCoMo 13 15 10 auf. Sie wird auf Molybdänausscheidungen zurückgeführt, die bei diesem Werkstoff jedoch noch nicht näher identifiziert werden konnten. Eine weitere Schwierigkeit bei allen martensitaushärtenden Stählen besteht einerseits in der Bildung von stabilem, nicht aushärtbarem Austenit – vorzugsweise durch Seigerung zwischen den Dendriten des erstarrenden Schweißguts. Andererseits kann durch die Seigerungen die Reaustenitisierungstemperatur merklich abgesenkt werden. Der

Austenit kann durch Glühen oberhalb 815°C wieder beseitigt werden (6).

Ein dem Wiederaushärten vorangestelltes Lösungsglühen ist dabei jedoch nicht immer möglich, da hierdurch die Kaltverfestigung wieder aufgehoben wird. Hieraus ergeben sich besondere Wärmebehandlungsprobleme.

Neben ausreichenden Festigkeitseigenschaften ist bei den untersuchten martensitaushärtbaren Werkstoffen eine ausreichende Reißzähigkeit zu fordern, um die Betriebssicherheit bei hohen Beanspruchungen sicherzustellen. Dies ist jedoch nur bedingt gegeben, da eine Steigerung der Festigkeit in der Regel mit einer Absenkung der Reißzähigkeit verbunden ist (Abb. 1).

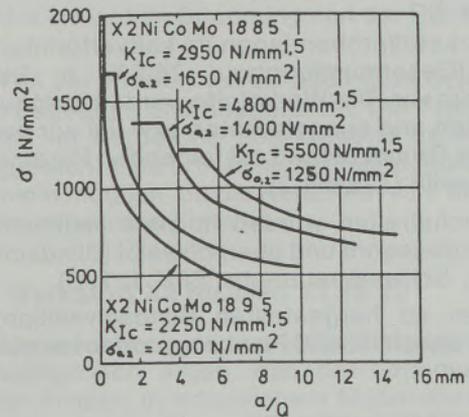


Abb. 1:

Reißzähigkeit in Abhängigkeit des Werkstoffzustandes (7)

Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, hängt die Reißzähigkeit entscheidend von dem durch die jeweilige Wärmebehandlung vorgegebenen Werkstoffzustand ab. Wird durch Legierungsänderung eine Festigkeitssteigerung erzielt, ist i. a. mit einer Zähigkeitsminderung zu rechnen.

2. Untersuchungsziele

Ziel der Untersuchungen war es, das Zähigkeitsverhalten von Elektronenstrahlschweißverbindungen aus hochfesten martensitaushärtbaren Stählen zu untersuchen und, soweit möglich, durch geeignete Wärmebehandlung zu verbessern.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Versuchswerkstoffe

Element (Gew.-%)	C	Al	Co	Mo	Ni	Ti	V	W
Werkstoff								
A: X2 NiCoMo 18 12 4	0,007	0,06	12,0	3,98	17,9	1,7	-	-
B: X2 NiCoMo 13 15 10*	0,003	0,09	15,0	10,40	13,2	Z	Z	-
C: X2 NiCoMoW 18 12 2 3	0,003	0,36	13,8	2,0	18,0	1,7	Z	3,0

Z = Zusatz unter 1%

* modifizierte Zusammensetzung hinsichtlich des konventionellen Werkstoffs X2 NiCoMo 13 15 10

Tabelle 2
Schweißparameterkombinationen (SPK)

SPK	Spannung [kV]	Strom [mA]	Geschwindigkeit [mm/s]	Weldfrequenz [Hz]	Strahl
1	120	1	25	500	defokussiert
2	120	2	50	500	defokussiert
3	120	2	50	500	fokussiert

3. Probenvorbereitung

Für die Untersuchungen wurden drei verschiedene Werkstoffe entsprechend den unter Punkt 1 beschriebenen Entwicklungstendenzen benutzt (Tabelle 1).

Die Werkstoffproben lagen im kaltverformten Zustand (Gesamtumformgrad 76,5%) in Dicken $< 0,5$ mm vor. Die Werkstoffe wurden im lösungsgeglühten und ausgehärteten bzw. im nur ausgehärteten Grundzustand mit folgenden Parametern verschweißt (Tabelle 2).

Die Blechstreifen wurden in einer Haltevorrichtung eingespannt und überschweißt (Blindschweißungen, Schweißparameter SPK 1, 2, 3).

Aus den so hergestellten Blindschweißproben wurden anschließend Flachzugproben hergestellt (Abb. 2).

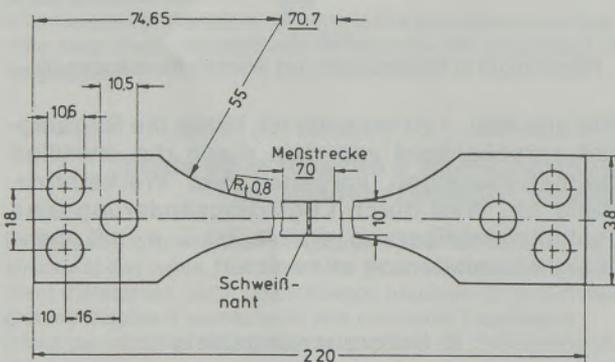


Abb. 2:
Flachzugproben

Diese Proben wurden nach Fertigstellung wiederum lösungsgeglüht und ausgehärtet (bzw. nur ausgehärtet). Die Aushärtung wurde im Lauf der Untersuchungen entsprechend den Zwischenergebnissen verändert.

Über das Aushärtungs- und Festigkeitsverhalten wurde an anderer Stelle ausführlich berichtet (8). Bei den durchgeführten Untersuchungen war wegen der geringen Blechdicke eine Entnahme von entsprechend orientierten normgerechten Biege- oder CT-Proben nicht möglich. Aus diesem Grund wurde mit oberflächengekerbten Proben gearbeitet. Dünne Bleche weisen oft eine ausgeprägte Anisotropie auf, die zu sehr unterschiedlichem Bruchzähigkeitsverhalten in Richtung der Blechebene und senkrecht dazu führt. Es wurde festge-

stellt, daß bei Vorliegen einer ausgeprägten Lamellenstruktur, wie sie bei den hier verwendeten stark kaltverformten Werkstoffen auftrat, das Reißwachstum der Oberflächenkerbe oft zunächst nicht vor allem in Richtung des höchsten Spannungsintensitätsfaktors (also in die Tiefe) geht, sondern vielmehr der Reiß vorkritisch in Richtung der Blechebene verläuft, in der zwar ein geringerer Spannungsintensitätsfaktor herrscht, aber auch ein deutlich niedrigerer Reißwiderstand vorliegt (9). Deshalb erhält man Bruchzähigkeitswerte, die sich nicht sehr von denen durchgehend gekerbter Proben unterscheiden. Die benutzte Versuchstechnik bot den großen Vorteil, daß die Versuchsergebnisse direkt auf Bauteile mit Oberflächenfehlern übertragen werden können. Für die Reißähigkeitsuntersuchungen wurden die gleichen Proben wie für die Zugversuche benutzt. Da aus Zugversuchen (8) hervorging, daß die Schweißnaht und die unmittelbar angrenzende WEZ den meist reißgefährdeten Bereich darstellen, wurde die Oberflächenkerbe nach dem Schweißen (weicher Zustand) mit einem Hartmetallwerkzeug in die Schweißnaht in der Nähe der Schmelzlinie eingedrückt. Danach wurden die Proben ausgehärtet. Die so vorbereiteten Proben wurden in der Schwingprüfmaschine weiter angeschwungen. Das Anschwingen und die vorkritische Reißausbreitung an der Oberfläche wurden dabei mit einem an die Schwingprüfmaschine angebrachten Mikroskop beobachtet. Das kontrollierte Anschwingen der Proben erwies sich dabei als sehr schwierig, da die vorkritische Reißausbreitung nur in wenigen Fällen auf der Probeneroberfläche beobachtet werden konnte. Das Ergebnis des Anschwingens konnte in der Regel erst nach dem Zerreißen der Probe festgestellt werden. Die angeschwungenen Proben wurden anschließend mit einer Kolbengeschwindigkeit von 0,3 mm/min zerrissen, um über die ermittelte Restlast die angreifende Brutto-spannung berechnen zu können. Die Kerbtiefe wurde im Rasterelektronenmikroskop bestimmt. Die Berechnung der Spannungsintensität an der Reißspitze einer halb-elliptischen Oberflächenkerbe (im Punkt A) wurde nach der in (9) angegebenen Methode vorgenommen (Abb. 3).

Der Reißformparameter Q berücksichtigt mit dem elliptischen Integral 2. Art über das Verhältnis $a/2c$ die Krümmung der Reißfront und durch den negativen Term eine Korrektur für plastisches Verhalten der Reißspitze. Der Faktor M_1 enthält den Einfluß der freien vorderen Oberfläche auf die

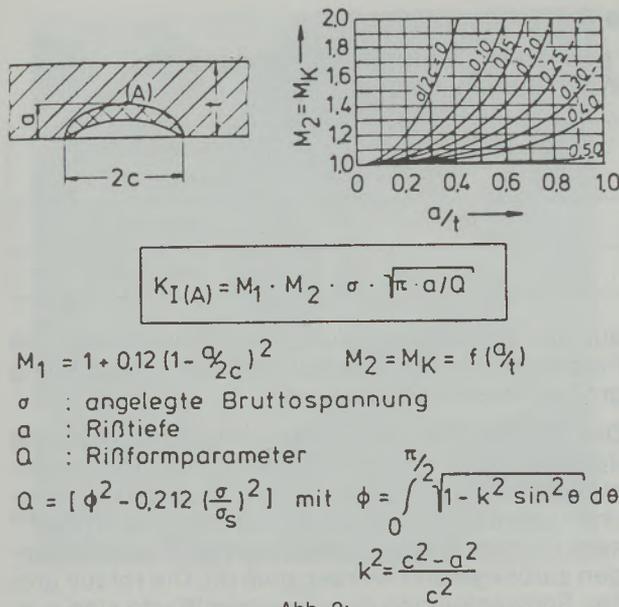


Abb. 3: Ermittlung der Rißzähigkeit (9)

Spannungsverteilung an der Kerbe, die sich mit der Kerbform ändert. Durch Einführen des Spannungsintensitätsvergrößerungsfaktors M_2 besitzt die Formel für den ganzen Bereich der Proben dicke ($0 < a < t$) Gültigkeit. Im Faktor M_2 , oft auch M_K genannt, steckt der Einfluß der freien Oberfläche an der Rückseite. Die Werte M_2 sind Funktion von $a/2c$ und a/t . Für große Werte $a/2c$, also in Richtung der halbkreisförmigen Kerben, besteht kaum ein Einfluß, während langgestreckte Kerben M_K -Werte von über 2 ergeben. Zur Beurteilung der Spannungsintensität an einer unregelmäßig geformten Oberflächenkerbe wird eine äquivalente halb elliptische Kerbe mit gleicher maximaler Tiefe, aber entsprechend geänderter Rißlänge benutzt.

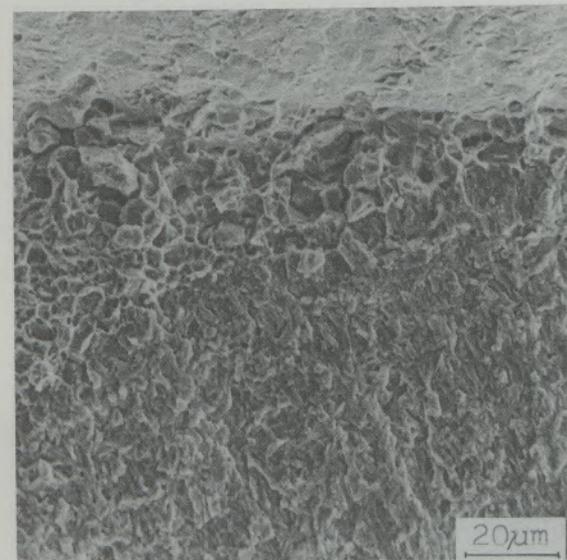
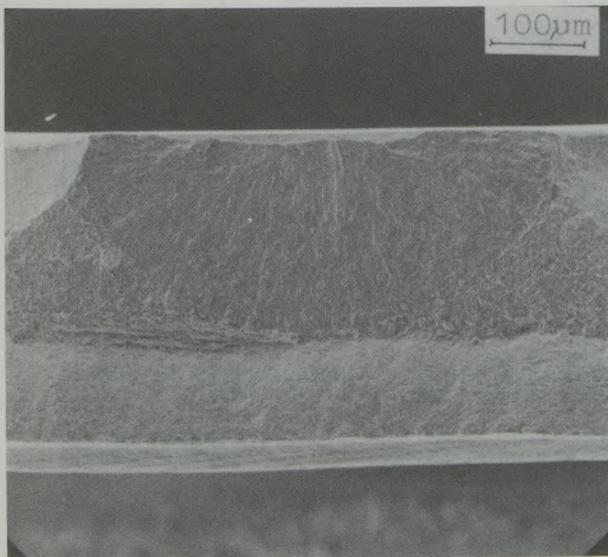


Abb. 4 Schwingungsanriß in Schweißverbindung

4. Versuchsergebnisse

4.1. Werkstoff X2 NiCoMo 18 12 4

Die Schweißverbindungen des Werkstoffes X2 NiCoMo 18 12 4 wurden im Zustand A – S – A (A: 480°C/3h/V) untersucht. Die im Schweißgut oberflächengekerbten Proben wiesen beim Anschwingen vorkritisches Rißwachstum in Richtung der Blechoberfläche auf. Der Bruch setzte am Grund der Schwingkerbe in der schmelzliniennahen Wärmeeinflußzone ein und breitete sich von dort unter relativ starker Scherlippenausbildung im Schweißgut aus (Abb. 4).

Die Berechnung ergab eine mittlere Rißzähigkeit von $1229 \pm 87 \text{ N/mm}^{3/2}$. Abb. 5 gibt die Abhängigkeit der kritischen Spannung von der Rißtiefe wieder.

Ein Teil der Proben wurde nach dem Schweißen lösungsgeglüht und ausgehärtet. Die Proben versagten im Kerbgrund überwiegend sehr verformungsreich. Eine bruchmechanische Auswertung war nicht möglich, da die Kerbtiefe nicht eindeutig bestimmt werden konnte.

4.2. Werkstoff X2 NiCoMo 13 15 10

Die Untersuchung der bei 480°C ausgehärteten Schweißproben ergab, daß der Grundwerkstoff dieser Proben in erheblichem Maße stärker versprödete als das Schweißgut. Es gelang nicht, die Eindrückkerben in der Schweißnaht so anzuschwingen, daß der Bruch dort eintrat. Die Proben versagten in Bereichen des Grundwerkstoffes, die bei der Probenherstellung durch (unbeabsichtigtes!) Eindrücken von Schleifkörnern vorgeschädigt waren. Diese Oberflächenfehler bewirkten z. T. eine Zertrümmerung der Oberflächenschichten (Abb. 6a). Von diesen Schädigungen ausge-

Tabelle 3

Bruchzähigkeit der im Grundwerkstoff gerissenen Schweißverbindungen nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen

Wärmebehandlung	Anzahl der Proben	Rißzähigkeit K_{IC} (N/mm ^{3/2})
480°C/6h/V + EB + 480°C/3h/V	10	504 ± 46
985°C/30 min/V + 480°C/6h/V + EB + 510°C/1h/V	6	498 ± 34

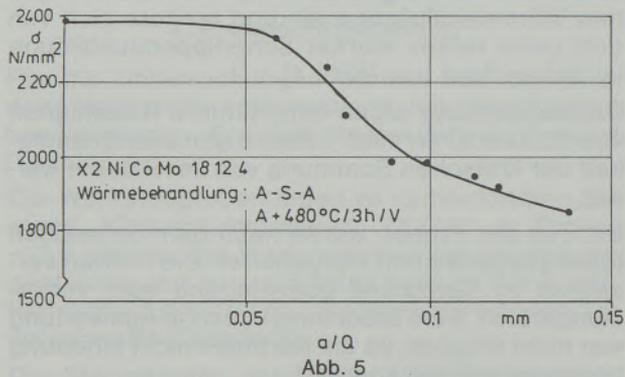


Abb. 5
Kritische Spannung in Abhängigkeit von der Rißtiefe für Schweißverbindungen des Werkstoffes X2 NiCoMo 18 12 4

hend, breitete sich der Schwingungsanriß in der Regel halbkreisförmig aus (Abb. 6b).

Eine optische Verfolgung möglicher vorkritischer Rißausbreitung war nicht möglich, da eine Vielzahl solcher Eindrückstellen auf den Proben vorhanden und somit keine Sollbruchstelle mehr vorgegeben war. Die Proben versagten bereits beim Schwingen. Die Ausmessung der Schwingbruchflächen war schwierig, da die Schwingrißfront in den meisten Fällen im Gegensatz zu Abb. 6 nur sehr undeutlich zu erkennen war. Etwa 50% der Proben waren überhaupt nicht auswertbar, da die angeschwungene Stelle infolge der hohen Werkstoffsprödigkeit entweder wegplatzte oder aber

auf der Bruchfläche nicht zu erkennen war. Die Proben versagten überwiegend ohne Ausbildung großer Scherlippen.

Die Rißzähigkeit wurde näherungsweise anhand der beim Anschwingen eingestellten Oberspannung bestimmt (Tabelle 3). Der aus zehn Versuchen gemittelte K_{IC} -Wert lag mit 504 ± 46 N/mm^{3/2} sehr niedrig, was auf versprödete Ausscheidungen zurückgeführt werden muß (8). Die relativ großen Schwankungen der einzelnen Werte sind u. a. auf Unsicherheiten bei der Rißparameterbestimmung (a , $2c$) zurückzuführen. Eine Erhöhung der Wiederaushärtungstemperatur nach dem Schweißen auf 510°C bewirkte keine Veränderung der Rißzähigkeit (Tabelle 3). Die untersuchten Proben versagten ebenfalls im Grundwerkstoff. Die Restbruchflächen unterschieden sich jedoch wesentlich von den bei 480°C wiederausgehärteten Proben durch einen gleichmäßigeren feineren Verlauf und wiesen keine Aufreißungen zwischen den Fließdrücklamellen auf.

Nachdem die Untersuchung der bei 480°C vorausgehärteten Proben aufgrund der eingetretenen Werkstoffversprödung sehr niedrige Rißzähigkeiten ergab, wurden bei 510°C wärmebehandelte Schweißverbindungen, die auch die höchsten Festigkeiten ergaben, bruchmechanisch untersucht. Ein kontrolliertes Anschwingen – auch bei schwingbegleitender Beobachtung der Kerbe

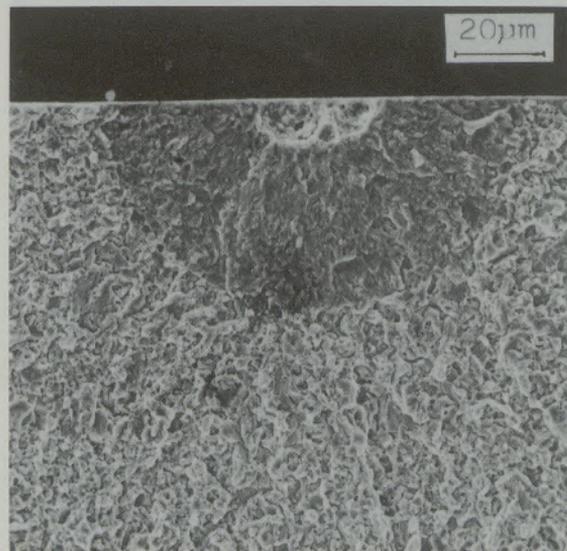
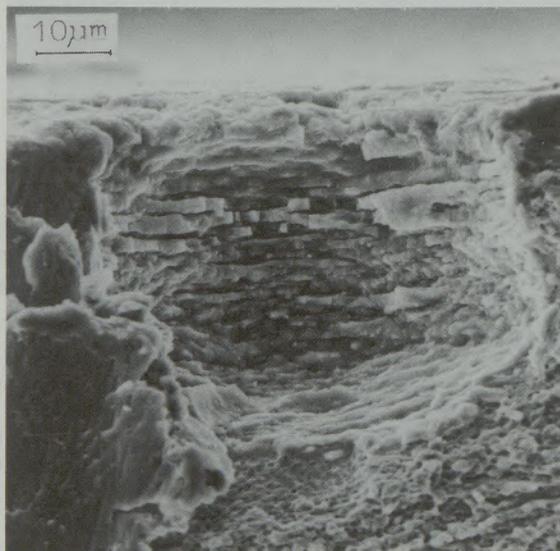


Abb. 6:
Schwingrißausbreitung von „natürlichen“ Oberflächenkerben

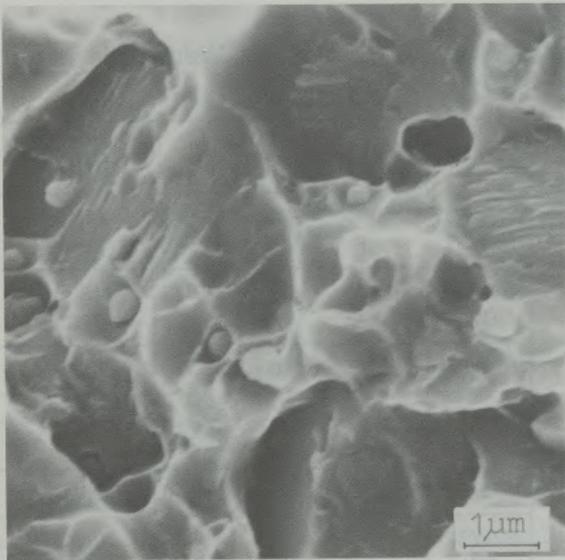


Abb. 7:
Schwingungsbruch im Grundwerkstoff

im Mikroskop – war nicht möglich, da auf der Probenoberfläche nur in sehr wenigen Fällen ansatzweise vorkritisches Rißwachstum feststellbar war. Der überwiegende Teil der Proben brach bereits beim Anschwingen sowohl im Schweißnahtbereich als auch im Grundwerkstoff (Abb. 7). Die Ergebnisse der Rißzähigkeitsberechnungen sind in Tabelle 4 dargestellt.

Festzustellen ist, daß die Rißzähigkeit der Proben, die beim Schwingen gerissen sind, in jedem Fall unter der der regulär geprüften Proben liegt. Eine mögliche Ursache hierfür ist, daß im Verlauf der letzten Lastwechsel bereits ein begrenztes – aber gegenüber dem Schwingrißfortschritt stark erhöhtes – Aufreißen stattgefunden hat. Dieser Fall erscheint besonders bei den interdendritisch aufgerissenen Proben als wahrscheinlich (Abb. 8).

Dieser letzte stabile Rißfortschritt konnte dann nicht mehr vom Restbruch unterschieden werden,

sodaß nicht eindeutig war, ob für die Rechnung tatsächlich in jedem Fall die richtigen Rißparameter ermittelt wurden. Durch die theoretische Vergrößerung der Rißlänge $2c$ würde das Verhältnis $a/2c$ sehr klein (z. B. 0,1), was bei Rißtiefen von durchschnittlich 25 bis 50% der Blechdicke eine wesentliche Erhöhung des Korrekturfaktors M_k erforderlich macht. In diesem Fall wird der Rißformparameter ebenfalls kleiner. Abschätzungen ergaben, daß für diesen Fall ähnlich hohe Rißzähigkeiten erreicht werden wie bei den regulär geprüften Schweißverbindungen.

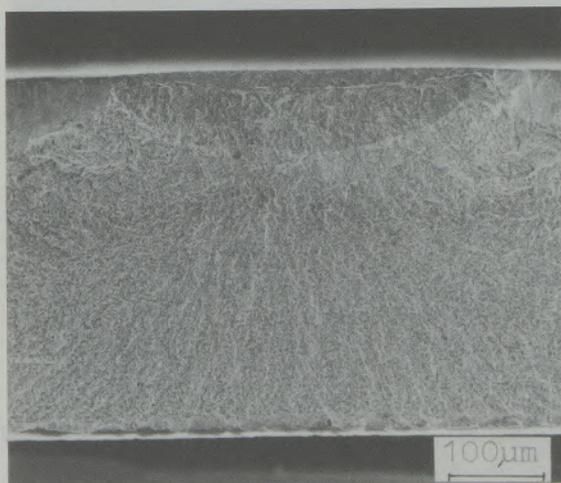
Die Abhängigkeit der kritischen Spannung von der Rißtiefe (regulär geprüfte Schweißverbindungen!) ist in Abb. 9 dargestellt.

Aus der Darstellung ist erkennbar, daß die aus unterschiedlichen Meßreihen erzielten Ergebnisse innerhalb eines gewissen Streubandes liegen. Die Abhängigkeit der kritischen Belastung von der Rißtiefe kann somit bei den untersuchten Schweißverbindungen trotz unterschiedlicher Parameter für die WEZ als annähernd gleich angenommen werden.

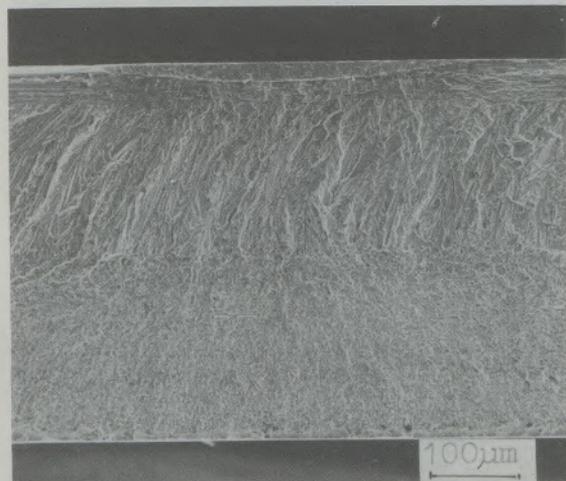
4.3. Werkstoff X2 NiCoMoW 18 12 2 3

Im Gegensatz zu den Untersuchungen an den Proben des Werkstoffs X2 NiCoMo 13 15 10 wurden die Schweißverbindungen des Werkstoffs X2 NiCoMoW 18 12 2 3 nicht im Schweißgut, sondern unmittelbar an der Schmelzlinie eingekerbt. Die Schwingkerbe lief somit ausschließlich durch die Wärmeeinflußzone. Bei diesem Werkstoff wurde zusätzlich die Auswirkung einer weiteren Schweißparameterkombination auf die Eigenschaften der WEZ untersucht.

Ein großer Teil der Proben war auch bei dieser Serie nicht auswertbar, da der angeschwungene Bereich z. T. herausbrach. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt. Eine wesentliche Erkenntnis aus den Versuchen war, daß – wie auch schon aus den Zugversuchen hervor-



a)



b)

Abb. 8:
Bruchflächen einer regulär geprüften (a) und einer beim Anschwingen gerissenen Probe (b)

Tabelle 4

Ergebnisse der Rißzähigkeitsbestimmungen an Blindschweißproben des Werkstoffs
X2 NiCoMo 13 15 10

Reihe	Wärmebehandlungszustand	Bruch	Bemerkung	Anzahl der Proben	Rißzähigkeit $N/mm^{3/2}$
A	985°C/30 min/V + 510°C/2h/V + S ₁ + 510°C/1h/V	S	R	1	1001
		S/WEZ	R	3	850 ± 43
		S/WEZ GW	A A	2 9	435 ± 39 363 ± 46
B	510°C/2h/V + S ₁ + 510°C/1h/V	S/WEZ	R	3	688 ± 78
		S/WEZ	A	5	528 ± 85
		GW	A	2	617 ± 31
C	985°C/30 min/V + 510°C/2h/V + S ₂ + 510°C/1h/V	S/WEZ	R	2	802 ± 74
		S/WEZ	A	3	657 ± 50
		GW	A	7	506 ± 70
D	510°C/2h/V + S ₂ + 510°C/1h/V	S/WEZ	R	7	1026 ± 77
		S/WEZ	A	6	549 ± 60

S₁, S₂: Schweißparameterkombination 1 und 2

Bruch: Lage der Rißspitze; R: Regulärer Versuch nach ASTM; A: Probe beim Anschwingen gerissen (Berechnung von K_{IC} mit σ_0)

ging – die mit Schweißparameterkombination 2 (breite Nähte, breite WEZ) geschweißten Verbindungen zu größerer Versprödung neigten als die Schweißverbindungen mit schmaler Naht und WEZ. Im a/Q - σ -Diagramm (Abb. 10) wird deutlich, daß bei gleicher normierter Rißtiefe die mit SPK 1

geschweißten Verbindungen höhere kritische Spannungen aufweisen. (Es sind nur solche Wertepaare eingetragen, die aus regulär durchgeführten Versuchen ermittelt wurden, d. h. die Proben sind nicht bereits beim Anschwingen gerissen.)

Die Vorbehandlung (Zustand L+A bzw. A) hatte offensichtlich keinen erkennbaren Einfluß auf die Rißzähigkeit der Wärmeeinflußzone. Durch die Kerblage in der WEZ (insbesondere in der Grobkornzone) ergab sich auch hier ein besonderes Problem beim Ausmessen der Schwingkerben.

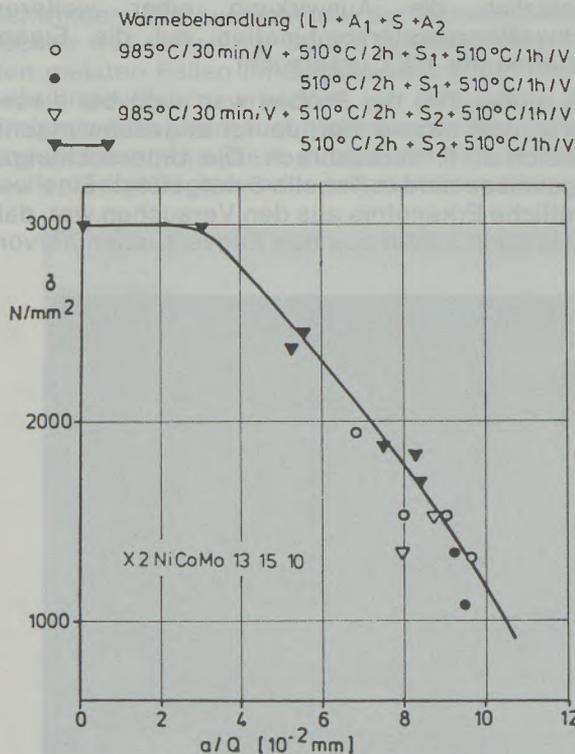


Abb. 9:

Kritische Spannung in Abhängigkeit von der Rißtiefe für Schweißverbindungen des Werkstoffs X2 NiCoMo 13 15 10

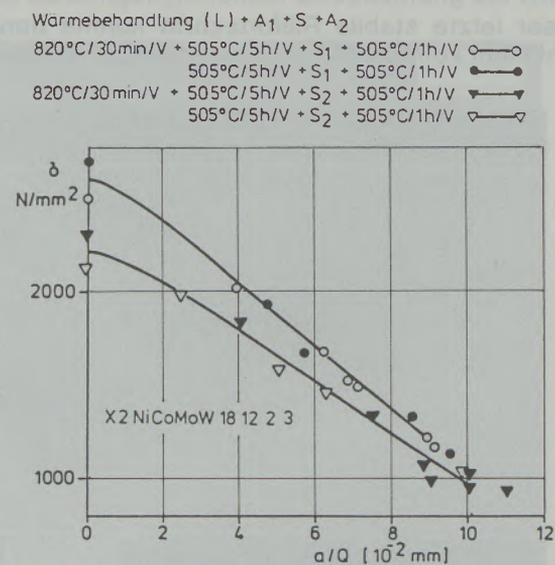


Abb. 10:

Kritische Spannung in Abhängigkeit von der Rißtiefe für Schweißverbindungen des Werkstoffs X2 NiCoMoW 18 12 2 3

Tabelle 5

Ergebnisse der Rißzähigkeitsbestimmungen an Blindschweißproben des Werkstoffs
X2 NiCoMoW 18 12 2 3

Reihe	Wärmebehandlungszustand	Bruch	Bemerkung	Anzahl der Proben	Rißzähigkeit $N/mm^{3/2}$
A	820°C/30 min/V + 505°C/5h/V + S ₁ + 505°C/1h/V	WEZ	R	6	763 ± 50
		WEZ	A	5	561 ± 74
B	505°C/5h/V + S ₁ + 505°C/1h/V	WEZ	R	5	759 ± 111
		WEZ	A	6	595 ± 22
C	820°C/30 min/V + 505°C/5h/V + S ₂ + 505°C/1h/V	WEZ	R	5	629 ± 36
		WEZ	A	3	624 ± 29
D	505°C/5h/V + S ₂ + 505°C/1h/V	WEZ	R	5	644 ± 53
E	820°C/30 min/V + 505°C/5h/V + S ₃ + 505°C/1h/V	WEZ	R	3	776 ± 44
		GW	R	1	599
F	505°C/5h/V + S ₃ + 505°C/1h/V	WEZ	R	5	630 ± 52
		WEZ	A	3	556 ± 31
G	505°C/5h/V + S ₂ + 820°C/30 min/V + 505°C/6h/V	WEZ	R	5	594 ± 82

S₁, S₂, S₃: Schweißparameterkombination 1, 2, 3 (Tabelle 2)

Bruch: Lage der Rißspitze; R: Regulärer Versuch nach ASTM; A: Probe beim Anschwingen gerissen

Der Übergang von der Eindrückkerbe bzw. von der Schwingkerbe zum Restbruch erfolgte überwiegend interkristallin (Abb. 11). Die Grobkornbereiche wiesen nicht in jedem Fall Schwingungstreifen auf.

Dies dürfte ein wesentlicher Grund für die teilweise beträchtlichen Schwankungen der Rißzähigkeiten sein (Reihe B, Tabelle 5). Weiterhin wurden Schwankungen der Rißzähigkeit in den festgestellten Größenordnungen dadurch erklärt, daß sich bei der geringen Breite der WEZ bereits ge-

ringfügige Abstandsschwankungen der Kerblage zur Schmelzlinie deutlich bemerkbar machen. Dies ist verständlich, da aus Durchstrahlungsuntersuchungen hervorging, daß die einzelnen angeschwungenen Gefügezonen unterschiedlich mit versprödenen Ausscheidungen belegt sind.

Aus den Untersuchungen ging hervor, daß die schmelzgrenzennahe Grobkornzone sehr empfindlich auf kleinste Fehler, wie z. B. Einbrandkerben, reagierte. Ein Teil der Proben – insbesondere bei Versuchsreihe C und D (Tabelle 5) – versagte

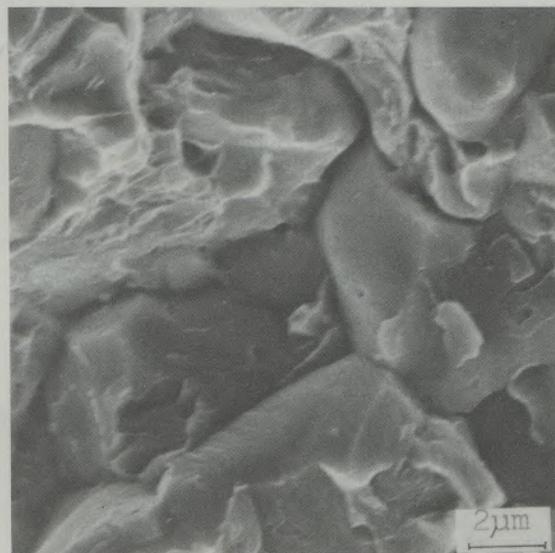
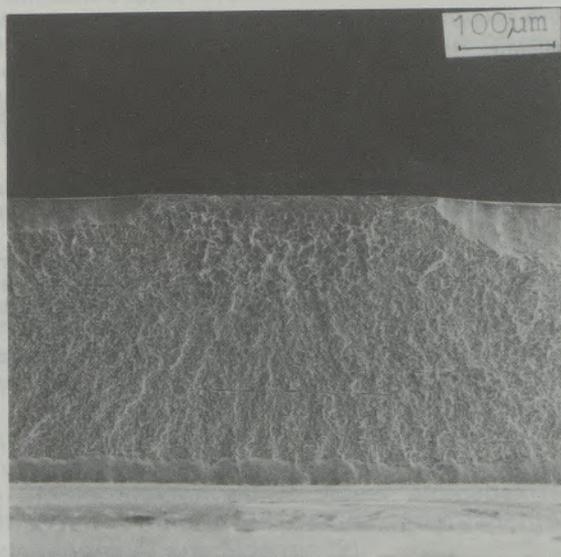


Abb. 11:

Bruchfläche einer K_c-Probe mit interkristallinem Übergang zwischen Schwingungsanriß und Restbruchfläche

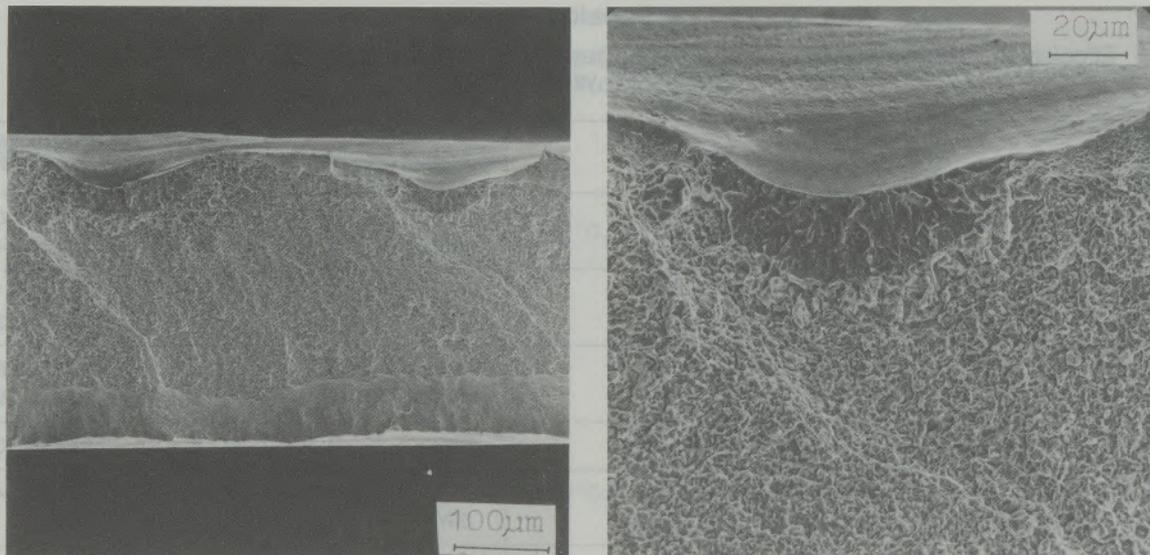


Abb. 12:
Angeschwungene Einbrandkerben

an der Schmelzlinie. Bei diesen Proben wurden eine Vielzahl von Schwingkerben festgestellt, die von Einbrandkerben ausgingen (Abb. 12). Die Eindrückkerben wurden in diesen Fällen nicht angeschwungen bzw. führten nicht zum Bruch der Proben. Diese Proben wurden nicht ausgewertet, da der kumulative Einfluß der unterschiedlich großen Schwingkerben nicht bekannt war.

Die Auswertung der Versuchsreihe E (Tabelle 5) ergab ähnliche Reißzähigkeiten wie bei Reihe A. Das Absinken der Werte bei Reihe F gegenüber Reihe B wird auf einen Versatz der Eindrückkerben in empfindlichere Zonen der WEZ zurückgeführt. Ebenso scheint das Absinken der ermittel-

ten Reißzähigkeitswerte bei den Proben erklärbar zu sein, die bereits beim Anschwingen versagten.

Eine mögliche Ursache für niedrigere Werte wird jedoch auch in Unzulänglichkeiten der Auswertmethode mit den zugrunde gelegten idealisierten Anrißformen gesehen. Insbesondere sind Abweichungen möglich, wenn unregelmäßige Kerben vorliegen, deren Form stärker von der halbelliptischen bzw. halbrunden Kerbe abweicht.

Eine nach dem Schweißen durchgeführte Lösungsglühbehandlung mit anschließendem Aushärten führte nicht zu einer Verbesserung der Reißzähigkeitswerte.

Literaturverzeichnis

1. Bieber, C. G.: Metal Progr. 78; 1960, S. 99.
2. Decker, R. F., T. Eash und A. Goldman: 18% Nickel Maraging Steel; Trans. ASM 55, 1962, S. 58–76.
3. Contractor, G. P.: Die martensitaushärtbaren Stähle der 18 NiCoMo Gruppe Kobalt 33; 1966, H. 12, S. 163–175.
4. Zeilinger, H., H. Zechmeister, W. Winkler-Gniewek und H.-J. Klaar: Neuere Entwicklung auf dem Gebiet der ultrahochfesten martensitaushärtbaren Stähle; Radex-Rdsch., 1980, H. 1/2, S. 146–150.
5. Adams, C. M., und R. F. Travis: Welding of 18%-NiCoMo-Maraging Alloys; Welding Journal 43, 1964, S. 193–197.
6. Corn, D. L.: Evaluation of 18–9–5 NiCoMo Maraging Steel Sheet; Douglas Aircraft Comp. Rep. SM-43110 (Nov. 63) und SV-43111 (Feb. 64).
7. Scheidl, H., und E. Krainer: Grundlagen und technologische Besonderheiten von Maraging-Stählen; Radex-Rdsch., 1977, H. 4, S. 310–327.
8. Kunze, G., Steffens, H.-D., Nowak, G., und H. Zeilinger: Untersuchungen zum Aushärtungs- und Festigkeitsverhalten elektronenstrahlgeschweißter martensitaushärtbarer Stähle; Radex-Rundschau, 1984, H. 1, S. 305–318.
9. N. N.: Persönliche Mitteilungen von Firma MAN; München, Neue Technologie.

Die Glimmentladungsspektrometrie als oberflächenanalytische Methode in der betrieblichen Praxis*)

Karl-Heinz Koch, Dieter Sommer und Dieter Grunenberg, Dortmund
Hoesch Stahl AG, D-4600 Dortmund

Die Tiefenprofilanalyse mit Hilfe der Glimmlampe hat sich als eine vergleichsweise leicht zu beherrschende und vor allem sehr schnelle analytische Methodik erwiesen, mit der viele Fragestellungen bei chemischen Veränderungen in und auf Grenzflächen metallischer Werkstoffe bearbeitet werden können. Weitere Untersuchungen werden sich mit dem Problem der Quantifizierung bei wechselnden Schichten unterschiedlicher Dichte befassen.

Es ist zu erwarten, daß diese spektrometrische Analysemethode, neben den zahlreichen anderen instrumentellen Methoden wie SIMS, AES, ESCA, LAMMA, REM, TEM, eine wichtige Rolle im Zusammenhang mit der Herstellung, Bearbeitung, Veredlung und Nutzung metallischer Werkstoffe spielen wird. Damit ist ein neues Kapitel problemorientierter Emissionsspektrometrie begonnen worden.

The glow discharge optical spectrometry as method for surface analysis in the industrial practice

The depth profile analysis by means of the glow discharge optical spectrometry (GDOS) can be looked upon as a comparably simple and especially rapid analytical method for the evaluation of chemical alterations within and upon surfaces of metallic materials. Further investigations have to deal with the problem of quantification in the case of alternating layers of

different density.

It can be expected that GDOS will play an important part besides the other instrumental methods like SIMS, AES, ESCA, LAMMA, REM, TEM in connection with the production, processing, refining and application of metallic materials. It is the beginning of a new chapter of applied emission spectrometry.

La spectrométrie à décharge lumineuse en tant que méthode d'analyse des surfaces dans la pratique industrielle

L'analyse en profondeur des profils au moyen de la lampe à décharge s'est révélée être une méthode très rapide et relativement facile à appliquer, permettant d'étudier de nombreux problèmes se rapportant aux modifications chimiques évoluant dans et sur les surfaces limites des métaux. D'autres études traiteront du problème de la quantification de couches variables de différentes épaisseurs.

Il faut s'attendre à ce que cette méthode d'analyse spectromé-

trique joue, à côté d'autres méthodes utilisant des instruments telles que celles connues sous les marques SIMS, AES, ESCA, LAMMA, REM et TEM, un rôle important dans le domaine de la production, du traitement, de l'amélioration et de l'utilisation des métaux. On a ainsi commencé un nouveau chapitre orienté sur les problèmes pouvant être résolus par la spectrométrie d'émission.

Einleitung

Die Emissionsspektrometrie (OES) hat durch die Glimmlampe als Anregungsquelle neue Impulse bekommen und zu neuen, technisch bedeutsamen Anwendungen geführt. Die Einsatzmöglichkeiten der Glimmentladungsspektrometrie (GDOS) zur Analyse von Roheisen und Stahl sind bekannt (1). Durch ihre Anwendung zur Oberflächenanalyse von Stahlprodukten wurde dieser atomspektrometrischen Methode ein neues, interessantes Aufgabengebiet erschlossen (2).

Bereits bei den ersten Untersuchungen hatte es sich herausgestellt, daß die Vielfalt der im Sekun-

denbereich anfallenden Informationen einer zeitgerechten Datenverarbeitung bedarf, um die Analyseergebnisse in vollem Umfang technisch nutzen zu können (3). Die GDOS kann heute als spektrometrische Schnellmethode zur Oberflächencharakterisierung von Metallen, insbesondere von Stählen, bezeichnet werden, die zur Beantwortung zahlreicher prozeß- und produkttechnischer Fragestellungen herangezogen werden kann (4).

*) Vorgetragen auf der 15. Spektrometertagung in Villach am 30. Mai 1984.

Kurzbeschreibung des Analysensystems

Das gewählte Analysensystem enthält als Kernstück ein Hochvakuum-spektrometer für den Wellenlängenbereich 110 bis 450 nm, das damit auch die Messung der Elemente H, N und O ermöglicht (SPECTRUMAT 1000 S der Fa. Siemens). Die Glimmlampe kann stromkonstant und spannungskonstant, aber auch leistungskonstant bei verschiedenen Argondrücken betrieben werden. Es sind insgesamt 32 Elemente bestimmbar. Die Meßsignale können alle 1 m/s abgefragt, in real-time dargestellt und gespeichert werden.

Das Analysensystem erlaubt mit seiner hochzeit-aufgelösten Signalverarbeitung das Registrieren von Zeit-Intensität-Kurven, die als Tiefenprofile interpretiert werden (Abb. 1). Anreicherungen werden als Maxima, Verarmungen als Minima der Intensität (Abb. 2) erkannt. Peripheriegeräte wie Schreibmaschine, 4-Farben-Plotter und 7-Farben-Bildschirm bieten variable Möglichkeiten zur schnellen Darstellung der Untersuchungsergebnisse. Mit wählbaren Erosionsgeschwindigkeiten von etwa 5 bis 100 nm/s ist in wenigen Sekunden eine problemgerechte Schichtabtragung erreichbar.

