

# Meilensteine der Entwicklung feuerfester magnesitischer Produkte

Gerald Buchebner, Leoben

## 1. Einleitung

Die industrielle Revolution, die in England ihren Ausgang hatte, setzte einen Innovationsschub in Bezug auf die technologische Entwicklung in Gang. Durch die Einführung, der als „Puddling Furnaces“ („Puddelöfen“) bezeichneten Flammöfen im Jahre 1784 durch den Engländer Henry Cort, konnte die Produktivität der Stahlerzeugung signifikant erhöht werden und damit den rasant gestiegenen Bedarf an Stahl decken<sup>1</sup>. Die Zustellung dieser Öfen erfolgte anfangs mit Quarzitsteinen, jedoch mit unbefriedigenden metallurgischen Ergebnissen. Eine erste Verbesserung brachte Henry Cort 1818, indem er auf die saure Auskleidung verzichtete und den Herd aus Eisenplatten aufbaute, die er durch Luftkühlung vor Verzunderung schützte. Eine weitere Verbesserung brachte 1840 J. Hall, indem er auf die Feuerseite der luftgekühlten Bodenplatten eisenoxidreiche Schweiß- und Puddlingsschlacken ausbreitete und bei hoher Temperatur einsinterte. Später hat man auch Hammerschlag und Eisenerze für die Auskleidung gewählt. Dieses Futter musste infolge der Reduktion dieser Erze durch ihre Reaktion mit dem Kohlenstoff des Roheisens durch Zuschlag frischer Erze laufend erneuert werden. So suchte man nach weiteren Wegen, die unbefriedigende Haltbarkeitssituation weiter zu verbessern.

## 2. Leoben, die Wiege der Magnesitindustrie

Das Magnesitvorkommen in Kraubath war schon 1814 bekannt<sup>2</sup>. Von Magnesit ist zu dieser Zeit als feuerfester Werkstoff noch kein Gebrauch gemacht worden<sup>3</sup>. Von der Beschreibung Franz Fötterles und der Tatsache, dass unter Erzherzog Johann in Vordernberg bereits weißer Rohmagnesit aus der Gegend um Kraubath als Bruchstein gewonnen wur-

de und ungebrannt zur Auskleidung der Vordernberger Hochöfen verwendet wurde, leitet sich ab, dass die erste Verwendung von Magnesit als feuerfestes Material in den Zeitraum 1852 – 1857 fällt<sup>4</sup>. Einen wesentlichen Beitrag in Hinblick auf den Einsatz von Magnesit als feuerfesten Werkstoff leistete Albert Miller von Hauenfels, Professor an der k.k. Montan-Lehranstalt, welcher mit Beginn der 1860er Jahre zum Werksinspektor des Chromerzbergbaus Kraubath bestellt worden war und nebenbei auch Magnesit abbaute<sup>5,6</sup>. Die erste zugängliche Literaturstelle bezüglich des Einsatzes von gebranntem Magnesit als feuerfestem Material stammt aus den Jahren 1857<sup>7</sup> und 1859<sup>8</sup>. Demnach wurden für die feuerfeste Auskleidung der neu erbauten Puddelöfen in der Caroli- und Franzeshütte des Franz Maier, sowie im Puddling-, Cementstahl- und Walzwerk des Franz Ritter von Friedau in Donawitz bereits (vor) 1857 „Magnesitziegel“, vorerst auf Basis von gebranntem Kraubather Magnesit, eingebaut. Mit diesen hatte man dank „deren hoher Feuerfestigkeit, deren hoher Basizität und Reaktionsträgheit“ einen vollen Erfolg gehabt (Abb. 1, 2). Auf-

Als feuerfestes Material werden für die Ofengewölbe Quarz-Ziegel von Pichelmaier in Leoben zu 2 fl. für den Centner bezogen, für die anderen Ofenbestandtheile aber die in der eigenen Ziegelei erzeugten Magnesit-Ziegel verwendet. Der Magnesit wird zu diesem Zwecke in der Gulsen bei Kraubath<sup>1)</sup> auf den im Serpentin vorkommenden, bis 6 Fuss mächtigen Gängen in Tagbrüchen gewonnen und am Werke mit 58 kr. für den Centner bezahlt. Der Magnesit wird vor dem Gebrauche gebrannt und je ein Theil mit zwei Theilen Blanker Thon nebst etwas wenigem Quarze gemengt und für die Ziegeln verwendet. Eine grosse Schwierigkeit bei der Ziegel-Fabrication bildet die Eigenschaft des Magnesits, dass er sehr schwer sich mit dem