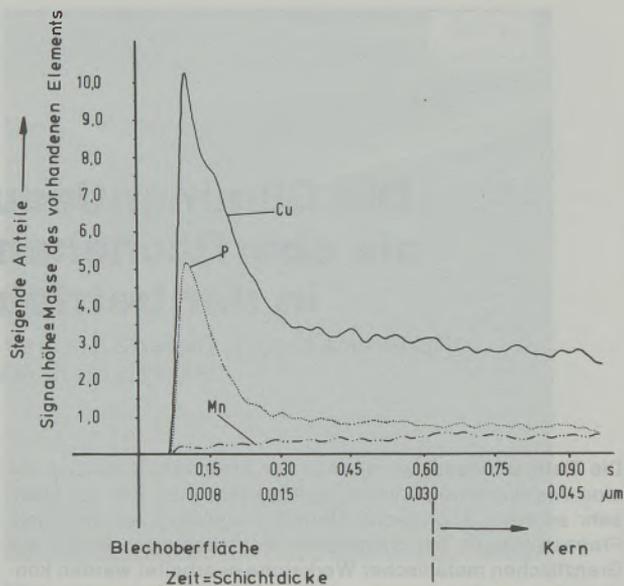


Abb. 2:
Beispiele für Anreicherungen (Cu, P) und Verarmungen (Mn)
auf einer Stahl Oberfläche

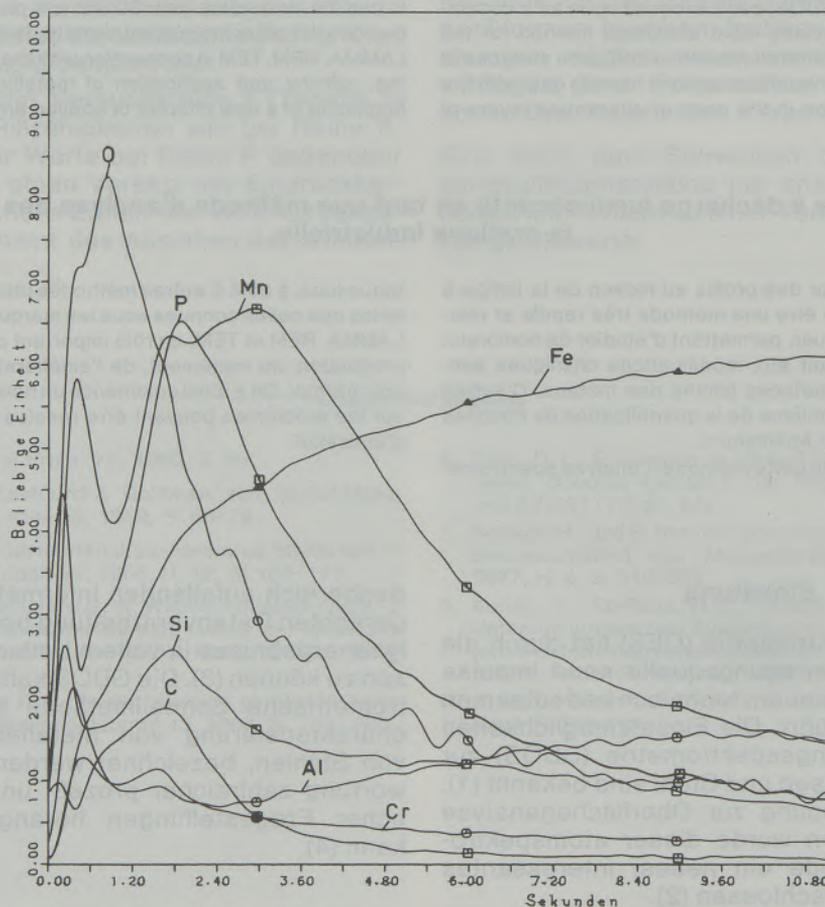


Abb. 1:
Intensität-Zeit-Kurven (Tiefenprofile) einiger Elemente einer Stahlprobe

Quantifizierung der Ergebnisse und ihr Vergleich mit Referenzmethoden

Neben qualitativen Aussagen ist die quantitative Analyse von Oberflächenzuständen wichtige Voraussetzung zur Deutung von Reaktionen an Metalloberflächen und verfahrenstechnischen Einflüssen. Dabei ergibt sich in der Zuordnung von Linienintensität und Elementanteil sowie Glimmdauer und Schichttiefe eine Reihe von Problemen (5). Vergleicht man aber z. B. die durch Ionenätzen (6) und eine anschließende Lösungsanalyse (AAS) ermittelten Stoffmassen eines Flächenbereiches mit den mit der Glimmlampe erhaltenen „Tiefenprofilen“, so stimmen deren Aussagen über stoffliche Veränderungen eines Prozeßablaufes weitgehend überein (7).

Neuerlich kann zur Stützung der Befunde auch die Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) (8) herangezogen werden. Angesichts dieser nachgewiesenen Übereinstimmungen darf allerdings nicht verschwiegen werden, daß es noch eine Reihe ungelöster Probleme gibt.

Zur Kalibration des GDOS-Verfahrens sind kompakte Referenzproben verwendet worden. Als Basis dienen dabei die Flächen unter den erhaltenen Intensität-Zeit-Kurven. Diese aus der analytischen Alltagspraxis geborene Verfahrensweise hat sich zwar in unseren Fällen als brauchbar erwiesen, sie ist jedoch nur beschränkt einsetzbar, so daß Grundlagenarbeiten zur Quantifizierung der GDOS dringend notwendig sind.

Anwendungsbeispiele aus der betrieblichen Praxis

Mit Hilfe des skizzierten spektrometrischen Analysensystems lassen sich zahlreiche Fragestellungen aus der Oberflächentechnik und der Werkstoffkunde in kurzer Zeit bearbeiten („schnelle Produktinformation“). Die nachfolgenden Beispiele entstammen der laufenden Betriebspraxis.

Bestimmung des Kohlenstoffs auf Stahloberflächen

Für die Beurteilung der Sauberkeit von Stahlblechen wird der auf der Oberfläche prozeßbedingt verbliebene Kohlenstoff herangezogen. Er kann unter Umständen die nachfolgenden Schritte der Weiterverarbeitung beeinflussen. Mit Hilfe der GDOS konnte gezeigt werden, daß nur die verbrennungsanalytischen Verfahren den gesamten Oberflächenkohlenstoff zu erfassen gestatten (9). Ferner konnte die GDOS zur quantitativen Bestimmung des Oberflächenkohlenstoffs herangezogen und auf diese Weise die Richtigkeit des Verbrennungsverfahrens nachgewiesen werden. Die Eichung erfolgte mit zwei Referenzproben, die 0,04 bzw. 0,48% C enthielten. Die Berechnung erfolgte über die gemessenen Flächenintegrale für eine Zeit von 5 s.

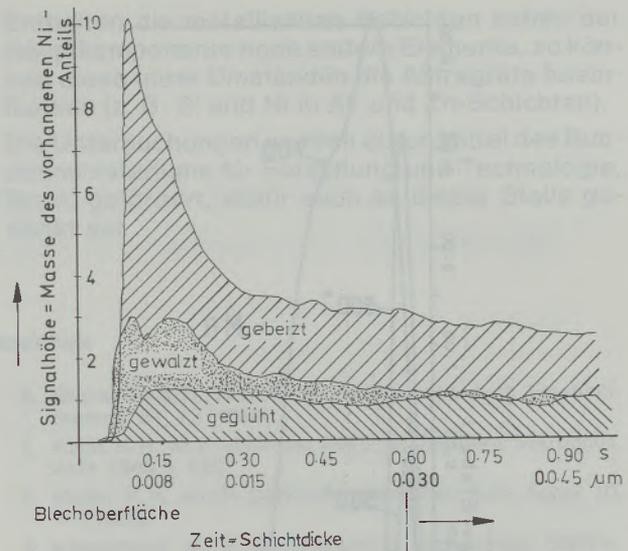


Abb. 3:
Abhängigkeit der Tiefenverteilung des Nickels vom Prozeßstadium

Prozeßabhängige Veränderung der Ni-Verteilung

Abb. 3 zeigt die Ni-Tiefenprofile für die Prozeßstadien Beizen, Kaltwalzen und Glühen einer Kaltbandherstellung: Das Kaltwalzen vermindert die durch das Beizen entstandene Anreicherung, und das Glühen führt schließlich zu einer weitgehenden Homogenisierung der Ni-Verteilung.

Einfluß von Glühprozessen auf die Zusammensetzung metallischer Oberflächen

Beim Glühen von Stahlblechen entstehen in Abhängigkeit von der Glüh Temperatur und der Schutzgaszusammensetzung charakteristische Oberflächenanreicherungen. Diese Veränderungen im oberflächennahen Bereich entstehen durch Reaktion der Stahloberfläche mit Bestandteilen der Gasphase und durch Diffusion von Elementen aus der Matrix (neben der Oxidation des Eisens Bildung von Oxiden des Al, Si, Mn, Cr und P in Abhängigkeit vom Taupunkt des Gases). Sie können z. B. den Beizabtrag und die Emailhaftung beeinflussen.

Sauerstoffaffine Elemente wie Mn und Al erfahren starke An- und Abreicherungen im Bereich von 20 bis 100 nm. Nach zunächst festzustellender Verarmung reichert sich das Mn mit steigender Temperatur zunehmend an, bis nach einem Maximum bei 700° C dieser Effekt wieder geringer wird (Abb. 4). Ähnlich verhält sich das Al, das ein Maximum der Anreicherung bei 900° C aufweist (10).

Dieses Beispiel soll vor allem zeigen, daß bei der Beantwortung vieler verfahrenstechnischer oder metallurgischer Fragen eine qualitative Betrachtung der Untersuchungsergebnisse völlig ausrei-

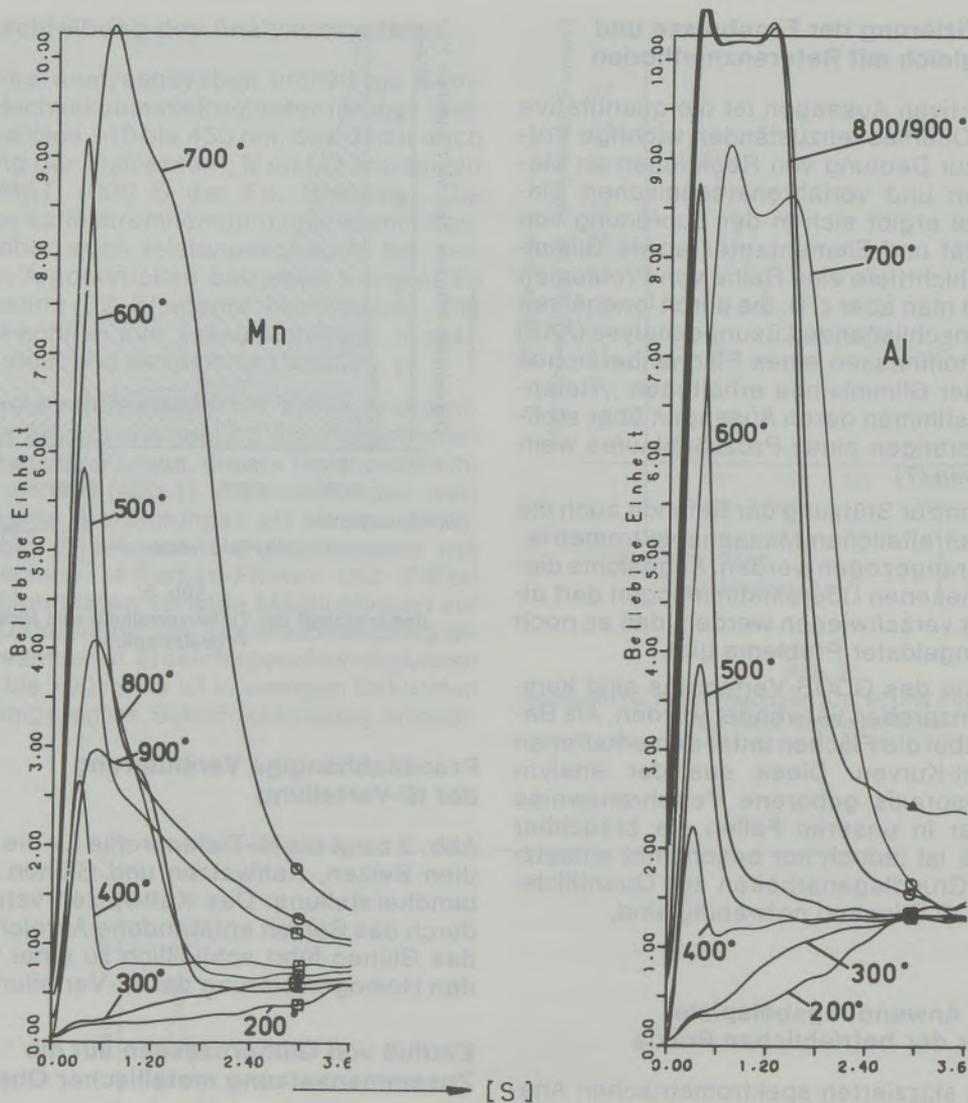


Abb. 4: GDOS-Tiefenprofile für Mangan und Aluminium in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung der Stahlproben

chen kann und daß unter Umständen quantitative Auswertung keine vertiefenden Erkenntnisse vermitteln würde.

Untersuchung von beschichteten Stahlproben

Die Beschichtung von Stahl mit anderen Metallen, aber auch mit Oxiden oder Phosphaten als Vorstufe für industrielle Produkte ist eine bekannte Technik. Hierbei können sich interessante analytische Fragestellungen bezüglich des Überganges Oberflächenbelag und Grundwerkstoff ergeben. Nachfolgend soll die Beschichtung mit Metallen beispielhaft angesprochen werden.

Zur Beurteilung derartiger Schichten sind Kenntnisse der Abtragate der verschiedenen Metalle notwendig. Das setzt die Untersuchung entsprechend beschichteter Proben voraus, von denen

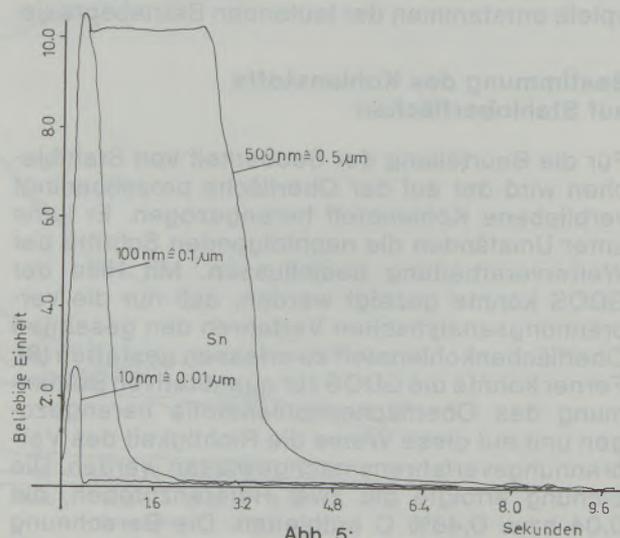


Abb. 5: Bestimmung der Schichtdicke von Zinn auf Stahlproben zur Ermittlung der Abtragate

die aufgebrachten Schichten chemisch abgelöst und mittels ICP-Spektrometrie quantitativ bestimmt wurden. Unter Berücksichtigung der Dichte läßt sich dann die Schichtdicke errechnen, während sich aus dem Verlauf der GDOS-Kurven die Abtragraten ermitteln lassen. Die Auswertung der Abb. 5 liefert für Zinn eine Abtragrate von 110 nm/s.

Enthalten die metallischen Schichten neben der Hauptkomponente noch andere Elemente, so können diese unter Umständen die Abtragrate beeinflussen (z. B. Si und Ni in Al- und Zn-Schichten).

Die Untersuchungen wurden durch Mittel des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, Bonn, gefördert, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Literaturverzeichnis

1. Radmacher, H. W., and M. C. de Swardt: Spectrochim. Acta 30 B, 353 (1975).
2. Berneron, R., and J. C. Charbonnier: Surface and Interface Analysis 3, 134 (1981).
3. Kretschmer, M., K. H. Koch und D. Grunenberg: Z. anal. Chem. 314, 226 (1983).
4. Kretschmer, M., K. H. Koch und D. Grunenberg: Analysentechn. Mitt. 300, Hrsg. Siemens AG, Karlsruhe (1982).
5. Quentmeier, A., D. Demeny und K. Laqua: Z. anal. Chem. 314, 235 (1983).
6. Grunenberg, D., K. H. Koch und W. Loose: Arch. Eisenhüttenwes. 51, 73 (1980).
7. Koch, K. H., M. Kretschmer and D. Grunenberg: Mikrochim. Acta 1983 II, 225.
8. Müller, K. H., and H. Oechsner: Mikrochim. Acta, Suppl. 10, 51 (1983).
9. Kretschmer, M., K. H. Koch und D. Grunenberg: Stahl u. Eisen 104, 193 (1984).
10. Grunenberg, D., D. Sommer und K. H. Koch: Z. anal. Chem., im Druck.

Der Glasofenregenerator: Moderne feuerfeste Baustoffe und V_2O_5 -Angriff

Gerhard Christof, Oskar Mauschitz, Radenthein

Die Gesamtwirtschaftlichkeit einer Glasschmelzanlage wird in wesentlichem Maße von der Lebensdauer der Regeneratoren bestimmt. Besondere Bedeutung erlangen aus der Sicht des Feuerfest-Herstellers jene feuerfesten Produkte, die für die Gitterung von hochbeanspruchten Regeneratoren benötigt werden, um die geforderte Standzeit sicherzustellen. Basische und hochtonerdehaltige Steinqualitäten wurden dafür entwickelt.

Neben der Beschreibung dieser feuerfesten Baustoffe und ihrer Anwendungsmöglichkeiten im Glasofenregenerator werden auch Versuchsergebnisse aufgezeigt, die im praxisnahen, sogenannten Glasgitterfunktionstest (GGFT) ermittelt wurden. Der Aufbau der Testapparatur wird erläutert. Im Ausblick wird noch auf wärmetechnische Gitterungsberechnungen eingegangen, die für die heute gebräuchlichen Gitterungssysteme angestellt worden sind, sowie auf einige Konstruktionsmerkmale.

Glass Tank Regenerator: Modern Refractory Lining Materials and Attack by V_2O_5

The overall economy of a glass tank plant is essentially determined by the life of the regenerators. From the viewpoint of the manufacturer producing refractories the refractory products required to obtain the requested checker life in regenerators exposed to severe stress are of predominant importance. Both basic and high alumina brick grades have been developed for this purpose.

Apart from describing these refractory products and their application in glass tank regenerators we are also reporting in

this paper results of tests obtained in the so-called glass tank checker test under conditions similar to those prevailing under normal working conditions.

The construction of the necessary equipment required to carry out these tests is outlined as well.

Finally, we are mentioning the thermic calculations carried out in respect of checkerwork systems presently in common use, and some characteristics of design.

Le régénérateur du four de verrerie: réfractaires modernes et attaque par V_2O_5

La rentabilité globale d'un four de fusion du verre dépend pour une grande part de la durée de vie de ses régénérateurs. Du point de vue du fabricant de réfractaires, ce sont les types de réfractaires utilisés pour les empilages de régénérateurs fortement sollicités qui ont le plus d'importance en vue d'une durée de vie satisfaisante.

On a mis au point à cet effet des types de briques à haute teneur en alumine et des briques basiques.

En décrivant des réfractaires et leurs possibilités d'utilisation dans les régénérateurs de fours de verrerie, on donne également des résultats d'essais obtenus par une méthode proche des conditions d'exploitation, appelée essai de fonctionnement des empilages.

L'appareillage utilisé pour cet essai est décrit.

On donne un aperçu des calculs thermiques pour empilages que l'on applique aux systèmes actuellement employés et on indique quelques caractéristiques de construction.

1. Einleitung

Die Lebensdauer und Wirtschaftlichkeit einer Glasschmelzanlage sind eng verknüpft mit der Funktionstüchtigkeit der Regeneratoren.

An die Lebensdauer der Regeneratoren werden immer höhere Erwartungen gestellt. Reparaturfreie Kampagnen von acht und mehr Jahren sind in der Praxis heute keine Seltenheit mehr. Trendhinweise und die Forderung dieses Industriezweiges peilen bereits die 10-Jahres-Marke an.

Schließlich treten noch ökonomische Überlegungen in den Vordergrund hinsichtlich der wirt-

1. Introduction

The service life and economy of a glass tank is closely associated with the efficiency of the regenerators. Demands on the service life of the regenerators are growing all the time. Campaigns of eight and even more years without any repair are by no means rare in practice. The general trend and the demands of the industry show that the next aim lies in the region of 10 years.

Last, not least, a number of economical considerations such as adequate choice of quality and use of low-priced standard brick shapes are gain-

schaftlichen Qualitätsauswahl und der Heranziehung genormter und somit preisgünstiger Steinformate. Im Blickfeld stetig steigender Energiepreise wird heute aber auch der Forderung nach verstärkter Isolierung aller Mauerungsbereiche und optimalem Wirkungsgrad der Gitterung besondere Bedeutung geschenkt. Es mußten daher Forschungsarbeiten in Angriff genommen werden, die zum Ziel hatten, basische Produkte in ihren spezifischen Eigenschaften so zu verbessern, daß eine stärkere Isolierung namentlich bei Regeneratortengewölben möglich wird.

2. Kriterien für den Einsatz feuerfester Qualitäten bei Regeneratoren

Aus dem technologischen Fortschritt in der Glas-erzeugung und in der Anlagenkonzeption resultieren verschärfte Beanspruchungen der hier zum Einsatz gelangenden Auskleidungsmaterialien. Die Feuerfestindustrie mußte diesen erhöhten Forderungen der Praxis durch Neuentwicklung hochqualitativer Erzeugnisse, aber auch durch verbesserte konstruktive Sicherheiten Rechnung tragen.

Die Speicherleistung eines Regenerators wird maßgeblich vom geometrischen und qualitativen Aufbau der Gitterung bestimmt. Ihre die Haltbarkeit beeinflussenden Faktoren lassen sich mit den Begriffen thermische Belastung, Fremdstoffbeaufschlagung sowie Temperatur- und Atmosphärenwechsel zusammenfassen. Für die Qualitätsauswahl ist es weiters nicht unerheblich, ob als Beheizungsmedium der Schmelzanlage Schweröl oder Naturgas verwendet wird.

Die Energieträger fossiler Brennstoffe haben unterschiedliche Flammentemperaturen, Rauchgaszusammensetzungen und Strömungsgeschwindigkeiten.

ing importance. In view of the ever increasing price of energy particular attention is paid to improved insulation of all brickwork and optimum efficiency of the checkerwork.

It was therefore necessary to proceed with research work aiming to improve specific properties of basic products in such manner as to permit increased insulation, particularly so of regenerator roofs.

2. Criteria for use of refractory products in regenerators

Technological progress in glass making and plant design result in increased stress on lining materials. The refractory industry has necessarily taken into account the severer conditions encountered in practice by developing a number of new, high-class refractory products and improving constructional safety.

The heat storing capacity of the regenerator is materially influenced by the design and quality of the checkerwork. The factors affecting the checkerwork life comprise thermal stress, impact of foreign matter as well as change in temperature and atmosphere. The choice of quality depends to a certain extent on whether heavy oil or natural gas is used as firing medium. The various types of fuel used have different flame temperatures, composition of flue gases and velocity of flow.

3. Brick grades developed for special application in regenerators

Different thermal and chemical stress is encountered in the various sectors of the regenerator.

However, apart from matching these conditions, the refractory products developed are only acceptable, if they represent an optimum solution

Tabelle/Table 1

Chemische und physikalische Eigenschaften
Chemical and physical Properties

Qualität Quality		Radex- SG	Radex- SK-MTC	Radex- ZA-75	Radex- EGT	Urex- M70S	Urex- Kynac-83	Urex- DX45
SiO ₂		1	1	3,2	1	23	37,5	51
Fe ₂ O ₃		0,5	6	3,5	7	0,1	1	1
Al ₂ O ₃		0,1	2	15	2	76,5	60,5	45
Cr ₂ O ₃		—	6	—	5	—	—	—
CaO		2	2,5	1,3	2,5	0,1	0,1	0,3
MgO		96	82	76	82	—	—	—
Raumgewicht Bulk density	g/m ³	2,85–3,00	2,95–3,10	2,85–3,00	2,95–3,10	2,70	2,40–2,50	+2,35
Offene Porosität Open porosity	%	15–19	10–15	16–20	14–18	13,5	15–18	–13
Kaltdruckfestigkeit Cold crushing strength	N/mm ²	+30	+30	30–70	40–90	80	40–70	+60

3. Steinqualitäten, konzipiert für besondere Anwendungsbereiche in Regeneratoren

Den in den verschiedenen Zustellbereichen eines Regenerators herrschenden unterschiedlichen thermischen und chemischen Beanspruchungen wird eine Produktpalette nur dann gerecht, wenn sie eine wirtschaftlich optimale Lösung ermöglicht.

Hierbei fällt der Gitterung hinsichtlich des qualitativen Aufbaues eine vorrangige Rolle zu, wobei die geometrische Form der Ausgitterung zunächst unberücksichtigt bleiben soll. Einige markante neu- oder weiterentwickelte Steinqualitäten sollen kurz beschrieben werden. (Siehe Tabelle 1.)

3.1. Qualität Radex-SG

Höchstbeanspruchte Zustellbereiche wie oberer Teil der Gitterung, Brennerzüge, Prall- und Trennwände sowie Regeneratorgewölbe erfordern ein feuerfestes Produkt mit hohen Qualitätsmerkmalen. Beim Radex-SG handelt es sich um einen gebrannten, eisenarmen Spezialmagnesitstein, der den Forderungen der Praxis gerecht wird.

Aus den chemisch-physikalischen Kenngrößen sind die spezifischen Eigenschaften des Steines nicht vollständig ablesbar. Durch Heranziehung einer besonders hochwertigen Sintermagnesia mit dicalciumsilikatischer Matrix, erzeugt aus natürlichen Rohstoffen, erhält der Stein eine hohe Heißfestigkeit, geringe Tendenz zur Periklas-Sammelkristallisation und damit ein gutes Hochtemperaturwechselverhalten.

Dies ist einerseits im Regeneratorgewölbe oder in Bögen großer Spannweite von Bedeutung, wo der Trend nach verstärkter Isolierung es notwendig macht, eine Qualität einzusetzen, die entsprechende Resistenz gegenüber Druckfließerscheinungen bei hohen Temperaturen besitzt. Bei modernen Ofenkonstruktionen betragen die Spannweiten der sogenannten Brennerfenster (port necks) ja fallweise mehr als drei Meter. Auch Kammengewölbe mit Spannweiten bis nahezu sechs Meter sind in der Praxis anzutreffen.

Andererseits ist es aber auch im Gitterbereich wichtig, daß der Stein bei hoher Temperatur und Langzeitbeanspruchung seine TWB nicht verliert.

3.2. Qualität Urex-M70S

In den Regeneratoren heißgehender Glasöfen, die mit Öl mit hohem V_2O_5 -Gehalt betrieben werden, sind im Temperaturbereich über 1400°C selbst höchstwertige basische, aber auch viele hochtonerdehaltige Steinqualitäten überfordert.

Urex-M70S ist ein gebrannter Stein auf Basis Schmelzmullit mit grobkristallinem Aufbau, daher gutem Dauerstandsverhalten, niedriger Porosität und guter Temperaturwechselbeständigkeit.

to existing problems from an economical point of view.

In this respect the type of refractory materials used for the construction of the checkerwork plays a very important part. A number of significant brick grades recently developed or improved are described herunder (vide data sheet in Table 1).

3.1. Quality Radex-SG

Lining sections exposed to maximum stress such as the upper layers of the checkers, ports, partition walls, walls exposed to impact and regenerator roofs call for a first-class refractory product.

Radex-SG is a burned special magnesite brick low in iron content and proven in practice. The chemical and physical data of this brick do not entirely reveal its specific properties. The use of a high class sintermagnesia having a diacalciumsilicate matrix, produced from natural raw materials results in high hot strength, low tendency to Periclase crystal growth and hence good resistance to temperature shocks.

On the one hand this is important in the case of regenerator roofs or arches of large span where the trend towards increased insulation necessitates the use of a refractory grade having adequate resistance to creep in compression under high temperatures. The span of the so-called port necks in a number of modern furnace constructions exceeds 3 meters. Some chamber roofs even have a span of almost 6 meters. On the other hand it is important to ensure that the checker brick does not lose its resistance to temperature fluctuations inspite of high temperature and long lasting stress.

3.2. Quality Urex-M70S

In the regenerators of glass furnaces operated under high temperatures and fired with oil having a high content of V_2O_5 even superduty basic as well as many high alumina brick grades are unapt to withstand the severe conditions prevailing in temperature regions of more than 1400°C . Urex-M70S is a burned, fused mullite base brick having a coarse crystalline structure resulting in good creep in compression, low porosity and good resistance to temperature fluctuations.

3.3. Quality Radex-ZA75

Severer impositions to ensure environmental protection in industrial countries of the Western Hemisphere, stipulating that chrome ore containing brick bats removed from regenerators must only be disposed of in special refuse dumps, have led to development of a chrome-free, low priced substitute, replacing the chrome ore containing bricks frequently used in mean temperature ranges of the checkerwork. The said substitute is a

3.3. Qualität Radex-ZA75

Verschärfte Umweltbestimmungen in westlichen Industrieländern, wonach chromerzhaltige Ausbruchsteine von Regeneratoren nur auf Sondermülldeponien verbracht werden dürfen, verstärkten Bemühungen nach Entwicklung einer chromerzfreien, preisgünstigen Ersatzqualität für die in der Gitterung im mittleren Temperaturbereich häufig eingesetzten chromerzhaltigen Steine. Es handelt sich hierbei um einen chromerzfreien Periklas-Spinellstein, hergestellt aus Sintermagnesia und Spinellsinter, der den derzeitigen Ökologiebestimmungen gerecht wird.

3.4. Qualität Urex-Kynac-83

Durch Heranziehung besonderer Rohstoffe wurde eine hochtonerdehaltige gebrannte Steinqualität entwickelt, welche in hohem Maße beständig ist gegen Alkali- und Sulfatangriff. Zudem wurden dem Stein besonders gute TWB-Eigenschaften verliehen. Urex-Kynac-83 ist prädestiniert zum Einbau in der Sulfat-Kondensationszone einer Gitterung.

4. Untersuchung von diversen Gittersteinqualitäten auf Beständigkeit gegenüber Vanadinangriff

In den Regeneratoren ölgefeuerter Wannen stellt der V_2O_5 -Angriff im Bereich sehr hoher Abgastemperaturen einen gravierenden Verschleißfaktor dar.

In einer Versuchsserie wurde unter Zuhilfenahme der Glasgitterfunktionstestanlage eine Reihe von feuerfesten Produkten hinsichtlich der Resistenz gegenüber V_2O_5 -Angriff getestet.

Diese Testmethode ermöglicht Studien über das Verschleißverhalten und den Wärmeaustausch von Gittersteinen unter praxisnahen Prüfbedingungen.

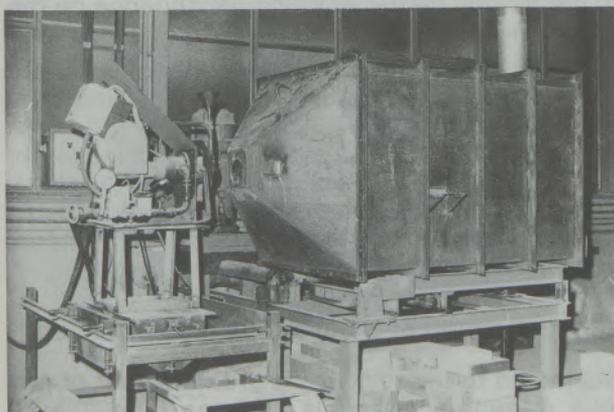


Abb./Fig. 1
Testapparatur
Glass tank checker test.

chrome free Periclase-Spinel brick produced from sintermagnesia and spinel sinter. This brick meets the present ecological regulations.

3.4. Quality Urex-Kynac-83

The use of selected grades of raw materials has permitted to develop a burned high alumina brick quality having great resistance to attack of alkalis and sulphate.

On top of this the brick possesses excellent resistance to temperature shocks. Urex-Kynac-83 is particularly suited for use in the sulphate-condensation area of the checkerwork.

4. Examination of various checkerbrick grades to ascertain resistance to attack from V_2O_5

In regenerators of oil fired tanks the attack from V_2O_5 as encountered in areas exposed to very high waste gas temperatures represents a grave wear factor. A number of refractory products have therefore been subjected to trials using the glass tank checker test so as to verify their resistance to attack from V_2O_5 .

This method permits to study the wear behavior and heat exchange of checker bricks under conditions similar to those as obtained under normal working conditions.

4.1. Description of the glass tank checker test

The necessary equipment (Fig. 1) comprises a steel sheet housing lined with refractories. A horizontal checkerwork is installed inside the metal housing. Firing is effected by means of a gas burner. A special device located between the burner and the checkerwork permits feeding the flame with the desired foreign matter – solid foreign matter such as batch carry-over, liquid wear components such as solutions of alkali sulphates – vanadates – borates as well as gaseous components, for example SO_2 .

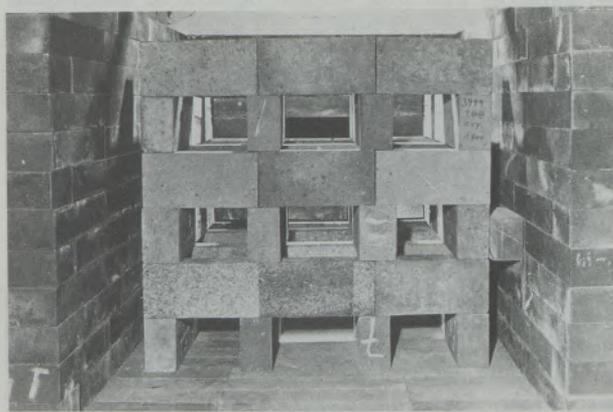


Abb./Fig. 2
Gitterungsaufbau im Glasgitterfunktionstest.
Arrangement of checkerwork in the glass tank checker test.

4.1. Aufbau der Testanlage und Versuchsanordnung

Die Testapparatur (Abb. 1) besteht aus einem Stahlblechgehäuse mit einer Feuerfestausmauerung, in dem eine liegende Gitterung aufgebaut ist. Die Beheizung erfolgt mit Hilfe eines Gasbrenners. Zwischen dem Brenner und der Gitterung ist eine Vorrichtung installiert, die das Einbringen der gewünschten Fremdstoffe – feste Fremdstoffe wie Gemengestaub, flüssige Verschleißkomponenten wie Lösungen von Alkalisulfaten, -vanadaten, -boraten als auch gasförmige Komponenten wie z. B. SO_2 – direkt in die Flamme ermöglicht.

Die liegende Gitterung kann aus bis zu 72 Normalsteinen bestehen, wobei im Hinblick auf eine statistisch gesicherte Aussage bis zu vier Steinqualitäten gleichzeitig getestet werden können (Abb. 2). Vorteil dieser Testmethode ist, daß herkömmliche Steinformate herangezogen werden können, wie sie in der Praxis Anwendung finden.

Die Versuchssteine werden den auf eine Gitterung während des Betriebes einwirkenden Belastungen wie zyklischem Temperatur- und Atmosphärenwechsel sowie einer entsprechenden Fremdstoffbeaufschlagung gleichzeitig ausgesetzt, wobei es möglich ist, die Betriebsbedingungen in den verschiedenen Gitterungsbereichen entsprechend der Praxis zu simulieren.

Um in tragbaren Versuchszeiten praxisnahe Aussagen zu erhalten, wird der Verschleiß durch ein Überangebot an Fremdstoffen entsprechend verstärkt und beschleunigt, wodurch den langen Standzeiten einer Gitterung in der Praxis entsprechen wird.

Mit diesem Glasgitterfunktionstest läßt sich differenziertes Verhalten auch von Steinen bestimmen, die sich nur unwesentlich im Chemismus und Mineralaufbau unterscheiden. Praxisergebnisse haben derart erarbeitete Resultate bestätigt. Aus den Testergebnissen in diesem Aggregat konnte bereits eine Reihe wertvoller Erkenntnisse gewonnen werden, die zu Neuentwicklungen von Steinqualitäten wesentlich beigetragen haben.



Abb./Fig. 3

Gebrannter High-alumina-Stein (99% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).
Burned high alumina brick (99% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).



Abb./Fig. 4

Schmelzgegossener $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Stein.
Fused cast $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -brick.

The horizontal checkerwork may comprise up to 72 standard straights (Fig. 2). According to statistics up to 4 different brick grades may be tested simultaneously. The main advantage of this testing method consists in the use of conventional standard brick shapes as used in practice. The test bricks are simultaneously exposed to stress factors affecting the checkerwork during operation such as cyclic reversals of temperature and atmosphere as well as adequate impact of foreign matter. Operating conditions in the various checker sections are suitably adapted so as to simulate normal working conditions.

In order to permit – within reasonable time – conclusions from the trials in respect of the bricks' performance under normal working conditions, wear on the test bricks is increased and accelerated by a surplus of foreign matter, equivalent to the foreign matter exerting its influence on the checkerwork in the course of a long service life.

The glass tank checker test permits to anticipate different behavior of bricks differing only slightly in chemical composition and mineral structure. Results in practice have corroborated those obtained from the aforementioned checker tests. The test results obtained have yielded valuable knowledge which has been material in developing new brick grades.

4.2. Execution of trials and results obtained

Subjected to the test was a great number of various refractory materials such as pure special magnesite bricks, magnesite-chrome and chrome magnesite base products, magnesiumaluminate spinel as well as $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -base bricks

4.2. Versuchsdurchführung und Testergebnisse

In die Prüfung einbezogen wurde eine große Anzahl verschiedener Ff.-Qualitäten wie reine Magnesitspezialsteine, Produkte auf Basis Magnesitchrom und Chrommagnetit, Magnesiumaluminat-Spinell sowie Steine auf Basis $ZrO_2-Al_2O_3-Cr_2O_3$ und High-alumina. Im zyklischen Temperaturwechsel zwischen 1400 und 1600°C wurden die Teststeine auf ihre Beständigkeit gegenüber V_2O_5 geprüft.

Im Verschleißverhalten der Versuchssteine konnten wesentliche Unterschiede beobachtet werden. Magnesiumaluminat-Spinellsteine, MgCr- und CrMg-Steine, aber auch High-alumina-Steine auf Basis Sintertonerde ($\alpha-Al_2O_3$) sowie Steine auf Basis $ZrO_2-Al_2O_3-Cr_2O_3$ werden von V_2O_5 stark angegriffen und mehr oder weniger rasch zerstört, wie dies anhand von zwei Beispielen in den Abb. 3 und 4 gezeigt wird.

Ausgezeichnete Resistenz gegen V_2O_5 -Angriff zeigen Schmelzmullitsteine (Urex-M70S) sowie schmelzgegossene Steine, hergestellt aus β -Tonerde. Selbst bei stärkster V_2O_5 -Belastung und Temperaturen bis zu 1600°C waren keine Anzeichen einer Reaktion von V_2O_5 mit der Steinmatrix festzustellen.

In der Praxis wird an die obersten Gitterwerkklagen aber nicht nur allein V_2O_5 herangebracht, sondern auch beträchtliche Mengen Gemengestaub.

In einem weiteren Test wurde das Verhalten von Schmelzmullit- und schmelzgegossenen β -Tonerde-Steinen unter Einwirkung von V_2O_5 und Gemengestaub sowie Alkalien im zyklischen Temperaturwechsel zwischen 1400°C und 1600°C geprüft.

Die Schmelzmullitqualität hat aufgrund ihres dichten Gefüges nur geringe Mengen an Fremdphasen aufgenommen und blieb praktisch frei von Verschleiß (Abb. 5 und 6).

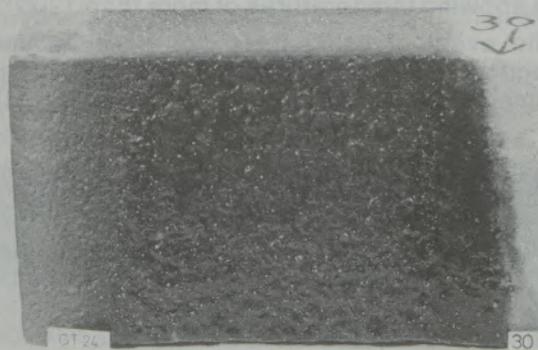


Abb./Fig. 5

Schmelzmullitstein nach gleichzeitiger Beaufschlagung durch Gemengestaub, V_2O_5 und Alkalien.

Fused rebonded mullite brick after simultaneous impact of batch carry-over, V_2O_5 and alkalis.

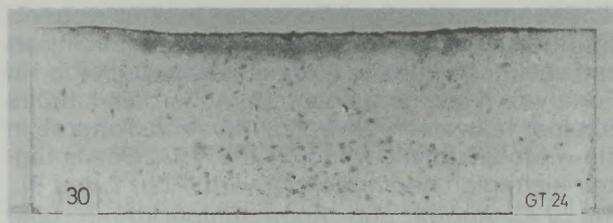


Abb./Fig. 6

Schmelzmullitstein nach gleichzeitiger Beaufschlagung durch Gemengestaub, V_2O_5 und Alkalien. (Ansicht einer Schnittfläche durch den Stein.)

Cross section of fused rebonded mullite brick after simultaneous impact of batch carry-over, V_2O_5 and alkalis.

and high alumina bricks. In cyclic temperature reversals between 1400–1600°C the bricks were tested to find out their resistance to attack from V_2O_5 .

The test bricks showed significant difference in wear. Magnesiumaluminate-spinel bricks, MgCr and CrMg-bricks, high alumina bricks produced from sintered alumina ($\alpha-Al_2O_3$) as well as $ZrO_2-Al_2O_3-Cr_2O_3$ base bricks suffer from heavy attack of V_2O_5 and are destroyed more or less quickly as illustrated by two examples shown in Fig. 3 and 4.

Fused rebonded mullite bricks (Urex-M70S) as well as fused cast bricks manufactured from β -alumina show excellent resistance to attack from V_2O_5 . No evidence of any chemical reaction between V_2O_5 and the brick matrix has been found under temperatures of up to 1600°C.

However, under normal working conditions the uppermost layers of the checkerwork are also exposed to considerable batch carry-over in addition to attack from V_2O_5 . Another test has therefore been carried out to check the behavior of fused rebonded mullite and fused cast β -alumina bricks under the effect of V_2O_5 and batch carry-over as well as alkalis under cyclic temperature reversals between 1400–1600°C.

The fused rebonded mullite brick thanks to its dense structure has only admitted entry of low quantities of foreign matter and has virtually remained intact (vide Fig. 5 and 6).

Contrary to this the β -alumina base brick grade was heavily infiltrated by foreign matter and shows distinct wear in the shape of typical hole type corrosion. Apart from that the test has effected partial conversion of the β -alumina into the α -modification and hence surely has led to a reduction of resistance to attack from V_2O_5 (vide Fig. 7 and 8).

In the event of attack from V_2O_5 and waste gas temperatures of more than 1400°C fused rebonded mullite bricks type Urex-M70S undoubtedly represent an optimum brick grade for the uppermost layers of the checkerwork. Their use in practice is limited to temperature regions above alkali condensation which takes place at temperatures of between 1200 and 1300°C, so as to prevent the

Hingegen wurde die β -Tonerde-Qualität wesentlich stärker und tiefer mit Fremdphasen infiltriert und zeigt deutliche Verschleißerscheinung in Form von typischem Lochfraß. Außerdem kam es zu einer teilweisen Umwandlung der β -Tonerde in die α -Modifikation, wodurch die V_2O_5 -Beständigkeit sicherlich beeinträchtigt wird (Abb. 7 und 8).

Bei V_2O_5 -Angriff und Abgastemperaturen über 1400°C sind Schmelzmullitsteine Urex-M70S demnach eine optimale Steinqualität für die obersten Gitterwerktagen. Ihr Einsatz in der Praxis beschränkt sich auf Temperaturbereiche, die über der Alkalikondensation, die zwischen 1200 und 1300°C stattfindet, liegen, damit die Standfestigkeit der Gittersteine nicht durch eine mögliche Nephelinbildung beeinträchtigt wird. Dicalciumsilikatisch gebundene Magnesitspezialsteine (Radex-SG) sind nur bei einem hohen V_2O_5 -Angebot in den Abgasen und bei Temperaturen über 1400°C durch Schmelzmullitsteine zu ersetzen. Liegt die Abgastemperatur nicht über 1400°C , was sicher für die Mehrzahl der Glasschmelzöfen zutrifft, so sind Magnesitspezialsteine vom Typ Radex-SG für die obersten Gitterwerktagen auch dann sehr gut geeignet, wenn für die Beheizung Öl mit hohem V_2O_5 -Gehalt eingesetzt wird.

5. Qualitätsaufbau einer Gitterung am Beispiel einer forciert betriebenen Glaswanne mit Abgastemperaturen über 1400°C

5.1. Temperaturbereich über 1200°C

Tritt kein V_2O_5 -Angriff auf, so sind Spezialmagnesitsteine Radex-SG für den Gitterungsbereich oberhalb 1200°C ein optimales Feuerfestmaterial.

Erfolgt die Beheizung mit V_2O_5 -reichen Brennstoffen, so sollen in den obersten Gitterwerktagen (Temperaturbereich $>1400^\circ\text{C}$) Schmelzmullitsteine (Urex-M70S) und im Temperaturbereich 1200 – 1400°C Spezialmagnesitsteine (Radex-SG) eingesetzt werden.

5.2. Temperaturbereich 950 – 1200°C

Als preisgünstige Standardqualität sind hier chromerzhaltige Magnesitsteine Radex-EGT geeignet. Im Falle strenger Umweltschutzbestimmungen bietet sich als Ersatz ein chromerzfreier Periklas-Spinellstein Radex-ZA75 an.

5.3. Temperaturbereich 750 – 950°C

Einsatz von High-alumina-Steinen Urex-Kynac-83.

5.4. Temperaturbereich $<750^\circ\text{C}$

Einsatz einer hochwertigen Schamottequalität (Urex-DX-45).

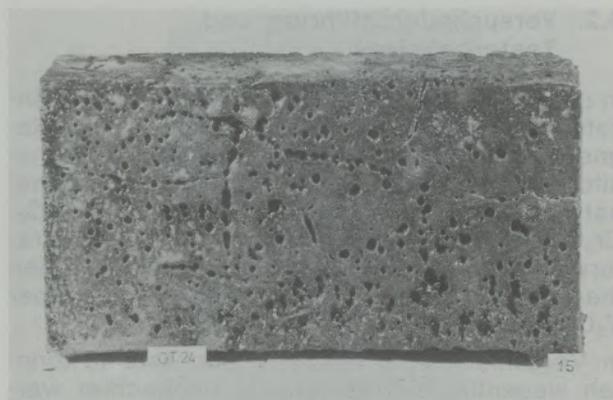


Abb./Fig. 7

Schmelzgegossener β -Tonerde-Stein nach gleichzeitiger Beaufschlagung durch Gemengestaub, V_2O_5 und Alkalien.
Fused cast β -alumina brick after simultaneous impact of batch carry-over, V_2O_5 and alkalis.

service life from suffering through a possible formation of nepheline. Dicalcium silicate bonded magnesite special bricks (type Radex-SG) should only be replaced by fused rebonded mullite bricks in the event of high V_2O_5 content in the waste gas and temperatures above 1400°C . If the waste gas temperature does not exceed 1400°C , which applies to the majority of glass making furnaces, special magnesite bricks are perfectly suited for the uppermost layers of the checkerwork even in the event of using oil having a high V_2O_5 content for firing.

5. Choice of brick grades for checkerwork in hard driven glass tank having waste gas temperatures of more than 1400°C

5.1. Temperature region above 1200°C

If no attack from V_2O_5 is encountered, special magnesite bricks in quality Radex-SG are an optimum refractory material for use in the checker area showing temperatures of more than 1200°C .

In the event of using fuels rich in V_2O_5 fused rebonded mullite bricks (type Urex-M70S) are recommended for use in the uppermost layers of the

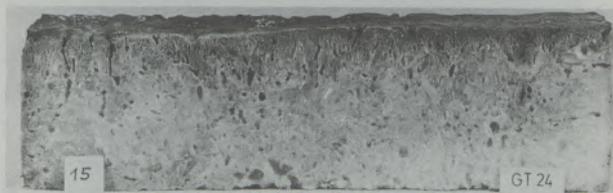


Abb./Fig. 8

Schmelzgegossener β -Tonerde-Stein nach gleichzeitiger Beaufschlagung durch Gemengestaub, V_2O_5 und Alkalien.
(Ansicht einer Schnittfläche durch den Stein.)

Cross section of fused cast β -alumina brick after simultaneous impact of batch carry-over, V_2O_5 and alkalis.

6. Aktuelle Steinqualitäten für das Gewölbe von Regeneratoren

Für diesen Zustellbereich kann einerseits die beschriebene Qualität Radex-SG als Zustellmaterial, aber auch die Qualität Radex-SK-MTC, ein chemisch gebundener, blechummantelter MgCr-Stein, verwendet werden.

Durch eine Oxidation der Blechummantelung sowie eine unter Volumszunahme ablaufende Reaktion zwischen MgO und Chromerz ist dieser Stein unter Belastung bei hohen Temperaturen volums stabil und stellt gerade bei großen Spannweiten die bessere Zustellungsvariante dar.

7. Einige Überlegungen zum geometrischen Aufbau einer Gitterung

Die technischen Erfordernisse, die an eine Gitterung gestellt werden, sind mannigfaltig und führten in der Praxis zu einer Reihe von unterschiedlichen Gitterwerk Ausführungen. Den klassischen Gitterungssystemen liegt ein geometrischer Aufbau unter Heranziehung standardisierter Rechteckformate zugrunde.

In neuerer Zeit fanden aber bei Gitterungen Ausführungsformen vermehrt Eingang, die auf eine besondere Steingeometrie zurückgreifen. Es handelt sich hierbei um Oktaederhohlsteine (OHS oder chimney-blocks) und schmelzgegossene cruciform-Steine. Diesen neuartigen Gittersteinformen ist ein Merkmal gemeinsam, nämlich die Reduzierung der Wandstärke auf 40 mm und weniger.

Die Festlegung auf diese Steinstärke geht auf Veröffentlichungen zurück, wonach bei keramisch gebundenen Steinen mit Rechteckformat, die einem zyklischen Temperaturwechsel unterworfen sind, nur die Randbereiche am Wärmeaustausch teilnehmen.

In unserem anerkannt praxisnahen Glasgitterfunktionstest wurde diese These nicht untermauert. Es ist vielmehr festgestellt worden, daß bei einem z. B. 64 mm starken Gitterstein auch der Steinkern in einem nicht unbeträchtlichen Maße am Wärmeaustausch beteiligt ist.

Wärmetechnische Vergleichsberechnungen, die für die unterschiedlichen Gitterungssysteme angestellt worden sind, lieferten die Aussage, daß Gitterungsausführungen unter Heranziehung moderner Steingeometrien nur dann eine spürbare Wärme- und damit Kosteneinsparung erwarten lassen, wenn zwecks Anhebung der spezifischen Gitterheizfläche der Schachtquerschnitt gegenüber den klassischen Systemen merkbar verringert wird (140 × 140 mm und darunter). Die Wärmeaustauschfunktion eines Regenerators wird jedoch nicht allein von der Größe der Gitterheizfläche bestimmt.

Die wichtigste Kenngröße stellt der Kammerwirkungsgrad dar, in welchem die wesentlichen Parameter für den Wärmeaustausch einbezogen

checkerwork (temperature region above 1400°C) and special magnesite bricks (type Radex-SG) in the temperature region of between 1200–1400°C.

5.2. Temperature region of 950–1200°C

Quality Radex-EGT, a magnesite brick containing chrome ore, available at moderate prices is recommended as a suitable standard brick grade. In the case of severe regulations to ensure environmental protection quality Radex-ZA75, a Periclase spinel brick containing no chrome ore is substituted.

5.3. Temperature region of 750–950°C

High alumina bricks type Urex-Kynac-83 are recommended.

5.4. Temperature region below 750°C

A high class fireclay brick is recommended (type Urex-DX45).

6. Brick grades presently used for regenerator roofs

Radex-SG as already described previously is recommended as a lining material. Alternatively, Radex-SK-MTC, a chemically bonded metal cased MgCr brick is recommended. Due to oxidation of the metal case and a reaction between MgO and chrome ore causing increase in volume this particular brick grade under load at high temperatures is volume-stable, and in the case of a large span represents the better lining alternative.

Brick grade Radex-SG is also used in the upper section of partition walls.

7. Reflections on the geometric construction of the checkerwork

The checkerwork is subject to manifold technical demands which in practice led to a number of different checkerwork types. The conventional checker system shows a geometric construction. The bricks used are standard straights. However, lately new checkerwork systems have been introduced to an increasing extent. These systems are based on special brick shapes, the so-called octahedral hollow block (type OHS or chimney block) and a fused cast cruciform brick. The new checker shapes have one characteristic in common, i.e. the brick thickness is reduced to 40 mm or less. The decision for this thickness of checker bricks is due to technical publications reporting that in ceramic bonded square bricks subjected to cyclic temperature reversals only marginal sections of the brick participate in the heat exchange. Our glass tank checker test which admittedly simulates normal working conditions does not confirm this thesis. On the contrary, it has been found that – to quote an example – the brick core of a checker

sind. Je höher der Wirkungsgrad eines Regenerators ist, umso deutlich geringer wird der spezifische Wärmeverbrauch der Schmelzanlage sein. Und hier liefern computerunterstützte Rechenmodelle für Regeneratoren die deutliche Aussage, daß ein mit Rechtecksteinen ausgeführter Gitterwerkverkaufbau nach System Maerz (freizügig diagonal versetzte Rostgitterung) von keinem anderen Gitterungsmodell in seinen wärmetechnischen Vorteilen übertroffen wird.

Die durch dieses System erzielbare höhere Wärmeeinsparung mag Entscheidungen mit beeinflußt haben, daß in jüngster Zeit mehrere Glasregeneratoren, die neu errichtet oder umgebaut worden sind, mit einer solchen Packung ausgestattet worden sind.

Aber nicht allein wärmetechnische Berechnungen sind in der Praxis für die Auswahl des geometrischen Gitteraufbaues entscheidend, sondern es werden auch betriebliche Einflußgrößen mit zu berücksichtigen sein, um eine optimale Lösung zu finden.

8. Einige aktuelle Konstruktionsmerkmale

Besonders bei forciert betriebenen Schmelzanlagen stellen die Gewölbe von Regeneratoren sowie die Brennerfensterbögen (port necks) exponierte Zustellbereiche dar. Bei großen Spannweiten können Druckverformungen der Steine bei hoher thermischer Belastung nicht ganz ausgeschlossen werden. Abhilfe wird dadurch erreicht, daß neben der Heranziehung hochwertiger basischer Steinqualitäten, die einen hohen Verformungswiderstand besitzen (Radex-SG und SK-MTC), auch konstruktive Maßnahmen gesetzt werden, um die Stabilität zu sichern. Durch Heranziehung großformatiger Wölbsteine wird die statische Druckbelastung unter eine kritische Grenze gebracht, so daß z. B. bei port necks mit nur einer Bogenausführung das Auslangen gefunden werden kann.

In Regeneratorgewölben hat sich bei großen Spannweiten und einer starken Isolierung die Anordnung von zwei längsseitig zum Gewölbescheitel verlaufenden längeren Rippenpaaren, die über Aufhängeelemente an der Querarmierung befestigt werden, in der Praxis voll bewährt. Diese Konstruktionsverbesserung stellt eine zusätzliche Sicherheit dar hinsichtlich der geforderten Stabilität über eine volle Schmelzkampagne. Praxisergebnisse deuten darauf hin, daß selbst zwei Ofenkampagnen risikofrei gefahren werden können.

brick 64 mm thick still participates in the heat exchange to an extent which can hardly be overlooked.

The various checker systems have been subject to thermic comparative calculations which have revealed that checker constructions using modern brick shapes only lead to noticeable savings in heat and expenditure, if the cross section of the flues as compared with the conventional systems is reduced materially (140×140 mm and below) so as to increase the specific checker heating surface. However, the heat exchange function of a regenerator is not solely dependent on the size of the checker heating surface.

The most significant feature is the efficiency of the regenerator chamber which includes the essential parameters for the heat exchange. The specific heat consumption of the furnace decreases with the improvement of the regenerator efficiency. Computer based calculation models have revealed beyond doubt that a diagonal staggered pigeon hole packing using straight bricks has not been surpassed by any other checker pattern as far as thermic advantages are concerned.

The improved savings in heat made possible by the afore-mentioned packing may partly be responsible for the fact that recently several glass regenerators either new or rebuilt have been equipped with such a packing.

However, not thermic calculations alone decide the use of the geometric checker pattern, operating conditions prevailing at the plant concerned need taking into account as well.

8. Some characteristics of present regenerator design

In the case of hard driven furnaces particularly the regenerator roofs as well as the port necks represent exposed lining sections. In arches having a large span creep in compression of the bricks commonly used is unavoidable to a certain extent.

As a remedy it is recommended to use high class basic bricks showing great resistance to creep in compression (such as brick qualities Radex-SG and SK-MTC) in addition to constructional measures improving the stability. The use of large-size arch bricks helps to reduce the static pressure load to a range below the critical limit. One only arch for example in the port neck will therefore be sufficient.

In regenerator roofs having a large span and a thick insulating layer the arrangement of 2 pairs of longer rib bricks running parallel to the roof crown and suspended by means of suspension elements from the cross steel armouring of the furnace have proved very helpful in practice. This improvement in construction yields additional safety in respect of the required stability for a full campaign. Results obtained in practice have intimated that such regenerator roofs will even last 2 campaigns without incurring any risks.

Elektronenmikroskopische und polarisationsoptische Bewertung von Nephelinsyenit als neuer Rohstoff für die Glas- und Keramikindustrie

Muzaffer Andac, Ankara, und Heinrich Newesely, Innsbruck*)

In einem in Ostanatolien südlich von Malatya befindlichen Intrusivmassiv, das bisher als Alkalisyenit angesehen wurde, waren durch genauere polarisationsoptische Untersuchungen Hinweise erbracht worden, daß neben Orthoklas erhebliche Mengen von Nephelin (bis 25%) enthalten sind.

Diese Nephelinkomponente wurde mit dem Elektronenmikroskop und mit der Mikrosonde (EDAX) gesichert. Auch die chemischen Analysenwerte beweisen überzeugend, daß der Nephelinsyenit als neuer Rohstoff für die Glas- und Keramikindustrie zu verwenden ist.

Evaluation of nephelinsyenite by polarizing and electron microscopic methods as a raw material for the ceramic industry

A geological site, namely an intrusive massif south of Malatya (East Anatolia, Turkey), which was hitherto designated as an alkali syenite, was shown by new polarizing microscopic research to contain a considerable amount (up to 25%) of nepheline, besides orthoclase. The nephelin component has been secured by electron micro-

scopic evaluation and by analytical investigations (microsonde EDAX and conventional microtechniques). The analytical dates as well prove convincingly that the prospected nephelinsyenite represents a new raw material for the use in the ceramic industry, replacing by its qualities possibly the feldspars components.

Appréciation de la syénite néphélinique en tant que matière première pour la verrerie et l'industrie céramique d'après des examens au microscope électronique et par polarisation optique

L'étude précise par polarisation optique d'un massif d'intrusion situé en Anatolie orientale au sud de Malatya, pris jusqu'à présent pour de la syénite alcaline, a montré la présence, en plus de l'orthoclase, de quantités considérables de néphéline (jusqu'à 25%).

Cette composante de néphéline a été confirmée au microscope électronique et à la microsonde électronique (EDAX). Les résultats d'analyses chimiques montrent aussi très nettement que la syénite néphélinique peut être considérée comme une nouvelle matière première pour la verrerie et l'industrie céramique.

Einleitung

Während Syenit im allgemeinen als ein Gestein, bestehend aus Kalifeldspat, Plagioklas und Mafiten, bekannt ist, dessen freier SiO_2 -Gehalt nach Streckeisen bis zu 20% steigen kann, sind an wenigen geologischen Lokalitäten Syenitvarietäten bekannt, die einen Unterschuß an SiO_2 bzw. einen Überschuß an Alkalien (Na_2O und K_2O) aufweisen. Sie entsprechen Nephelinsyeniten, $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$ Nephelin + Albit + Orthoklas, und als Mafite hauptsächlich Ägirin.

Diese Zusammensetzung, die jener der Alkalifeldspäte nahe kommt, ist von großem technischem

Interesse für keramische Verfahren, weil dadurch der Verbrauch an teuren Einsatzstoffen, wie Soda und Pottasche, verringert werden kann. Überdies ist bekannt, daß Nephelinsyenit die Bildung von Glasschmelzen begünstigt: er reagiert schnell und bei niedriger Temperatur mit dem Quarzsand; dieser wird dadurch in einem früheren Stadium von der Glasschmelze aufgeschlossen als in Gegenwart anderer üblicher Flußmittel, wie z. B. Feldspat.

Eines dieser wenigen Vorkommen von Nephelinsyenit befindet sich in Ostanatolien südlich von Malatya; es erstreckt sich in NS-Richtung in unregelmäßiger Mächtigkeit – seine Länge beträgt ca. 4 km, die Breite wechselt zwischen 200 und 1000 m. Einige freie Linsen kommen auch in den anschließenden Kalkformationen vor.

Das Gebiet wurde bereits zum Zweck der Uranprospektion kartiert. Das Syenitmassiv ist von Kalkstein umgeben. Dieser metamorphe und dadurch

*) Priv.-Doz. Dr. Muzaffer Andac, Güleryüz sok. 37 / 15 – Yukari Ayranci, Ankara, und Univ.-Prof. Dr. Heinrich Newesely, Silberweg 9, A-6020 Innsbruck (Korrespondenzanschrift). Aus dem Institut für Mineralogie und Kristallographie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12.

kristallisierte Kalkstein hat auch größere Einschlüsse im Syenitmassiv. Das Alter dieses Kalksteins wird im Anschluß an Bomba (1966) als Paläozoikum bestimmt. In der Südostecke des Gebietes kommt Serpentin vor, der bei einem Vorkommen Chrom enthält.

Häufig vergesellschaftet mit der entsprechenden Thoriumverbindung, kommen in diesem Nephelinsyenitmassiv in kleinen Gängchen Britholit (ein Cer-Apatit) und ein Ce- sowie La-haltiger Flußspat vor sowie Bastnäsit als akzessorische Bestandteile des Massivs.

Die Radioaktivitätsanomalie, die durch diese Nebenkomponenten dem Nephelinsyenit aufgeprägt ist, führte 1964 zur Entdeckung dieses Vorkommens durch das MTA-Institut. Erste petrographische Untersuchungen beschrieben allerdings das Gestein als Alkalisyenit, weil zunächst nur Orthoklas, aber nicht Nephelin identifiziert wurde. Erst durch genauere polarisationsoptische Untersuchungen konnten wir Hinweise erbringen, daß zusätzlich neben Orthoklas erhebliche Mengen (bis 25%) von Nephelin vorhanden sind. Durch die Überprüfung dieses Befundes mit dem Elektronenmikroskop sowie mit der Mikrosonde (EDAX) konnte die Nephelinkomponente gesichert und insbesondere durch die Ermittlung des Na/K-Verhältnisses in mikrotexturellen Bereichen der Nephelin im Phasendiagramm auf der $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8/\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ -Linie eingeordnet werden.

Prospektion und Petrographie

Das Nephelinsyenitvorkommen wurde durch Prospektion nach radioaktiven Mineralien aus der Luft entdeckt. Nach den radiometrischen Messungen im Lande wurden im Süden des Massivs nahe an dem Kalksteinkontakt höhere radiometrische Anomalien festgestellt (bis zu 10.000 cps).

Durch chemische Analyse wurden in diesem Bereich Th, Ce, La als Radioaktivitätsträger ermittelt. An angereicherten Stellen können Th-Gehalte bis 10,2% ThO_2 erreicht werden.

Um petrographisch den Mineralbestand zu identifizieren und die Verteilung der Radioaktivitätsträger feststellen zu können, wurden systematisch vom Süden nach Norden von verschiedenen Stellen Proben genommen, Dünnschliffe gefertigt und auf die radioaktiven Mineralien untersucht.

Die petrographischen Untersuchungen haben ergeben, daß das Muttergestein nicht ein einfacher Alkalisyenit ist, sondern in allen Proben kommt auch der seltenere Feldspatvertreter Nephelin vor. Daher muß das Vorkommen als Nephelinsyenit bezeichnet werden.

Die Modalanalyse als Mittelwert von 36 Schliffen weist eine Anhäufung in der Kalifeldspat-Ecke des Dreieck-Diagramms aus, wobei die durchschnittliche Zusammensetzung für Kalifeldspat 90 bis 70%, für Albit 30 bis 10% und für Nephelin 25 bis 5% beträgt, bezogen auf 100% dieser Hauptbestandteile (Abb. 1).

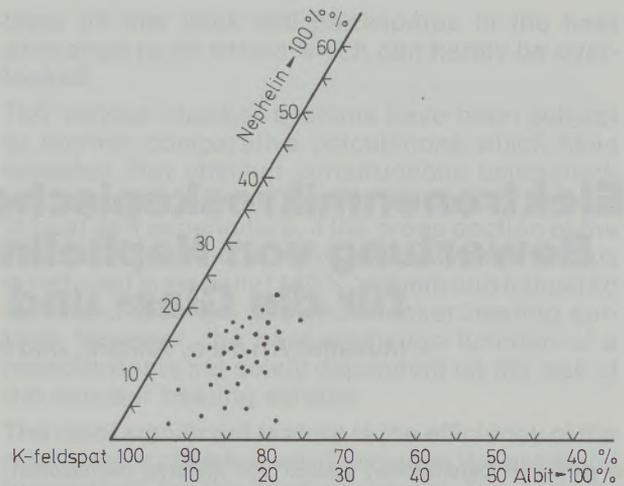


Abb. 1
Petrographische Modalanalyse des Nephelinsyenits

Die genaue Kenntnis der akzessorischen Bestandteile erwies sich im Hinblick auf die Aufbereitung und für die technische Verwertung als unerlässlich.

Das Gestein hat graue Farbe, die verwitterten Stellen können durch Absorption von Eisen rötlich gefärbt sein.

Kalifeldspäte sind lange, schmale prismatische Säulen, sie zeigen deutliche Fließrichtung und umschließen öfter die hexagonal geformten Nepheline.

Die Nepheline als solche sind runde, aber auch idiomorph hexagonale Körner von hellgrauer bis rötlicher Farbe, die gelegentlich von sauren Lösungen angegriffen oder geätzt sind.

Die dunklen Mineralien sind Ägirinaugite, die entweder als Zwickelfüllung der übrigen Mineralien oder als konzentrierte Haufen vorkommen. Auch



Abb. 2

Fast xenomorpher Nephelin: weit fortgeschrittene Verwitterung in filzartigen Sericit übergehend. Die Einschlüsse sind K-Feldspat und Ägirin. Die Auskristallisation von Nephelin läuft gleichzeitig mit dem K-Feldspat, sodaß dessen Wachstum von ihm behindert wurde.

Vergr. 55X, Nicols+

Ne = Nephelin, K = K-Feldspat, Ä = Ägirin

die Nepheline können als xenomorphe Körner Zwischenfüllungen der Kalifeldspäte bilden (Abb. 2).

Die Farbe der Nepheline variiert von wasserklar bis trübe-schmutzig. Die trüben Bereiche sind sehr verwittert und seritiziert (Abb. 18). Die Seritizierung kann stufenweise von Hydronephelin bis zu Liebenerit führen (Abb. 3).



Abb. 3

Weitgehender verwitterter und allmählich im K-Feldspat verschwindender Nephelin (Liebenerit-Bildung).
Vergr. 55 \times , Nicols+
Ne = Nephelin, K = K-Feldspat

Die Spaltbarkeit nach (10 $\bar{1}0$) ist deutlich. Die Verwitterung setzt in den Spaltflächen ein und breitet sich netzartig in das Kristallinnere fort (Abb. 4, 5).

Die Unterscheidung des Nephelins von Kalifeldspat erfordert besondere Aufmerksamkeit, weil Interferenzfarben und Doppelbrechung sich kaum von denen des Kalifeldspates unterscheiden. Nur bei genauer Beobachtung kann man feststellen, daß die Doppelbrechung des Nephelins niedriger ist als die des Kalifeldspates. Nephelin enthält auch häufiger Ägirin- oder Apatit-Einschlüsse (Abb. 6).

Die Größe der Körner erreicht selten 0,5 cm, meistens 0,1–0,3 cm. In feinkörnigen Sorten können zumindest die hexagonalen Umrisse des Nephelins erkannt werden, sie sind manchmal von Kalifeldspat- oder Ägirinkörnern umgeben. Es folgt dadurch, daß aus dem Magma zuerst Nephelin ausgeschieden wurde, als das Magma noch in der Tiefe war.

Diese Feststellung wird dadurch erhärtet, daß die Größe der Kalifeldspäte hier nur selten 0,2 mm erreicht, d. h. diese wurden zuletzt schnell ausgeschieden. Im übrigen können die Kalifeldspäte bis 5 mm Länge und 0,5 mm Dicke erreichen.

Analytik, akzessorische Bestandteile

Die Nephelinzusammensetzung $K Na_3 (AlSiO_4)_4$ kann in natriumreicheren und kaliumreicheren Modifikationen vorhanden sein (erstere hat einen niedrigeren Schmelzpunkt, ca. 1520° gegen 1750°C). Unsere Nepheline sind im allgemeinen

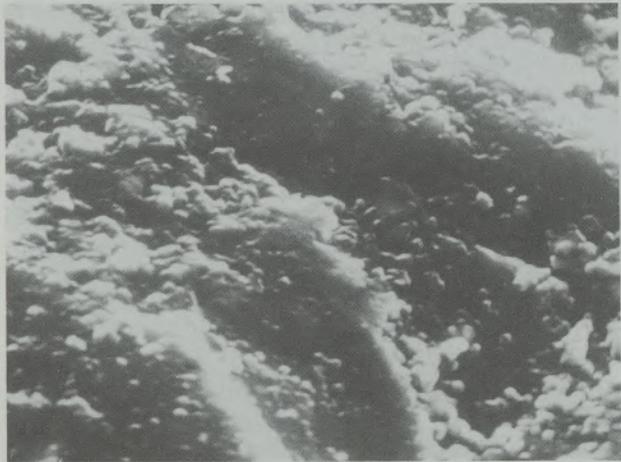


Abb. 4

Der Schichtbau ist zum Teil von sauren Lösungen korrodiert, es wurden in tieferen Bereichen wieder gelartige Partikel abgesetzt.

Vergr. 4500 \times , rasterelektronenmikroskopisch

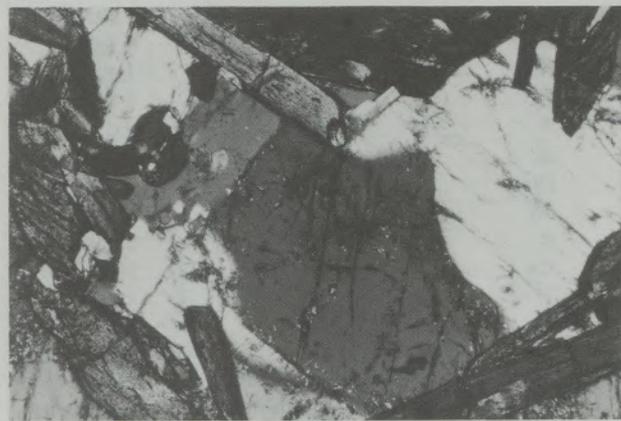


Abb. 5

Hypidiomorpher Nephelin mit Spaltbarkeiten. Randlich begonnene Verwitterung.

Vergr. 55 \times , Nicols//

Ne = Nephelin, K = Kalifeldspat

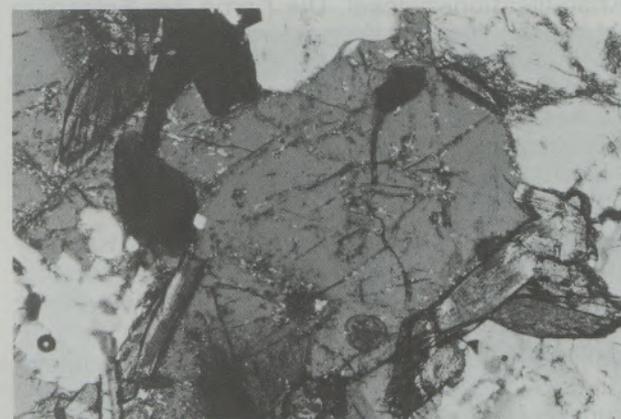


Abb. 6

Idiomorpher Nephelin mit beginnender Verwitterung sowie fein verteilte punkartige Sericitbildung. An der rechten Seite sind Ägirinkristalle parallel zu der Prismenfläche angeordnet.

Vergr. 55 \times , Nicols//

Ne = Nephelin, Ä = Ägirin

natriumreich, seltener überwiegt das Kalium, wie die Röntgenfluoreszenzanalyse im Mikrobereich (EDAX-Zusatzeinrichtung des Rasterelektronenmikroskops) im direkten Vergleich unmittelbar erkennen läßt (Abb. 7: EDAX, Nephelin). Eisen liegt im Nephelin in geringen Konzentrationen vor.

Häufig kommt Nephelin als Entmischung im Kalifeldspat vor – durch die Ätz- und Färbungsreaktion HCl/Anilin nachweisbar. In der EDAX-Analyse erscheint dann Kalium über Natrium (Abb. 8). Auf den Abb. 10–13 (REM-Aufnahmen von Nephelinkörnern) sind Schichtbau und neugebildete Partikel zu erkennen.

Auch der akzessorische Mineralienbestand des Nephelins ist analytisch darzustellen: Abb. 9 (EDAX-Punkteanalyse im Einschlußbereich) zeigt Calcium und Phosphor neben den für Nephelin typischen Peaks und weist auf die Apatit-Einschlüsse hin, die auch optisch erkannt wurden.

Komponente	Linie	Energie [keV]
Na	$K\alpha_1$	1,040
Mg	$K\alpha_1$	1,252
Al	$K\alpha_1$	1,485
Si	$K\alpha_1$	1,739
P	$K\alpha_1$	2,013
S	$K\alpha_1$	2,307
Cl	$K\alpha_1$	2,623
Th	$M\alpha_1$	3,000
K	$K\alpha_1$	3,316
Ca	$K\alpha_1$	3,693
Ti	$K\alpha_1$	4,511
Mn	$K\alpha_1$	5,897
Fe	$K\alpha_1$	6,402

EDAX-Hauptlinien der Energieterms der untersuchten Komponenten

Auch Thorium ist in dieser Bindung (Apatit) gelegentlich zu finden (Abb. 14).

Kalifeldspäte sind meist idiomorphe bis hypidiomorphe Kristalle. Xenomorphe Körner füllen die Kristallisationszwickel. Die Farbe der Feldspäte ist grau bei frischen Körnern; meistens liegen aber auch seritisierte Körner vor oder leicht getrübbte, sodaß sie mit parallelen Nicols nach der Art ihrer Zersetzung leicht von Nephelin zu unterscheiden sind (Kalifeldspäte weisen keine netzartige Zersetzung, sondern nur gleichmäßige Seritizierung auf) (Abb. 3).

Außerdem ist in nahezu jedem Schliff von Kalifeldspäten eine deutliche Fließrichtung zu beobachten (Abb. 15); meistens sind sie nach dem Karlsbader Gesetz verzwillingt.

Kalifeldspäte enthalten als Einschlüsse häufig kleine Albit-Kristalle oder perthitische Ausscheidungen (Abb. 16, siehe auch Abb. 17). Nach Ätzung mit HCl und Anilinfärbung konnte an Dünnschliffen durch differenzierte Rotfärbung beobachtet werden, daß in Kalifeldspäten Nephelin netzartig verteilt sein kann. Bei dieser Färbung erscheint nur Nephelin rot gefärbt.

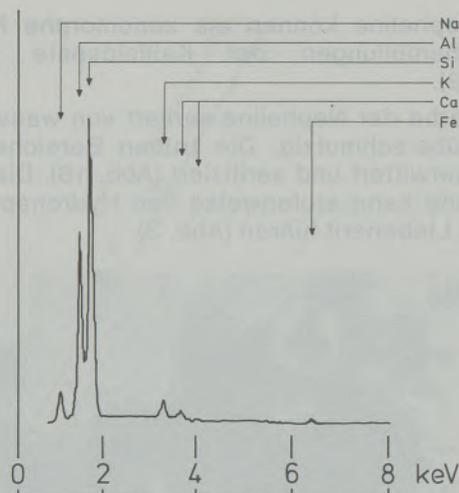


Abb. 7
EDAX · Nephelin

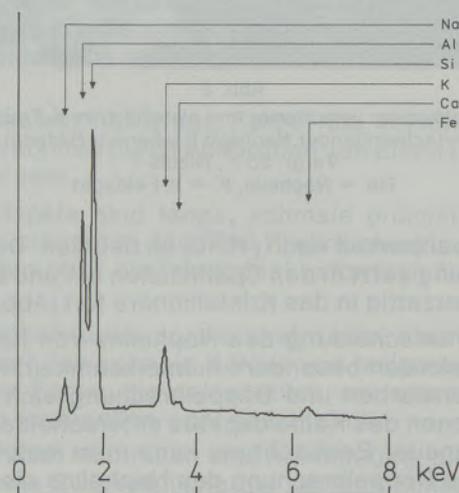


Abb. 8
EDAX · Kalifeldspat-Entmischung

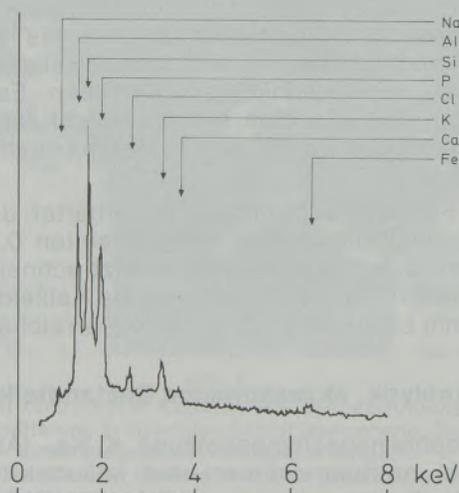


Abb. 9
EDAX · Apatit-Einschluß

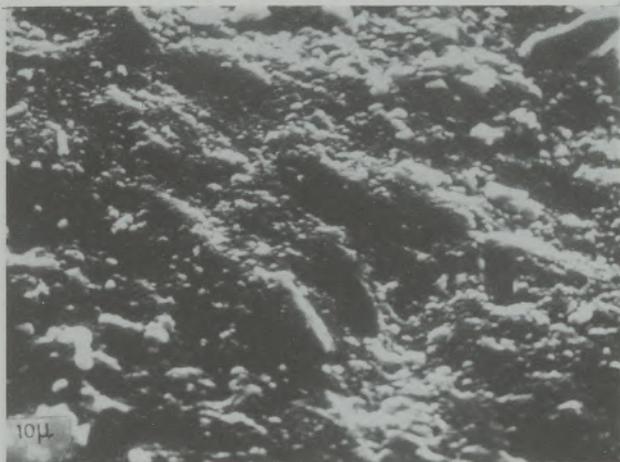


Abb. 10

Das Bild zeigt in kleinerem Maßstab die Übersicht des chemisch verwitterten Schichtbaues, wobei neugebildete gelartige Partikel von nicht ganz kugeliger Form an bestimmten Stellen angesammelt sind (im Bild oben).
Vergr. 1800X, rasterelektronenmikroskopisch

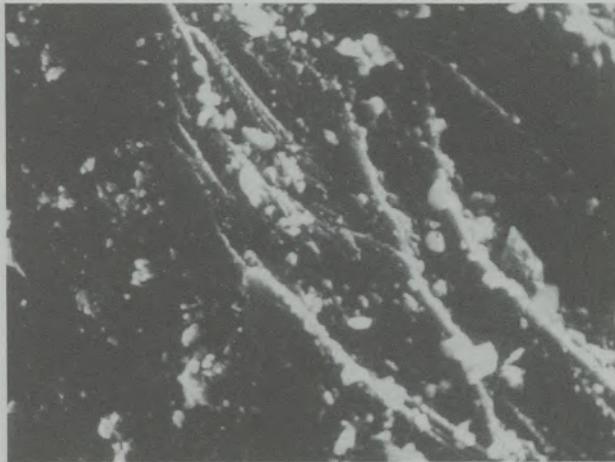


Abb. 13

Der Schichtbau ist durch Lösungen verändert; die Bruchstellen, auf denen Neubildungen sitzen, sind gerundet.
Vergr. 1800X, rasterelektronenmikroskopisch



Abb. 11

Korrodiertes Schichtbau mit kugeligen Fremdeinschlüssen. Lappenartige Reste von eingewachsenen K-Feldspäten (hell).
Vergr. 4500X, rasterelektronenmikroskopisch

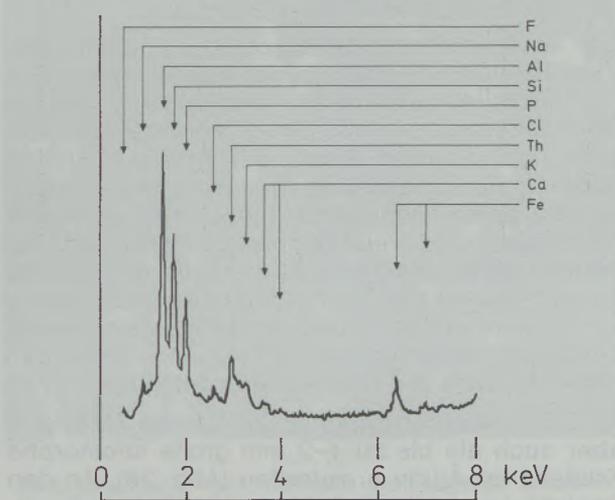


Abb. 14
EDAX - Th-Apatit

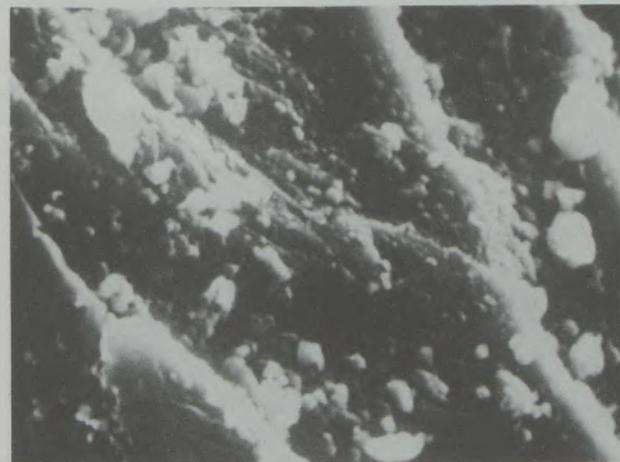


Abb. 12

Der Schichtbau ist durch chemische Korrosion verwischt. Die Neubildungen sind hier nicht kugelig, sondern unregelmäßig zerstreut liegende Keime.
Vergr. 4500X, rasterelektronenmikroskopisch



Abb. 15

K-Feldspäte sind primär geregelt, das heißt: es zeigt sich die Fließrichtung des Magmas.
Vergr. 55X, Nicols+
K = K-Feldspat

Nach der Ätzung wurden sowohl die Nephelinkörner als auch die K-Feldspäte unter dem Elektronenmikroskop untersucht. Die Abb. 18, 19, 20 zeigen verschiedene Vergrößerungen des verätzten Schichtbaues sowie gelartige und kugelige Neubildungen im Kristallgitter des Nephelins. Die Abb. 21, 22, 23 und 24 zeigen durch Ätzung verwischte Schichtgefüge des K-Feldspats. Die Neubildungen parallel zum Schichtbau sind als kleine Kügelchen oder unregelmäßige Gelbildungen zu sehen. Die Reinheit solcher Kalifeldspatkörner ergibt sich durch Röntgenfluoreszenzanalyse im Punktbereich (EDAX, Abb. 25).

Einschlüsse in Feldspäten, vor allem Apatite, werden gelegentlich erkannt, hier ein Ca-Si-P-S-Apatit (Wilkeit, EDAX, Abb. 26).

Es ist anzunehmen, daß die Ausscheidung dieser Phasen aus dem Magma der Kalifeldspäte nach denjenigen der idiomorphen Nephelinkristalle erfolgte oder sich mit denjenigen der xenomorphen Nepheline überschneidet (siehe Abb. 2). Sie behindern ihr gegenseitiges Wachstum.

Der entscheidende Unterschied zwischen den Verwitterungsoberflächen der Kalifeldspäte und der Nepheline zeichnet sich dadurch aus, daß bei Nephelin eine uneinheitliche Verwitterung einsetzt, bei welcher Reste der frischen Stellen übrigbleiben können. Dagegen ist bei Kalifeldspäten die ganze Oberfläche angegriffen, und zwar regelmäßig, und weist hellbraune Farbe auf. Außerdem ist bei Kalifeldspäten häufig ein brauner Absatz entlang der Spaltbarkeit zu sehen. Mikroklin ist sehr selten zu beobachten. Es sind kleine xenomorphe Körner, die als Fetzen zwischen den Kalifeldspäten und Nephelinen vorkommen.

Als 0,05 mm große tropfenartige Partikel (Abb. 27), aber auch als bis zu 1–2 mm große idiomorphe Kristalle ist Ägirin anzutreffen (Abb. 28). An den Basisflächen ist der Schnittwinkel zwischen Spaltbarkeiten 90° (verzerrt durch die rasterelektronenmikroskopische Projektion) (Abb. 29, 30, 31).

Die Farbe ändert sich von grün (in der Querrichtung) zu gelblichhellbraun (in der Längsrichtung). Ein für Ägirinaugit typischer Zonarbau ist hier nicht zu sehen.

Die Mikroanalyse mittels Röntgenfluoreszenz (Mikrosonde EDAX) zeigt, daß die Ägirinzusammensetzung in Richtung eines Akmit differenziert ist, durch den Eintritt von Ti, Fe, Mn in das Kristallgitter (Abb. 12). Der Kaliumgehalt ist auf die Nachbarschaft von Kalifeldspat zurückzuführen, entweder im Kristallgitter des Ägirins eingebaut oder sekundär durch Lösungsvorgänge angereichert (z. T. als Neubildungen) (siehe auch Abb. 27).

Als akzessorisches Mineral kommt Flußspat vor, als rundliche Körper oder unregelmäßige Bruchstücke. Es sind immer violette Farbnuancen zu beobachten, hervorgerufen durch radioaktive Gitterveränderungen. Rauhe Oberfläche, niedriger Brechungsindex, frische und unbeschmutzte farblose Oberfläche sind charakteristisch.

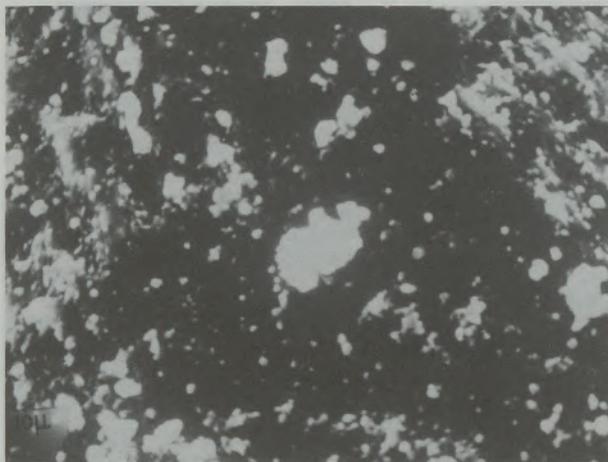


Abb. 16

In K-Feldspäten sind kleine Albit-Entmischungen auch als Mikroausscheidungen zu erkennen (Mikroperthit-Bildung).
Vergr. 1800 \times , rasterelektronenmikroskopisch



Abb. 17

Bastnäsit als 0,1 mm große, dunkelbraune idiomorphe Körner mit deutlichem Zonarbau.
Vergr. 55 \times , Nicols //
B = Bastnäsit



Abb. 18

Neubildungen überwiegen und erscheinen als gelartige und wolkenartige Partikel. Die Neubildungen sind an Bruchstellen konzentriert.
Vergr. 4500 \times , rasterelektronenmikroskopisch

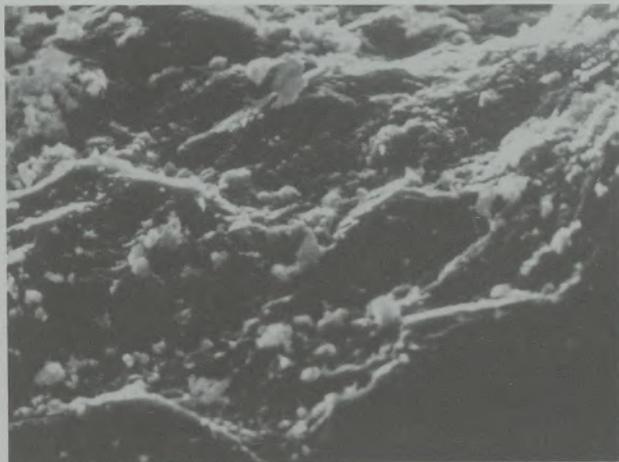


Abb. 19

Ungleichmäßige chemische Abtragung der Bruchstellen. Die Neubildungen sitzen in der Tiefe und in Zwischenräumen.
Vergr. 1800 \times , rasterelektronenmikroskopisch

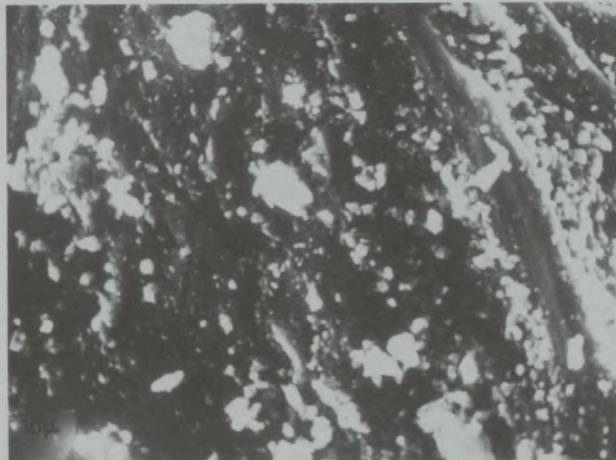


Abb. 22

Bei der Übersichtsaufnahme sind die in Bild 21 beschriebenen Reste als unregelmäßige Streifen, die Neubildungen parallel zum Schichtbau als kleine dichte Kügelchen zu sehen.
Vergr. 1800 \times , rasterelektronenmikroskopisch

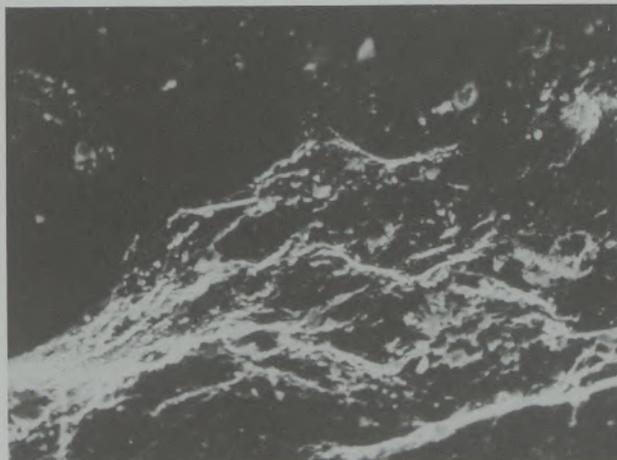


Abb. 20

Übersichtsbild dieser ungleichmäßig abgetragenen Bruchstellen und neugebildeten Absetzungen.
Vergr. 900 \times , rasterelektronenmikroskopisch



Abb. 23

Kein Schichtbau – gleichverteilte, nicht kugelige, sondern unregelmäßige Neubildungen.
Vergr. 1800 \times , rasterelektronenmikroskopisch

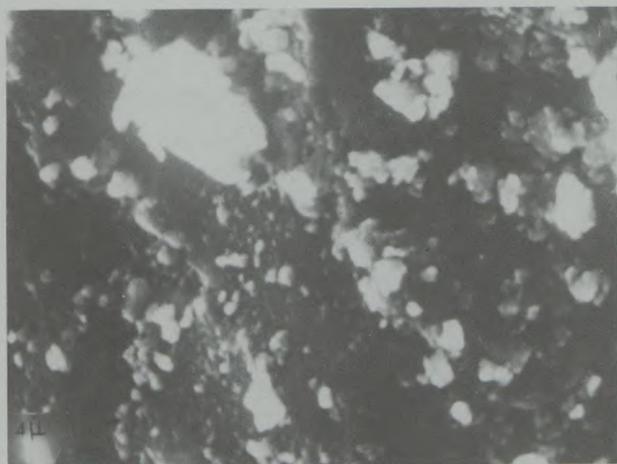


Abb. 21

Im Vordergrund (hell) sind die Relikte stabiler Einschlüsse, im Untergrund (dunkel, z. B. links unten) kugelartige Neubildungen – durch Ätzung der Lösungen sind die Schichtgefüge ziemlich verwischt.
Vergr. 4500 \times , rasterelektronenmikroskopisch



Abb. 24

Bei der stärkeren Vergrößerung ist der wolkenartige, gelförmige Aufbau deutlich zu erkennen. Durch völlige Seritifizierung ist der Schichtbau des K-Feldspats nicht mehr zu erkennen.
Vergr. 4500 \times , rasterelektronenmikroskopisch

Bastnäsit kommt akzessorisch in 0,1 mm großen Körnern vor, dunkelbraun gefärbt, zonar oder strahlig gebaut, in idiomorphen Formen oder unregelmäßigen Bruchstücken. Ein metamikter Bau ist nicht im ganzen Körper einheitlich (Abb. 17, 34).

Der Bastnäsit konnte erst durch Debye-Scherrer-Aufnahmen bestimmt werden. Es wurden folgende Intensitäten und d-Werte festgestellt (zum Vergleich die entsprechenden Angaben aus der ASTM-Kartei (Tab. 1) für YCO_3F , ASTM 25-1009 und $CeCO_3F$, ASTM 11-340):

Tabelle 1

l	2θ	d	d	d	hkl
2	18,20	4,87	4,74	4,88	002
8	25,20	3,53	3,43	3,564	110
10	31,30	2,86	2,78	2,879	112
6	44,80	2,02	1,984	2,057	300
3	48,80	1,87	1,822	1,898	302
4	60,40	1,53	1,521	1,573	304
Bastnäsit vom Malatya-Syenit		YCO_3F	$CeCO_3F$		

Die gefundenen Netzebenenabstände weisen auf eine Substitution im vorliegenden Bastnäsit zwischen den Cer- und Yttrium-reichen Endgliedern hin.

Die Biotite sind entbleicht, sie kommen nur selten vor. Es wurde kein Zirkon beobachtet. Magnetite sind meist in Hämatit oder Goethit umgewandelt. Gelegentlich wurden neben Flußspat auch xenomorphe Körner mit rosenfarbigem bis rötlichem Pleochroismus beobachtet, sie könnten Eudialyt sein (Abb. 35, 36).

Apatite sind nur als runde Körner und selten anzutreffen (siehe Abb. 37). Chemische Verwitterung von Nephelin kann zu Neubildungen von freier Kieselsäure führen, die als Einzelpeak im EDAX-Bild eindrucksvoll erscheint (Abb. 33).

Aufbereitung

Die Proben wurden mechanisch zerkleinert und gesiebt, sodann wurden über einem Starkfeld-Magnetscheider (22.000 Gauß) die eisenhaltigen Schwerminerale und der metallische Abrieb aus dem Nephelinsyenit getrennt.

Da die Ägirine, wie schon weiter oben dargestellt, als sehr kleine Körner mit Nephelin und Feldspat verwachsen sind und einen Eigengehalt an Eisen aufweisen, kann bei der Aufbereitung der Eisenwert des Endproduktes auf nur 0,35% (als Fe_2O_3) herabgesetzt werden; ein solches Produkt eignet sich für Grobkeramik und für einfaches Glas.

Die Gesamtanalyse des Nephelinsyenits von Malatya (Ostanatolien) ist in Tab. 2 dargestellt (in der

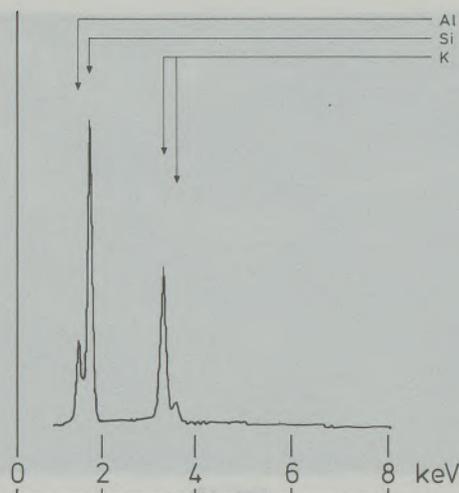


Abb. 25
EDAX · Feldspat-Korn

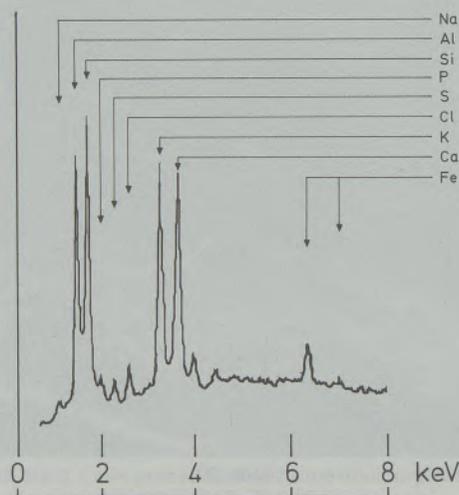


Abb. 26
EDAX · Wilkeit

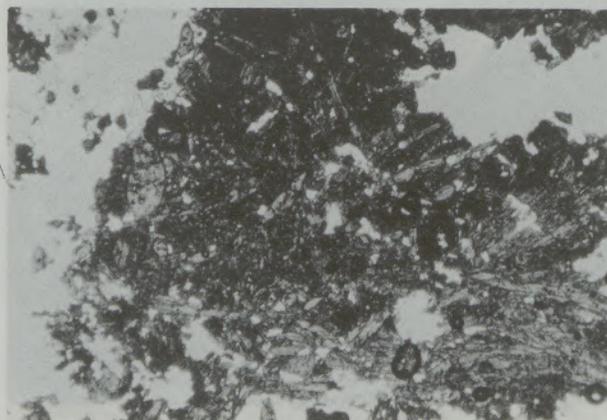


Abb. 27

Ägirin-Nadelchen können weniger als 0,01 mm dick sein und zeigen eine Anhäufung von K-Feldspat.
Vergr. 22X, Nicols //



Abb. 28

Die Ägirinkristalle sind langgestreckte Körner, die mit K-Feldspat verwachsen sind. Diese Verwachsung erschwert die Abtrennung des Ägirin von K-Feldspat bei der Aufbereitung. Vergr. 22X, Nicols //



Abb. 31

Kreuzschichtbau in Direktaufsicht mit nahezu unverzerrter Winkelprojektion. Auch hier überwiegend kugelartige Fremdadsetzungen, vermutlich von Nephelin. Vergr. 1800X, rasterelektronenmikroskopisch



Abb. 29

Übersichtsbild dieser ungleichmäßig abgetragenen Bruchstellen und neugebildete Absetzungen. Vergr. 450X, rasterelektronenmikroskopisch

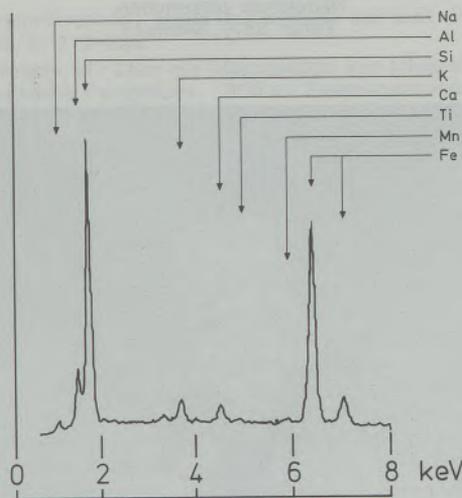


Abb. 32
EDAX · Ägirin-Korn

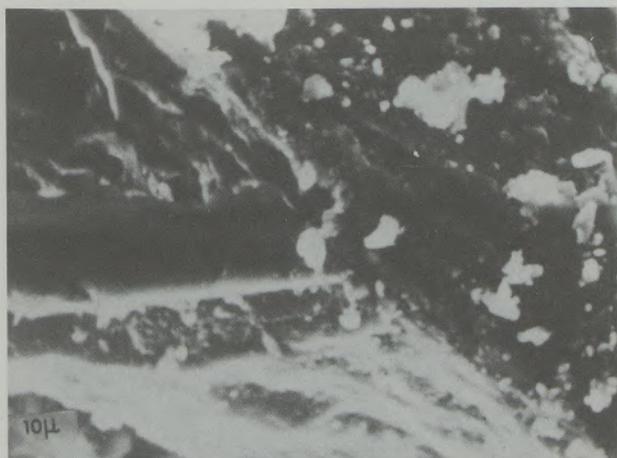


Abb. 30

Zwischen Schichten abgesetzte rundliche Neubildungen. Die Schichten zeigen Kreuzschichtung. In der Mitte der Schichten Fremdeinschlüsse (Zwischenneubildungen). Vergr. 1800X, rasterelektronenmikroskopisch

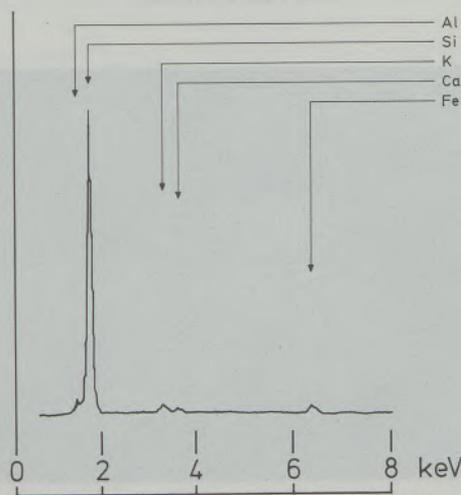


Abb. 33
EDAX · Freie Kieselsäure

rechten Spalte gegenübergestellt die Vergleichswerte von Stjernøy/Norwegen/Nordkap, des bisher einzigen abgebauten Nephelinsyenits in Europa):



Abb. 34

Bastnäsit kann auch als strahlig angeordnete, längliche Nadelchen vorkommen.
Vergr. 55×, Nicols //

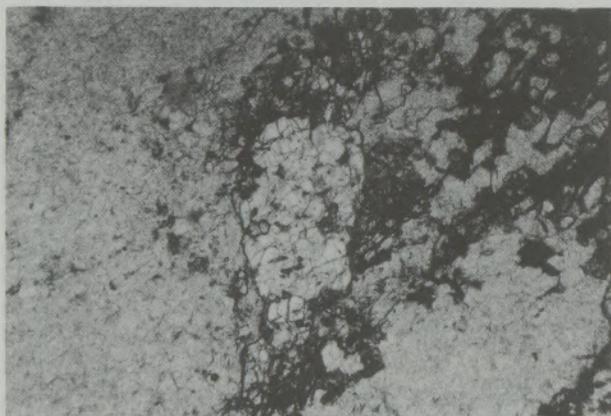


Abb. 35

Eudialyt kann in bis zu 1 mm großen Körnern auftreten.
Vergr. 22×, Nicols //

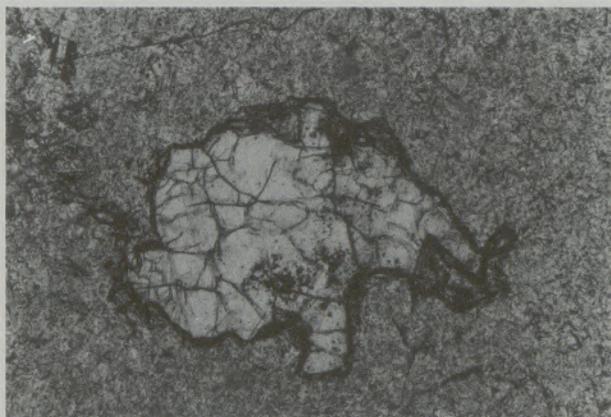


Abb. 36

Eudialyt als unregelmäßiges Korn, von Rissen durchzogen.
Vergr. 70×, Nicols //

Tabelle 2

	Malatya-Syenit		Ø Nordkap-Syenit
	0,5–0,2 mm	0,2–0,063 mm	
G.V.	4,05	3,84	1,18
SiO ₂	56,2	57,5	54,96
Al ₂ O ₃	23,7	22,7	24,72
Fe ₂ O ₃	0,41	0,37	0,12
TiO ₂	0,03	0,03	0,16
CaO	1,33	1,22	2,04
MgO	0,24	0,26	0,00
Na ₂ O	7,39	7,08	7,70
K ₂ O	6,65	6,79	8,70
P ₂ O ₅	0,01	0,01	
BaO	0,02	0,02	

Dieses Vorkommen von Malatya ist, wie die Gegenüberstellung der Analysenwerte zeigt, von hervorragender Qualität und stellt einen geeigneten Rohstoff für die Keramik- und Glasindustrie dar, zumal er im Tagebau gewonnen werden kann und mit großen Reserven (über 100 Mill. t) vorliegt.

Diskussion

Nephelinsyenite ersetzen in zunehmendem Maße den Feldspat als Rohstoff der keramischen Industrie; vorteilhaft erscheinen hierbei insbesondere der größere Gehalt an gebundener Tonerde und der niedrige Gehalt an freier Kieselsäure (Quarz) – beides wichtig unter Aspekten der Leichtschmelzbarkeit und damit der Einsparung von Energie.

Dieser technologische Hintergrund wird ergänzt durch Sondereigenschaften der Nephelinsyenite – nämlich hervorragende Abrasions- und Verschleißqualitäten, wie sie sonst nur bei den Schmelzbasalten gefunden werden, dort aber mit höheren Schmelztemperaturen (und damit Ener-

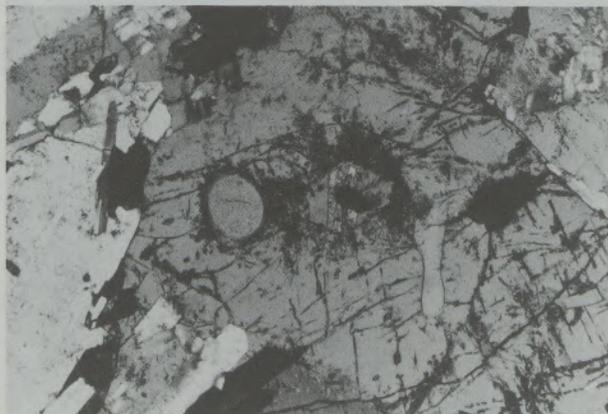


Abb. 37

Frischer, aber von deutlichen Rissen und Spaltbarkeiten durchsetzter Nephelin. Auf der linken Seite ovale Apatite.
Vergr. 55×, Nicols //
Ne = Nephelin, A = Apatit

gieaufwand) belastet sind – und gute Korrosions- und Säurebeständigkeit sowie eine homogene Wärmedehnung.

Im abrasionsintensiven Industriebau (Chemieanlagen, Förderrinnen und -rohre für feste Güter) ist daher eine zukunftssträchtige Anwendung zu sehen. Unerläßlich bei Entsorgung und Lagerung von radioaktivem Abfall (Kernbrennstäbe) durch Versintern in keramischen Verbundmaterialien sind Korrosionsbeständigkeit und geeignete thermische Expansion, wie sie von Keramiken aus Nephelinsyenit mit Calcit vorgegeben werden.

Neben der niedrigen Schmelztemperatur – Eutektikum des alkalireichen Rohstoffs – können bei den Nephelinsyenitwerkstoffen Schmelzintervall

und Brennverhalten günstig beeinflußt werden; diese Materialien lassen sich daher hervorragend bei der Glasfaser- und Isolierfaserherstellung einsetzen, als Basiswerkstoffe der Nachrichtentechnik.

Eine gewisse Einschränkung für diese Technologien lag lange Zeit bei der Zusammensetzung der natürlichen Vorkommen, insbesondere in deren Eisengehalt, der durch Magnetscheiden der Feinen zu einem für Allgemeinkeramik vertretbaren Minimum abgesenkt wird; insbesondere nach Flotation sind die ausgewählten Vorkommen (mehrere in Mittel- und Westanatolien, verbunden mit seltenen Erden) der Nephelinsyenite zu einem für die genannten Sonderkeramikanwendungen geeigneten Rohstoff aufzuarbeiten.

Literaturverzeichnis

1. Andac, M.: Die Petrographie des Ezine-Syenit-Massivs und seiner Umgebung auf der Halbinsel Biga und die daraus entstandenen radioaktiven Seifen am Strande der Ägäis (Westanatolien). Habilitationsschrift 1973, 200 pp.
2. Andac, M., H. Newesely und H. Wilk: Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Opalen von Bayat-Afyon und Karamanca Köyü (Saphane, Gediz-Kütahya). M. T. A. Bull. Nr. 87, 1977, S. 64–66.
3. Bomba, Zafer: Malatya-Hekimhan-Basören Toryum Raporu, M. T. A.-Archiv, 1966.
4. Gebhardt, F.: Abgrenzung und Erläuterung der Rohstoffsituation. Glastechn. Ber. 49, 1976, Nr. 1, S. 1–3.
5. Grenzner, F.: Zur Verwendung von vulkanischem Gestein in der Glasschmelze. Glastechn. Ber., 37. Jahrgang, 1964, Heft 2, S. 126–128.
6. Hösel, J. J.: Magmatische Gesteine als Rohstoffe für die Glasindustrie. Glastechn. Ber. 49, 1976, Nr. 2, S. 27–31.
7. Kornacker, R.: Kalkstein und Dolomit-Rohstoffe für die Glasherstellung. Glastechn. Ber. 49, 1976, Nr. 1, S. 4–11.
8. Newesely, H.: Wandlungen der Bedeutung von „amorph“ und „kolloid“ durch die Strukturforchung mit dem Elektronenmikroskop. Staub-Reinhaltung der Luft (VDI) 27, 1967, S. 219–225.
9. Newesely, H.: Über die Mikrogefüge von Mineralien mit lamellarem Feingefüge. „200 kV Elektronenmikroskopie im Rasterverfahren“, pp. 160–167, München 1974.
10. Picciotto, E. E.: Distribution de la radioactivité dans les roches éruptives. Bull. Soc. Belge de Géol., de Paléontol. et d'Hydrol., 1950, 59, S. 170–199.
11. Ramdohr, P., und H. Strunz: Lehrbuch der Mineralogie, 15. Auflage, pp. 380–382 (1967).
12. Riedel, L.: Die Benetzung von Feldspat und Phonolith durch schmelzende Soda bei Gegenwart von Quarz. Glastechn. Ber. Februar 1974, pp. 57–58.
13. Sattler, H.: Borax-haltige Rohstoffe für die Glasindustrie. Glastechn. Ber. 49, 1976, Nr. 2, S. 37–42.
14. Schneiderhöhn, H., und P. Ramdohr: Lehrbuch der Erz-mikroskopie, 2. Bd., pp. 63–72 (1931).
15. Tausen, L. V.: Geochemist of Uranium in Granitoids of the Chernovinsky Massiv (Altai Mountains), 1956, Geokimya, S. 236–245.
16. Weiss, F.: Quarzrohstoffe für die Glasindustrie. Glastechn. Ber. 49, 1976, Nr. 1, S. 12–25.

Entwicklung eines Verfahrens zur großtechnischen Herstellung von „synthetischem Refraktär-Chromerz“*)

Heinz Jungmeier, Radenthein

Die Verfügbarkeit von kiesel säurearmen, stückigen Refraktär-Chromerzen, wie sie aus technologischen Gründen für die Weiterentwicklung feuerfester Produkte erforderlich sind, ist nicht in ausreichender Menge gegeben. Andererseits sind Chromerzkonzentrate von sehr guter chemischer Analyse erhältlich, die jedoch einen sehr feinen Kornaufbau haben. Jahrelange Versuche, durch Briquetieren etc. aus den Konzentraten eine Art Stückerzersatz herzustellen, führten nicht zum Ziel. Der an und für sich naheliegende Weg, unter gewisser Annäherung an den Entstehungsprozeß des natürlichen Chromerzes in einem Magma, eine Herstellungsmöglichkeit über den Schmelzfluß zu finden, scheiterte vorerst aus technologischen und wirtschaftlichen Gründen.

Erst mit der ausführlich beschriebenen Entwicklung eines speziellen Schmelzverfahrens wurde dem langgehegten Wunsch Rechnung getragen, ein qualitativ gutes, aber vom Kornaufbau her sehr feines, Chromerzkonzentrat in ein stückiges Erz wirtschaftlich „umzuwandeln“.

Kernstück des neuen Verfahrens ist der Typ eines Lichtbogenofens, der speziell für solche Produkte entwickelt wurde, sich im Prinzip aber auch für das Schmelzen anderer feinkörniger Feuerfestprodukte eignet. Der neue Ofen trägt vor allem den bei diesen hohen Temperaturen auftretenden technologischen Problemen Rechnung. Neben der Lösung diverser konstruktiver Schwierigkeiten wurde mit Hilfe langfristiger Untersuchungen und Versuche ein Beschickungs- und Steuerungssystem entwickelt, das eine völlig gleichmäßige Ofenführung als Voraussetzung für gute Qualität bei niedrigsten Kosten garantiert.

Alle Produktionsparameter werden von der hierfür entwickelten Ofensteuerungs-Automatik eingehalten, wodurch sich jederzeit reproduzierbare Produktionsbedingungen ergeben. Gleichzeitig wurde damit auch der Personaleinfluß weitestge-

hend ausgeschaltet, der bisher der größte Unsicherheitsfaktor war, und Qualität und Kosten am meisten beeinflusste. Mit all diesen Maßnahmen konnten im neuen Ofen die spezifischen Verbrauchsziffern bei gleichzeitiger Einhaltung der technologischen Voraussetzungen bis zu 50 Prozent verbessert werden. Mit diesem Verfahren zur Herstellung „synthetischer Refraktär-Chromerze“ erhielt die Feuerfestindustrie die Verfügbarkeit über Produkte von so guter Qualität, wie sie im allgemeinen in der Natur nicht vorkommen können.

Die Haupteinflußgröße – der Kiesel säuregehalt – ist niedriger als in den natürlichen Stückerzen, der Chromoxidgehalt ist beliebig einstellbar und die Homogenität schon vom Verfahren her besser; alles in allem können je nach Anwendungszweck optimale Qualitäten an „synthetischen Refraktär-Chromerzen“ gezielt hergestellt werden.

Erstmals wurde der Weg beschritten, die bisher aus technologischen Gründen in die FF-Produkte eingesetzten natürlichen Stückerze durch stückige „synthetische Chromerze“ zu ersetzen. Es konnte nachgewiesen werden, daß die solcherart hergestellten Produkte in der Lage sind, einen zumindest vollwertigen – in vielen Fällen einen qualitativ überlegenen – Ersatz zu bieten, was einer neuen Generation von basischen chromoxidhaltigen FF-Produkten entspricht. Mit Hilfe von mineralogischen Untersuchungen lassen sich „synthetische Chromerze“, die mit Zusatz von MgO hergestellt wurden, von einem natürlichen Erz unterscheiden und in einem FF-Produkt nachweisen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit der Herstellung eines „synthetischen Refraktär-Chromerzes“ eine beachtliche qualitative Verbesserung der FF-Produkte – damit verbunden eine erhöhte Konkurrenzfähigkeit – und ein wirtschaftlicher Effekt durch die niedrigeren Herstellkosten gegenüber guten natürlichen Stückerzen verbunden ist.

Development of process for large sale production of "Synthetic" refractory chrome-ore

Lumpy chrome ore poor in silica content as required for the development of refractory products for technological reasons is not available in sufficient quantities. On the other hand, there are enough chrome ore concentrates of very favorable chemical composition, however, showing a very fine grain structure. Repeated trials to obtain a substitute for lumpy chrome ore by briquetting of concentrates etc. failed. The most obvious solution to imitate the process of formation of natural chrome ore in a magma, i. e. to manufacture lumpy chrome ore

via flux, could not yet be realized due to technological and economical difficulties.

But thanks to a detailed description of the development of a special fusing process our efforts to economically manufacture lumpy chrome ore by „conversion“ of very fine grained chrome ore concentrate did materialize.

The main object of the new process is a type of electric arc furnace especially developed for such purposes, but also suitable for fusing of other fine grained refractory materials. The

*) Kurzfassung einer 1978 der Montanuniversität Leoben zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der montanistischen Wissenschaften vorgelegten Dissertation.

new furnace also takes into account the technological problems arising when fusing at high temperatures. Apart from the solution of some problems concerning the construction a charging and control system was developed in the course of long range investigations and trials, which guarantees a completely uniform fusing process resulting in good quality at low cost. All production parameters are adhered to with the automatic control device, securing production conditions, which are repeatable at any time. Influence to be taken by the operators can be eliminated by far, which was the mostly occurring unsafety factor in the past and affected quality and cost. Under the aforementioned conditions specific consumption figures could be improved by 50%, at the same time observing the technological aspects.

The new process for the manufacture of synthetic chrome ore offers a product of such a good quality to the refractory industry, which is in general not available from natural resources. The most decisive factor, the silica content, is lower than that

of natural lump ores, the percentage of chromium oxide can be varied as required and homogeneity is even better, so that all things considered, optimal qualities of synthetic chrome ores can be manufactured under control according to their intended application.

First time it was tried to replace natural lumpy chrome ore, in the past used for technological reasons, by lumpy synthetic chrome ores. The result proved that the respective product is at least a qualitative equal, in most cases even better substitute, representing a new generation of basic chrome oxide refractory products. Besides, synthetic chrome ores manufactured under addition of magnesium oxide can be detected in a refractory product by a mineralogical investigation.

Summarizing it can be said that the manufacture of a synthetic chrome ore will result in a substantial quality improvement of refractory products combined with increased competitiveness and yield an economical advantage by lower production cost as compared to natural lump ores.

Développement d'un procédé pour la fabrication de minerais de chrome synthétiques pour réfractaires à l'échelle industrielle

La disponibilité de minerai de chrome pour réfractaires, en morceaux et pauvres en silice, tels qu'ils sont nécessaires, pour des raisons technologiques, à l'amélioration de produits réfractaires, n'est pas assurée en quantités suffisantes. D'autre part, des concentrés de minerais de chrome d'une très bonne composition chimique sont trouvables, mais la structure du grain en est très fine. Les essais de nombreuses années en vue de fabriquer par agglomération etc., à partir de ces concentrés, une sorte de minerai en morceaux pouvant convenir, ne furent pas couronnés de succès. La méthode pouvant paraître la plus logique, c'est à dire de rechercher une possibilité de fabrication par l'intermédiaire de la fusion complète, en s'inspirant de la genèse du minerai de chrome naturel dans un magma, échoua d'abord pour des raisons technologiques et économiques.

C'est seulement la mise au point d'un procédé spécial de fusion, décrit en détail, qui permet de réaliser le souhait déjà ancien, de «transformer» un concentré de chromite de bonne qualité, mais de structure très fine, en un minerai en morceaux, d'une façon économique.

Le coeur du nouveau procédé est un four à arc de type spécial, développé pour de tels produits, mais se prêtant aussi en principe, à la fusion d'autres produits réfractaires de structure fine. Le nouveau four tient surtout compte des problèmes technologiques qui apparaissent face à ces températures très élevées. A côté de la solution apportée à un certain nombre de difficultés de construction, un système de chargement et de commande a été développé, système qui assure une conduite du four parfaitement continue et régulière, condition essentielle pour une bonne qualité aux frais les plus bas.

Tous les paramètres de production sont respectés par l'automatisme spécialement conçu pour la commande du four; de cette façon les conditions de production sont reproductibles à tout moment. En même temps la défaillance humaine qui

constituait dans le passé le plus grand facteur d'insécurité et qui affectait le plus la qualité et les frais, a ainsi été éliminé. Par toutes ces mesures prises, les chiffres spécifiques de consommation du nouveau four ont pu être améliorés jusqu'à 50 pourcent, alors que les conditions technologiques sont en même temps respectées.

Ce procédé de fabrication de «minerais de chrome synthétiques pour réfractaires», procure à l'industrie du réfractaire la disponibilité de produits d'une qualité meilleure qu'il n'en existe en général dans la nature.

Le facteur le plus déterminant – la teneur en silice – est plus faible que dans les minerais naturels en morceaux, la teneur en oxyde de chrome est réglable à volonté et l'homogénéité est à priori meilleure; tout compte fait, des qualités optimales de «minerais de chrome synthétiques pour réfractaires» peuvent être fabriquées en conformité aux besoins spécifiques. Pour la première fois on a suivi une voie qui a mené à remplacer les minerais naturels en morceaux utilisés pour des raisons technologiques dans les produits réfractaires, par des «minerais de chrome synthétiques» en morceaux. On a pu prouver que les produits fabriqués selon ce procédé sont capables d'offrir une alternative au moins équivalente, et dans beaucoup de cas même qualitativement supérieure, ce qui correspond à une nouvelle génération de produits réfractaires basiques contenant de l'oxyde de chrome, des examens minéralogiques permettent de distinguer des «minerais de chrome synthétiques» fabriqués avec addition de MgO d'un minerai naturel, et d'en prouver l'existence dans un produit réfractaire. En résumé, il est permis de dire que la fabrication d'un minerai de chrome synthétique «pour réfractaires» est accompagnée d'une amélioration notable des produits réfractaires – plus aptes à soutenir la concurrence – et d'un effet économique en raison du moindre coût de fabrication vis à vis des minerais naturels en morceaux.

Einleitung

Als Chromerz ist wirtschaftlich nur Chromit von Bedeutung, der entweder derb oder in ultrabasischen Silikatgesteinen – meist Serpentin – eingesprengt ist. Nach heutigen Schätzungen betragen die Chromerzreserven der Welt ca. 27,4 Milliarden Tonnen (1), wovon die größten bisher bekannten Lagerstätten im südafrikanischen Raum liegen und allein ca. 23 Milliarden Tonnen ausmachen.

Die jährliche Gesamtförderung beträgt heute ca. 8,0 Millionen Tonnen. Davon gehen ca. 72% in die Metallindustrie, 14% in die chemische Industrie und 14% in die FF-Industrie. Von seiten der Welt-Rohstoffvorräte an Chromerz kann man also mit Fug und Recht sagen, daß sie für unabsehbare Zeit hinaus den Bedarf werden decken können. Unterschiedlich sind jedoch die Anforderungen, die von den einzelnen Verbrauchern an diesen Rohstoff gestellt werden. Neben einem hohen An-

teil an Cr_2O_3 wird vor allem niedriger Gehalt an Silikaten gefordert. Während die Stahlindustrie als Richtwert einen Silikatgehalt von max. 10% toleriert, wird für die FF-Industrie max. 4% verlangt. Die steigenden Anforderungen an feuerfeste Produkte, die in einer höheren Feuerfestigkeit und einer besseren Resistenz gegen eindringende Schlacken gipfeln, haben zur Entwicklung von speziellen Chrom-Magnesit- und Magnesit-Chrom-Steinen geführt. Der hierfür erforderliche Rohstoff Chromerz muß dabei insbesondere einen niedrigen Gehalt an Silikaten aufweisen. Je niedriger der SiO_2 -Gehalt ist, desto höher wird heute in der FF-Industrie ein Chromerz qualitativ eingestuft. Um diese Anforderungen zu erfüllen, werden – je nach entstehungsbedingten Verwachsungsverhältnissen, die von Lagerstätte zu Lagerstätte oder auch innerhalb eines Lagerstättenbereiches beträchtlich schwanken können – die verschiedensten Aufbereitungsverfahren angewendet: Handsortierung, Schwertrübeaufbereitung, Setzherde, Humphrey-Spiralklassierer, Stoßherde – um die wichtigsten zu erwähnen.

Ganz allgemein kann man sagen, daß der Aufschluß des Chromerzes umso weiter gehen muß, je höher der Verwachsungsgrad ist. Die bei der Aufbereitung gewonnenen Konzentrate sind im Kornaufbau zum Teil sehr fein (0 bis 200 μ) und können maximal Korngrößen von 2,0 bis 3,0 mm erreichen. Sowohl von seiten der Stahlindustrie, als auch von der FF-Industrie her werden jedoch aus vielerlei Gründen Erze verlangt, die vorzugsweise im Kornaufbau > 1 mm liegen. Die beiden Forderungen – niedriger SiO_2 -Gehalt und grober Kornaufbau – lassen sich demnach vor allem bei den Produkten für die FF-Industrie nicht vereinbaren. Es soll in diesem Zusammenhang auch auf die mechanische Beschaffenheit der Erze hingewiesen werden, die mitunter schon beim Abbau einen überhöhten Feinanteil bringt, wie etwa bei einigen südafrikanischen Erzen, wo mehr als 85% kleiner als 1 mm anfallen.

Wohl wurde in den letzten Jahren versucht, dieses Problem zumindestens teilweise zu lösen: In der FF-Industrie wurden aus dieser Situation heraus Produkte entwickelt, in die als Chromerzkomponente vorwiegend Konzentrate eingebaut werden, um den Verbrauch an guten stückigen Refraktärerzen zu minimieren. Aus diesem Grund hat sich auch der Einsatz an Chromerzkonzentraten gegenüber stückigen Refraktärerzen für die FF-Industrie in den letzten Jahren laufend erhöht (Anteil der Chromerzkonzentrate am gesamten Chromerzeinsatz in der FF-Industrie):

1971	20%	1975	35%
1972	23%	1976	44%
1973	20%	1977	45%
1974	21%		

Diese Entwicklung hat jedoch ihre Grenzen. Ein bestimmter Anteil an guten bzw. sehr guten stückigen Refraktärerzen für den Einbau in FF-chromerzhaltige Steine bzw. zur Herstellung

von Magnesit-Chrom-Simultansintern (= gemeinsamer Sinterbrand von flotativ aufbereitetem Rohmagnesit mit Chromerz) ist zur Erzielung einer hochwertigen Qualität nach wie vor eine unbedingte Forderung.

1. Problemstellung

1.0. Allgemeines

Die für die Herstellung hochwertiger Feuerfestprodukte erforderlichen, qualitativ entsprechenden stückigen Chromerze sind in der benötigten Menge auf dem Markt nicht erhältlich. Um den Bedarf nur einigermaßen decken zu können, müssen die verfügbaren Chromerze aus der ganzen Welt laufend geprüft, das qualitativ beste herausgenommen und der eigenen Produktion zur Verfügung gestellt werden.

Wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt, werden Chromerze bevorzugt in die Stahlindustrie geliefert, weshalb die Lieferanten auch keine besondere Neigung zeigen, für den relativ kleinen Marktanteil der FF-Industrie besondere Sortierarbeit zu leisten, um z. B. beim Abbau immer wieder anzutreffende – qualitativ hochwertige – Stückerzpartien für die FF-Industrie aus der laufenden Produktion auszuhalten bzw. einem gesonderten Aufbereitungsvorgang zu unterziehen. Auf der anderen Seite sind den vorhandenen technischen Aufbereitungsanlagen physikalische Grenzen gesetzt. Mit höherem Verwachsungsgrad muß ein höherer Aufschließungsgrad gewählt werden, der in weiterer Folge einen feineren Kornaufbau des erzeugten Chromerzkonzentrates zur Folge hat.

1.1. Homogenität der FF-Produkte

Die äußerst unbefriedigende Situation hat zwangsläufig dazu geführt, daß aus den verschiedensten Lagerstätten – je nach Verfügbarkeit – Chromerze angekauft werden. Diese Erze sind selten gleich aufgebaut und unterscheiden sich durch wechselnden Chemismus, der von Lagerstätte zu Lagerstätte, oder auch innerhalb einer solchen, schwanken kann, was teils durch die von der Gangart bestimmten Unterschiede, teils auch von der Zusammensetzung des das Chromerz aufbauenden Chromites herrührt. Es zeigen Al_2O_3 -reiche und dementsprechend Cr_2O_3 -arme Chromite im FF-Stein ein anderes Verhalten als Cr_2O_3 -reiche und Al_2O_3 -arme Chromite. Dasselbe gilt auch für eisenreiche Chromite. Innerhalb von chemisch annähernd gleichen Erzen (z. B. hochprozentig mit ca. 50 und mehr Prozent Cr_2O_3) dürften andere Faktoren, wie Zerdrückungsgrad, Menge an Gangarten, ihre Zusammensetzung und Verwachsungsgrad, Serpentinisierungsgrad etc. ausschlaggebender sein, als die offensichtlich nur geringfügige Schwankung im Chemismus der Chromspinelle (3). In der Praxis der FF-Produktion wirkt sich diese Situation nicht positiv auf die Ho-

mogenität der Erzeugnisse aus. Da sich auf Grund des soeben gesagten einzelne Chromerze stark voneinander unterscheiden können, muß ein beträchtliches Sortiment auf Lager gelegt werden, um die Qualität bzw. Homogenität stets zu beherrschen. Daher sollte das Lager möglichst groß sein, was jedoch einen wesentlichen wirtschaftlichen Faktor darstellt, der wiederum gebietet, Lagermengen möglichst klein zu halten. In der Praxis kann nur ein schlechter Kompromiß geschlossen werden, der eindeutig nicht zugunsten von Homogenität und damit nicht von Qualität geht.

Je nachdem, welche Erze gerade verfügbar sind, können sie meist nur auf die wichtigste Einflußgröße – den Gehalt an Silikaten und Cr_2O_3 -Anteil – zu einer Pauschalanalyse innerhalb einer Gesamtmischung zusammengesetzt werden. Die anderen Komponenten, wie Fe_2O_3 , Al_2O_3 , werden, wenn es möglich ist, gezielt berücksichtigt, oder müssen vernachlässigt werden.

Wesentlich für die Beurteilung der Erze ist auch der Kornaufbau, der sich aus der Zerdrückbarkeit der Erze ableitet. Von einem guten Stückerz wird verlangt, daß es neben einer guten chemischen Analyse, nach dem Brechen auch einen hohen Grobkornanteil > 1 mm aufweist, vor allem für diejenigen chromerzhaltigen FF-Produkte, bei denen nach dem Sinter- bzw. Tunnelofenbrand das Korn weitgehend erhalten bleiben soll – was aus diversen technologischen Gründen gefordert werden muß. Daß auch die Schmelztemperaturen der einzelnen Chromerze verschieden sind, muß der Vollständigkeit halber erwähnt werden. Die angeführten Fakten erlauben es nicht, auf längere Zeit hinaus eindeutig definierte homogene Produkte

herzustellen; durch die allgemeine Rohstoffsituation auf dem Chromerzsektor bedingt, sind sie qualitativ nur in sehr weiten Toleranzgrenzen reproduzierbar. Vor allem bei der Herstellung von Magnesit-Chrom-Simultansintern wirkt sich der Einsatz der vielen unterschiedlichen Chromerzkomponenten auf die Homogenität negativ aus. Hierzu kommt, daß eine qualitative Weiterentwicklung der chromerzhaltigen Feuerfestprodukte – neben dem Ziel einer besseren Homogenität – über eine Senkung des SiO_2 -Gehaltes im stückigen Chromerz gehen könnte, um den Anforderungen in der Industrie gerecht zu werden.

In den magnesitischen Komponenten aus alpinem Rohmagnesit betragen die maximalen SiO_2 -Werte bereits heute nur mehr max. 0,4% (auf Carbonat gerechnet). Diese Werte werden durch flotative Aufbereitung erzielt, die damit praktisch ihre Grenze erreicht hat und keine merklichen Verbesserungen mehr zulassen wird. In den heute verfügbaren natürlichen Stückerzen ist der SiO_2 -Gehalt jedoch eine Zehnerpotenz höher und liegt in etwa zwischen 3 und 4% (Tabelle 1). Wenn also die Forderung, zu niedrigerem Silikatgehalt im Feuerfestprodukt zu kommen, erfüllt werden soll, so führt der Weg ausschließlich über eine Reduzierung der Silikate im stückigen Chromerz, jedoch sind silikatarmer Stückerze kaum verfügbar.

1.2. Holzverunreinigung

Ein weiteres Problem bei den natürlichen Chromerzen stellt in der Praxis die Verunreinigung mit Holz dar. Bedingt durch im Bergbau verwendetes Holz, den Schiff- und Bahntransport etc. ist es fast

Tabelle 1

Kennziffern der wichtigsten derzeit bei ÖAMAG Radenthein eingesetzten stückigen Chromerze

Qualität	Herkunftsland/Grube	Ø Chem. Richtanalyse (%)							Ø Siebanalyse (%)					Körnungsspezifikation lt. Vertrag	Preise* frei Radenthein, gekörnt 0–8 mm (S/t)	
		SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	CaO	Glv.	Cr/Fe	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	0–10 mm	10–25 mm	25–50 mm	50–150 mm			> 150 mm
1/22	Türkei/Kapin	4,0	15,3	16,1	45,2	0,1	1,2	2,9	11,2	8	30	32	18	12	wie es anfällt	4.391,-
1/23	Türkei/Dikmen	3,8	14,4	10,5	53,1	0,1	1,0	3,6	14,0	8	25	32	21	14		5.065,-
1/35	Türkei/Islahiye	4,7	15,6	14,0	47,7	0,3		3,1	10,2	10	36	25	17	12	max. 15% unter 25 mm alles über 5 mm, wie es anfällt	4.121,-
1/36	Türkei															
2/2	Cypern	4,1	17,3	14,1	47,7	0,1	0,9	2,7	11,6	7	31	45	16	1	3–10 mm, wie es anfällt	3.691,- 6.738,- ¹⁾
2/3	Cypern	4,7	17,7	13,2	46,7	0,1	1,2	2,6	10,0							
2/4	Cypern Grobkonz.	4,3	18,2	12,8	47,4	0,1	1,2	2,6	11,0							
3/2	Persien/Rezari	3,5	14,8	8,7	53,5	0,1	1,7	3,5	15,2							
5/2	Rußland	2,9	14,0	8,7	57,4	0,1	0,5	4,0	19,5						max. 15% kleiner 14 mesh ½–9 Zoll, bei Entladung 25% max. 30% < 1 Zoll	2.734,- ¹⁾ 3.324,- ¹⁾
6/1	Philippinen/Masinloc	5,8	14,9	27,2	31,8	0,4	0,9	2,1	5,5							
9/12	Südafrika	3,2	27,7	14,7	44,7	0,2	+1,6	1,6	14,2	9	30	27	24	10	7.106,- ¹⁾	
10/1	Sudan	2,8	15,4	10,2	55,5	0,1	0,3	3,5	19,8	9	24	23	23	21		
										0–6 mm	6–25 mm	25–50 mm	50–150 mm	> 150 mm		
3/1	Persien	3,2	16,7	13,0	52,2	0,3		3,1	16,2	8	27	33	25	7	max. 10% Feinanteil < 6 mm	6.745,- ¹⁾
9/6	Südafrika	3,7	13,6	12,6	48,4	0,3		3,6	13,1	5	12	36	40	7	max. 10% Feinanteil < 6 mm bei Entladung	

* Voraussichtliche Chromerz-Preise für 1978 (Stand Herbst 1977)

¹⁾ via Triest

Tabelle 2

Kennziffern der wichtigsten derzeit bei ÖAMAG Radenthein eingesetzten Chromerz-Konzentrate

Qualität	Herkunftsland/ Grube	Ø Chemische Richtanalyse (%)							Ø Siebanalyse (%)					Preise* frei Radenthein, ge- kört 0-8 mm (S/t)	
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	Glv.	Cr/Fe	Cr ₂ O ₃ / SiO ₂	0-0,1 mm	0,1-0,3 mm	0,3-1 mm	1-2 mm		+2 mm
1/16	Türkei/Kavak normal	2,8	17,9	10,0	53,7	0,0	0,3	2,9	19,2	39,0	49,0	12,0	-	-	3.724,-
1/19	Türkei/Kavak spezial	1,3	18,4	10,5	56,4	0,0	+0,8	3,0	43,4	79,0	21,0	-	-	-	4.038,-
6/2	Philippinen/Masinloc	3,7	16,4	28,6	34,0	0,3	0,3	2,0	9,2	3,5	21,0	51,5	21,5	2,5	2.907,- ¹⁾
6/4	Philippinen/Masinloc	1,8	17,7	28,9	36,0	0,1	+0,4	2,0	20,0	54,5	45,0	0,5	-	-	2.587,- ¹⁾
9/1	Südafrika/Transvaal	1,1	29,6	15,9	46,6	0,1	+1,5	1,5	42,4	30,0	38,0	56,5	2,5	-	2.562,- ²⁾
11/2	Kuba	2,4	16,7	22,9	38,0	0,4	0,1	2,2	15,8	25,0	44,5	27,5	3,0	-	2.382,-

* Voraussichtliche Chromerzkonzentrat-Preise für 1978 (Stand Herbst 1977)

¹⁾ via Triest; ²⁾ via Livorno

unvermeidlich, daß diese für die Herstellung von feuerfesten Steinen äußerst abträgliche Verunreinigung als häufig gegeben zur Kenntnis genommen werden muß. Sie führt bei der Steinherstellung zu Rißbildungen und Ausschuß (2). Bisher ist es nicht gelungen, hierfür eine absolut wirksame Abhilfe – die gleichzeitig wirtschaftlich ist – zu finden.

1.3. Preisgestaltung

Vor diesem bisher aufgezeigten Hintergrund spielt sich nun die Preisgestaltung der Chromerze ab, die zu einer weiteren Verschärfung der Gesamtsituation auf dem Chromerzsektor führt. Die Preise für stückiges Chromerz (Tabelle 1) sind in den Jahren 1977/78 auf etwa das Doppelte hinaufgeschneit, weil qualitativ gute Erze in ausreichender Menge schwierig zu beschaffen sind. Chromerzkonzentrate von ausgezeichneter chemischer Analyse sind leichter und zudem mit wesentlich niedrigeren Preisen (Tabelle 2) verfügbar, haben jedoch den Nachteil eines sehr feinen Kornaufbaues.

Die Frage, die sich aus diesen einleitenden Überlegungen stellt, ist nun die: Gibt es eine Möglichkeit, um aus aufbereiteten, qualitativ sehr guten, aber im Kornaufbau sehr feinen Chromerzkonzentraten ein „stückiges Chromerz“ herzustellen?

2. Betrachtungen zur Lösung des Problemes

2.0. Allgemeines

Da die im vorangegangenen geschilderte Problemstellung bereits Ende der 60er Jahre erkennbar war, war man in der ÖAMAG Radenthein schon seit dem Jahre 1969 intensiv bemüht, Lösungsvorschläge zu erarbeiten, wie stückiges Chromerz sowohl für den direkten Einsatz in FF-Steine, als auch für den Einsatz in den Simultansinter substituiert werden könnte. Ein Teil des für die FF-Steine verwendeten Stückerzes wurde vorerst dadurch ersetzt, daß neue Qualitäten und Rezep-

turen entwickelt werden konnten, in denen nur Chromerzkonzentrate enthalten sind. Für alle übrigen Steinqualitäten und Simultansinter blieb das Problem offen.

2.0.0. Brikettierte Konzentrate

Es wurde versucht, Chromerzkonzentrate zu brikettieren oder zu granulieren, um damit feste Stücke zu erhalten, die dann anschließend in Körnungen aufgebrochen werden sollten. Es wurden verschiedenste Bindemittel mit und ohne Zusatz von kaustischem Magnesit erprobt. Es zeigte sich jedoch bald, daß keine ausreichenden Brikettfestigkeiten zu erreichen waren. Beim anschließenden Brechvorgang war der Feinanteil viel zu hoch und auch die Rohdichte dieses Materials konnte in keiner Weise mit einem natürlichen Stückerz mithalten. Beim Einbau in den Simultansinter stellte man fest, daß sich das brikettierte Material beim Brand völlig auflöste und von einem unbrikettierten Konzentrat nicht unterschieden werden konnte, weshalb die Versuche auch abgebrochen wurden (4) bis (12), (15).

2.0.1. Einsatz von chromoxidreichen gebrannten Materialien als Stückerzersatz, im folgenden kurz „Simultan-Chromerz“ genannt

Die Versuche wurden dahingehend weitergeführt, die brikettierten oder granulierten Materialien zu brennen, um dadurch günstigere Verhältnisse zu schaffen. Die Versuche gingen aus, von der Verwendung von Simultansinter in Radenthein üblicher Prägung als Stückerzersatz, und führten schließlich zur Entwicklung eines Simultan-Chromerzes (CCM)*, das als Stückerzersatz in den Steinen verwendet werden kann. Die Idee der Herstellung eines Simultan-Chromerzes (CCM) war die, bei der Brikettierung soviel MgO in Form von z. B. kaustischem Magnesit zuzugeben, wie für die Reaktion $MgO + SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3$

*) Die chemische Analyse ist mit der in weiterer Folge beschriebenen geschmolzenen Qualität BCF40 identisch.

stöchiometrisch notwendig ist. Ein kleiner Überschuß von MgO sollte sicherstellen, daß es zu einer weitergehenden Reaktionen der beiden unterschiedlichen Komponenten kaustischer Magnesit und Chromerz kommt.

Versuche, ein nach obigem Verfahren hergestelltes Simultan-Chromerz (CCM) beim Magnesit-Chrom-Simultansinter einzusetzen, verliefen jedoch ebenfalls negativ, da sich auch Simultan-Chromerz (CCM) beim Brand vollständig auflöst (4), (13), (14), (16), (73).

Weitere Versuche gingen dahin, festzustellen, ob und unter welchen Umständen Chromerz ohne Zugabe von MgO, aber eventuell unter Zugabe von Kristallisationsförderern, mittels Brikettieren und anschließendem Sinterbrand in ein Stückerz-Ersatzmaterial umgewandelt werden kann. Dabei zeigte sich, daß durch Mahlung des Chromerzkonzentrates und anschließender Brikettierung ausgezeichnete Kornrohdichtewerte erhalten werden können, und es denkbar ist, ein solches Material als Stückerzersatz für die Simultansinterherstellung einzusetzen. Ein Großversuch in der Praxis scheiterte jedoch an ungenügenden Brikettfestigkeiten, sodaß hier letztgültige Aussagen fehlen. Von mineralogischer Seite wurde allerdings angewendet, daß das gebrannte Material nur aus einem Haufwerk von rekristallisierten Spinelleinzelkristallen der Größenordnung 70μ (20 bis 150) besteht, im Gegensatz zum wesentlich idealeren Gefüge des natürlichen Stückerzes. Eine Zugabe von TiO_2 oder Zirkonsilikat verbesserte die Kornrohdichtewerte des gebrannten Materials nicht entscheidend (4).

Des weiteren wurden Versuche dahingehend unternommen, feingemahlene Chromerzkonzentrat ($90\% < 63 \mu$) isostatisch zu verpressen. Die Drücke wurden hierbei zwischen 500, 1000, 1500 bar variiert; im Anschluß daran erfolgte ein HT-Brand bei $1925 \pm 25^\circ C$. Diese isostatisch verpreßten Chromerzproben brachten, abgesehen von einer kaum verwertbaren geringfügigen Verbesserung des Preßlingsgefüges und Raumgewichtes der 1500-bar-Probe, praktisch keinen weiteren Ansporn, diese Herstellungsweise in Hinblick auf einen Stückerzersatz weiterhin zu verfolgen.

Neben den mineralogischen und qualitativen Überlegungen dieser bzw. auch des vorgenannten Simultan-Chromerzes (CCM) müssen außerdem noch die großtechnischen Herstellungsmöglichkeiten berücksichtigt werden. Bei der Herstellung eines Simultan-Chromerzes (CCM) beim Brand in den vorhandenen Rotieröfen steigen die Temperaturen bis max. $2200^\circ C$ an, was dazu führt, daß eine thermische Überlastung des gesamten Ofensystems erfolgt. Es ist praktisch nur möglich, ganz kleine Partien (max. 400 t) zu brennen und dann raschest auf eine andere Sinterqualität umzustellen, um eine Zerstörung des Ofens zu verhindern. Hohe Reparaturkosten für Ofenfutter, Kühleereinbauten und mechanische Teile sind in jedem Falle zusätzlich in Kauf zu

nehmen, sodaß derzeit keine technische Möglichkeit besteht, ein Simultan-Chromerz (CCM) oder gar ein Material ohne MgO-Zusatz serienmäßig zu produzieren.

2.0.2. Schmelzen

Da mit den bisherigen Aktivitäten wohl neue Erkenntnisse gewonnen, aber keine befriedigende Lösung gefunden worden war, mußte nach neuen Möglichkeiten Ausschau gehalten werden. Es war die Annahme naheliegend, daß mit einer Temperatur, die über dem Schmelzpunkt des Chromites liegt, das Problem eher gelöst werden könnte. Auf diese Art und Weise käme man auch dem liquid-magmatischen Entstehungsprozeß des natürlichen Chromerzes näher. Vorversuche in einem vorhandenen 3-Phasen-Lichtbogenofen zeigten, daß die mit verschiedenen Cr_2O_3 -Gehalten erschmolzenen Materialien gefügemäßig einem natürlich entstandenen Chromit sehr nahe kamen. Der eingeschlagene Weg war demnach richtig; es war jedoch vorerst undenkbar, ihn technisch weiterzugehen, da sich sowohl technologische als auch schwerwiegende wirtschaftliche Hindernisse durch den sehr teuren Schmelzprozeß auftraten. Schon zu diesem Zeitpunkt schien aber die Aufgabe nicht unlösbar zu sein.

Alein die Tatsache, daß bei ersten praktischen Kleinversuchen zwischen 2500 bis 4000 kWh/t benötigt wurden, während angenäherte theoretische Berechnungen Wärmebedarfsziffern von 582 bis 664 kWh/t (17) ergaben, zeigte auf, daß durch Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades wesentliche Verbesserungen möglich sein müßten. Zudem war auch anzunehmen, daß der für die Herstellkosten sehr wesentliche Elektrodenverbrauch mit abnehmendem Wärmeeaufwand sinken würde. In die Überlegungen wurden auch andere bekannte Schmelzverfahren, wie z. B. im Plasma (18), Elektronenstrahlöfen, Verneuil-Ofen, Hochfrequenzöfen (19) etc., einbezogen, doch schießen diese nach eingehender Überprüfung, einerseits wegen weitgehender Nichteignung im grundsätzlichen Aufbau, und aus Kostengründen aus. Es wurde deshalb nur der Weg des Schmelzens im elektrischen Lichtbogenofen weiterverfolgt.

3. Zielvorstellungen

3.0. Technologische Zielvorstellungen

Zum Einschmelzen von sehr feinem Schüttgut, nämlich qualitativ hochwertigem Chromerzkonzentrat mit sehr niedrigem SiO_2 -Gehalt – max. 2,0% –, vorzugsweise jedoch wesentlich niedriger und mit sehr feinem Kornaufbau – vorzugsweise 0 bis 3 mm, davon $> 50\% < 100 \mu$, sollte ein elektrischer Lichtbogenofen entwickelt werden, der das Schmelzen dieser Materialien bei Temperatu-

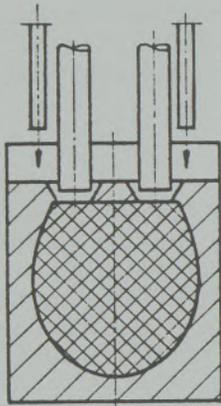


Abb. 1

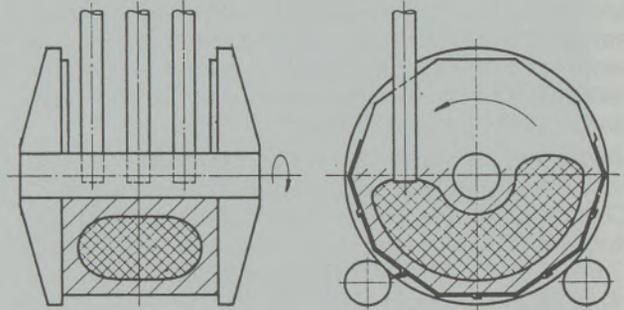


Abb. 2

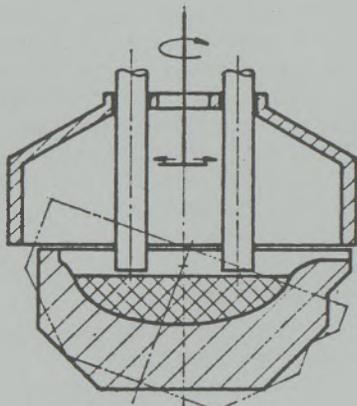


Abb. 3

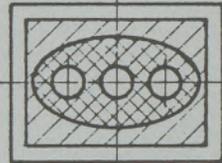
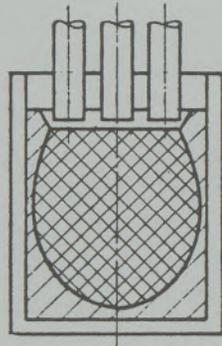


Abb. 4

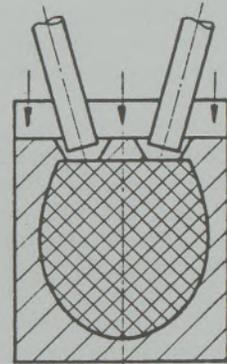


Abb. 5

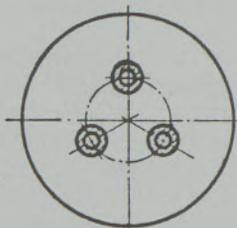
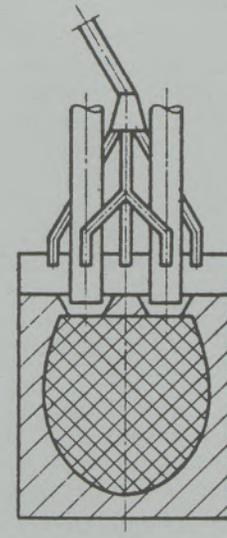
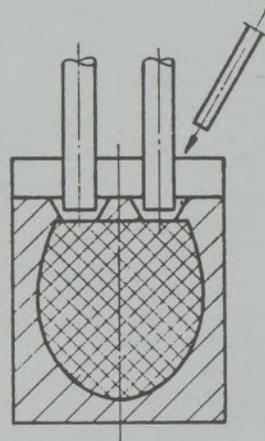
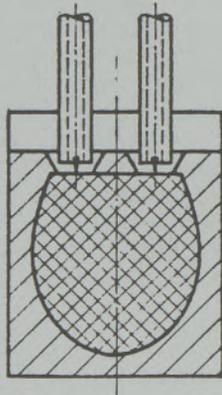


Abb. 6

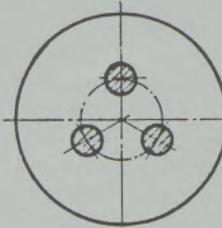


Abb. 7

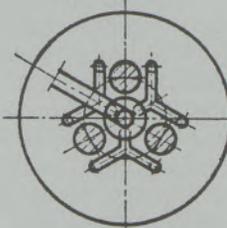


Abb. 8

ren von über 2200 °C ermöglicht. Anschließend müßte das geschmolzene Gut abgekühlt und in die erforderlichen Kornfraktionen zwischen 1 und 10 mm gebrochen und gesiebt werden, wobei der anfallende Feinanteil unter 1 mm möglichst klein sein soll. Es mußte gefordert werden, daß der Anteil an Cr_2O_3 im Endprodukt, zur breiteren Anwendung für verschiedene Einsatzgebiete, unterschiedlich hoch einstellbar ist, wobei gleichzeitig jeweils ein maximal zulässiger Anteil an metallischem Eisen (Fe-Cr) zu beachten ist. Letzteres bedeutet eine Technologie, die während des Schmelzvorganges Reduktionserscheinungen weitgehend vermeidet.

Als Endprodukt sollte ein „synthetisches Stückerz“ resultieren, das in qualitativer Hinsicht einem natürlichen Chromerz gleichwertig bzw. durch niedrigeren Silikatgehalt und hohe Homogenität besser sein könnte.

3.1. Wirtschaftliche Zielvorstellungen

Es müssen die für niedrige Herstellungskosten des „synthetischen Stückerzes“ signifikanten spezifischen Verbrauchswerte von Energie, Elektroden, Betriebsstunden, Lohn- und sonstige Kosten minimiert werden. Das anzustrebende „synthetische Stückerz“ darf in bezug auf seine Herstellkosten den Einstandspreis eines natürlichen Stückerzes nicht überschreiten und vorzugsweise billiger werden.

Von Anfang an mußte man damit rechnen, daß nur ein schrittweises Vorgehen, mit systematischer Untersuchung aller wesentlichen Einflußfaktoren, einen Erfolg versprechen konnte. Es war aber auch zu verstehen, daß die große Anzahl an einzuhaltenden Parametern letztlich nur mit einer Automatisierung des gesamten Ofenbetriebes technisch durchführbar sein würde, um die technologischen und wirtschaftlichen Zielsetzungen auf einen Nenner bringen zu können.

4. Bekannte Verfahren zum Verflüssigen hochschmelzender FF-Oxide im Elektrolichtbogenofen und bisherige Verfahren bei der ÖAMAG Radenthein im speziellen

Es gibt nur wenige Institutionen, die sich großtechnisch mit dem Schmelzen hochfeuerfester Oxide befassen. Was die einzelnen Produzenten heute an Einrichtungen verwenden, haben sie selbst entwickelt. Dementsprechend sind die einzelnen Technologien nicht im Detail veröffentlicht.

Bekannt ist nur, was sich aus Patentschriften, Offenlegungen und diversen Veröffentlichungen rekonstruieren läßt, doch ist anzunehmen, daß großtechnisch keine grundsätzlich anderen Ausführungen angewendet werden, als sie in den Abb. 1 bis 8 im Prinzip dargestellt sind. Grundsätz-

lich wurden die für das Schmelzen von Stahl, und vor allem auch Calciumcarbid (57) verwendeten Öfen, für hochschmelzende Verbindungen adaptiert.

Im Vordergrund steht das Problem, daß es keine Ausmauerung gibt, die den hohen Prozeßtemperaturen standhält, weshalb man fast immer nur das Prinzip des Eigenschutzes anwenden kann; das heißt, daß der zu schmelzende Möller auch als Isolierung und zum Schutze des Ofenmantels dient, wobei Wasserkühlung bei Bedarf eine zusätzliche Kühlung bringen kann. Die Erwärmung erfolgt elektrisch über den Lichtbogen, der Temperaturen von über 3000 °C erreicht. Die Elektroden tauchen entweder in das Bad ein oder stehen über dem Bad, je nachdem, ob einfache reduzierende oder oxidierende Bedingungen gefordert werden, worauf im folgenden noch ausführlich eingegangen wird.

Chargiert wird entweder von Hand aus, über Fallrohre (70), über pneumatisch beschickte Rohre oder über Drehteller. Das geschmolzene Gut wird entweder bei einem kippbaren Ofen (Abgießverfahren) in Formen abgegossen oder es erstarrt direkt im Ofengefäß und wird anschließend aufgebrochen und weiterverarbeitet (= Blockschmelzverfahren) (46) bis (64), (71), (72).

Verständlicherweise treten dort, wo in einem Wärmeprozess Kohlenstoff – in diesem Falle vor allem durch die Elektroden – angeboten wird, Reduktionserscheinungen auf. Es können sich Carbide, und bei der Magnesit-Chrom-Schmelze, Chromeisen bilden. Da metallisches Chromeisen im FF-Stein unerwünscht ist, wurde versucht, die metallischen Anteile nach Schmelzen und Brechaufschluß mittels Magnetscheider zu entfernen. Diese Vorgangsweise befriedigte in keinem Falle, da einerseits das Metallische nicht restlos entfernt werden konnte und andererseits – am Magnetischen anhaftend – gutes Material abgeschieden wurde, was beachtliche Verluste verursachte. Es stellte sich nun die Frage, wie man einen Schmelzprozeß steuern kann, um Reduktionen tunlichst zu vermeiden. Diverse Versuche extern (20), (21) und intern brachten uns, durch Anheben der Elektroden über die Badoberfläche, näher an oxidierende Verhältnisse, und es konnte in chromoxidhaltiger Schmelzmagnesia der Anteil an metallischem Chromeisen erstmals merklich gesenkt werden. Versuchsweise wurden zwei Schmelzöfen mit der neuen Elektrodenregelung ausgestattet. Hierbei wurden nun zwar die oxidierenden Verhältnisse verbessert, die Gehalte an Metallischem gesenkt, das Verfahren an sich befriedigte jedoch in keiner Weise. Stark schwankende spezifische Daten bei Energieaufwand, Elektrodenverbrauch und Betriebsstundenaufwand, und damit auch der Herstellkosten, wiesen darauf hin, daß noch viele Probleme zu lösen sind. Vor allem steigender Chromoxidgehalt ergab zunehmende Schwierigkeiten.

5. Vorversuche

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen war bekannt, daß eine ganze Reihe von Einflußgrößen für einen technologisch und wirtschaftlich guten Schmelzverlauf von Bedeutung sind:

Art der Beschickung, Zeitintervalle, Verstaubung, Energieabhängigkeit, Wärmeverluste, Mantelform, Kühlung, Ofengeometrie, Form und Größe der Blöcke, Energieverbrauch, Überhitzungen beim Schmelzen, oxidierende Verhältnisse, Elektrodenverbrauch, Schmelzzeit, Möllerbeschaffenheit etc.

Nicht bekannt waren die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Einflußgrößen bzw. ihre gegenseitige Abhängigkeit. Wichtigste Zielgrößen: Minimaler Elektroden- und Energieverbrauch, minimale Schmelzzeit und ein stets frei sichtbares Schmelzbad.

5.0. Möller-Handaufgabe

Die Möller-Handaufgabe entspricht der bisher praktizierten Methode. Es ist verständlich, daß früher, wo unter eindeutig reduzierenden Bedingungen geschmolzen wurde, die Art der Mölleraufgabe nicht so wesentlich war. Das Aufgabegut war grobstückig und gasdurchlässig. Der Lichtbogen und das Bad waren nicht zu sehen; sich bildende Reduktionsprodukte blieben im Lichtbogenbereich.

Mit der Forderung nach oxidierenden Schmelzbedingungen und dem Einsatz von feinkörnigem Aufgabegut mußte der Lichtbogen und das Bad für Sauerstoffzutritt offen und damit sichtbar bleiben. Dies bedeutete für die Mölleraufgabe, daß sie in kürzeren Zeitabständen durchzuführen wäre, nach Möglichkeit sogar kontinuierlich in das Schmelzbad erfolgen sollte. De facto ging die Aufgabe so vor sich, daß eine mengenmäßig nicht definierte Möllermenge in 10-Minuten-Abständen

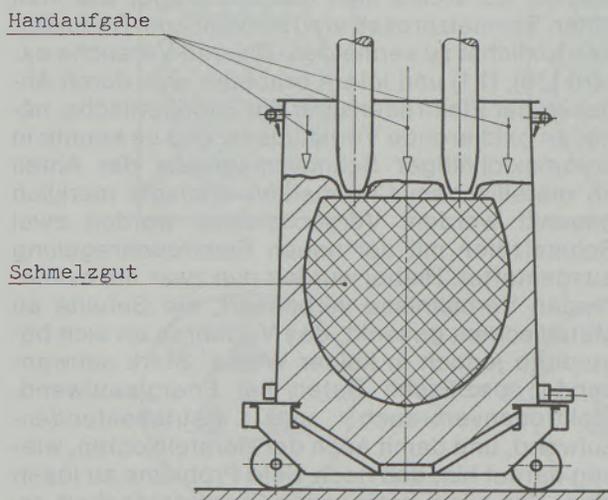


Abb. 9

zusätzliche Handaufgabe

Verteilerrohr

Überflutungen

Schmelzgut

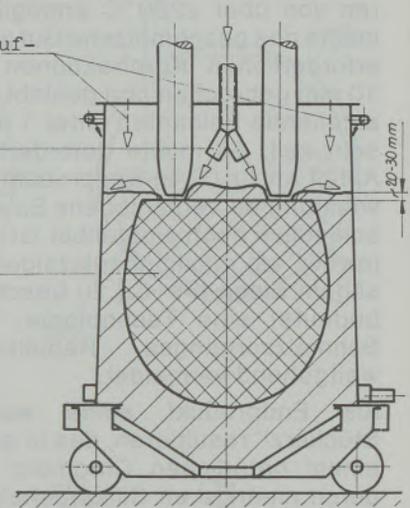


Abb. 10

mit einer Schaufel von oben – möglichst gleichmäßig verteilt auf die freie Herdoberfläche – geworfen wurde (Abb. 9).

Das Ergebnis war völlig unbefriedigend: Es gelang zwar, brauchbare Qualitäten mit niedrigem Cr_2O_3 -Gehalt zu schmelzen (BCF22), jedoch waren Blockgewicht, Schmelzzeit, Energie- und Elektrodenverbrauch, Oxidationsverhältnisse etc. so stark streuend, daß die Schwankungen bis zu 100% betragen. Außerdem war diese Art der Möllering sehr lohnintensiv und die Verstaubungsverluste sehr hoch. Ein definierter technischer Produktionsverlauf war solcherart nicht möglich, da alles dem „Gefühl“ des Bedienungspersonals überlassen war.

5.1. Mölleraufgabe automatisch über Fallrohre in den Lichtbogenbereich

Die Aufgabe sollte nun nicht mehr periodisch, sondern zur Gänze kontinuierlich, und zwar direkt in die Schmelzkessel unter den Elektroden – am Entstehungsort der Wärme –, eingebracht werden. Für den E-Lichtbogenofen ist die maximale Leistung einzustellen und somit ist das Wärmedargebot je Zeiteinheit bekannt. Für jede zu schmelzende Qualität ist der Wärmebedarf je Gewichtseinheit bzw. Zeiteinheit zu ermitteln.

Die Dosierung der Aufgabemenge nach Abb. 10 erfolgte nun so, daß in der Zeiteinheit diejenige Menge an Möller eingebracht wurde, die dem Wärmedargebot ΔQ entspricht, um diese Menge Möller ΔM zu erwärmen und vollständig einzuschmelzen. Das Schmelzbad sollte nach Tunlichkeit nicht überhitzt werden. Über eine Schwingförderrinne, die den Möller aus einem Bunker abzieht, und ein senkrechtetes Verteilerrohr, das sich am Auslauf dreiteilt, konnte eine genaue Regelung erfolgen.

Durch diese Vorgangsweise wurde erreicht, daß sich in den Schmelzkesseln unter den Elektroden nur jeweils eine dünne Schicht Möller – auf dem

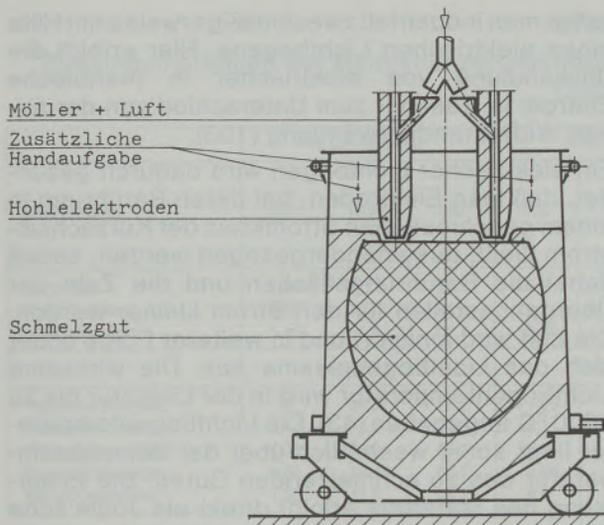


Abb. 11

Schmelzbad schwimmend – befand. Begünstigt durch die Feinheit des Möllers und durch die jeweils kleine Menge konnte das Material laufend problemlos entgasen und schmelzen.

Diese Vorversuche haben gezeigt, daß eine Mölleraufgabe nur zu den Elektroden zu wenig Möller in das Bad bringt, da nur durch den um die Elektrode vorhandenen Ringspalt Möller ins Bad fließen kann. Dieser Querschnitt ist aber zu klein für die ganze erforderliche Möllermenge. In weiterer Folge wächst der Block nicht mehr in die Höhe, die Schmelze bricht von unten durch die Decke, überflutet den Herd und fließt bis zum Mantelrand. Hierbei entstehen sehr hohe Wärmeverluste, vor allem durch Abstrahlung, wodurch die spezifische Energieaufwand höher wird. Eine definierte Ofensteuerung ist somit nicht zu erreichen – es mußte dem Ofen bei gleicher Leistung mehr Aufgabe angeboten werden, indem man von Hand aus den Herd mit Möller abdeckte – vor allem hinter den Elektroden.

5.2. Mölleraufgabe automatisch durch Hohl- elektroden in den Lichtbogenbereich

Die Mölleraufgabe durch Hohlelektroden ist aus der Literatur bekannt – allerdings für Reduktionsprozesse (69), (74), (75). Es wurde versucht, diese Möglichkeit für die gegenständliche Problemstellung zu adaptieren. Zu diesem Zweck wurden Grafit Elektroden mit einer Bohrung von 60 mm \varnothing versehen (Abb. 11). Die ersten Versuche zeigten, daß die Bohrung zu klein war und durch ausgeworfene Schmelze ständig verstopft wurde. Bohrungen mit 100 mm \varnothing brachten dann einen Erfolg, vor allem wenn man durch gleichzeitiges Einblasen von Luft, dem Auftrieb der feinen Möllerteilchen und flüssigen Schmelze entgegenwirkt, und solcherart Verstopfungen vermeidet. Zusätzlich werden durch solches Einblasen von Luft die oxidierenden Verhältnisse beim Schmelzen verbessert.

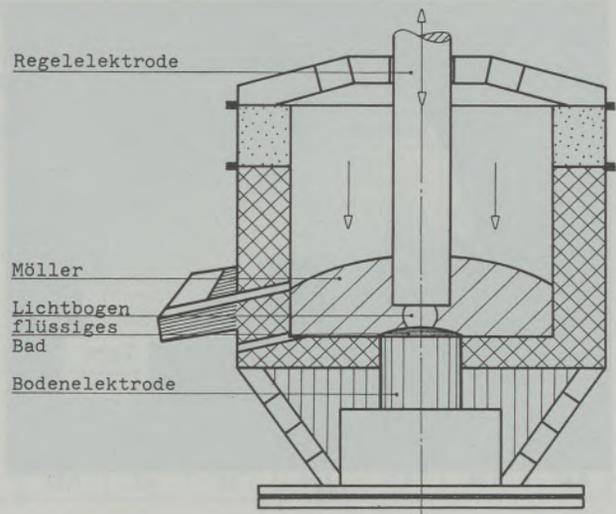


Abb. 12

In weiterer Folge zeigten sich jedoch wiederum die gleichen Probleme, wie sie bei der Aufgabe durch die Fallrohre auftraten. Erst durch eine Zusatzdosierung des Möllers von Hand aus, wurden einigermaßen befriedigende Verhältnisse erreicht. Zirka 30% konnte durch die Hohlelektroden und 70% mußten von Hand aus über die Herdoberfläche verteilt aufgegeben werden.

5.3. Versuche im Einphasenlichtbogenofen

Ziel der Versuche war es, die Versuchsqualitäten BCF30-P, BCF40-P, BCF40 (1/16) und BCF50 (1/16) so einzuschmelzen, daß maximal 3% zu Metallischem reduziert und möglichst niedrige spezifische Verbrauchsziffern erreicht würden. Zusätzlich sollte studiert werden, ob es möglich ist, bedingt durch den Unterschied der Dichte von geschmolzenem Oxid einerseits und metallischem Chromeisen andererseits, einen Trenneffekt im Schmelzgefäß zu erreichen.

Folgendes Aggregat stand zur Verfügung.
(Abb. 12):

Einphasenlichtbogenofen:

mit Bodenelektrode aus Grauguß und

$N = 500 \text{ kW}$

$U = 40\text{--}80 \text{ V}$

geschlossenes Gefäß, Mantel kann bei Bedarf mit Wasser, Boden mit Wasser oder Preßluft gekühlt werden.

Die Steuerung des Elektrodenabstandes wird über die Stromaufnahme durchgeführt, wobei die Elektrode von zwei Hydraulikzylindern geführt wird. Das Ofengefäß war mit einem Deckel ausgestattet; durch diesen Deckel wurde über vier Rohre, welche auf einem Teilkreis von ca. 800 mm angeordnet sind, der Möller eingebracht. Die Aufgabe erfolgte diskontinuierlich nach Schmelzverlauf. Für das Abstechen waren zwei Öffnungen in einem Abstand von 300 mm im unteren Bereich des Ofengefäßes angeordnet.

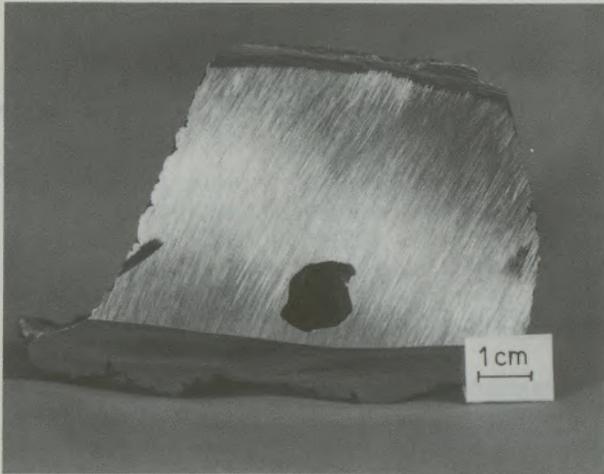


Abb. 13

Ergebnisse:

Ein geregelter, kontinuierlicher Ofenbetrieb konnte nicht erreicht werden. Das bei den Versuchen hergestellte Produkt war zum wesentlichen Teil reduziertes Ferrochrom (Abb. 13), demnach nicht das gewünschte „synthetische Chromerz“; aus diesem Grunde konnten auch keinerlei spezifische Daten über Energieverbrauch, Elektrodenverbrauch etc. erhalten werden.

Beim Einphasenofen entsteht der Lichtbogen zwischen der stabilen Bodenelektrode und der sich auf- und abwärts bewegenden Regelelektrode.

Der aufgegebene Möller – das Chromerzkonzentrat – ist in kaltem Zustand ein – elektrisch gesehen – sehr hoher Widerstand. Wenn dieser Widerstand in den Lichtbogenbereich kommt, so wird die Regelelektrode sofort gegen die Bodenelektrode gesteuert, um den hohen Widerstand zu kompensieren. Wenn dies nicht rasch genug geschieht, reißt der Lichtbogen ab und kann unter Umständen nicht mehr gezündet werden, wenn zu viel kalter Möller zwischen die beiden Elektroden eingedrungen ist. Erst im schmelzflüssigen Zustand wird aus dem Chromerz ein guter elektrischer Leiter, und die Elektroden müssen wieder auseinandergesogen werden, um einen Kurzschluß zu vermeiden. Da die zwischen die beiden Elektroden in der Zeiteinheit eingebrachte Möllermenge nicht dosierbar ist, kann keine stabile Ofenfahrweise erzielt werden. Auf Grund der Gegebenheiten kann auch mit keinem offenen Bad geschmolzen werden; reduzierende Verhältnisse sind die Folge. Diese Bauart ist zum Schmelzen von Chromerzen völlig ungeeignet (42), (103).

6. Anforderungen an einen neuen Ofentyp

6.0. „Oxidierende“ Fahrweise

Die Temperaturen für das Schmelzen der in Tabelle 4 definierten Qualitäten liegen bei ca. 2300 °C (17). Temperaturen in diesem Bereich er-

zeugt man industriell zweckmäßigerweise mit Hilfe eines elektrischen Lichtbogens. Hier erfolgt die Umwandlung von elektrischer in thermische Energie in Gasen – zum Unterschied von der reinen Widerstandserwärmung (103).

Ein elektrischer Lichtbogen wird dadurch gezündet, daß man Elektroden, bei deren Berührung in einem geschlossenen Stromkreis der Kurzschlußstrom fließt, auseinandergesogen werden, sodaß dabei die Berührungsflächen und die Zahl der Übergangsstellen für den Strom kleiner werden. Die Luft wird ionisiert und in weiterer Folge bildet sich das Lichtbogenplasma aus. Die wirksame Lichtbogentemperatur wird in der Literatur bis zu 3500 °C angegeben (43). Die Lichtbogentemperatur liegt somit wesentlich über der Schmelztemperatur des zu schmelzenden Gutes. Die Erwärmung des Materials erfolgt direkt als Joule'sche Wärme, wenn es einen in den Lichtbogenstromkreis zwischen die Elektroden geschalteten Widerstand bildet. Zum anderen Teil erfolgt die Erwärmung indirekt durch die Strahlung des Lichtbogenplasmas.

Dort, wo mit hohen Temperaturen unter Anwesenheit von Kohlenstoff (Elektroden) Prozesse ablaufen, ist mit Reduktionserscheinungen zu rechnen; diese sollen wegen der Bildung von metallischem Chrom-Eisen so klein als möglich gehalten werden. Dem entgegen steht die an und für sich sehr hohe Reduktionsfreudigkeit der Chromerze (59), (61) bis (68), (101).

Die Abb. 14 zeigt die Reduzierbarkeit von Chromerzen in Abhängigkeit vom Cr-Fe-Verhältnis:

Daraus ist ersichtlich, daß Erze mit niedrigem Cr-Fe-Verhältnis sehr leicht reduzierbar sind (66). Die Streuung der Werte ist jedoch so groß, daß obiges Diagramm vom Verfasser selbst als sehr optimistische Auswertung betrachtet wird. Bei 1500 °C ist die Reduzierbarkeit des Eisens schon sehr hoch (Tabelle 3). Es haben die Transvaal-Chromerze den höchsten Reduktionsgrad und die Cyprien-Chromerze den niedrigsten. Dies wird mit

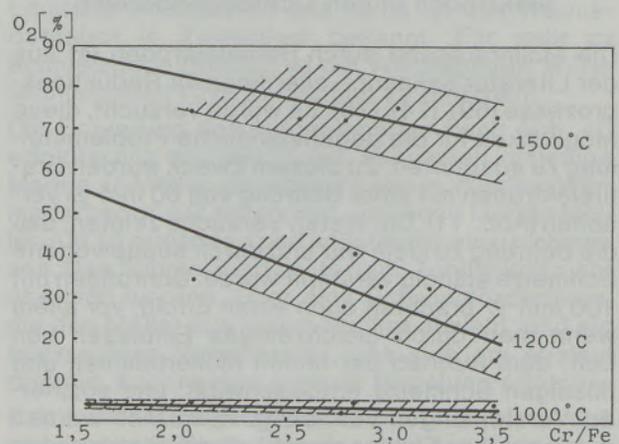


Abb. 14

Tabelle 3

Zusammenstellung der Reduktionsergebnisse bei 1000°, 1200° und 1500° an verschiedenen Chromerzen

Erzprovenienz	% Cr – reduziert			% Fe – reduziert			% Sauerstoffabbau					
	1000°	1200°	1500°	1000°	1200°	1500°	bei 1000°		bei 1200°		bei 1500°	
							nach chem. Anal.	nach Gas-Anal.	nach chem. Anal.	nach Gas-Anal.	nach chem. Anal.	nach Gas-Anal.
Dyke-Erz	1,05	25,3	65,2	15,2	69,0	93,7	3,4	3,45	32,5	31,6	69,7	74,7
Russ. Stückerz	0,95	13,4	69,8	21,2	54,0	90,3	4,0	8,7	14,9	19,0	73,0	76,5
Göcek-Stückerz	1,10	11,8	66,7	15,32	53,6	93,0	3,2	4,5	18,0	20,5	70,8	66,2
	(1400°C: 45,3)			(1400°C: 73,2)			(1400°C: 49,4, 56,3)					
Transvaal-Stückerz	1,3	38,5	78,2	11,03	98,3	99,8	3,95	2,0	54,6	60,05	87,7	79,0
Transvaal-XL-Konz.	1,4	24,1	70,1	15,1	67,4	87,0	4,4	1,5	34,0	26,0	74,1	64,6
Windsor-Konzentrat	1,05	34,2	69,8	18,5	74,5	94,5	4,25	7,26	41,6	74,2	63,5	74,3
Cypem-Konzentrat	0,85	19,45	68,7	5,65	67,0	89,5	1,95	4,25	28,0	26,1	72,5	67,7
Kavak-Konzentrat	1,35	17,5	69,7	8,8	60,0	92,5	2,4	3,2	20,5	22,8	67,5	64,5

Tabelle 4

Definition der Versuchsqualitäten nach steigendem Chromoxidgehalt

Chemische Analyse der Aufgabe entspricht in erster Näherung der chemischen Analyse des Schmelzproduktes.

Qualität	Aufgabemischung	Chemische Richt-Analyse der Aufgabemischung (%)								Richt-Siebanalyse der Aufgabemischung (%)						
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	CaO	Glv	C/S	<0,063	0,063–0,09	0,09–0,125	0,125–0,315	0,315–0,5	0,5–1,0	+1
BCF22	100% CMS-Sinter	1,53	10,9	5,72	0,28	22,0	1,04	–	0,68	5,0	5,0	3,0	56,5	30,0	0,5	–
BCF30P	80% Chromerz-konzentrat 6/4 20% Rala-Sinter*	2,0	15,0	23,2	–	28,9	0,42	0,3	0,21	6,3	26,5	6,2	57,7	2,0	0,5	–
BCF30 (1/16)	30% Chromerz-konzentrat 1/16 70% CMS-Sinter	1,9	13,0	7,0	0,2	31,5	0,73	0,1	0,38							
BCF30 (1/19)	30% Chromerz-konzentrat 1/19 70% CMS-Sinter	1,46	13,2	7,15	0,2	32,3	0,73	+0,2	0,5	8,0	12,5	6,5	50,0	19,5	1,0	2,5
BCF40 (1/16)	80% Chromerz-konzentrat 1/16 20% Rala-Sinter*	2,84	15,1	8,1	–	43,1	0,34	+0,2	0,12	11,0	16,0	6,0	48,0	13,5	4,0	1,5
BCF40 (1/19)	80% Chromerz-konzentrat 1/19 20% Rala-Sinter*	1,64	15,5	8,5	–	45,2	0,34	0,6	0,21	8,0	25,8	7,8	51,8	4,7	1,2	0,7
										<0,1	0,1–0,3	0,3–1	1–2	+2		
BCF40P	100% Chromerz-konzentrat 6/4	1,8	17,7	28,9	–	36,0	0,1	+0,4	0,06	54,5	45,0	0,5	–	–		
BCF50 (1/16)	100% Chromerz-konzentrat 1/16	2,8	17,9	10,0	–	53,7	–	0,3	–	39,0	49,0	12,0	–	–		
BCF50 (1/19)	100% Chromerz-konzentrat 1/19	1,3	18,4	10,5	–	56,4	–	+0,8	–	79,0	21,0	–	–	–		
										<0,063	0,063–0,09	0,09–0,125	0,125–0,315	0,315–0,5	0,5–1,0	+1
BCF 80	78% grünes Chromoxid 22% DSP-Sinter**	0,48	1,14	0,2	–	79,85	0,65	0,6	1,35	90,0	3,0	2,0	4,0	1,0	–	–

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	CaO	Glv.	C/S
* Rala-Sinter	3–3,5	<4,0	0,5	–	<0,5	<1,7	–	0,17
** DSP-Sintermagnesia	0,1	0,1	0,05	–	0,1	0,55	–	1,0

den Unterschieden des Eisenoxidgehaltes erklärt und weniger mit der Wirkung unterschiedlicher Cr-Fe-Verhältnisse. Mit steigender Temperatur nehmen aber auch die Unterschiede in der Reduzierbarkeit von Eisenoxid und Chromoxid bei den einzelnen Erzen ab (31); beim Schmelzen werden vermutlich keine nennenswerten mehr bestehen. Früher wurden chromoxidreiche Mischungen ausschließlich unter reduzierenden Bedingungen eingeschmolzen, was unliebsame Ergebnisse, wie Metallbildung und hohe Porosität, zur Folge hatte. Um dem abzuweichen, wurde z. B. eine Wärmeverbehandlung in einem Rotierofen oder ähnlichem Aggregat vorgeschlagen (59), (62), (63), (64). Um also beim Schmelzen von chromoxidreichen Produkten Reduktionsvorgänge weitestgehend zu vermeiden, müssen alle Möglichkeiten ausgeschöpft werden, um oxidierende Verhältnisse einzuhalten.

6.0.0. Elektroden

Der Hauptgrund, weshalb Reduktionen beim Schmelzprozeß auftreten können, liegt im Kohlenstoffangebot. Wenn dieser Kohlenstoff mit der flüssigen Schmelze in Kontakt kommt, so reagiert er, begünstigt durch die hohen Temperaturen, vermutlich sehr schnell. Überlegungen, daß die beim Schmelzen auftretenden hohen Temperaturen bis zu 3000 °C alleine ausreichen könnten, um Sauerstoff freizusetzen, liegen nahe, konnten aber mit vorhandenen Apparaturen nicht nachgewiesen werden. Eine Erklärung dafür, daß bei den in der Natur vorkommenden Chromerzen bisher keinerlei Einschlüsse von Cr-Fe-Metall gefunden wurden, wäre die, daß bei den liquid-magmatischen Entstehungsprozessen in der Natur sehr hohe Drücke vorgeherrscht haben, die ein Freisetzen von Sauerstoff und damit Reduktionserscheinungen unmöglich machten (65). Der für ein oxidierendes Schmelzen schädliche Kohlenstoff stammt von den eingesetzten Grafit Elektroden (30).

Durch die elektrische, thermische und damit auch hohe mechanische Beanspruchung der Elektroden werden ständig kleinste Kohlenstoffteilchen aus den meist beanspruchten Stellen im Lichtbogen emittiert, abgebröckelt, abgesprengt etc. und fallen in das Schmelzbad, wo sie, vermutlich augenblicklich, reagieren. Auf Grund dieser Tatsachen muß bei der Auswahl der Elektroden auf folgendes geachtet werden:

Nur Grafit Elektroden aschearm, mit möglichst niedrigem spezifischen Widerstand; schlecht ausgebrannte, abbröckelnde Elektroden sind in jedem Fall zu vermeiden; Messung mit Wirbelstrommeßgerät. Es konnten Unterschiede bei den einzelnen Herstellern von 9,2 bis 14 Ω , von 13,6 bis 22 Ω festgestellt werden (30).

Andere Maßnahmen, die den Elektrodenverbrauch, vor allem den durch Oxidation der Manteloberfläche, verringern sollen, wie das Aufdampfen von Schutzschichten, Ummantelungen etc. verursachen nur zusätzliche Kosten und bringen bei der

gegenständlichen Technologie deshalb keine Vorteile, da die Elektrodenoxidation vor allem eine Funktion der Temperatur ist, die hier mit Ausnahme der Elektroden spitzen im wesentlichen nicht höher als einige hundert Grad liegt. Die Elektroden kamen – mit Ausnahme der ersten 100 mm – nie zum Glühen. Auch laut Herstellerfirma dürfte hier der Elektrodenverbrauch fast ausschließlich auf das Erreichen der Sublimationstemperatur zurückzuführen sein (33), (34), (37), (39), (40), (96).

Eine weitere Möglichkeit, das Kohlenstoffangebot für den Schmelzvorgang zu verringern, wurde darin gefunden, daß durch verfahrenstechnische Maßnahmen die bisherige Verwendung von Koks als Zündhilfe wegfallen konnte und damit die daraus resultierenden Mengen an Kohlenstoff nicht in das Schmelzbad kamen.

6.0.1. Lichtbogenspannung

Aus zahlreichen Veröffentlichungen (26), (27), (35), (36), (38), (41), (45), (58) ist bekannt, daß zur Vermeidung reduzierender Verhältnisse, vor allem die Betriebsart als Widerstandsofen, bei dem die Elektroden in das Schmelzbad eintauchen, vermieden werden muß, da hier der Kohlenstoff in direkte Berührung mit dem flüssigen Schmelzgut kommt und reagiert. Für oxidierende Verhältnisse müssen die Elektroden vielmehr über dem Bad stehen; zwischen Bad und Elektroden spitzen bildet sich der Lichtbogen aus. Je höher die Spannung ist, desto „länger“ wird der Lichtbogen, umso oxidierender werden die Verhältnisse, und die abbröckelnden Grafitteilchen verbrennen auf dem „langen“ Lichtbogenweg. Gleichzeitig wird aber auch das Bad einer intensiven Durchwirbelung unterzogen.

Die für „lange“ Lichtbogen erforderliche Spannung soll 300 bis 400 V betragen. Auf Grund der bereits vorhandenen elektrischen Anlagen wurden allerdings die gegenständlichen Versuche nur mit ca. 80 V gefahren.

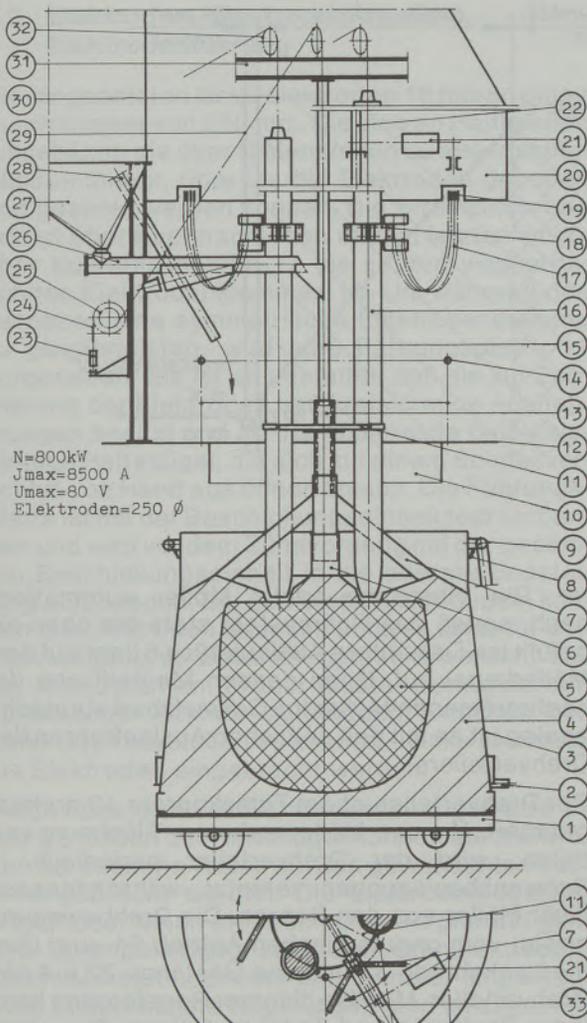
6.0.2. Gasatmosphäre – Zusatzstoffe

Um gute oxidierende Verhältnisse zu schaffen, muß die Gasatmosphäre ständig erneuert werden, um CO und CO₂ die Möglichkeit des Entweichens zu geben und abbröckelnde Elektrodenteilchen zu oxidieren.

Weiters besteht die Möglichkeit, die Luft im Lichtbogenbereich dadurch zu ionisieren, daß ein qualitativ dazupassender Stoff dem Schmelzgut beigefügt wird, der bewirkt, daß die Stabilität und Länge des Lichtbogens noch vergrößert und die oxidierende Wirkung dadurch erhöht wird.

Praktiziert wird auch der Zusatz chemischer Substanzen, die beim Einschmelzvorgang Sauerstoff abgeben (z. B. Natrium-Superoxid beim Korundschmelzen).

Es kann auch Sauerstoff oder Preßluft durch eine über der Schmelze angeordnete oder in sie ein-



N=800kW
 J_{max}=8500 A
 U_{max}=80 V
 Elektroden=250 φ

Abb. 15

- 1 = Ofenwagen
- 2 = Kühlwasserabfluß
- 3 = Ofenmantel
- 4 = loser Möller (Isolation)
- 5 = Schmelzgut
- 6 = unteres Auslaufstück
- 7 = Drehverteiler
- 8 = Wasserkühlung
- 9 = Ringrohr – Wasserverteilung
- 10 = Zentrierstück
- 11 = Elektrodenführungsplatte
- 12 = Arbeitsbühne
- 13 = Teleskoprohr
- 14 = Schutzgeländer
- 15 = oberes zentrales Beschickungsrohr
- 16 = Graphitelektroden
- 17 = Stromzuführung Cu-Seile
- 18 = Elektrodenklemmen
- 19 = Stromzuführung Cu-Schienen
- 20 = Abgashaube
- 21 = pneumatischer Antrieb Drehverteiler
- 22 = Drehverteilergestänge
- 23 = pneumatischer Antrieb Beschickungseinheit
- 24 = Klinkenrad
- 25 = Seilwinde
- 26 = Schwingförderrohr
- 27 = Möllerbunker
- 28 = Beschickungsrüssel für Siebüberlauf (Wagenbett)
- 29 = Hubseil für Beschickungseinheit
- 30 = Elektrodenhalteseile
- 31 = oberer Querträger
- 32 = Halteseil-Umlenkrollen
- 33 = Lenkstange

tauchende Lanze eingeblasen werden. Die Zuführung von Sauerstoff oxidiert die bei Überreduktion entstandenen Kohlenstoffverbindungen und den etwaigen elementaren C-Gehalt der Schmelze bzw. freies Chromeisen (28), (29), (38), (41), (42), (45), (68).

Aus obigem folgt, daß das Schmelzbad unter den Elektroden und der Lichtbogenbereich intensiv mit Luft in Berührung gebracht werden müssen.

6.1. Reproduzierbare Fahrweise

Der neue Ofentyp sollte vor allem eine reproduzierbare Fahrweise ermöglichen; das heißt, daß die konstruktive, mechanische und regeltechnische Ausrüstung so sein sollte, daß bei gleichem Aufgabematerial mit bestimmten Einstellungen und Programmvorgaben beim Ofen stets die gleiche Qualität und die gleichen wirtschaftlichen Kenngrößen (spezifische Verbrauchswerte) erreichbar wären. Bei Lösung dieser Aufgabenstellung wäre ein weiterer Vorteil dadurch gegeben, daß durch die Automatisierung auch Lohnkosten gesenkt werden könnten.

7. Wesentlichste konstruktive Merkmale des neuen Ofentyps

7.0. Allgemeines (Abb. 15)

Es wird das Prinzip des Blockschmelzens angewendet. Ein auf Schienen laufender Ofenwagen 1 trägt den wasser- bzw. luftgekühlten Ofenmantel 3. Senkrechte Elektrodenanordnung. Wesentlichstes Merkmal ist eine in der Vertikalen verfahr-

Zentrale Mölleraufgabe

Ausgasen

Mantel-Schutzwulst

Lichtbogen

Freie Badoberfläche

Badoberfläche ▽

H ... Höhe des schwimmenden Deckels

Die Abmessungen A, D, u. H sind variabel

Ofenmantel

freies Schmelzbad

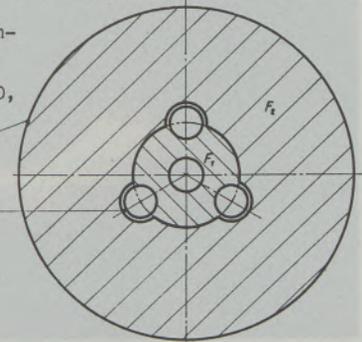
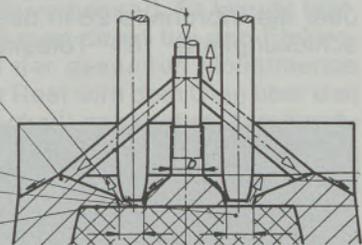


Abb. 16

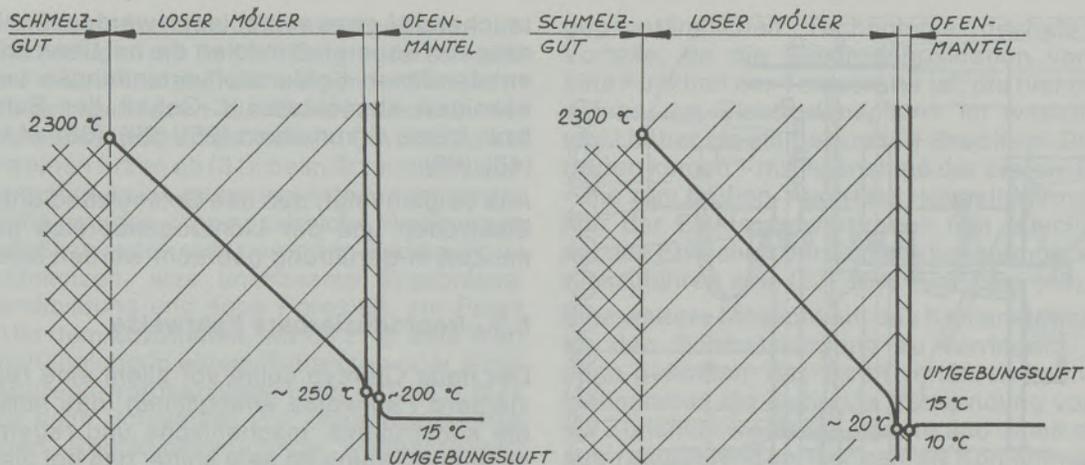


Abb. 17

bare Beschickungseinheit, bestehend aus Positionen 6, 7, 13; sie hat die Aufgabe, den dem Schmelzprozeß zuzuführenden Möller so einzubringen, daß gleichzeitig mehrere – unter Punkt 8 genau beschriebene – Randbedingungen eingehalten werden. Der Block wird von unten nach oben geschmolzen, indem nach dem Zünden des Lichtbogens und der Anfahrphase die Beschickungseinheit nach einem genauen zeitlichen Programm angehoben wird.

7.1. Beschickungseinheit (Abb. 15, 16)

Die Beschickungseinheit besteht aus dem Drehverteiler 7, dem unteren Auslaufstück 6 und dem Teleskoprohr 13. Mit dem Seil 29, das innerhalb der Beschickungsrohre läuft und innen am Drehverteiler befestigt ist, kann die gesamte Beschickungseinheit über eine Seiltrommel 25 und ein pneumatisches Schrittschaltwerk angehoben werden. Beschickt wird aus dem Möllerbunker 27 über die Vibrorinne 26 in das obere zentrale Beschickungsrohr 15 – Teleskoprohr – Drehverteiler.



Abb. 18

ler. Die Vibrorinne speist Möller automatisch nach, sodaß das Rohrsystem stets bis oben hin gefüllt ist. Das untere Auslaufstück 6 liegt auf dem Möllerkegel auf, längs dessen Mantelfläche der nachströmende Möller ins Schmelzbad abrutscht; analog ist es mit den seitlichen Auslaufrohren des Drehverteilers.

Der Drehverteiler ist am Teleskoprohr 13 drehbar gelagert. Um den Möller auf einer Fläche zu verteilen, wird der Drehverteiler periodisch in Schwenkbewegungen versetzt, währenddessen fließt Möller aus den Rohren. Die Drehbewegung erfolgt vom pneumatischen Antrieb 21 aus, über die Lenkstange 33 und das Gestänge 22 auf den Drehverteiler. Mit Hilfe diverser Regelorgane kann jeder Rhythmus und Zeitablauf dieser Bewegungen eingestellt werden; es kann eine beliebig dicke Schütthöhe an Möller eingebracht werden. Ausführung in St 37 reicht aus, da an den zitierten Bauteilen Temperaturen von max. 250 °C erreicht werden.

Es wurden die verschiedensten geometrischen Formen von Drehverteilern im Versuch erprobt, wobei sich die gezeigte Ausführung als günstigste Lösung herausstellte. Die Leistungsvorgabe für die Beschickungseinheit wird in Abhängigkeit vom Chemismus des einzuschmelzenden Materials vorprogrammiert.

Die Fläche F_1 des Herdes wird demnach mit dem unteren Auslaufstück 6 zentral beschickt (Schüttkegel), die Fläche F_2 wird von den äußeren Auslaufrohren des Drehverteilers derart abgedeckt, daß immer ein Teil des Schmelzbades offen und sichtbar bleibt (Abb. 16, 18).

Des weiteren ist der Auslauf der Rohre des Drehverteilers so gestaltet, daß am äußersten Rand des Herdes (gegen den Mantel zu) ein Schutzwulst aufgeschüttet wird. Dies ist deshalb notwendig, um Überflutungen des Herdes durch eventuell auftretende Störungen und damit verbundene Beschädigungen oder gar Durchschmelzen des Ofenmantels zu vermeiden.

7.2. Elektroden, Elektrodenregelung, Elektrodenführung

Die eingesetzten Grafitelektroden 16 haben einen Durchmesser von 250 mm. Sie sind an Halteseilen aufgehängt, die über Umlenkrollen zu elektrischen Winden führen, über die die Elektroden gehoben und gesenkt werden können. Die Stromzuführung erfolgt über Kupferschienen und im letzten Stück über Kupferseilbündel 17 bis zu den wassergekühlten Elektrodenklemmen 18. Um während des Betriebes eine symmetrische Elektrodenstellung zu gewährleisten, wird eine Führungsplatte 11 vorgesehen. Sie ist so gestaltet, daß sie zur Zentrierung der Elektroden halbkreisförmige Ausnehmungen besitzt und an der Außenseite halbkreisförmige Haltebügel, die sich mit einem Schnellverschluß von Hand aus öffnen lassen. Die Führungsplatte ist mit der Beschickungseinheit fest verbunden und wird vor dem Zündvorgang mit der gesamten Beschickungseinheit in die oberste Endstellung aufgezogen. Bei geöffneten Haltebügeln können die Elektroden dann am unteren Ende für den Zündvorgang so zusammengerückt werden, daß sie sich berühren. Früher mußte – um eine entsprechende leitende Verbindung zwischen den Elektroden herstellen zu können – Koks zwischen die Elektroden eingebracht werden.

Durch Absenken der Elektrodenführungsplatte 11 und Schließen der Haltebügel können die Elektroden auf einfache Weise auf den gewünschten Teilkreis gebracht werden. Die Elektrodenregelung erfolgt über einen elektronischen Regler auf gleiche Strombelastung aller drei Ofenelektroden, deren Sollwert über ein Potentiometer eingestellt wird. Elektronische Regelungen sind im allgemeinen sehr schnell, weshalb zur Schonung der mechanisch bewegten Teile noch eine geringe elektronische Zeitverzögerung vorgesehen ist.

7.3. Mantelform und Kühlung

Lange Zeit war es nicht klar, welche Mantelform vorzuziehen wäre.

Folgende Anforderungen waren zu stellen:

Geringe thermische und mechanische Beanspruchung zwecks längerer Lebensdauer; leicht abziehbar nach Beendigung des Schmelzvorganges; Luftkühlung war wegen geringerer Wärmeverluste anzustreben.

Die Versuche wurden mit Manteldurchmessern von 1,95 m begonnen, verschiedene Konizitäten und sowohl Wasser- als auch Luftkühlung versucht. Nach einer ganzen Reihe von Schwierigkeiten, wie Anschmelzen des Mantels, nicht abziehbar, Wärmeverluste, wurde gefunden, daß mit größer werdendem Manteldurchmesser alle Probleme beseitigt werden konnten. Auf Grund der bereits vorhandenen Einrichtungen, wie Brennwagen etc., war der größtmögliche Durchmesser mit 2,6 m begrenzt. Dies reichte aus, um die am leichtesten schmelzbaren Qualitäten BCF30-P,

BCF40-P problemlos zu produzieren. Für die anderen Qualitäten wäre wohl ein kleinerer Durchmesser bereits ausreichend gewesen, doch wurde im Hinblick auf eine Typenvereinfachung in weiterer Folge nur mehr diese eine Größe verwendet.

Wasserkühlung ist zwar für einen Notfall vorgesehen, im Normalbetrieb wird mit einer Luftkühlung (einfache Konvektion) das Auslangen gefunden, zumal hier auch weniger Manipulationen bei An- und Ausfahren erforderlich sind.

Da Luft-Stahl gegenüber Wasser-Stahl wesentlich schlechtere Wärmeübergangszahlen aufweist und der Temperaturgradient Schmelzgut-Luft bei Luftkühlung kleiner ist (Abb. 17), sind damit auch die Verluste an die Umgebung kleiner. Die Möller-Isolierschicht wird allerdings etwas höher erwärmt, diese Wärme jedoch in weiterer Folge zum Teil zurückgewonnen, siehe Pkt. 8.3.

8. Wesentliche Verfahrensmerkmale des neuen Ofentyps

8.0. Schwimmender Deckel, Mölleraufgabe

Es wurde gefunden, daß durch die in 7.1. beschriebene Beschickungseinheit ein auf dem Bad „Schwimmender Deckel“ aufgeschüttet werden kann. Er bewirkt, daß die Wärmeverluste nach oben minimiert werden und gleichzeitig die zum Einschmelzen wirksame Herdoberfläche wesentlich vergrößert wird, da über die gesamte Oberfläche des flüssigen Schmelzgutes verteilt Möller dem Bad angeboten wird. Mit anderen Worten gesagt, wird dadurch die Wärmetausfläche vervielfacht; der „Schwimmende Deckel“ wird von unten laufend angeschmolzen. Durch das Aufschütten eines „Schwimmenden Deckels“ wird mehr Schmelzarbeit geleistet, die Wärmeverluste und der spezifische Energie- und Elektrodenverbrauch bis zu ca. 20% verbessert. Es konnte festgestellt werden, daß man direkt bei den Elektroden etwa ein Drittel der gesamten Möllermenge einbringen kann. Der Rest wird dem Ofen über den „Schwimmenden Deckel“ angeboten. Die durchschnittliche Schütthöhe H soll möglichst groß sein; sie ist jedoch von der Möllerqualität und ihrem Schüttkegel abhängig und dadurch begrenzt, daß das Schmelzbad immer offen sichtbar bleiben muß. Die Höhe des „Schwimmenden Deckels“ ist innerhalb der gegebenen Grenzen durch Verändern der Größe A durch Höher- oder Tiefersetzen des Teleskoprohr-Auslaufstückes 6 möglich.

Es wurde gefunden, daß durch die gegenständliche Konstruktion und Verfahrensweise auch das bislang beim Einschmelzen sehr feinkörniger Materialien vorhandene Staubentwicklungsproblem – verbunden mit Verlusten – völlig gelöst werden konnte. Dadurch, daß sowohl das untere Auslaufrohr 6 als auch die seitlichen Auslaufrohre des Drehverteilers direkt auf dem Möllermaterial auf-

Linien gleichen
Eisentröpfchen-
gehaltes

zuletzt erstarrender
Teil

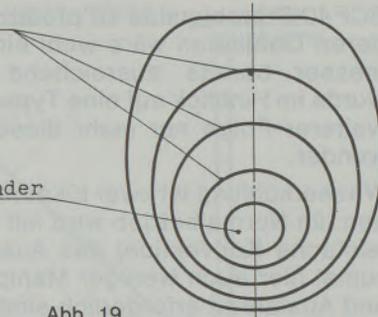


Abb. 19

liegen, rutscht das nachfolgende Material ohne nennenswerte Staubentwicklung in den Lichtbogenbereich und ins offene Schmelzbad bzw. auf die Oberfläche des „Schwimmenden Deckels“ nach. Die Staubemissionsprobleme wurden damit weitgehend gelöst, das nachgeschaltete Staubfilter stark entlastet – um mehr als $\frac{2}{3}$ – und somit zur Umweltentlastung Entscheidendes beigetragen.

Auf diese Art und Weise können auch extrem feine Materialien $>50\% <100\ \mu$ problemlos beherrscht werden. Die Verstaubungsverluste betragen zwischen 1 bis 2%. Darüber hinaus wird aber auch ermöglicht, daß sich der Ofen die maximal mögliche Möllermenge „selbst nimmt“. Dies ist deshalb notwendig, um ein verlustbringendes Überhitzen des Bades nach Tunlichkeit zu vermeiden und um niedrigen Energie- und Elektrodenverbrauch zu erzielen. Die Möllermenge, die im Bad weggeschmolzen wird, rutscht kontinuierlich in der Mitte über den Schüttkegel nach, bzw. wird an der Unterseite des Schüttkegels und des „Schwimmenden Deckels“ dem Schmelzbad und damit dem Ofen angeboten.

8.1. Einhalten oxidierender Bedingungen im laufenden Betrieb (Abb. 18)

8.1.0. Allgemeines

Die unter Abschnitt 6 erläuterten wesentlichen Parameter für oxidierende Fahrweise werden nach Tunlichkeit eingehalten. Mit den in Abschnitt 7. und 8.0. erläuterten konstruktiven und verfahrensmäßigen Voraussetzungen ist es prinzipiell möglich, die Fahrweise eines Widerstandsofens zu vermeiden und die Elektroden stets über dem Bad zu halten. Darüber hinaus gelingt es damit, unter den Elektroden stets ein offenes Schmelzbad freizuhalten, um die Gasatmosphäre laufend zu erneuern und einen eindeutig definierten Entgasungsvorgang einzuhalten. Dieser Forderung kommt vor allem auch die hier gewählte offene Bauform mit einem „Schwimmenden Deckel“ sehr entgegen. Beim Betrieb des Ofens kann man sehr gut beobachten, wie die vom Ofen angesaugte Luft beim freien Schmelzbad – außerhalb der Elektroden – als Gas-Luft-Gemisch ausgeblasen wird.

Um ein Stück Badoberfläche während der ganzen Schmelzzeit eines Blockes offenzuhalten, müssen jedoch verschiedene Größen beachtet werden: Grundsätzlich kann man den Schüttkegel in der Mitte des Herdes sehr klein halten, sodaß seine Basis gerade die Elektroden tangiert. Durch Verkürzen der Drehverteilerintervalle kann dadurch das Mölleringebot von außen her soweit erhöht werden, daß die Hauptmenge dem Ofen über den Drehverteiler zugeteilt wird. Eine freie Schmelzbadoberfläche läßt man an der Innenseite der Elektroden bilden. Dies ist prinzipiell möglich, doch hat sich bald herausgestellt, daß durch die Drehbewegungen, die periodisch erfolgen, auch die Hauptmöllermenge periodisch dem Ofen angeboten wird. Dies bedeutet in weiterer Folge, daß der Ofen kurz nach der Drehbewegung relativ „dunkel“ ist, während er knapp vor der Drehbewegung des Drehverters relativ „hell“ ist – demnach das Ofenbild laufend wechselt und ein unruhiger Ofengang die Folge ist. Es wurde gefunden, daß ein wesentlich ruhigerer Ofengang und damit eine bessere Regelbarkeit dadurch zu erreichen sind, daß man mit der Bewegung des Drehverters sparsam umgeht und ihn nur soviel bewegen läßt, als zum Schütten des Außenringes des „Schwimmenden Deckels“ unbedingt notwendig ist. Die Hauptmöllermenge kommt in diesem Falle vom zentralen Schüttkegel ins freie Bad. Mit dieser Verfahrensweise ist dann auch an der Außenseite der Elektroden ein kleines offenes Bad sichtbar, aus dem der Ofen eindeutig definiert entgasen kann.

Unterschiedlich nach Qualität sind aber auch die Kennlinien, nach denen über die gesamte Schmelzzeit eines Blockes die Beschickungseinheit angehoben wird. Diese Anzugskennlinien müssen bei einer neuen Qualität mit Hilfe einiger Versuchsblöcke empirisch ermittelt und optimiert werden, sie sind dann durch die Programmsteuerung des Ofens gespeichert und garantieren in weiterer Folge für jeden geschmolzenen Block der gleichen Qualität auch gleiche, optimale Schmelzdaten.

Abb. 20, 21, 22 zeigen typische Anzugskennlinien.

8.1.1. Versuchsqualitäten

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, wurden verschiedene Qualitäten näher untersucht. Primäre Zielsetzung war es, „synthetische Stückerze“ mit einem maximal zulässigen Gehalt von 3,5% an reduziertem Chromeisen herzustellen. Mit einem Zusatz von Sintermagnesia zum Chromerzkonzentrat ist die Herstellung eines solchen Materials, bei Einhalten der beschriebenen Verfahrensmaßnahmen, gelungen.

Beim BCF40 wurde ein durchschnittlicher Eisentröpfchengehalt von 1,75% nachgewiesen (77). Festzustellen war, daß im allgemeinen der Gehalt an Metalltröpfchen mit dem Anteil an Chromerz-

konzentrat im Möller anstieg. Bis zu einem Chromerzanteil von 80% (BCF30-P, BCF40) waren dabei die Metallgehalte weit unter dem Limit. Das Einschmelzen von 100% Chromerzkonzentrat ergab jedoch so hohe Metallgehalte (im Durchschnitt 6%), daß dieses Material (BCF50) für einen Direkteinsatz bei der Steinherstellung ausscheidet (79) (siehe aber 8.1.2.).

Anders jedoch das Einschmelzen von grünem Chromoxid und hochreiner synthetischer Sintermagnesia (BCF80): Hier kann der Gehalt an Metalltröpfchen weit unter dem Limit gehalten werden (1 bis 2,5%). Die Herstellkosten dieses Produktes sind allerdings erheblich. Typische Versuchsergebnisse sind aus der Tabelle 5 zu entnehmen.

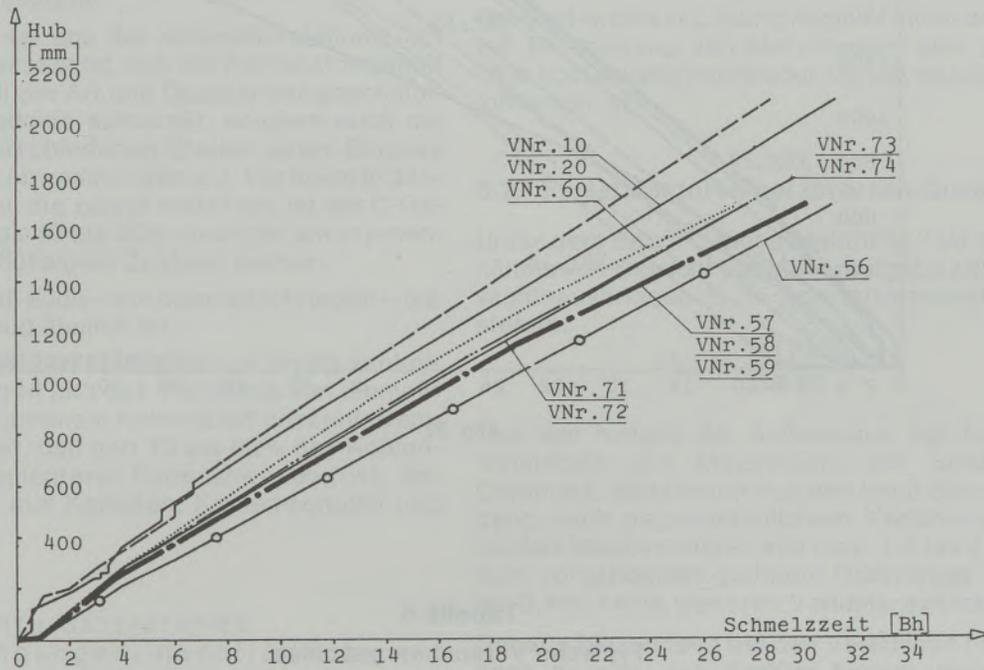


Abb. 20

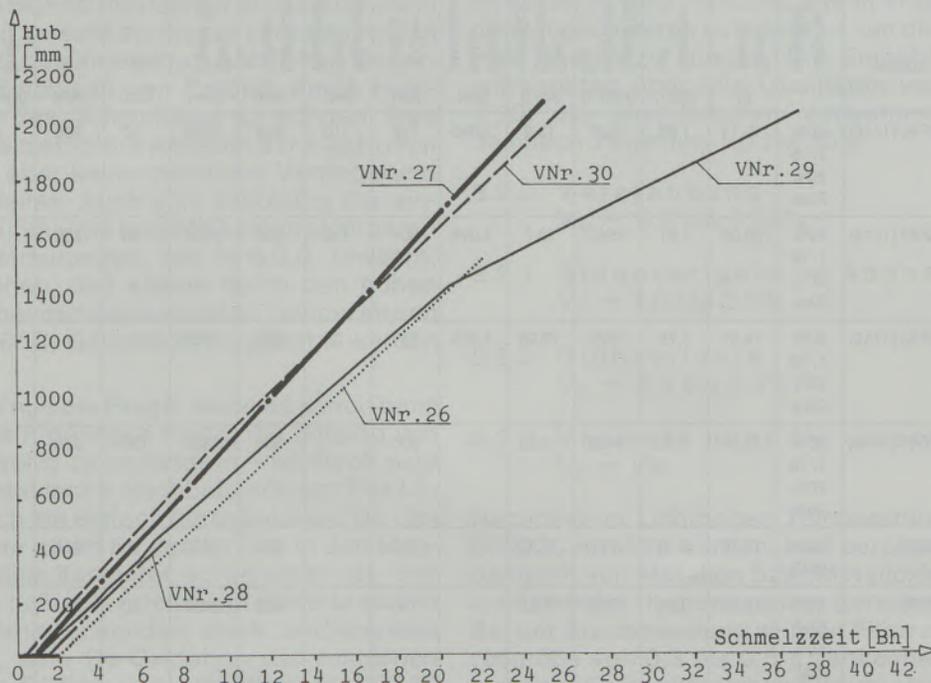


Abb. 21

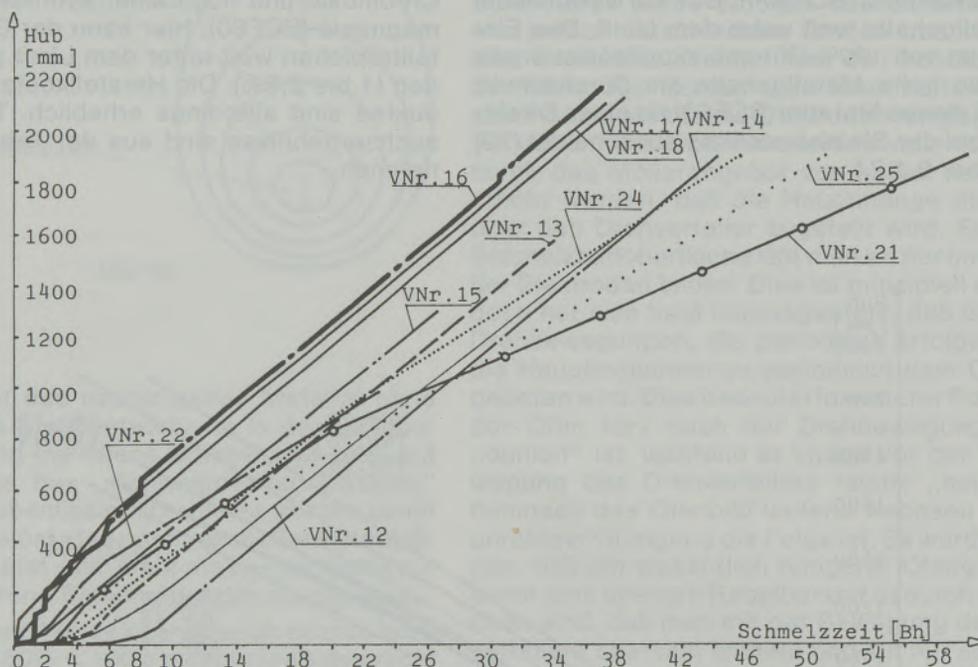


Abb. 22

Tabelle 5
Typische Versuchsergebnisse

Versuchs-Nr.	Datum	Qualität	Aufgabemischung	Blockgewicht G _B (t)	Schmelzzeit (Bh/t)	Spezif. Energieverbrauch E _{sp} (kWh/t)	Spezif. Elektrodenverbrauch (kg/t)	Einsatzfaktor (Materialverlust) f(sm)	Ø-Ofenleistung (kW)	Wärmeverlust durch Wasserkühlung (kW)	Elektroden-teilkreis Ø (mm)	Ofenmantel Dm Ø (mm)	A (mm)	D (mm)	Drehverteiler (min/U)	Ø-Dichte (kg/dm ³)	Ø-Metallanteil (%)
16	77-05-06	BCF40 (1/16)	80% 1/16 20% Rala	19,13	1,93	1530	13,2	1,080	792	110	808	2300	50	200	5	3,97	1,75
17	77-05-09	BCF40 (1/16)	80% 1/16 20% Rala	20,06	1,91	1540	12,7	1,046	801	112	808	2300	50	200	5	3,97	1,75
27	77-07-14	BCF40 (1/19)	80% 1/19 20% Rala	14,31	1,75	1322	10,96	1,024	757	37	808	1950	-	-	-	3,97	1,75
30	77-07-25	BCF40 (1/19)	80% 1/19 20% Rala	14,84	1,75	1400	12,90	-	800	-	808	2300	100	219	5	3,97	1,75
59	78-02-17	BCF22	100% CMS	13,76	2,18	1717	13,22	-	790	-	808	2450	80	244	10	3,80	0,50
71	78-04-03	BCF22	50% CMS 50% CM	12,19	2,26	1755	15,50	-	780	-	808	2450	80	244	5	3,80	0,50

- bedeutet, daß diese Werte nicht gemessen wurden

Verteilung der Metalltröpfchen in einem geschmolzenen Block:

Aus der Abbildung 19 ist ersichtlich, wie der Gehalt an Metalltröpfchen von außen nach innen zunimmt. Man kann sagen, daß in den zuerst erstarrten Zonen des Blockes kein Metallisches zu finden ist. Je später die Zonen erstarren, umso mehr Metallisches ist vorhanden.

Wegen dem großen Aufwand wurden keine Auszählungen durchgeführt; die Beobachtungen erfolgten rein qualitativ.

Analog dazu sei aus der Korundherstellung (30) zitiert: „Interessant ist, daß der Kohlenstoffgehalt nicht nur nach der Art und Qualität der geschmolzenen FF-Produkte schwankt, sondern auch die Werte von verschiedenen Stellen eines Blockes weisen große Abweichungen auf. Vor allem in denjenigen Zonen, die zuerst erstarren, ist der C-Gehalt durchwegs 10 bis 30% niedriger als in jenen, die länger in flüssigem Zustand bleiben.“

Es scheint, daß auch – wie oben beschrieben – die Metallverteilung ähnlich ist.

Aus der Korundherstellung ist auf Grund zahlreicher Messungen (30) das Verhältnis von elementarem zu gebundenem Kohlenstoff bekannt: Demnach steht fest, daß dort 73 bis 83% des Kohlenstoffes in elementarer Form anwesend ist, der Rest besteht aus Karbiden, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.

8.1.2. Erhöhte oxidierende Bedingungen, nachträgliche oxidierend thermische Behandlung

Um auch beim BCF50 den Gehalt an Metallischem unter das Limit zu senken, wurde versucht, wie in 5.2. und 6.0.2. beschrieben, zusätzlichen Sauerstoff mittels Einblasen von Preßluft durch Hohl Elektroden in das Schmelzbad zu bringen. Das Ergebnis war ein erhöhter Abbrand der Elektroden (20 bis 25%), aber keine merkliche Verringerung des Metallanteiles. Auch eine Erhöhung der eingblasenen Luftmenge brachte keinen sichtbaren Erfolg. Die Vermutungen, wie in 6.0.0. erwähnt, bleiben bestehen, daß alleine durch den hohen Partialdruck, bei den angewandten Temperaturen von über 3000 °C, Sauerstoff freigesetzt werden könnte.

Es stellte sich nun die Frage, wenn es schon beim Schmelzen nicht gelingen sollte, die Bildung von Cr-Fe-Metall völlig zu verhindern – so durch eine oxidierend thermische Nachbehandlung. Die Lösung sollte sich als einfach herausstellen: Da dieses Produkt vor allem für den Einbau in den Magnesit-Chrom-Simultansinter vorgesehen ist, war anzunehmen, daß unter den beim Sinterbrand im Rotierofen vorherrschenden stark oxidierenden Bedingungen, eine Re-Oxidation der restlichen Metallteile im BCF40 und vor allem im BCF50 erwartet werden könne.

Bei den in weiterer Folge durchgeführten Versuchen konnte gefunden werden, daß diese Verfahrensweise voll den Erwartungen entsprach. Es wurden bei den in den Granalien von CMS-Sinter eingeschlossenen BCF40- und BCF50-Körnern keinerlei Anzeichen von metallischen Einschlüssen mehr festgestellt. Das Chrom-Eisen-Metall war voll oxidiert und hatte mit MgO reagiert, dies wurde sowohl durch die Mineralogie (80), (87) als auch durch chemische Untersuchungen (81) bestätigt.

Der Vorteil dieser Lösung liegt vor allem darin, daß zur Eliminierung von Metallresten kein zusätzlicher kostenverursachender Verfahrensschritt erforderlich ist.

8.2. Einsatzfaktoren bei diversen Qualitäten

Unter dem Begriff „Einsatzfaktor f_{sm} “ ist das Verhältnis von Gewicht der Mölleraufgabe $M(t)$ zu Gewichtsausbringen (t) an Schmelzmaterial zu verstehen.

$$f_{sm} = \frac{M(t)}{S_m(t)}$$

Man war bislang der Auffassung, daß beim Einschmelzen von Materialien, wie Sinter oder Chromerz, abgesehen von den beim Schmelzvorgang nach gegenständlichem Verfahren auftretenden Staubverlusten von max. 1,0 bis 2,0% und dem vorhandenen geringen Glühverlust von 0,1 bis 0,4%, keine weiteren Verluste auftreten.

Genauere Messungen bei den Versuchen haben jedoch gezeigt, daß darüber hinaus weitere Gewichts- bzw. Substanzverluste nachgewiesen werden konnten, die vorerst unerklärbar blieben. Im weiteren wird versucht, alle in Frage kommenden Möglichkeiten zu erfassen, um dieses Phänomen deuten zu können. Die Einsatzfaktoren f_{sm} schwankten über alle Qualitäten von 1,024 bis 1,20; die unerklärbaren Verlustmengen lagen demnach zwischen 1,0 bis 10%.

8.2.0. Verstaubung

$$V_{st} = 0,0 \text{ bis } 0,05\%$$

8.2.1. Staubverluste im Abgas

$$V_A = 1,0 \text{ bis } 2,0\%$$

8.2.2. Glühverluste

$$V_{Gl} = 0,1 \text{ bis } 0,4\%$$

8.2.3. Verluste über die Gasphase

$$V_G = y\%$$

Nachdem im Lichtbogen Temperaturen von über 3000 °C erreicht werden, muß bereits mit dem Abdampfen von Metallen bzw. Metalloxiden und anschließender Kondensation gerechnet werden. Bei der Staubmessung wurden Filter mit einer Porengröße von 0,3 bis 0,5 μ verwendet. Nachdem nicht nur Feststoffteilchen (Staub) abtransportiert werden, sondern auch, wie oben angeführt, Kon-

densation aus der Gasphase eintritt und die Teilchen in der Gasphase überwiegend in atomarem Zustand vorliegen, ist es durchaus denkbar, daß diese feinsten Teilchen bei der Staubmessung nicht miterfaßt werden. Wie groß der Gewichtsanteil dieser Verluste ist, kann allerdings nicht abgeschätzt werden.

8.2.4. Reduktionen

$$V_R = x\%$$

Auf Grund der hohen Temperaturen und des durch die Anwesenheit der Grafitelektroden vorhandenen Kohlenstoffes bzw. CO-Anteiles kommt es zu Reduktionen z. B. der dreiwertigen Metalloxide zu zweiwertigen oder zu Metall bzw. auch zur Bildung von Carbiden. So konnten durch mikroskopische Auszählung 1,5 bis 1,7% metallischer Anteil beim BCF40 bestimmt werden. Bei Annahme eines BCF40-Materials mit ca. 40% Cr_2O_3 und ca. 15% Fe_2O_3 würde bei vollständiger Reduktion zur zweiwertigen Stufe ein Gewichtsverlust von 6,45% auftreten. Dies ist jedoch nur als Gedankenexperiment zur Abschätzung der Größenordnung zu sehen, zumal bekannt ist, daß einerseits im Aufgabematerial nicht alles Chrom und Eisen in dreiwertigem Zustand vorliegt, andererseits auch Reduktion zum Metall erfolgt und zum dritten nach dem Schmelzvorgang auch ein Anteil im dreiwertigen Zustand verbleibt. Trotz dieser zum Teil gegenläufigen Reaktionen erfolgt in Summe eine Gewichtsabnahme des Materials, die durchaus in den oben abgeschätzten Größenordnungen liegen kann (82).

Es ist schwer anzunehmen, daß es darüber hinaus noch weitere Ursachen gibt, die für einen Substanzverlust beim Schmelzen in Frage kommen. Somit wird sich der Gesamtverlust aus den einzelnen Teilverlusten zusammensetzen, wobei der Substanzverlust durch freiwerdenden Sauerstoff infolge Reduktionserscheinungen die größte Bedeutung haben dürfte. Da der Einsatzfaktor für eine wirtschaftliche Herstellung (100) von Bedeutung ist, muß getrachtet werden, ihn möglichst niedrig zu halten. In Anknüpfung an das in 8.1.2. gesagte ist hiebei anzunehmen, daß beim Einbau eines „synthetischen Stückerzes“ in die Brikettmischung eines Simultansinters beim anschließenden Brand durch die hiebei stattfindende Reoxidation ein wesentlicher Teil des Substanzverlustes durch Aufnahme von Sauerstoff wieder ersetzt wird.

Somit kann man den Einsatzfaktor beim Schmelzen allein wie folgt darstellen:

$$f_{sm} = \frac{M}{S_m}$$

$$S_m = M - V_{St} - V_A - V_{Gl} - V_G - V_R$$

$$f_{sm} = \frac{M}{M - V_{St} - V_A - V_{Gl} - V_R}$$

Wenn man einen nachfolgenden Simultansinterbrand mit einschließt, so kann der Gesamteinsatz-

faktor für ein „synthetisches Stückerz“ folgendermaßen dargestellt werden:

$$f_{ges} = \frac{M}{S_m + O_2}$$

$$f_{ges} = \frac{M}{M - V_{St} - V_A - V_{Gl} - V_G - V_R + O_2}$$

O_2 = Sauerstoffaufnahme beim Sinterbrand

$$f_{ges} < f_{sm}$$

f_{sm} ist der bei den Schmelzversuchen empirisch ermittelte Einsatzfaktor.

8.3. Rezirkulation heißer Rücklauf

Es wurde festgestellt, daß der im Schmelzgefäß (Ofenmantel) zwischen Schmelzgut 5 und Ofenmantel 3 liegende lose Möller 4 (Abb. 15) relativ hoch erwärmt wird. Beim Abziehen des Ofenmantels fällt dieses Material in den Elevatorkeller und wird von dort wieder in den Ofensilo 27 gefördert. Die Temperaturen liegen zwischen Schmelztemperatur von ca. 2300°C und der Randzonen-temperatur von ca. 250°C – im Mittel bei $t_{mR} = 1200^\circ C$. Da die Menge dieses losen Möllers ziemlich groß ist, ist auch die darin gespeicherte Wärmemenge relativ groß und deshalb wurde getrachtet, durch eine Rezirkulation dieses heißen Rücklaufes in den Möller der nächsten Charge die gespeicherte Wärmekapazität wenigstens zum Teil wieder nutzbringend einzusetzen.

z. B. BCF30-P:

Blockgewicht	G_B	=	22 t
Rücklaufgewicht	G_R	=	8 t
	t_{mR}	=	1200°C

spezif. Energieverbrauch Schmelzgut	E_{sp}	=	1400 kWh/t
mittl. spezif. Wärme	C_m	=	1130 Joule/kg°C

$$Q_R = \frac{G_R \times t_{mR} \times C_m}{860} = \frac{8000 \times 1200 \times 1130}{4184 \times 860} = 3020 \text{ kWh/Charge}$$

Die Wärmekapazität im heißen Rücklauf eines Blockes beträgt demnach 3020 kWh.

Wärmeaufwand für einen Block:

$$Q_B = G_B \times E_{sp} = 22 \times 1400 = 30.800 \text{ kWh}$$

Wenn es gelänge, die gesamte Wärme des heißen Rücklaufes nutzbar zu machen, so würde der spezifische Energieverbrauch des Schmelzgutes um

$$\frac{Q_R}{Q_B} \times 100 = \frac{3020}{30.800} \times 100 = 9,8\% \text{ sinken}$$

Durch Manipulationen beim Abziehen des Mantels auf den Förderwegen etc. tritt eine Abkühlung ein; es konnten jedoch beim Eintritt in den Ofen noch

Temperaturen von 300 bis 400°C gemessen werden. Dies entspricht einer effektiven Verbesserung des spezifischen Energieverbrauches des Schmelzgutes von 2,5 bis 3%.

Um die Wärmeverluste des heißen Rücklaufes zu minimieren, ist es zweckmäßig, bereits beim Abziehen des Ofenmantels – wenn der heiße Rücklauf in den Elevatorkeller fällt – kalten Möller dazuzumischen, um im weiteren Verfahrensablauf die Wärmeverluste möglichst niedrig zu halten.

9. Versuche zur Optimierung von Konstruktion und Verfahren

Aus Tabelle 4 sind die einzelnen Versuchsqualitäten mit ihren Analysen ersichtlich.

In Tabelle 5 sind – als Resultat von Optimierungsversuchen – einige typische Versuchsergebnisse dargestellt, in Abb. 20, 21, 22 die dazugehörigen Anzugskennlinien.

10. Verfahrensablauf bei der großtechnischen Herstellung von „synthetischem Refraktär-Chromerz“

Der großtechnische Verfahrensablauf ist aus Abb. 23 ersichtlich.

Das mit 3 bis 7% Feuchtigkeit angelieferte Chromerz wird getrocknet und mit einer je nach Qualität

eingestellten MgO-Komponente (Sinter, Kauster) gemischt, als Aufgabemöller verwendet.

Nach dem händischen Zünd- und Anfahrvorgang läuft der Schmelzvorgang automatisch nach der vorprogrammierten Anzugskennlinie ab. Das Schaltschema der Ofenregelung ist aus Abb. 24 zu entnehmen.

Die Anzugskennlinien wurden – wie aus den Abb. 20, 21, 22 ersichtlich ist – generell über der Zeit aufgetragen. Streng genommen, müßte dies über der Energieeinbringung erfolgen; da bei einer konstanten Fahrweise der Fehler minimal ist, wurde er zwecks besserer Übersichtlichkeit der Kurven in Kauf genommen.

Nachdem die seitlichen Ausläufe des Drehverteilers den obersten Rand des Brennmantels erreicht haben, wird der Ofen abgeschaltet. Der fertig geschmolzene Block (Abb. 25) kühlt ab und wird vorerst mit einem Stoßmeißel in kopfgroße Stücke geteilt. In den anschließenden Brech- und Siebstufen wird das „synthetische Refraktärerz“ in die Kornklassen 0 bis 1, 1 bis 4, 1 bis 8 und 1 bis 10 gebrochen, klassiert und solcherart für den Einsatz in chromerzhaltige, basische FF-Steine oder Magnesitchrom-Simultansinter bereitgestellt.

11. Anwendung des „synthetischen Refraktär-Chromerzes“

11.0. Anwendung im Simultansinter und Vergleich der Eigenschaften gegenüber dem Einsatz von natürlichem Chromerz

Beim Einsatz der diversen „synthetischen Refraktär-Chromerze“ in die verschiedenen Magnesit-Chrom-Simultansinter konnte festgestellt werden, daß sich die „synthetischen Chromerze“ beim Sinterbrand gleich schwer auflösen wie natürliche Stückerze, womit der vollwertige Ersatz bewiesen wurde (4). Durch den niedrigeren Gehalt an Silikaten und der Homogenität des Materials sind sie qualitativ jedoch höher einzustufen als das natürliche Chromerz. Bereits bei den ersten Versuchsbränden solcher Sinter konnte durch mineralogische Untersuchung nachgewiesen werden, daß sich das „synthetische Erz“ gleich verhält wie natürliches Erz (83), (84). Durch Großversuche wurden diese Resultate noch bestätigt (85), (89) bis (92). Auch die Prüfdaten der aus einem solchen Simultansinter hergestellten Steine entsprechen mindestens den bisherigen Werten mit natürlichen Chromerzen (88).

11.1. Anwendung in feuerfesten Steinen direkt und Vergleich zu Steinen mit natürlichem Chromerz

Das unter 11.0. Gesagte gilt auch für den Einsatz „synthetischer Chromerze“ in feuerfeste Steine direkt. Es wurden in jedem Falle mindestens die



Abb. 25

gleichen Prüfdaten und Ergebnisse erzielt wie mit natürlichen Erzen (79), (93), (94), (98). Es gilt auch hier, daß durch den niedrigeren Gehalt der „synthetischen Erze“ an Silikaten, und dem homogenen Aufbau, eindeutig eine Qualitätsverbesserung eintritt.

11.2. Struktur der „synthetischen Refraktär-Chromerze“ – Nachweis im FF-Produkt

Die Struktur der „synthetischen Erze“ ist für die einzelnen Qualitäten aus den Abb. 28 bis 35 ersichtlich.

„Synthetisches Chromerz“, welches mit einem entsprechenden Zusatz an Sintermagnesia hergestellt wird, unterscheidet sich bei auflichtmikroskopischer Beurteilung deutlich von natürlichem Erz. Während beim natürlichen Chromerz (Abb. 26) selbst nach einem Vorbrand lediglich der Chromitkörper mit mehr oder minder großen Anteilen an Silikateinlagerungen aus der Gangart vorliegt (Abb. 27), finden sich z. B. beim synthetischen Produkt BCF40 im Spinellkörper Periklas (MgO)-Einschlüsse (Abb. 28). Diese Periklase, de-

ren Größe und Menge variiert, sind vollgefüllt mit M (F, Cr)-Entmischungen unterschiedlicher Ausbildung (Abb. 29). Meist sind die Periklasindividuen infolge Sammelkristallisation relativ groß. Diese Gefügeentwicklung bleibt auch dann erhalten, wenn das „synthetische Chromerz“ in eine Steinmischung zur Herstellung eines basischen feuerfesten Produktes anstatt Chromerz eingebracht, und dieses Produkt einem Brand, auch high fired, ausgesetzt wird (97).

11.3. Brechcharakteristik

Wie bereits im Vorangegangenen erwähnt, wird das erschmolzene „synthetische Refraktärerz“ in einzelne Kornfraktionen zerlegt. Hierbei kommt es vor allem darauf an, daß eine möglichst hohe Ausbeute am Kornanteil > 1 mm entsteht. In der Tabelle 6 sind Brechversuche mit „synthetischem Refraktärerz“ enthalten, und solchen mit natürlichen Erzen gegenübergestellt. Aus der Gegenüberstellung ist ersichtlich, daß das Brechverhalten beider Arten von Materialien sehr ähnlich ist und sich nicht wesentlich unterscheidet. Durch



Abb. 26
Naturerz original (türkisch)

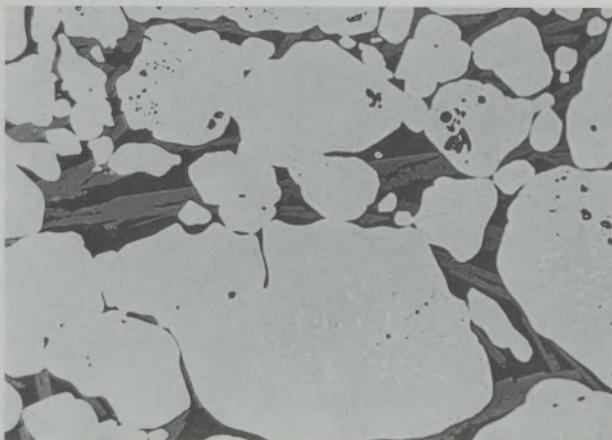
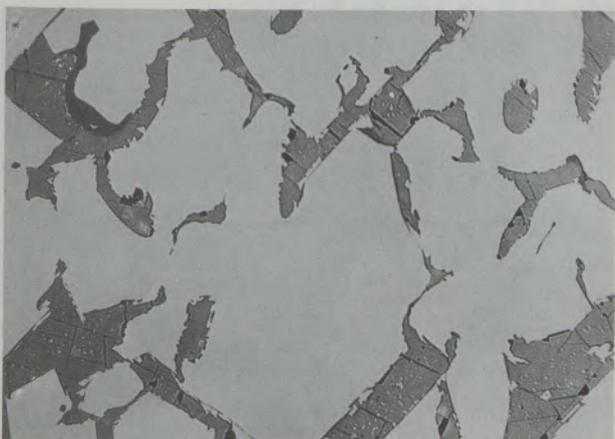
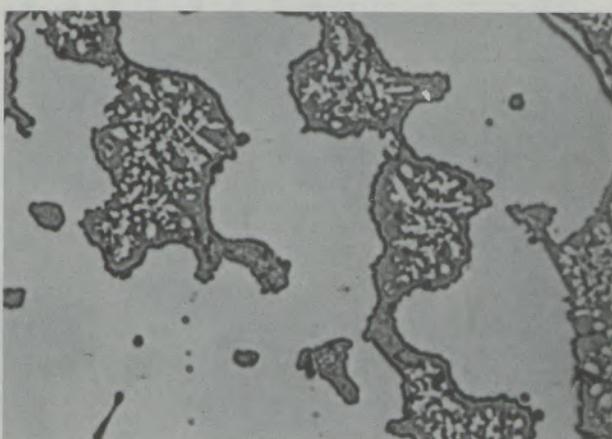


Abb. 27
Naturerz gebrannt (türkisch)



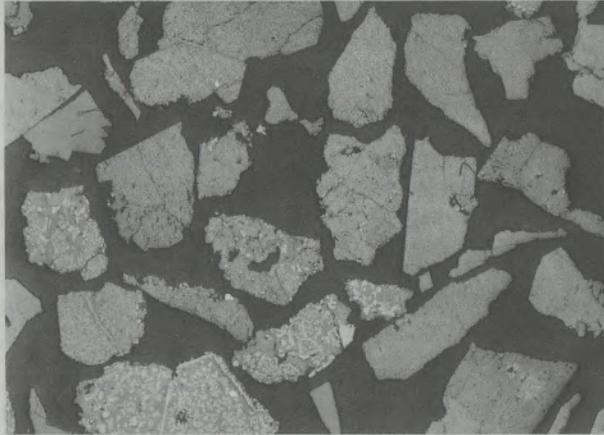
BCF40
Abb. 28



BCF40
Abb. 29

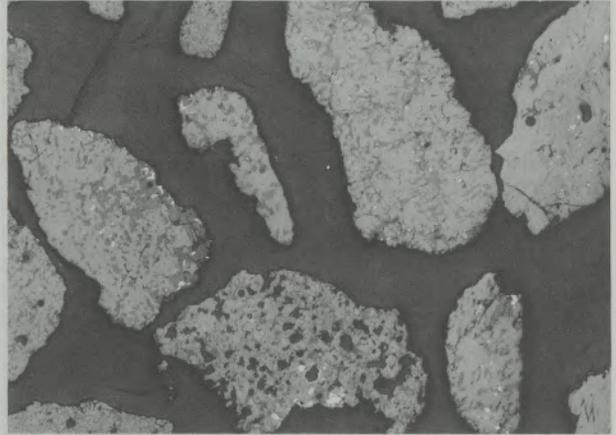
Entmischungen zwischen Grob- und Feinanteil auf den Lagerplätzen der natürlichen Chromerze kann es allerdings dazu kommen, daß beim Verarbeiten einer Kampagne mit dem Greifer sehr viel lagerner Feinanteil (oder Grobanteil) erfaßt wird, der

sich dann in der Kornverteilung auswirkt. Aus diesem Grunde schwanken auch die Siebanalysen und damit der Grobkornanteil über 1 mm bei produktionsmäßiger Verarbeitung von natürlichen Erzen wesentlich mehr.



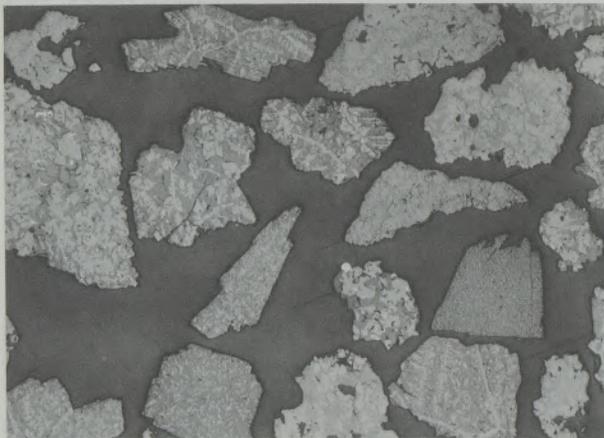
BCF22

Abb. 30



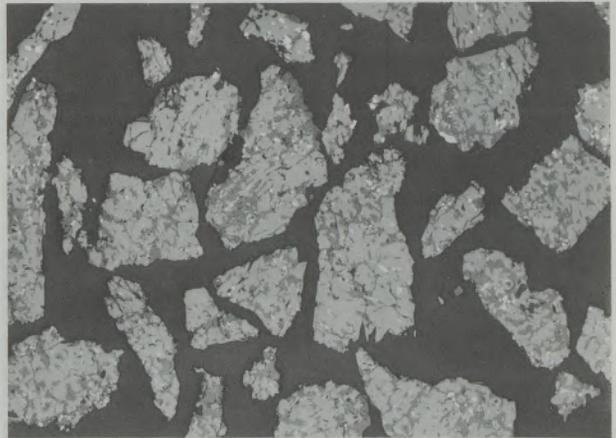
BCF30-P

Abb. 31



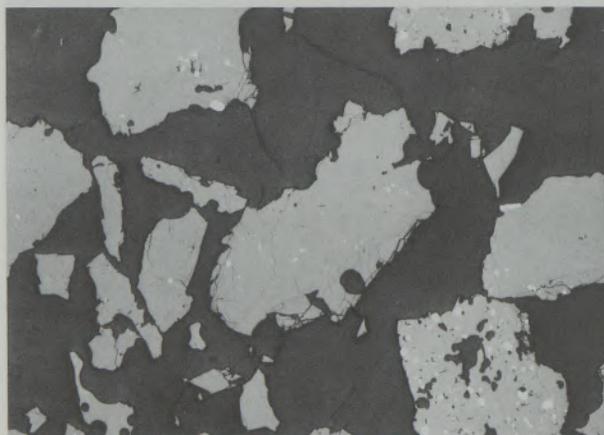
BCF30 (1/19)

Abb. 32



BCF40

Abb. 33



BCF50

Abb. 34



BCF80

Abb. 35

Der the Gr Ste des übe

11.

Um mit der Ma das Ver

Im Inh grö den Der sch ode tärs von Es san Mir Kor stre rau wir

Ver
Qu
2 B
Sie (%)
Su
Su

Tabelle 7
Herstellkosten von synthetischem Refraktär-Chromerz

Möller	BCF30-P			BCF40 (1/16)			BCF40 (1/19)			BCF50 (1/19)		
	Wert* S/t	Anteil %	Kosten S/t									
Chromerzkonzentrat 6/4	2.624	86,4	2.267									
Chromerzkonzentrat 1/16				3.761	86,4	3.250						
Chromerzkonzentrat 1/19							4.075	82,4	3.358	4.074	103,2	4.205
Rala-Sinter**	1.700	21,6	367	1.700	21,6	367	1.700	20,6	350			
Einsatzfaktor		108,0	2.634		108,0	3.617		103,0	3.708		103,2	4.205
+ Aufwand: Kostenstellen												
1691 - Strom (kWh/t)	0,47	1.100	517	0,47	1.530	719	0,47	1.322	621	0,47	1.241	583
- E-Ofen Bh (Bh/t)	252	1,38	348	252	1,93	486	252	1,75	441	252	1,6	403
- Elektroden (kg/t)	29,5	7,76	229	29,5	13,2	389	29,5	10,96	323	29,5	11,74	346
1690 - Lager und Transport	304	50	152	304	50	152	304	50	152	304	50	152
1692 - Aufarbeiten	330	34	112	330	34	112	330	34	112	330	34	112
1699 - Brechanlage	144	100	144	144	100	144	144	100	144	144	100	144
1699 - Sammelstelle E-Sch.	307	100	307	307	100	307	307	100	307	307	100	307
1399 - Sammelstelle RO	42	100	42	42	100	42	42	100	42	42	100	42
			4.485,-			5.968,-			5.850,-			6.294,-
- Fixkosten			- 479			- 479			- 479			- 479
frei E-Schmelze gebrochen			4.006,-			5.489,-			5.371,-			5.815,-
+ Transport AU und Körnen			156			156			156			156
Summe Herstellungskosten		S/t	4.162,-		S/t	5.645,-		S/t	5.527		S/t	5.971,-

* Zu Grenzkosten

** Voraussichtliche Kosten für 1978 (Stand Herbst 1977)

12.1. Weitere wirtschaftliche Vorteile

Neben einer Verminderung der Lagerkosten infolge Reduzierung des großen Lagers an natürlichen Stückernen auf wenige Qualitäten an Chromerzkonzentraten bzw. „synthetischen Stückernen“, und einer zum Teil besseren Ausbeute an Kornanteil > 1 mm gegenüber den natürlichen Erzen, ist vor allem die qualitative Verbesserung der hergestellten FF-Produkte durch Senkung des

Silikatanteiles und bessere Homogenität zu berücksichtigen. Inwieweit diese Verbesserungen für einen Wirtschaftlichkeitsvergleich in Zahlen ausgedrückt werden können, wäre Gegenstand einer eigenen Untersuchung; sie soll hier nur verbal erwähnt werden.

Beides zusammen – die niedrigeren Herstellkosten und die bessere Qualität – ergeben einen wirtschaftlichen Effekt, der zugunsten dieses neuen Verfahrens spricht.

Literaturverzeichnis

- Reiner, G.: Unsere derzeitige Rohstoffsituation – aus GRE-Rohstoffkolloquium. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Wien, 1977.
- Zednicek, W.: Verunreinigung des Chromerzes durch Holz, Teer, Pappe und andere Fremdmaterialien. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. 1905/1977.
- Zednicek, W.: Mineralogische Untersuchungen von Chromerzen verschiedener Lagerstätten der Erde. „Radex-Rundschau“, Heft 4, 1969.
- Mörtl, G.: Stückchromerz-Ersatz. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Herbst 1977.
- Haas, H.: Abhängigkeit des KRG binderitgebundener Granalien von der Mahlfineinheit des 1/16-Konzentrates. Interne Untersuchungsberichte ÖAMAG. 22. August und 31. Juli 1969.
- Mörtl, G.: Radex-EZ (R) mit granuliertem Cr 1/16 (Vers. Nr. 2448). Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 1141/1969.
- Haas, H.: Brikettierung von 1/16-Konzentrat. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. 10. September 1969.
- Mörtl, G.: SKI-Steine mit Cr-Brikettbruch. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 1505/1970.
- Haas, H.: Chromerzbrikettierung RMA am 13. Jänner 1971, 2. Versuch mit 1/16-Konzentrat-Sulfat-Zementbindung. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 295/1971.
- Kohlmaier, G.: Mikroskopische Begutachtung von CM-Sinter Nr. 106. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 767/1971.
- Haas, H.: Chromerzbrikettierung unter Zusatz von Trockenbinderit. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 2172/1972.
- Christof, G.: Vergleichende VDO-Simultansinterbrände mit unterschiedlichen Chromerzkomponenten (Chromerzmischung f. CM-147 bzw. 1/16-Brikettkörnung). Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 394/1973.
- Mörtl, G.: Simultansinter als Ersatz für stückiges Chromerz. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 1405/1969.
- Kiesewetter, F.: Zusammenstellung der Prüfwerte von Steinen aus CCM-112 an Stelle von stückigem Chromerz. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 2651/1971.

15. Haas, H.: Chromerzbrickettierung, Brikettversuche Köppern 25. bis 26. August 1971 in Hattingen. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 1690/1972.
16. OE Patentschrift Nr. 323038. Patentinhaber: ÖAMAG in Radenthein (Kärnten). Gegenstand: Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Sintermaterials.
17. Herbrich, P.: Wärmeeaufwand beim Schmelzen von Chromerz und Magnesit. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 288/1976.
18. Grabner, B.: Alternativen zur konventionellen Schmelztechnologie basischer feuerfester Oxyde auf der Basis MgO bzw. MgO-Chromerz-Mischungen. Dissertation. 1978.
19. Darstellung hochfrequenzgeschmolzener feuerfester Oxide – Obtaining High-Purity Fused Refractory Oxides (Translated from Ogneupory, No. 7 pp. 26–29, July, 1973).
20. Jungmeier G., A. Machorka, K. Wulz: BCF-Schmelzversuche bei Fa. Böhler/Kapfenberg und VÖEST Linz. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 1071/1974.
21. Wulz, K.: Betriebsbesuch in der Elektrohütte Seebach der Treibacher Chemischen Werke am 19. Dezember 1974. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG.
22. Polesnig, W.: Chromerz-Schmelzproben von Elkem, Kristiansand. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 1622/1977.
23. Mörtl, G.: Laborschmelzversuche mit Chromerzkonzentrat bei Elkem Spigerverket in Kristiansand vom 15. und 16. Juni 1977. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 1258/1977.
24. Melting of Chromium ore Concentrate for Grefco in a 50 kW Laboratory Furnace – Elkem Spigerverket a/s R&D Center. Report No. F/FV 165/77, Date August 3rd, 1977, File 74 G.
25. Pilot plant Melting of Chromium ore Concentrate, August 22–28, 1977 for Grefco – Elkem Spigerverket a/s R&D Center. Report No. F/FV 238/1977, Date October 12, 1977.
26. OE Patentschrift Nr. 274646. Patentinhaber: Dynamit Nobel AG. in Troisdorf (Deutschland). Gegenstand: Schmelzflüssig gegossene feuerfeste Formkörper und Verfahren zu ihrer Herstellung.
27. Deutsches Patentamt Auslegeschrift 1,068.613. Anmelder: L'Electro-Refractaire S.A., Paris. Gegenstand: Verfahren zur Herstellung von elektrisch geschmolzenen feuerfesten Erzeugnissen.
28. Deutsches Patentamt, Auslegeschrift 1,097.883. Anmelder: L'Electro Refractaire Societe Anonyme, Paris. Gegenstand: Verfahren zur Herstellung feuerfester Stoffe, Zusatz zum Patent 1,068.613.
29. Deutsches Patentamt Offenlegungsschrift 2,166.707. Anmelder: Corning Glass Works, Corning, N. Y. (V. St. A.). Bezeichnung: Verfahren zum Erschmelzen feuerfester Oxidkeramiken.
30. Über den Kohlenstoffgehalt elektrisch geschmolzener ff.-Produkte v. Dipl.-Ing. W. Harrach, Motim, Tonerde- und Elektrorundfabrik, Mosonmagyarovar. 106. Jahrg., Sprechsaal, S. 765–768.
31. Mörtl, G.: Diskussion über die Verbesserung unserer Schmelzweise für BC und BCF. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 2804/1971.
32. Volksrepublik Ungarn, Patentabteilung: 12 m 7/46. Internationale Abteilung: C 01 f 7/46. Dezimalklassifizierung: 661.862.22.03, 661.862.23.03. Inhaber: Zentrales Forschungsinstitut der Baustoffindustrie, Budapest. Bezeichnung: Verfahren zur Steigerung der Kornfeinheit von aus Tonerdeschmelze kristallisiertem Korund.
33. Beschichtete Graphitelektroden für den Lichtbogenofen, 109. Jahrgang, Sprechsaal S 683.
34. Zöllner, D., G. Klier, H. J. Kuhn, W. Lippert, B. Reichelt und F. Schieber: Graphitelektrode und Feuerfestmaterial beim Lichtbogenofenbetrieb. 1970, Seite 589.
35. Verunreinigungen und Gase in schmelzflüssig gegossenen Steinen (Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Societe L'Electro Refractaire, Le Pontet, Frankreich), Glastechn. Ber., 40. Jahrg., Heft 6, Seite 223–227.
36. Korrosion von schmelzgegossenen Zirkon-Korund-Steinen in Glasschmelzwannen in Abhängigkeit von ihrem Oxydationsgrad – aus Silikatechnik 18 (1976), Heft 8, S. 248–251.
37. Schieber, F., D. Zöllner, W. Lippert, G. Klier, C. Conradt: Beeinflussungsmöglichkeiten des Seiten- und Spitzenverbrauches von Graphitelektroden. Nürnberg, aus 109. Jahrg., Sprechsaal.
38. Republik Frankreich, Erfindungspatent Nr. 1,208.577. Internationale Klassifizierung: F 23 F – C 04 b. Inhaber: L'Electro Refractaire mit ihrem Sitz in Frankreich (Seine). Bezeichnung: Verbesserung bei der Herstellung von elektrogeschmolzenen feuerfesten Produkten, welche Mineraloxide enthalten.
39. Der Elektrodenabbrand von Graphitelektroden in Elektro-schmelzöfen der Stahlindustrie – aus dem Englischen übersetzt, Originaltitel – The Mechanics of Consumption of Graphite Electrodes in Electric Steel Furnaces by W. E. Schwabe.
40. Rubisch, O. und H. Erst: Abbrandschutz von Graphitelektroden. Aus Sonderdruck „Stahl und Eisen“ 92 (1972), Heft 14, S. 689–698.
41. OE Patentschrift Nr. 284.700. Patentinhaber: Magyarovari Timföld – Es Mükorundgyar in Mosonmagyarovar (Ungarn). Bezeichnung: Verfahren zur Verminderung der Porigkeit und/oder Verfärbung eines aus im Lichtbogenofen erschmolzener, aluminiumoxydhaltiger Schmelze erzeugten Körpers.
42. Senkung des Kohlenstoffgehaltes von im Elektroofen geschmolzenen Feuerfestprodukten (aus dem Russischen übersetzt) v. Staatlich wissenschaftlichem Forschungsinstitut für Glas, Filiale Saratow.
43. Schlegel, E.: Der feuerfeste Baustoff CaO. Freiburger Forschungshefte, A 495 Silikate 1971.
44. Kießewetter, F.: Einflußgrößen auf die Bewährung von Steinen aus CMS-Sinter in Gewölben und Decken. Nr. 84/1977.
45. Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2,321.008. Bezeichnung: Durch Schmelzen und Gießen hergestellte hochschmelzende Erzeugnisse mit Chromoxyd. Anmelder: L'Electro Refractaire, Paris.
46. Deutsches Patentamt, Patentschrift 1,187.594. Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von gereinigtem, großkristallinem Calciumoxyd. Anmelder: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf (Bez. Köln).
47. The Patent Office London, Patent Specification 1,409.907. Bezeichnung: Hochchromhaltige, schmelzgegossene, feuerfeste Stoffe. Anmelder: Carborundum Gesellschaft (V. St. A.).
48. OE Patentschrift Nr. 182.671. Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Materials auf der Grundlage von geschmolzener Magnesia. Anmelder: Österreichisch-Amerikanische Magnesit AG. in Radenthein (Kärnten).
49. Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 1,471.073. Bezeichnung: Feuerfester Baustoff und Ofenauskleidung. Anmelder: Corhart Refractories Company, Louisville, Ky. (V. St. A.).
50. Deutsches Patentamt, Auslegeschrift 1,646.429. Bezeichnung: Schmelzgegossenes, feuerfestes Material. Anmelder: Corhart Refractories Co, Louisville, Ky. (V. St. A.).
51. OE Patentschrift Nr. 177.108. Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von feuerfestem Material durch Schmelzen von Magnesia und Chromit. Anmelder: Österreichisch-Amerikanische Magnesit AG. in Radenthein (Kärnten).
52. Ein geschmolzenes Periklas-Chromit-Material, hergestellt aus Magnesitpulver und Chromerz. Translated from Ogneupory, No. 9, pp. 8–13, September, 1974. Originaltitel – A Fused Periclase-Chromite Material Produced from Magnesite Powder and Chromite Ore.

53. Deutsches Patentamt, Patentschrift 2,165.740. Bezeichnung: Schmelzgegossenes, feuerfestes Erzeugnis auf der Basis von MgO. Anmelder: Asahi Glass Co., Ltd. Tokio.
54. Deutsches Patentamt, Patentschrift 2,217.593. Bezeichnung: Elektrofen. Patentiert für: Joetsu Denro Kogyo Co. Ltd. Arai, Niigata (Japan).
55. Deutsches Patentamt, Auslegeschrift 2,257.807. Bezeichnung: Lichtbogenofen. Anmelder: ASEA AB. Västerås (Schweden).
56. United States Patent Office Nr. 2,911.313 vom 3. November 1959. Bezeichnung: Schmelzgegossene Feuerfestartikel und eine Methode, diese herzustellen. Anmelder: Carborundum Company, Niagara Falls, N. Y. (V. St. A.).
57. Calciumcarbid, 1 Ullmann, 3. A. 5. Band.
58. Englisch. Patent Nr. 1491. Bezeichnung: Verbesserte Behandlungsmethode von Oxiden bzw. Verbindungen von ihnen sowie neue Produkte, die daraus hergestellt werden können.
59. United States Patent Office 2,026.255. Bezeichnung: Schleifmittel—Abrasive. Anmelder: E. J. Lavino and Company, Philadelphia, Pa, a corporation of Delaware.
60. OE Patentschrift Nr. 220.534. Bezeichnung: Geschmolzenes und in Formen vergossenes feuerfestes Produkt. Anmelder: L'Electro Refractaire S. A. Paris.
61. Deutsches Patentamt, Patentschrift Nr. 916.675. Bezeichnung: Verfahren zum Enteisenen von Chrom- oder Manganerzen. Anmelder: Societe d'Electro-Chemie, d'Electro-Metallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine, Paris.
62. Deutsches Patentamt, Auslegeschrift 1,214.588. Bezeichnung: Feuerfeste Chrom-Magnesiumoxyd-Schmelzgußmasse. Anmelder: Corhart Refractories Company, Louisville, KY. (V. St. A.).
63. Deutsches Patentamt, Patentschrift Nr. 817.719. Bezeichnung: Heiß gegossenes, feuerfestes Material. Anmelder: Corhart Refractories Company, Louisville, Ky. (V. St. A.).
64. Deutsches Patentamt, Patentschrift Nr. 1,070.083. Bezeichnung: Aus einem Schmelzfluß gegossener, feuerfester Gegenstand und Verfahren zu seiner Herstellung. Anmelder: The Carborundum Company, Niagara Falls, N. Y. (V. St. A.).
65. Deutsches Patentamt, Patentschrift Nr. 898.575. Bezeichnung: Gegossenes, feuerfestes Erzeugnis auf Erdalkalichromitbasis. Anmelder: L'Electro Refractaire S.A., Paris.
66. Deutsches Patentamt, Auslegeschrift 1,092.665. Bezeichnung: Verfahren zur selektiven Reduktion eisenhaltiger Chromerze. Anmelder: Avesta Jernverks Aktiebolag, Avesta (Schweden).
67. Deutsches Patentamt, Patentschrift Nr. 582.235. Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung hochfeuerfester Massen. Anmelder: Arthur Sprenger in Berlin.
68. Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 1,571.392. Bezeichnung: Feuerfester Gußkörper. Anmelder: Corhart Refractories Co., Louisville, Ky. (V. St. A.).
69. Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2,540.546. Bezeichnung: Einrichtung zum Begichten eines Lichtbogenofens durch das Innenrohr der Ofenelektrode. Anmelder: Leningradskij gosudarstvennyj nauchnoissledovatel'skij projektnyj institut osnovnoj chimitscheskoj promschlennosti, Leningrad (Sowjetunion).
70. Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2,557.176. Bezeichnung: Beschickungsvorrichtung für elektrische Schmelzöfen. Anmelder: Elkem-Spigerverket A/S, Oslo.
71. OE Patentschrift Nr. 172.679. Bezeichnung: Verfahren zum Herstellen gereinigter Magnesia für feuerfeste Erzeugnisse. Anmelder: Österreichisch-Amerikanische Magnesit AG. in Radenthein (Kärnten).
72. OE Patentschrift Nr. 172.074. Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung gereinigter Schmelzmagnesia. Anmelder: Österreichisch-Amerikanische Magnesit AG. in Radenthein (Kärnten).
73. Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2,255.517. Bezeichnung: Feuerfeste Steine und Verfahren zur Herstellung von gebrannten, feuerfesten Steinen. Anmelder: Veitscher Magnesitwerke-AG. Wien.
74. Deutsches Patentamt, Patentschrift 2,459.253. Bezeichnung: Verfahren und Anlage zum Einspeisen fester Rohstoffe durch eine Hohllektrode. Anmelder: Hoechst AG., 6000 Frankfurt.
75. Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2,333.022. Bezeichnung: Vorrichtung zum Beschicken eines Schmelzofens. Anmelder: Donau Chemie AG., Wien.
76. Polesnig, W.: Isostatisch gepreßte Cr-Erzqualitäten im Hinblick auf Cr-Stückerzersatz. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 1730/1977.
77. Polesnig, W.: Schmelzmaterial und ihre Metalltröpfchengehalte. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 491/1977.
78. Mörtl, G.: Steine aus BCF-Versuchsblöcken, hergestellt mit Philippinischem Chromerz 6/4. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 549/1977.
79. Mörtl, G.: Steine unter Verwendung von BCF30- und BCF40-Schmelzmagnesit. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 14/1976.
80. Kohlmaier, G.: Simultansinter mit BCF-Material. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 1882/1977.
81. Herbrich, P.: Metallischer Eisengehalt in BCF40-Schmelzmaterial vor und nach Sinterung. Interner Aktenvermerk ÖAMAG. Nr. 1819/1977.
82. Herbrich, P.: Materialverluste während des Schmelzvorganges. Interner Aktenvermerk ÖAMAG. Nr. 1375/1977.
83. Zednicek, W.: Feststellung der direkten Bindung bei Simultansinterbrand mit BCF40-Korn als „Chromerzersatz“. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 547/1977.
84. Zednicek, W.: Feststellung der direkten Bindung bei Simultansinterbrand mit BCF-Korn aus philippinischem Chromerz als „Chromerzersatz“. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 737/1977.
85. Zednicek, W.: CMS-311, hergestellt mit BCF40-Korn. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 1071/1977.
86. Zednicek, W.: Feststellung der direkten Bindung bei Simultansinterbrand mit BCF-Korn aus phil. Chromerz bzw. BCF40-Korn als „Chromerzersatz“. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 1380/1977.
87. Zednicek, W.: Nachtrag – CMS-311, hergestellt mit BCF40-Korn. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 1870/1977.
88. Starzacher, A.: Simultansintersteine mit BCF40 und VB28 als Stückerzersatz. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 2153/1977.
89. Kohlmaier, G.: Mineralogische Begutachtung von CMP-Sinter Nr. 329. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 2809/1977.
90. Zednicek, W.: CMS-Sinter-324 mit Einsatz von BCF50-Material als Stückerzkomponente. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 2287/1977.
91. Zednicek, W.: CMS-Sinterherstellung mit BCF40 als Stückerzersatz. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 2095/1977.
92. Zednicek, W.: Simultansinter CMP-341 mit BCF30-P. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 295/1977.
93. Mörtl, G.: Radex-SKI-Steine mit Schmelzchrommagnesitmaterial VB 21/23 bzw. 28/31 (hergestellt unter Verwendung von Philippinischem Chromerzkonzentrat) anstelle von Stückerz. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 1074/1977.
94. Kohlmaier, G.: Mikroskopische Untersuchung von Radex-DB60- und DB70-Steinen (hergestellt mit Schmelzchrommagnesitmaterial als Chromerzersatz). Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 1434/1977.
95. Trojer, F.: Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte.
96. Hochstromkohlebogen von Wolfgang Finkelburg.

97. Zednicek, W.: Nachweis im FF-Produkt. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. 1978.

98. Grabner, B.: DB60 mit BCF40-Material als Chromerz-ersatz. Interner Untersuchungsericht ÖAMAG. Nr. 586/1978.

99. Trojer, F.: Einige mikroskopische Beobachtungen über das Verhalten von Chromit in feuerfesten Chrommagnetsteinen. 1958.

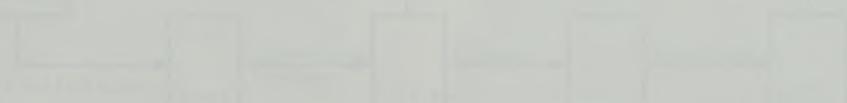
100. Jungmeier, H.: Einsatzfaktor und die Herstelltechnologie magnetischer Sinter. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. 1976.

101. Deutsche Demokratische Republik, Patentschrift 128.589. Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Materialien.

102. Herbrich, P.: BCF50-Handstück, Anteile an metallischem Eisen und metallischem Chrom. Interner Untersuchungsbericht ÖAMAG. Nr. 971/1978.

103. Seba, L.: Perspektivische Betrachtungen der Elektro-schmelze. 111. Jahrgang, Sprechsaal, S. 283-284.

Die Herstellung von synthetischem Refraktär-Chromerz...



Die Herstellung von synthetischem Refraktär-Chromerz...

Chemische Optimierung der MgO-Rückgewinnung beim Magnesitverfahren

Otto Fruhwirth*), Gerhard W. Herzog**), Graz

Das seit mehreren Jahren bei der Leykam AG in Gratkorn zur Zellstoffherzeugung in Betrieb stehende Magnesitverfahren basiert auf einer etwa 80%igen $Mg(HSO_3)_2$ -Rückgewinnung. Zur Abdeckung von Verlusten wird möglichst reines make-up-MgO benötigt, das aus wirtschaftlichen und versorgungstechnischen Gründen durch verunreinigtes österreichisches Mate-

rial ersetzt werden soll. In einer durch die Firmen Leykam AG und Magindag finanzierten Projektarbeit wurden an der Technischen Universität Graz die chemischen Grundlagen zu einer optimalen MgO-Rückgewinnung mit steirischem MgO untersucht und hierfür eine Verfahrensänderung vorgeschlagen.

Chemical Optimisation of MgO-Recycling in the „Magnesite-Process“

Since several years the magnesite process is used by Leykam AG in Gratkorn for recycling of about 80% of $Mg(HSO_3)_2$ needed for cellulose production. For compensation of recycling losses almost pure caustic make up MgO is necessary and should be substituted by impure Austrian material because of economi-

cal and transport reasons. Supported by Leykam AG and Magindag the chemical basis for an optimised MgO recycling with Styrian MgO was investigated at the Technical University of Graz and a change of the present process was proposed.

Optimisation chimique de la récupération de MgO par le procédé «Magnésite»

Le procédé «Magnésite» utilisé depuis de nombreuses années par la Leykam AG à Gratkorn pour la fabrication de cellulose, est basé sur une récupération d'environ 80% de $Mg(HSO_3)_2$. Pour réduire les pertes, on utilise un MgO aussi pur que possible qui doit être remplacé, pour des raisons d'économie et d'approvisionnement, par un matériau autrichien souillé.

Dans le cadre d'un projet financé par les firmes Leykam AG et Magindag, on a étudié à l'Université technique de Graz les fondements chimiques d'une récupération optimale de MgO en utilisant à cet effet le MgO de Styrie. Dans cet ordre d'idées, on a proposé une modification du procédé.

1. Einführung und Problemstellung

Das seit mehreren Jahren bei der Leykam AG in Gratkorn zur Zellstoffherzeugung betriebene Magnesitverfahren von Babcock basiert auf einer etwa 80%igen Magnesiumbisulfid-Rückgewinnung und besteht im wesentlichen aus folgenden Verfahrensschritten (Abb. 1):

Sulfitlaugenverbrennung → E-Filterabscheidung von Asche mit ca. 80 Gew.-% MgO aus SO_2 -reichem Kesselabgas → Kaltwaschen der E-Filterasche → Vakuumtrommelfiltration → Hydratisieren der MgO-Aufschlämmung in zwei Stufen + hydratisiertes make-up-MgO → 10%ige $Mg(OH)_2$ -Aufschlämmung + SO_2 -Reichgas, vereinigt in 4 Absorptionsventuris → Aufstärkung der erhaltenen $Mg(HSO_3)_2$ -Lösung durch Kochereiabgase

und SO_2 aus Schwefelverbrennung → Abtrennung von Schwebstoffen in Sedimentationsbehälter und Sandfilter → Holzaufschluß in 6 Kochern → Eindickung und Neutralisation der Sulfitlauge → Sulfitlaugenverbrennung.

Zur Abdeckung der MgO-Verluste wird derzeit chinesisches Bergbau-MgO im Ausmaß von ca. 400 kg/h zugeführt, obwohl das Magnesitverfahren ursprünglich für reineres Meerwasser-MgO mit Inkaufnahme von Recyclingsverlusten konzipiert worden war. Der direkte Ersatz durch noch stärker verunreinigtes, aber billigeres steirisches MgO der Fa. Magindag führte zu größten Problemen (1). Aus wirtschaftlichen und versorgungstechnischen Gründen wird trotz allem der Einsatz von steirischem MgO angestrebt. Aus diesem Grunde sollten in einer Projektarbeit die chemischen Grundlagen zu einer Optimierung der MgO-Rückgewinnung untersucht und durch Laborversuche erhärtet werden.

Dazu war vorerst eine chemische Bestandsaufnahme der bestehenden Rückgewinnungsanlage

*) Univ.-Ass. Dipl.-Ing. Dr. Otto Fruhwirth

**) Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Gerhard W. Herzog, Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe, Technische Universität Graz

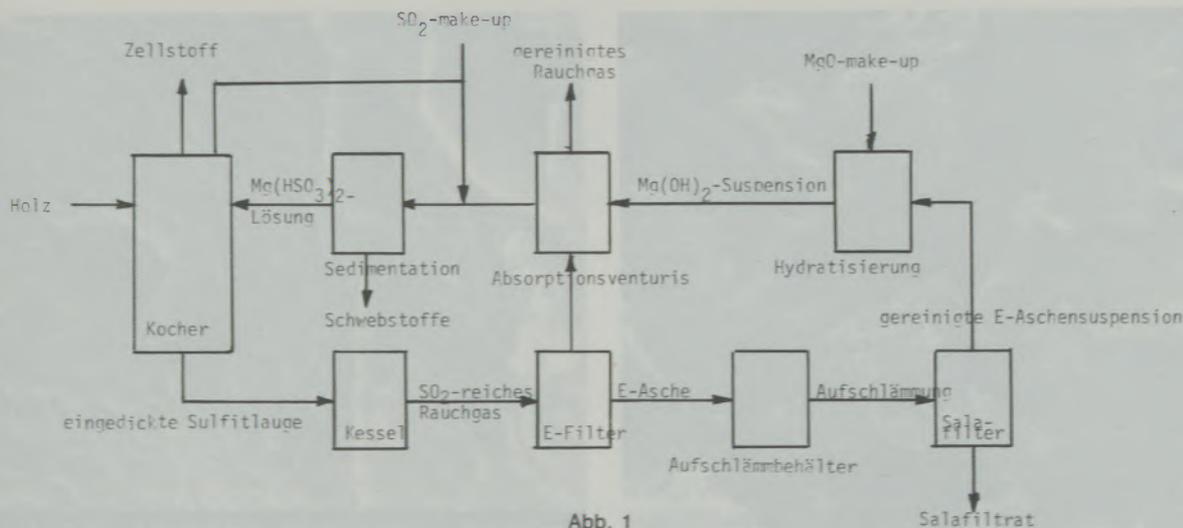


Abb. 1
Blockschema zum Magnesitverfahren

vorgesehen, in der die bis dato unbekannte Zusammensetzung der E-Filterasche und ihrer Folgeprodukte bei den einzelnen Verfahrensschritten geklärt werden sollte, und zwar mit Hilfe von Mikrosonden-, Röntgen-, RFA-, BET- und Rastermessungen sowie von chemischen Analysen. Anhand von Löslichkeitskriterien sollte dann eine Stoffbilanz der wichtigsten Verfahrensschritte aufgestellt werden. Im Anschluß an diese betriebsbezogene Bestandsaufnahme sollten Optimierungsversuche im Labor durchgeführt und durch einen Pilotvorschlag in bezug auf eine verbesserte MgO-Rückgewinnung abgeschlossen werden.

2. Zusammensetzung der E-Filterasche

Erstes Ziel der chemischen Bestandsaufnahme war die Ermittlung der Zusammensetzung der sogenannten E-Filterasche, wie sie durch Verbrennung der Dicklauge im Kessel entsteht. Ausgangspunkt war eine langfristige Durchschnittsanalyse der wichtigsten Bestandteile aus dem Betriebslabor der Leykam AG (1):

MgO	80,0 ± 1 Gew.-% (800 °C)
SO ₄	11,5 ± 0,5
CaO	4,0 ± 0,5
K ₂ O	3,0 ± 0,5

Obwohl diese mit relativ großen und hier geschätzten Schwankungen behaftet ist, wurde sie als Basis für die weiteren Überlegungen genommen. Aus Röntgen-, RFA- und Mikrosondenmessungen folgt, daß die Asche aus mehreren Substanzen in verschiedenen Phasen besteht: MgO, MgSO₄, CaSO₄, CaO und K₂SO₄. Nicht untersucht wurden die für die Zielsetzung dieser Arbeit bedeutungslosen, aber ebenfalls vorkommenden Oxide wie Fe₂O₃, SiO₂, Mn₃O₄, Al₂O₃, deren Gehalt zu etwa 2 ± 1% geschätzt wird. Dasselbe gilt für den Glühverlust von 0,7%, der auf H₂O und CO₂ zurückzuführen ist.

MgO	77,7 ± 1 Gew.-% (800 °C)
MgSO ₄	7,0 ± 1
CaSO ₄	5,0 ± 1,5
CaO	1,5 ± 1
K ₂ SO ₄	4,3 ± 1,5

Der für eine MgO-Rückgewinnung neben MgO wichtigste Bestandteil ist MgSO₄, das beim derzeitigen Verfahren durch Auswaschen verlorengeht. Es liegt z. T. als MgSO₄ und als K₂Mg₂(SO₄)₃ (Langbeinit) vor. Die quantitative Bestimmung von MgSO₄ erfolgte durch eine Fällungstitration mit NaOH in einer Aschenaufschlammung. Das für Belagsbildungen in der SO₂-Absorptionsanlage bedeutende CaO kommt in der E-Filterasche teils

Tabelle 1

Löslichkeiten und relative Lösungsgeschwindigkeiten der Aschenbestandteile bei 20 °C aus Lit. (5)

Bestandteil	Löslichkeitsprodukt	Sättigungskonzentration		relative Lösungsgeschwindigkeit
		in mol/l	in g Oxid/l	
Mg(OH) ₂	1 · 10 ⁻¹¹			oberflächenabhängig
MgSO ₄		2,2		sehr schnell
CaSO ₄	2–4 · 10 ⁻⁴	1,7–2 · 10 ⁻²	2,3–2,7	langsam
Ca(OH) ₂	3 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻²	1,1	oberflächenabhängig
K ₂ SO ₄		0,7		sehr schnell

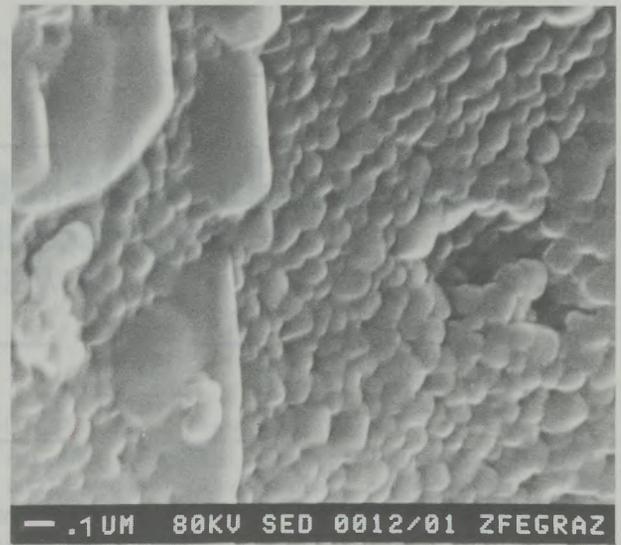
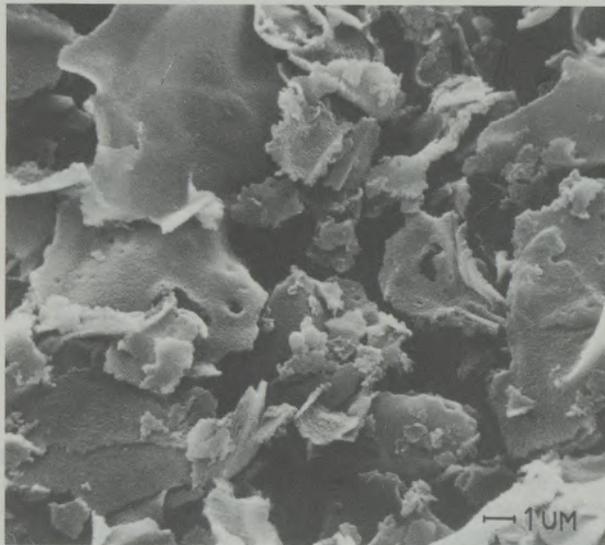


Abb. 2
Rasteraufnahme von E-Filterasche 5000fach (a) und
50.000fach (b) (FELMI, TU Graz)

als CaSO_4 (Anhydrit), teils als CaO vor und wird beim Kaltwaschen nicht ausgetragen.

Die E-Filterasche besitzt rastermikroskopisch ein schuppen- bzw. blättchenförmiges, großoberflächiges Aussehen. Die unregelmäßig geformten Schuppen weisen eine durchschnittliche Größe von 1 bis 5μ auf und besitzen elektronenmikroskopisch eine Feinstruktur aus 100 bis 1000 \AA großen, aneinandergesinterten, fast kugelförmigen MgO -Kristallen. Wegen dieser Feinstruktur (Abb. 2a und 2b) besitzt die E-Asche eine BET-Oberfläche von etwa $5 \text{ m}^2/\text{g}$, was sich auf die Kinetik der Auflösung und Hydratation (2), (3), (4) günstig auswirkt. Im Vergleich dazu besitzen die kaustisch gebrannten make-up- MgOs eine noch lockerere Feinstruktur mit BET-Oberflächen von etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Dies erscheint jedoch wegen der niedrigeren Brenntemperaturen plausibel.

3. Löslichkeit der Aschenbestandteile

Von den in Abschnitt 2 identifizierten Aschenbestandteilen sind in Aufschlämungen mit etwa 1,5% Feststoffdichte bis auf MgO und Restoxide alle Nebenbestandteile wasserlöslich (Tabelle 1 mit Daten aus (5)). Da beim derzeitigen Verfahren die Kaltwäsche jedoch in ca. 5%igen Aufschlämungen erfolgt, lösen sich dort zwar MgSO_4 und K_2SO_4 vollständig, nicht aber CaSO_4 und totgebranntes CaO . Durch die Abtrennung von insgesamt etwa 15 Gew.-% der E-Asche bei der nachfolgenden Filtration reichert sich deshalb CaSO_4 im Filterkuchen relativ an:

MgO	$91,0 \pm 1 \text{ Gew.-% (800}^\circ\text{C)}$
CaSO_4	$5,4 \pm 1$
CaO	$0,5 \pm 1$

Charakteristisch für mehr als 1,5%ige Aufschlämungen ist die Bildung von Anhydrit- bzw. gipsge-

sättigten Lösungen. Im folgenden wird gezeigt, daß die mit Hilfe der Aschenzusammensetzung und des CaSO_4 -Löslichkeitsproduktes berechenbare Zusammensetzung des Filterkuchens mit den experimentellen Meßdaten einer Aufschlämung übereinstimmt. Ausgangspunkt ist das Löslichkeitsprodukt K_L (CaSO_4) in der Form

$$K_L = (c_{\text{Ca}^{2+}} - z)(c_{\text{SO}_4^{2-}} - z), \quad [1]$$

worin z festes und ungelöstes CaSO_4 in mol/l Aufschlämung bedeutet. Die Auflösung dieser in z quadratischen Gleichung liefert:

$$z = \frac{1}{2} (c_{\text{Ca}^{2+}} + c_{\text{SO}_4^{2-}}) - \sqrt{\frac{1}{4} (c_{\text{Ca}^{2+}} + c_{\text{SO}_4^{2-}})^2 - (c_{\text{Ca}^{2+}})(c_{\text{SO}_4^{2-}}) + K_L}. \quad [2]$$

Zur Berechnung von z für eine 4,3%ige Aufschlämung, für die auch Betriebsdaten vorlagen, wird zunächst wegen der Unkenntnis der CaO -Reaktivität von den zwei Grenzfällen ausgegangen:

- 1,5% Aschen- CaO sind reaktiv und
- 1,5% sind nicht reaktiv (totgebrannt und innerhalb der Waschzeit unlöslich).

Die folgenden Daten ohne () beziehen sich auf den 1. und die in () auf den zweiten Grenzfall. In eine 43-g-Asche/l-Aufschlämung werden laut Durchschnittsanalyse eingetragen:

MgO	33,4 g
SO_4	11,5 g = 0,052 mol SO_4^{2-}
CaO	3,5 g = 0,027 mol Ca^{2+}
	(CaSO_4 2,12 g = 0,015 mol Ca^{2+})
unlös. Oxide	0,85 g

Mit diesen Daten bekommt man aus Gl. [2] $z = 0,018 \text{ mol festes CaSO}_4/\text{l}$ ($z = 0,008 \text{ mol festes}$

CaSO₄/I). Von der E-Asche verbleiben also im festen Zustand:

MgO	33,4 g (33,4 g)
CaSO ₄	2,45 g (1,1 g)
totes CaO	0 (0,65 g)
unlös. Oxide	0,85 g (0,85 g)

Das sind insgesamt 36,7 g (36,0 g) oder umgekehrt, es haben sich 14,7 (16,3) Gew.-% Salze aus der Asche herausgelöst. Demnach setzt sich der „gereinigte“ Feststoff wie folgt zusammen:

MgO	91,0 (91,8) Gew.-% (800 °C)
SO ₄	4,7 (3,1)
CaO	2,7 (1,8)

Vergleicht man diese berechneten Daten mit den von einer künstlichen 4,3%-Aufschlämmung gemessenen

MgO	89,9 Gew.-% (800 °C)
SO ₄	5,3
CaO	2,7

so muß auf einen Realfall geschlossen werden, der zwischen den beiden Grenzfällen liegt. Beste Übereinstimmung wird bei Annahme von 0,5 bis 1,0% reaktivem und etwa 0,5% totem CaO erzielt. Er führt auf $z = 0,015$ mol festes CaSO₄/I Aufschlämmung und auf die eingangs angegebene Zusammensetzung des Filterkuchens.

4. E-Aschenaufschlämmung und Salafiltration

Charakteristisch für die Salafiltration in der bestehenden Großanlage ist das unvollständige Trennen der gipsgesättigten Gleichgewichtsaufschlämmung, hervorgerufen durch Spritzwasser, das eine Verdünnung der Salzlösung im Verhältnis 1:1,15 bewirkt. Außerdem werden

durch die anhaftende Lösung etwa 10% der bereits gelösten Aschenbestandteile in den Salafilterkuchen eingeschleppt, sodaß insgesamt nur etwa 10% der löslichen Stoffe ausgetragen werden. Trotz eines gewissen Austrags wird der CaSO₄-Gehalt scheinbar von 5,0 auf 5,4% größer.

In Abb. 3 ist ein Fließbild anhand gemessener Bilanzen zu sehen. Danach wird in der Großanlage zuwenig CaO bzw. CaSO₄ und zuviel MgO in Form von MgSO₄ ausgeschleust. Das gesamte im Salakuchen verbleibende CaO gelangt dann über die Hydratisierbehälter bis in die Absorptionsventuris, wo CaSO₃-Bildung und -Ablagerung entstehen können. Der MgO-Verlust von etwa 70 kg/h bei einer durchschnittlichen Feststoffdichte von 5% bedeutet andererseits einen make-up-Mehraufwand von 80 kg/h, was eine Verfahrensänderung auch finanziell attraktiv erscheinen läßt (vgl. Abschnitt 7).

5. Optimierungsversuche

Mit Hilfe von diskontinuierlichen Optimierungsversuchen im Labormaßstab wurde die Idee untersucht, durch eine Verfahrensänderung das „lösliche MgO“ zurückzugewinnen und verbessert CaSO₄ auszuschleusen. Die Idee besteht darin, die Verfahrensschritte Waschen bzw. Filtrieren und Hydratisieren umzudrehen, beim Hydratisieren Mg⁺⁺ durch gelöstes CaO oder CaO · MgO zu fällen und durch mehr Waschwasser alten und neuen Gips in gelöster Form auszubringen. Die Versuche gliederten sich jeweils in eine Hydratisier- und Verdünnungs- bzw. Waschphase mit destilliertem Wasser. Als Reaktor wurde ein thermostatisierbares Doppelmantel-Glasgefäß benutzt und nach Beendigung der Hydratisierphase die Mg(OH)₂-Suspension in ein Becherglas übergeführt, dort verdünnt und noch 20 Stunden mit einem Magnetrührer gerührt. Variiert wurden die Feststoffdichte, die Hydratisierdauer und -temperatur mit und ohne Ca(OH)₂-Zugabe. Gemessen

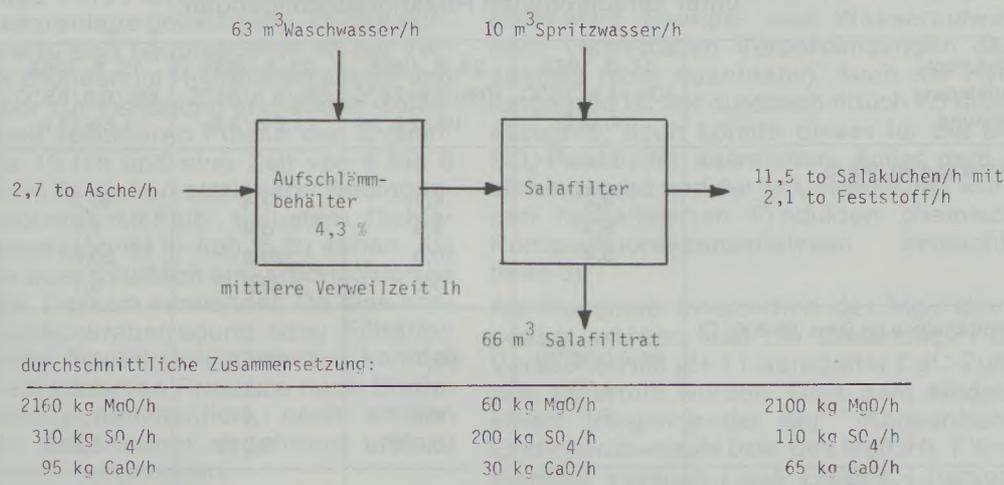


Abb. 3

Flußschema zum Kaltwaschen bzw. Salafiltrieren in der bestehenden Rückgewinnungsanlage

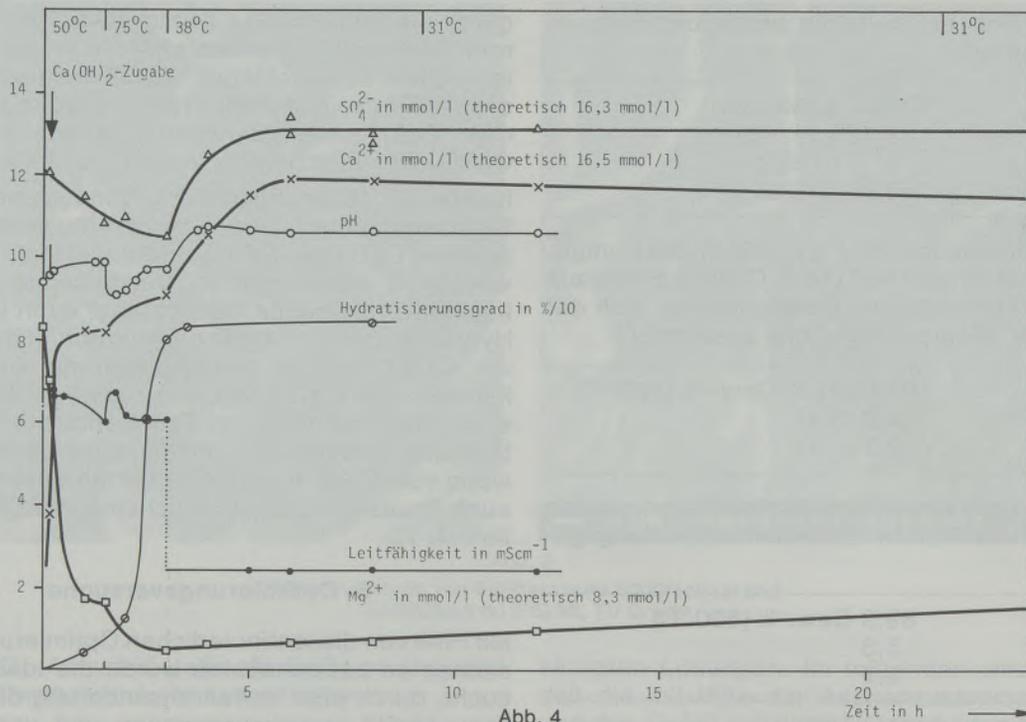


Abb. 4

Protokoll eines diskontinuierlichen Optimierungsversuches:
Hydratisierung bei 50°C, 5%ig, 1,5 h und 75°C 1,5 h mit Ca(OH)₂-Zugabe sowie Verdünnen auf 1,5%

wurden der pH-Wert, der Hydratisierungsgrad (thermogravimetrisch), die Ionenleitfähigkeit und die Konzentration der SO₄²⁻, Ca²⁺- und Mg²⁺-Ionen. Das Ergebnis eines typischen Versuches ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Auf Grund dieser Versuchsreihe wurden die Reaktionsbedingungen eingegrenzt und unabhängig davon einige Kontrollversuche im Betriebslabor der Leykam AG mit gereinigtem Murwasser und ohne CaO-Zusatz durchgeführt (Tabelle 2). Sie

lieferten folgende durchschnittliche Zusammensetzung der hydratisierten E-Asche:

MgO	93,5 Gew.-% (800°C)
SO ₄	2,5
CaO	1,1

Diese Zusammensetzung kann als technisch erreichbarer Grenzfall einer E-Aschenreinigung ohne Mg⁺⁺-Fällung mit gebranntem Kalk oder Dolomit angesehen werden. Wie aus der Filtratana-

Tabelle 2

Diskontinuierliche Kontrollversuche mit gereinigtem Murwasser ohne CaO oder CaO · MgO-Zusatz unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

E-Asche vom Hydratisierungs Verdünnung	17. 6. 1983 10%/3 h/75°C 1%/2 h	23. 8. 1983 10%/3 h/75°C 1%/2 h	23. 8. 1983 5%/3 h/65°C 1,5%/3 h	15. 8. 1983 5%/3 h/65°C 1,5%/3 h	13. 9. 1983 5%/3 h/65°C 1,5%/3 h
Filtratanalyse (in mol/l)					
MgO	2,2	4,1	9,4	10,3	9,1
CaO	5,3	4,9	8,4	7,7	7,6
SO ₄	8,4	10,8	20,5	20,6	19,3
K		3,0	5,2	5,1	5,4
Feststoffanalyse (in Gew.-% 800°C)					
MgO	65,6 (105°C)	92,7	95,5	92,4	93,5
CaO	1,05	1,4	1,1	0,7	1,1
SO ₄	2,1	4,1	1,8	1,7	3,0
K		0,007	0,013	0,032	0,012
SO₂-Reaktivität (in Gew.-% gelöst)					
MgO	64,1	92,2	95,1	92,7	93,5
CaO	0,9	1,4	0,9	1,0	0,9

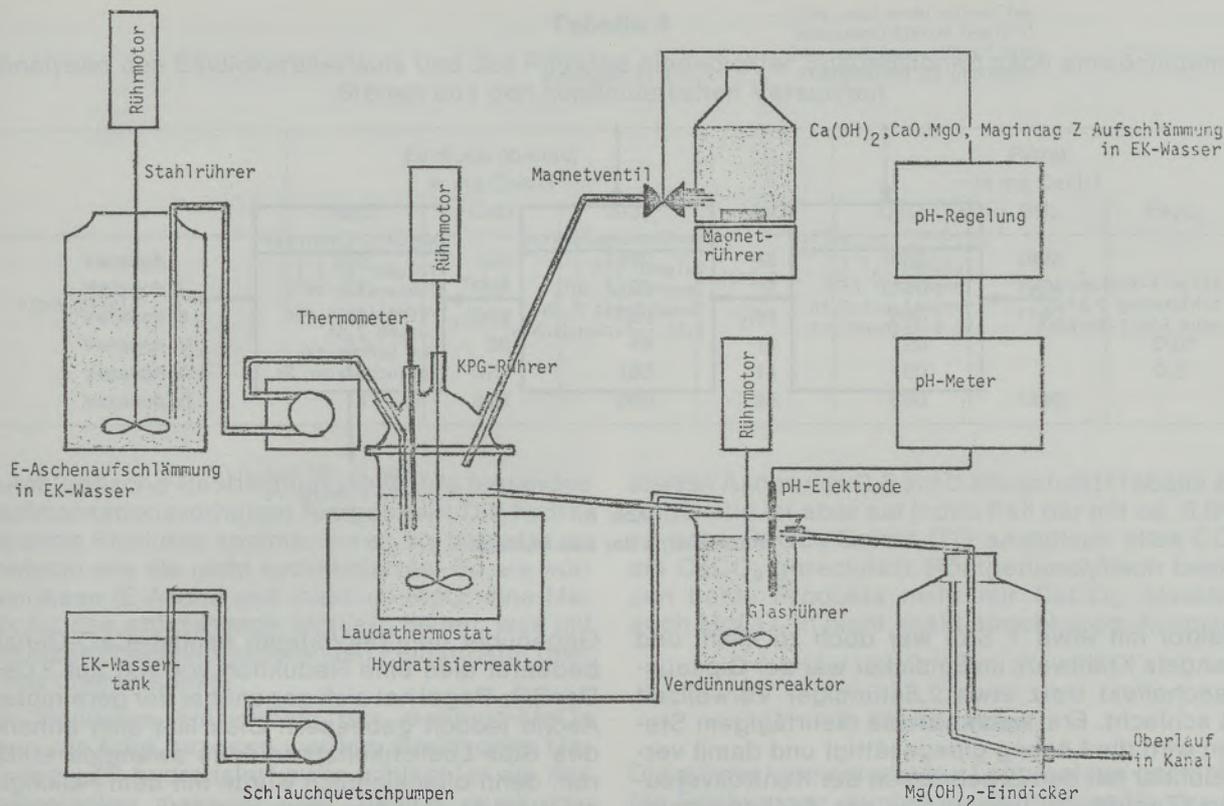


Abb. 5

Skizze der kontinuierlichen Laboranlage

lyse in Tabelle 2 hervorgeht, gehen beträchtliche MgO-Mengen als $MgSO_4$ verloren. Das Ausmaß hängt von dem in der Asche vorhandenen reaktiven CaO ab.

6. Kontinuierliche Laboranlage

Im Hinblick auf eine Verfahrensänderung in der Großanlage in Hydratisieren → Verdünnen → Sedimentieren → Filtrieren bzw. auf eine diesbezügliche Pilotanlage wurde an der TU Graz eine kontinuierliche Laboranlage gebaut (Abb. 5). Ihre Auslegung orientierte sich hauptsächlich an der Verweilzeit von 3 Stunden im Hydratisierreaktor und an den im Labor zur Verfügung stehenden Gefäßvolumina. Damit resultieren Flüsse der Größenordnung 1 bis 10 l/h und eine Zeit von 6 bis 8 Stunden bis zum Erreichen stationärer Bedingungen. Ein Flußschema mit Fluß-, Volumen-, Dichte- und Temperaturdaten ist in Abb. 6 zu sehen. Als Wasser wurde ausschließlich entkarbonatisiertes Wasser der Fa. Leykam verwendet. Da eine kontinuierliche Eindickeraustragung bzw. Filtration labormäßig nicht bewerkstelligt werden konnte, wurden die hydratisierten Produkte nach Stationaritätseinstellung sedimentiert, nach einigen Stunden nach Dekantieren abgetrennt und zu Analysenzwecken aufgehoben.

Ziel dieser Versuche war es, Erfahrungen im Hinblick auf den Einsatz verschiedener kalkreicher make-up-Materialien zu sammeln. Im Projektsinne

gelegen waren dabei besonders österreichisches MgO , „Z“ der Fa. Magindag und österreichischer Dolomit. Alle Versuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Hydratisierung: 5%ige E-Aschenaufschlammung bei 65°C, Verweilzeit 3 h, Verdünnung: auf 1,5%ige Aufschlammung bei 30°C, Verweilzeit 1 h, Sedimentation: bei 28°C, Verweilzeit Überlauf 2,5 h.

Diese Bedingungen stellen einen Kompromiß aus minimalem Energie- und Wasseraufwand und noch vertretbaren Verunreinigungen dar (Gipsaustrag nicht quantitativ). Auch der Hydratisierungsgrad ist mit durchschnittlich 75 mol-% nicht allzugroß, doch könnte dieser für die benötigte SO_2 -Reaktivität ausreichen. Außer dem Hydratisierungsgrad und der SO_2 -Reaktivität wurden von den hydratisierten Produkten chemische und Röntgenfluoreszenzanalysen gemacht (Tabelle 3).

Als Resümee hinsichtlich der Mg-Fällung kann gesagt werden, daß die Erwartungen bei allen Versuchen mit pH-11-geregelter CaO-Zufuhr (II, III und VI) erfüllt wurden. Dies geht eindeutig aus einem Vergleich der Mg^{++} -Konzentration des Eindickerüberlaufs bzw. des $Mg(OH)_2$ -Filtrates gegenüber Versuch I aus Tabelle 4 hervor. Große Unterschiede beim Gipsaustrag bestehen jedoch zwischen dem Eindickerüberlauf und dem $Mg(OH)_2$ -Filtrat. Die Verweilzeit im Verdünnungs-

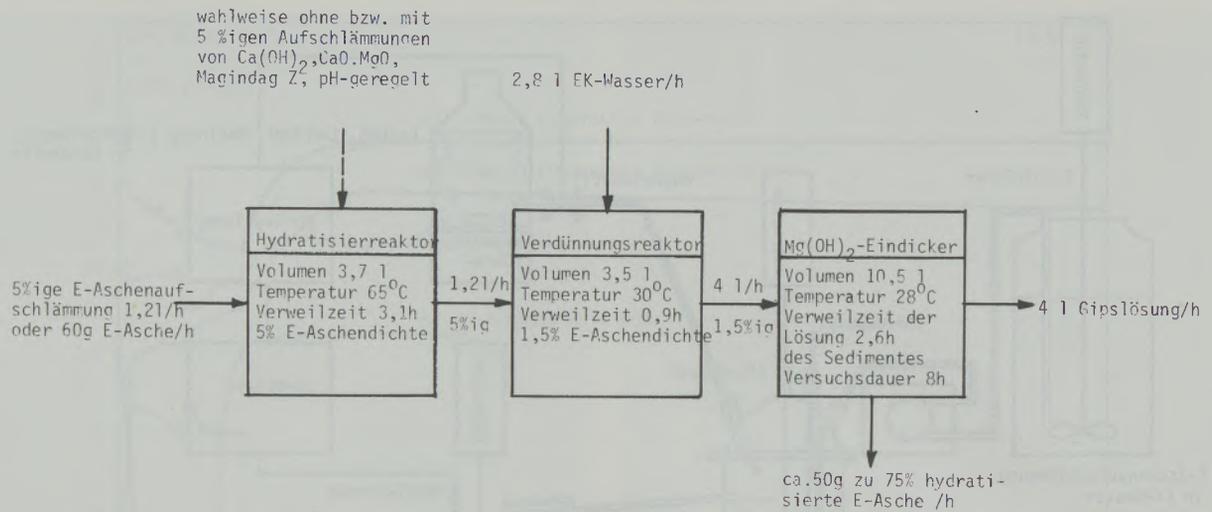


Abb. 6
Flußschema der Laboranlage

reaktor mit etwa 1 Std. war doch zu klein, und mangels Krählwerk im Eindicker war der Gipsauswascheffekt trotz etwa 2,5stündiger Verweilzeit zu schlecht. Erst nach ein- bis mehrtägigem Stehen wird die Lösung gipsgesättigt und damit vergleichbar mit den Ergebnissen der Kontrollversuche (Tabelle 2). Gegenüber der Aschenzusammensetzung ohne CaO -Zusatz hat sich die CaO -Situation verschlechtert, da die Durchschnittsanalyse aus den Versuchen II, III und VI nun mehr CaO aufweist:

MgO	94,0 Gew.-%
SO_4	3,0
CaO	2,0

Gegenüber dem derzeitigen Aschen- CaO -Gehalt bedeutet dies eine Reduktion von 4,0 auf 3,0%. Der SO_4 -Pegel hat sich gegenüber der gereinigten Asche jedoch gebessert. Dies läßt sich anhand des Gips-Löslichkeitsproduktes zwanglos erklären, denn offensichtlich wurde mit dem Fällungs-pH-Wert 11 etwas zu hoch gegriffen. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen anderer Autoren, die MgCl_2 -Solen mit gebranntem Dolomit fällten und die pH-Abhängigkeit der CaO -Verunreinigungen bestimmten (6) und bei pH 11 denselben Verunreinigungsgrad fanden. In dieses Bild paßt auch die ohne Kalkzusatz bei pH = 10,35 hydratisierte E-Asche (Versuch I) mit einem CaO -Gehalt von 1,7%.

Tabelle 3

Produktanalysen aus den kontinuierlichen Versuchen; RFA und Hydratisierungsgrad vom ungewaschenen Sediment nach Versuchsdauer und chem. Analyse nach einwöchigem Stehen des Sediments

	chem. Analyse in Gew.-% (800°C)				RF-Analyse in Gew.-% (800°C)				SO_2 -Reakti- vität in Gew.-%		Hydrati- sierung in mol-%
	MgO	CaO	SO_4	Fe_2O_3	MgO	CaO	SO_4	K_2O	MgO	CaO	
Versuch I: E-Asche (17. 6. 1983)	93,4	1,7	2,6	0,5	95,4	1,1	2,8	0,17	93,3	1,0	64
Versuch II: E-Asche + $\text{Ca}(\text{OH})_2$	93,5	3,1	2,6	0,5	93,2	2,7	3,2	0,17	92,3	2,5	74
Versuch III: E-Asche (21. 12. 1983) + gebr. Dolomit	93,4	3,4	1,7	0,5	94,6	2,8	2,0	0,12	93,1	2,6	73
Versuch IV: chin. make-up-MgO	97,2	1,9	0,2	0,3	97,6	1,8	0,5	0,05	95,7	1,6	56
Versuch V: Magindag MgO „Z“	92,7	4,8	0,3	0,8	94,3	5,1	0,4	0,05	91,1	3,2	41
Versuch VI: E-Asche (21. 12. 1983) + Magindag MgO „Z“ im Verhältnis von etwa 2:1	93,9	3,1	1,0	0,7	95,2	2,9	1,4	0,07	91,8	2,6	46

lung bis Verdreifachung der Wassermenge zum Gipsaustrag, bei etwa gleichbleibendem Energieaufwand für Hydratisieren, Rühren und Filtrieren. Dadurch würde zwar gegenüber bisher der Volumenaufwand steigen, doch ist dieser größtenteils durch einen neuen Eindicker abdeckbar. Da das Risiko für einen sofortigen Umbau der Großanlage zu groß erscheint, wurde daran gedacht, eine Pilotanlage parallel zur bestehenden Großanlage zu installieren, und zwar um Materialien direkt entnehmen und rückführen zu können. Einige Stichworte zur Funktionsweise der auf Grund dieser Projektarbeit geplanten Pilotanlage:

Die Hydratisierung von MgO zu $Mg(OH)_2$ (von E-Asche und make-up-MgO) erfolgt in einem temperatur- und pH-geregelten Reaktor bei 65° bis 80°C mit einer Verweilzeit von etwa 3 Stunden. Die E-Asche wird in Form einer 5- bis 10%igen Aufschlämmung zugeführt und gleichzeitig Mg^{++} durch gebrannten und gelöschten Dolomit sowie Aschen-CaO und make-up-CaO gefällt (pH-Richtwert 10,7, gemessen bei 30°C im Verdünnungsreaktor). Der Hydratisierungsgrad beträgt bei 65°C etwa 75 mol-%, und es entsteht eine gipsgesättigte Suspension mit festem Gips als Verun-

reinigung. Um dieses zu entfernende Nebenprodukt aufzulösen, wird in einem Verdünnungsreaktor mit gereinigtem Murwasser auf 1,2 bis 1,5% Feststoff verdünnt, danach $Mg(OH)_2$ in einem Eindicker sedimentiert und mit einem Vakuumtrommelfilter filtriert.

Bei einem erfolgreichen Abschluß der Pilotversuche könnte dann ein Umbau der bestehenden Großanlage im vorgeschlagenen Sinne erfolgen. Durch die optimale MgO-Rückgewinnung und durch den Einsatz von billigerem steirischem MgO, „Z“ kämen sowohl wirtschaftliche, d. h. versorgungstechnische Einsparungen als auch Umsatzsteigerungen beim Lieferanten zum Tragen. Der Umbau könnte sich auf Grund folgender Überlegungen innerhalb weniger Jahre amortisieren: Bei einer jährlichen Zellstoffproduktion von etwa 200.000 t im Werk Gratkorn werden 3000 jato chinesisches Bergbau-MgO zu ca. 15 Mio. S importiert (reineres Meerwasser-MgO ist noch teurer). Erspart würden schätzungsweise mit steirischem MgO, „Z“ und mit Dolomittfällung: 6,5 bis 8,0 Mio. S/ja, ohne steirisches MgO, „Z“ und mit Dolomittfällung: 3,0 bis 4,0 Mio. S/ja und mit steirischem MgO, „Z“ und ohne Dolomittfällung: 4,0 Mio. S/ja.

Literaturverzeichnis

1. Private Mitteilung der Leykam AG.
2. Rachetti, A.: Diplomarbeit, TU Graz, 1982.
3. Hollerer, I.: Doktorarbeit, TU Graz, 1984.
4. Fruhwirth, O., G. W. Herzog, I. Hollerer, A. Rachetti: Eingereicht bei Surf. Technology.
5. Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie, Bände Ca und Mg.
6. Herzog, G. W., G. Kofler, H. Priemer, E. Veiter: Radex-Rundschau (1983), 268.

Diese Arbeit wurde durch das von den Firmen Leykam AG und Magindag sowie vom Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung geförderte Projekt „Physikalisch-chemische Grundlagen zur Optimierung der $Mg(HSO_3)_2$ -Rückgewinnung mit österreichischem MgO“ ermöglicht. Der Firma RCE-Radenthein sei an dieser Stelle für die zur Verfügung gestellten Geräte und ihre Beratung gedankt. Unser Dank gilt ferner den Instituten für Elektronenmikroskopie, Physikalische und Theoretische Chemie und Verfahrenstechnik der TU Graz für die Durchführung spezieller Messungen und die gute Zusammenarbeit.

Das Hüttenwerk zu Eisentratten in Kärnten im Jahre 1604

Dirk Götschmann, Regensburg

Eingang und Betrieb von Holzkohlehochöfen nach Vorbildern aus Deutschland und Frankreich um die Mitte des 16. Jahrhunderts im Hüttenwerk zu Eisentratten in Kärnten. Wiedergabe des Originalberichtes aus dem Staatsarchiv Amberg in der

Oberpfalz mit kurzen Erläuterungen und Angaben über Rohstoffeinsatz, Produktionsweise, Erträge, Arbeitsverhältnisse und Absatz.

The Iron Works at Eisentratten in Carinthia in 1604

Development and operation of char-coal shaft kilns following types used in Germany and France around the middle of the 16th century in the iron works at Eisentratten in Carinthia. Presentations of an original report from the state archive Am-

berg in the Upper Pfalz with short explanations and lists of raw material feed, operational modus, results, workers' conditions and sales.

L'usine d'Eisentratten en Carinthie en l'an 1604

Création et exploitation de hauts fourneaux chauffés au charbon de bois d'après des documents provenant d'Allemagne et de France vers le milieu du 16^{ème} siècle à l'usine d'Eisentratten en Carinthie. Reproduction du rapport original des Archi-

ves d'Etat de la ville d'Amberg dans le Haut Palatinat avec de brèves explications sur l'utilisation des matières premières, les modes de production, les rendements, les conditions de travail et la productivité.

Die Forschungen der letzten Jahre haben den Nachweis erbracht, daß der Betrieb von Holzkohlehochöfen um die Mitte des 16. Jahrhunderts Eingang in das kärntnerische Eisenhüttenwesen fand. Als Vorbilder dienten dabei Hochöfen in Westdeutschland und Ostfrankreich (1). Einen Hochofen dieses Typs errichtete Jacob Türk im Jahre 1566 bei dem Hüttenwerk Eisentratten (2). Dieses Werk gelangte 1596 in den Besitz der Familie Khevenhüller; zunächst war Moritz Christoph Khevenhüller der Eigentümer, nach 1599 dann dessen Bruder Bartholomä, der es bis zu seinem Tod 1613 besaß. Vermutlich noch zu dessen Lebzeiten entstand ein Bild, das seine Kinder vor dem Hintergrund des Eisentrattener Werkes zeigt (3). Damit kommt zum Ausdruck, welchen Stellenwert dieses Werk für seinen Besitzer einnahm, ließen sich die Khevenhüller doch in der Chronik, in der dieses Bild enthalten ist, stets vor ihrem wichtigsten Besitz abbilden. Dieses technikgeschichtlich bedeutsame Bilddokument – es stellt die älteste Ansicht eines Kärntner Hochofens dar – hat bereits eine angemessene Würdigung erfahren (4). Die technikgeschichtliche Auswertung wurde allerdings durch den Umstand erschwert, daß gleichzeitige Angaben zur Produktion dieses Werkes nicht herangezogen werden konnten und so

Produktionsangaben aus der Mitte des 17. Jahrhunderts zur Erläuterung dienen mußten.

Einem glücklichen Fund im Staatsarchiv Amberg in der Oberpfalz ist es nun zu verdanken, daß diese Angaben präzisiert und ergänzt werden können. In diesem Archiv fand sich ein Bericht, der den Betrieb des Hüttenwerkes zu Eisentratten im Jahre 1604 schildert (5). In welchem Zusammenhang die Abfassung dieses Berichtes erfolgte, soll zum besseren Verständnis auch der Angaben des Berichtes zunächst kurz erläutert werden.

Im Jahre 1602 begann eine Gewerkschaft mit der Anlage eines Hüttenwerkes und mehrerer Bergwerke am Südabhang des Ochsenkopfes im Fichtelgebirge. Dies war oberpfälzisches Gebiet und unterstand damals noch dem Kurfürsten von der Pfalz (6).

In der Oberpfalz florierte schon seit dem späteren Mittelalter ein umfangreiches Eisengewerbe, das seit dem 14. Jahrhundert durch die sogenannte Hammereinung, einem Zusammenschluß der Eisenproduzenten unter der Führung der beiden Städte Amberg und Sulzbach, reguliert wurde. Ein besonderes Kennzeichen dieser Hammereinung war das starre Festhalten an der überkommenen,

mittelalterlichen Struktur dieses Gewerbezweiges (7).

Dadurch wurde auch die Errichtung von Hochöfen untersagt; es war nur die Eisenherstellung mittels Rennherd erlaubt. Das 1602 gegründete Unternehmen aber war von der Hammereinigung freigestellt und daher in der Lage, ein Hüttenwerk nach dem neuesten Stand der Technik zu errichten. Da man, was den Bau von Hochöfen anbelangte, nicht auf Erfahrungen von Fachleuten im eigenen Land zurückgreifen konnte, mußte man sich Informationen aus anderen Regionen beschaffen. Zunächst sah man sich zu diesem Zweck im benachbarten Thüringen und in Sachsen um; als man aber 1604 einen zweiten Hochofen und weitere Anlagen, vornehmlich auch zur Stahlherstellung, bauen wollte und Fürst Christian von Anhalt, der Statthalter des Kurfürsten in der Oberpfalz, selbst der Gewerkschaft beitrug (und bald die Mehrheit der Anteile an sich brachte), weitete man die Aktivitäten zur Informationsbeschaffung aus. Nun nahm man auch Verbindungen nach Kärnten auf. Vermutlich spielten hierbei persönliche Beziehungen Christian von Anhalts zu Bartholomä Khevenhüller eine gewisse Rolle; jedenfalls weilte schon im Sommer 1604 ein Kärntner Fachmann am Werk im Fichtelgebirge. Dieser hieß Valentin Türk (Turek; Türek), war also wohl verwandt mit dem oben genannten Jacob Türk, dem Erbauer des Hochofens in Eisentratten.

Auf welche Art auch immer zunächst die Verbindungen nach Kärnten hergestellt worden waren, spätestens im Herbst 1604 trat man in direktem Kontakt mit dem Besitzer des Hüttenwerkes zu Eisentratten. Zunächst holte man den hier ausgewerteten Bericht über den Betrieb ein, und anschließend reiste einer der Gewerken in Begleitung Türks selbst dorthin. Und in den folgenden Jahren errichtete man an dem Fichtelberger Werk einen weiteren Hochofen, einige Stahlhämmer und einen Hammer zur Herstellung von Harnischblechen, wobei ganz offensichtlich die Eisentrattener Einrichtungen als Vorbild dienten. Auch arbeiteten lange Zeit eine ganze Reihe von Kärntner Fachleuten, teilweise auch Italiener, als Stahlschmiede und Harnischblechschmiede an dem Werk im Norden der Oberpfalz.

Soweit zur Einordnung des vorliegenden Berichtes. Was nun diesen selbst anbelangt, so wurde er am 25. November 1604 vom Verwalter des Hüttenwerkes Eisentratten, einem gewissen Stainperger, erstellt und über Bartholomä Khevenhüller Fürst Christian von Anhalt zugeleitet. Obwohl er nur einer ersten Information dienen sollte, bietet er doch eine Fülle von Angaben über Rohstoffeinsetzung, Produktionsweise, Erträge, Arbeitsverhältnisse und Absatz. Da derartig ausführliche Schilderungen über die Produktionsverhältnisse bei Hüttenwerken aus dieser Zeit selten sind, scheint es angebracht, diesen Bericht in einer vollständigen, erläuterten Fassung wiederzugeben.

Bericht und Erklärung etlicher punct wegen des eisenperkwerchs an der Krembs in Kherndten,

auf begern herrn Matheusen Carls von Amberg (8) pp.

Erstlichen das arzt (9) betreffend, ist dasselbige in auftragen an die plöyofen (10) ungleich, einmal merers, das ander weniger, nachdem der ofen woll oder ybel arbeit, derohalben man khein eigentlich maß alda nit sagen oder nennen khann (NB: ain p(er)gfuder ist zwey kibl und dem Amberger Seidel fast gleich (11)). Aber kholl mues ordinariter in tag und nacht 36 sackh gestürzt werden, Gott geb der ofen trage vill oder wenig arzt. Wann der ofen aber in gueter hiz ist und recht arbeit, 6 fuerder roch, gerest aber sein es nur 4 fuerder arzt, zu den 36 sackh khollen gestürzt werden; und so das arzt guet ist, wird 1 ml (12) und tag und nach 5 flossen (13) von 6 fuerder gerestem arzt, und aus den 36 sackh khollen, ungevehrlich p 1500 P(fund) Wiener gewicht (14) gemacht.

Dem ploymeister (15) und seinen drey khnechten wird nach der wochen zalt; ain maister gibt man wochenlich 2 fl (16), ainem khnecht gibt man die wochen 9 ß (17), und arbeit einer umb den andern tag und nacht, dann wann einer 18 kerb kholl, und sovil treglein arzt gestürzt auch zwelf grosse truchen, deren zwey ain fuder machen, mit arzt zum ployofen scheidt, so hat derselb schicht (18), alsdann fert ain ander an, und praucht gleichemasige ordnung.

Der maister aber bedarf merers nicht, wenn er den ofen inwendig neben ain mauerer mit guettem gerechten feuerstain, in quader stukh ausgefuetert, und zugericht, das er in umblassen (19) alweg auf 12 kerb kholl, absticht und ain flossen macht. Von flossen wirt allda nichts verkaufft, unangesehen das man mit zwey ployöfen jerlich über 930 ml flossen macht, sondern werden auf meines gnedigen herrn hämmern, ander tratten rädl (20) und creuzen (21) dern bey 20 schleg (22) sein, alle verarbeit und gehet zu ausschlachung (23) aines ml stahls alweg 13 ct auch 13½ ct (24) flossen auf. Den sinter (25), so der hammermaister auswirft, ist wenig zu brauchen, dann waill der stahl mit marmorstein muß geschwaist werden (26), so bleibt der stain in sinter, das, obgleich noch ain eisen daraus zu rennen wär (27), dasselbige doch gar rotprichig (28) wirt. Es kann auch ain maister aines jars, wann er gleich starkh arbeit, über 50 ml stahl nit machen.

Zu solcher arbeit müssen drey persohnen in hammer gebraucht werden, als nemblich der maister selbs, ain haizer, und ain wassergeber; werden aber alle vom maister belohnt, welchem von ml 6, 7 bis in die 8 fl gegeben, und sambt ainer jährlichen schankung, für die zangen zu bessern, bezahlt wirt. Do er aber den hammer oder ampoß stählt, bezahlt man ime für ain stückh 1½ fl bis 2 fl. Und so er neues zeug macht, zalt man den maister für ain pfundt ain kreuzer, und wirt gemeinlich ain maister besser als der ander, nach geschicklichkeit der persohn bezahlt, und alweg auf ain jar verdingt, auch mit haus und pedtgewandt für sich und seine leuth versehen. (NB: zu ein ml stahl müssen 38 bis 40 sackh kholl sein).

Ain plechmaister aber bedarf nicht mehr als ain persohn. Dem gibt man für ausschlagung aines ml plech 5 fl. Und weil die arbeit groß und langsam, khann ain wochen über ein ml nit woll gemacht werden, darzu muß er dikhe stangen des besten waichen eisens haben; colliert (29) aber wenig, weil man die abschniz wider verrennen und gebrauchen khann. Die verdingung aller maisterschaft sambt iren verwandten (30), müssen von eingang jedes jars gedingt, und alweg von Michaeli wider auf ein anders jar hinfür verhort werden, und taugen zum stahlmachen die Breschäner (31) am besten; den maurern oder zimmerleuthen gibt man alda zu landt auf alle arbeiten gleichen lohn, als ainen gueten maister 18, den gesellen aber 12 bis 15 kr(euzer), nach geschikhlichkeit irer arbeit. Mit den wäldern hat es ain unterschaid bey den eisenperkwerchen in disem landt, dann dis krebmscherisch perkwerch hat die freyheit alle wälder hier zu slakhen, so der herrschaft Gmündt gehörig, ohne ainiche begrissung (32) jemandes, davon man aber anderst nichts, als von (1) ml flossen ir gn(aden) etc. in die Krebmscherische mauth 50 kr gibt.

Wann es aber zu stahl oder anders eisenwahr gemacht und nach wellichlandt (33) geführt wirt, mus man von ain ml derselben wahr (34) abermals 5 fl mauth oder zoll geben, doch wirt allweg an denen meuthen für ain ml oder 10 ct 11 ct durchpassiert; so manß aber in Tyroll oder in das Reich verführt, gibt man von der geschlagenen wahr (35) nit mehr als $7\frac{1}{2}$ kr. Es ist aber zu wissen, das khein eisenperkwerch im ganzen landt zu Kherndten dise freyheiten hat, sein eisen oder stahl anderst wohin, als p(er) wellischlandt zuverschleissen, als dis Krebmscherische. Und müssen ander perk- und hämerwerch, von jedem sakh kholl derselben herrschaft, so die wälder angehörig, ain kreuzer zinß, und die obbeschribne mauth von flossen und eisen nichts desto weniger reichen. Ein abschrift meiner Rechnung kann dem herrn zu meiner herauskhunft, beliebt es Gott, gegeben werden, an jezo ist es zu eillents, dabei wirt auch der bericht zu finden sein, was ein ml flossen in unsern ployheusern, wie auch stahl oder ander eisen, so in den Breschianischen hämern (36) gemacht, costen thue. Verkauf(t) aber p(er) Venedig und römische March (37) wirt ain ml stahl p(er) Tervis sambt der mauth geantwort (38), geben p(ro ml) 43 und 44 venedische dl (39) dern einer 74 kr helt, thuet teutsch gelt 53 fl. P(er) Nürnberg verkauff ich beim hamer umb 50 fl den meiler, also auch in Tyroll.

Und sovil hab ich dem herrn zue dienst an begeren bericht in eill verzeichnen und mithailen wöllen, neben ganz dienstlicher bitt, mich ir fü(rstlichen) gn(aden) in gehorsamb zu gnediger befürderung, untertheniglichen und dann seinen andern herrn mitgewerkhen, underdienstlich zu bevehlen, Eisentratten den 25 Novemberg 1694.

D. Stainperger
Verweser daselbst.

Dem Bericht nach zu schließen waren die Hüttenwerke zu Eisentratten und Kremsbrücke Mittelpunkt eines weitgefächerten Werkverbandes. Hier wurde mittels Hochofen Roheisen erzeugt, das dann in den übrigen Fabrikationsstätten zu Schmiedeeisen, Blechen, Draht und Stahl weiterverarbeitet wurde.

Der Hochofen selbst wurde mit Erz beschickt, das zumeist durch Rösten aufbereitet war, obwohl auch der Einsatz von rohem Erz möglich war. Beim Rösten trat ein erheblicher Schwund ein, sodaß sechs Fuder rohes Erz anscheinend vier Fuder geröstetes ergaben, wobei ein Fuder, da es in etwa dem Amberger Erzseidel entsprach, etwa 220 bis 250 kg Erz faßte. Die Beschickung betrug pro 24 Stunden je nach Erzqualität zwischen vier und sechs Fuder Erz, die Produktion lag zwischen 560 und 840 kg Roheisen pro Tag. Geht man vom günstigsten Wert aus, nämlich einer Produktion von 840 kg Roheisen beim Einsatz von sechs Fuder geröstetem Erz, so lag die Ausbringung, legt man ein Gewicht von 250 kg Erz pro Fuder zu Grunde, bei etwa 56%; auf rohes Erz bezogen hätte die Ausbringung etwa 42% betragen. Diese Werte müssen als sehr günstig eingestuft werden, berechnete doch Dinklage für den Eisentrattener Hochofen für das Jahr 1647 eine durchschnittliche Ausbringung von 47% (40). Diese Berechnung zeigt aber auch, daß das Fuder zur Zeit der Abfassung des Berichtes tatsächlich wesentlich größer gewesen sein muß als zu Beginn des 18. Jahrhunderts, wo es Dinklage auf 184,4 kg berechnete (41); würde man dieses Maß zugrunde legen, bekäme man entschieden zu hohe Werte für die Ausbringung. Der Holzkohleeinsatz war relativ stabil; er lag mit 36 Sack, umgerechnet etwa 12 Kubikmeter Holzkohle (zu dieser Berechnung s. Anm. 45), im üblichen Rahmen (42).

Der Hochofen wurde von einem Hochofenmeister und drei Gehilfen betrieben, welche in zwei Schichten durchgehend arbeiteten. Sie mußten innerhalb einer Schicht 18 Gichten setzen, d. h. Erz und Kohle aufgeben, und jeweils nach 12 Gichten abstechen, d. h. das Roheisen ablassen. Innerhalb von 24 Stunden wurde also nur dreimal abgestochen. Dies entsprach der Arbeitsweise, wie sie zur gleichen Zeit auch im Siegerland üblich war (43). Zu den Aufgaben des Hochofenmeisters und seiner Gehilfen gehörte auch das Ausbessern und Zustellen des Hochofens, wobei sie allerdings durch Maurer unterstützt wurden. Auf eine saubere Arbeit, die mit quaderförmigen, feuerbeständigen Steinen ausgeführt werden mußte, wurde besonderer Wert gelegt.

Die beiden Hochöfen zu Eisentratten und Kremsbrücke erzeugten zum Zeitpunkt des Berichtes pro Jahr 930 Meiler, das waren 520.800 kg Roheisen, das zum größten Teil auf den angeschlossenen Werken weiterverarbeitet wurde. Dabei handelte es sich um Eisen-, Stahl-, Draht- und Blechhämmer, insgesamt etwa 20 Betriebe. Die Stahlherstellung lag überwiegend in der Hand von Fachleuten aus Brescia, das seit dem 16. Jahr-

hundert für seine Stahlschmiede berühmt war (44). Ein Stahlschmied konnte mit seinen beiden Gehilfen pro Jahr bis zu 28.000 kg Stahl herstellen. Für die Herstellung von 560 kg Stahl mußten zwischen 728 und 756 kg Roheisen und 38 bis 40 Sack Kohle eingesetzt werden. Der Jahresverbrauch eines einzigen Stahlhammers lag also bei 36.400 bis 37.800 kg Roheisen und 1900 bis 2000 Sack Kohle (45).

Entlohnt wurden der Stahlschmied und seine beiden Gehilfen im Stücklohn, der zwischen 6 und 8 Gulden pro fertiggestelltem Meiler (= 560 kg) Stahl betrug; dem Meister blieb die Zuteilung des Lohnanteils der Gehilfen überlassen. Für Instandsetzungsarbeiten wurden sie gesondert entlohnt. Auch mußten Unterkunft und Bettwäsche vom Werk gestellt werden. Der Blechmeister dagegen arbeitete nur mit einem Gehilfen und erhielt einen Stücklohn von nur 5 Gulden pro Meiler gelieferten Blechs; ein Meiler, also 560 kg, war zugleich die maximale Wochenproduktion. Zur Blechherstellung, die gleichfalls großes Geschick verlangte (46), mußte bestes Schmiedeeisen eingesetzt werden, wobei aber die Verluste durch Abbrand gering waren, da man Blechabschnitte und Hammerschlag wieder mit zusetzen konnte.

Über die Herstellungskosten der einzelnen Produkte sagt der Bericht leider nichts aus, da diese Informationen durch eine Abschrift der Betriebsrechnung gegeben werden sollten. Doch enthält er noch einige interessante Informationen zu den Abgabeleistungen und Vertriebswegen. Besondere Betonung liegt hierbei auf den Privilegien, mit denen die Khevenhüllerschen Werke ausgestattet waren. So waren sie vom Waldzins, den Abgaben für das Kohlholz, vollständig befreit, der an-

dere Werke mit einem Kreuzer pro Sack belastete. Gezahlt werden mußte eine Abgabe in Höhe von 50 Kreuzer pro hergestelltem Meiler Roheisen und 5 Gulden Zoll bei der Ausfuhr von weiterverarbeiteten Eisensorten nach Italien, ebenfalls auf die Menge von 560 kg bezogen. Allerdings wurde dem Werk hierbei ein zehnpromzentiger Rabatt gewährt.

Während die übrigen Werke nur nach Italien exportieren durften, stand ihnen auch der Export nach Norden, nach Tirol und weiter nach Deutschland, offen. Für die Exporte in diese Richtung mußten nur $7\frac{1}{2}$ Kreuzer pro 560 kg Ware bezahlt werden. Umschlagplatz für den Handel nach Italien war Tarvis, wo für 560 kg Stahl ein Preis von 53 Gulden erzielt wurde. Beim Handel nach Norden wurde die gleiche Menge Stahl ab Werk für 50 Gulden abgegeben. In Nürnberg kostete die gleiche Menge im Großhandel übrigens etwa 70 Gulden.

Der vorliegende Bericht zeigt, daß die beiden Hüttenwerke zu Eisentratten und Kremsbrücke eine für die damalige Zeit beachtliche Leistungsfähigkeit besaßen. Nicht nur waren die Produktionsergebnisse mit einer Tageserzeugung von bis zu 840 kg Roheisen pro Hochofen und einer Ausbringung von über 40% recht beachtlich, sondern vor allem verdient die Gesamtproduktion von immerhin über 520 t Roheisen pro Jahr Hervorhebung. Aus diesem Roheisen konnten, unter Berücksichtigung eines durchschnittlichen Abbrandes von 20%, 416 t Schmiedeeisen, Stahl, Blech und Draht erzeugt werden. Mit diesen Leistungen dürfte der Khevenhüllersche Werksverband zu den leistungsfähigsten Unternehmen im Eisengewerbe seiner Zeit gezählt haben.

Literaturverzeichnis und Definitionen

1. Dinklage, K.: Technischer Fortschritt und wirtschaftlicher Aufschwung des Kärntner Eisenwesens namentlich in der frühen Neuzeit, in: H. Kellenbenz (Hg.), Schwerpunkte der Eisengewinnung und Eisenverarbeitung in Europa 1500–1650, 1974, S. 309–337; hier S. 326.
2. Ebd., S. 327.
3. Dinklage, K.: Kärnten um 1620. Die Bilder der Khevenhüllerchronik, 1980, S. 141 ff. Zur Familie der Khevenhüller allgemein s. Biographisches Wörterbuch zur deutschen Geschichte, 2. Aufl., bearb. v. K. Bosl, G. Franz u. H. H. Hofmann, Bd. 2, 1974, S. 1483 f.
4. Dinklage, K.: (s. Anm. 1), S. 331–333; ders. (s. Anm. 3), S. 141–143.
5. Staatsarchiv Amberg, Oberpfälzer Administrativakten 7244.
6. Zur Geschichte dieses Werkes s. F. M. Veh, Zur Geschichte des Berg- und Hüttenamtes Fichtelberg, in: Der Anschnitt, Jg. 24 (1972), S. 20–26; eine ausführlichere Darstellung der Entwicklung dieses Werkes findet sich in der demnächst erscheinenden Dissertation des Verfassers (Die Entwicklung des Eisenerzbergbaus und Eisengewerbes in der Oberpfalz vom späten 16. bis zum Ausgang des 17. Jahrhunderts).
7. Auch zu dieser Wirtschaftsordnung und der Entwicklung des oberpfälzischen Eisengewerbes in diesem Zeitraum sei hier auf die genannte Dissertation verwiesen.
8. Matheus Carl war Goldschmied und Chemiker; er stammte aus Nürnberg und war einer der Gewerken des Fichtelberger Werkes.
9. Erz; hier Eisenerz.
10. Hier eindeutig ein Hochofen.
11. Ein Amberger Seidel faßte 113 l; je nach Sorte waren dies zwischen 220 und 250 kg Eisenerz.
12. ml = Meiler; 1 Meiler entspricht 560 kg.
13. Roheisenmassel.
14. 840 kg; ein Wiener Pfund entspricht 560 gr.
15. Hier: Hochofenmeister.
16. Gulden.
17. Schilling; auf einen Gulden gingen 8 Schilling.
18. Eigentlich hätten in einer Schicht nur 6 „truhen“ Erz, also 3 Fuder, angefahren werden müssen; vermutlich handelt es sich um einen Flüchtigkeitsfehler, wie ja der ganze Bericht einen etwas improvisierten Charakter hat.
19. Während der Hochofenreise.

20. Drahräder; Fabrikationsstätten zur Draitherstellung.
21. Vermutlich sind hiermit Blechhämmer gemeint.
22. Hier im Sinne von Fabrikationsstätten, abgeleitet wohl von dem wasserangetriebenen Hammer, der wichtiger Bestandteil jeder dieser verschiedenen Fabrikationsstätten war.
23. Hier: Herstellung.
24. ct = Zentner Wiener Gewichts (= 56 kg).
25. Hier ist mit „sinter“ wohl die Schlacke gemeint; aber auch der Hammerschlag wurde so bezeichnet.
26. Bei der Stahlherstellung wurden Zuschläge von Kalkstein zugegeben.
27. Unter „rennen“ ist hier die Herstellung von Eisen im direkten Verfahren (im Rennherd) zu verstehen.
28. Rotbrüchig; derartiges Eisen läßt sich nicht schmieden und ist daher minderwertig.
29. Abgehen, schwinden; hier im Sinne von wenig Abbrand haben.
30. Gesellen, Gehilfen.
31. Brescianer.
32. Einspruch, Behinderung.
33. Italien (= Welschland).
34. Ware.
35. Hier: weiterverarbeitete Eisensorten (Blech, Stahl, Draht).
36. Hammerwerke, in denen nach Brescianer Methode gearbeitet wurde.
37. Marken; Region in Italien.
38. Umschlagort für den Italienhandel war Tarvis; die angegebenen Verkaufserlöse beziehen sich auf die dort erzielten Preise.
39. dl = Dukaten.
40. Dinklage, K.: (s. Anm. 1), S. 334.
41. Ebd.
42. Am Fichtelberger Werk und beim Hochofen zu Niederaurach (Sachsen) lag der Holzkohleverbrauch damals in der gleichen Größenordnung (Staatsarchiv Amberg, Hammer und Bergwerksachen 15; 356).
43. Vergl. A. Lück, Die Hohen Öfen im Siegerland, in: *Werkzeitschrift der Hüttenwerke Siegerland AG*, Jg. 1958, S. 46–49.
44. Beck, L.: Die Geschichte des Eisens in technischer und kulturgeschichtlicher Bedeutung, Bd. 2, 1893–95, S. 50; Dinklage, K.: (s. Anm. 1), S. 320. Zur Methode der Stahlherstellung s. gleichfalls Beck, a. a. O., S. 246–255.
45. Am Fichtelberger Werk wurde 1604 mit einem Brescianer Stahlschmied ein Arbeitsvertrag geschlossen, der von denselben Leistungen ausging: Aus 13 Zentnern Roheisen (1 z = 56 kg) sollten 10 Zentner Stahl gefertigt werden; pro Jahr sollten 500 Zentner Stahl gemacht werden (= 28.000 kg). Nach den Kalkulationen, die man am Werk anstellte, wurde zur Herstellung von drei Zentnern Stahl etwa eine Wehrung Holzkohle gebraucht. Diese Menge Kohle wurde aus knapp 2 Klaftern Meilerholz gewonnen. Je nach Klaftermaß, Holzqualität und Können des Köhlers waren dies, grob gerechnet, 4 Kubikmeter Holzkohle (10% Abweichung nach oben und unten muß hierbei einkalkuliert werden). Da in Kärnten zur Herstellung von der gleichen Menge Stahl, also drei Zentnern, umgerechnet 11,4 bis 12 Sack Kohle gebraucht wurden, muß ein Sack etwa ein Drittel Kubikmeter Holzkohle gefaßt haben. Geht man von einem Gewicht von 200 kg für einen Kubikmeter Holzkohle aus (vergl. O. Johannsen, Die Erfindung der Eisengußtechnik, in: *Stahl und Eisen* 48 (1919), S. 1457–1466, hier S. 1460), so wog ein Sack etwa 65 kg.
46. Zur Technik der Blechherstellung, s. O. Johannsen, *Geschichte des Eisens*, ³1953, S. 180ff.

Faint, illegible text covering the upper two-thirds of the page, likely bleed-through from the reverse side.

Lehrbuch der ...

- 1. ...
- 2. ...
- 3. ...
- 4. ...
- 5. ...
- 6. ...
- 7. ...
- 8. ...
- 9. ...
- 10. ...
- 11. ...
- 12. ...
- 13. ...
- 14. ...
- 15. ...
- 16. ...
- 17. ...
- 18. ...
- 19. ...
- 20. ...

Eigentümer, Herausgeber und Verleger: **Österreichisch-Amerikanische Magnesit A. G., Radenthein, Kärnten**
Verantwortlicher Schriftleiter: Obering. Peter Wiessler, Radenthein, Kärnten
Titelfoto: Kurt Maier
Druck: Carinthia, Klagenfurt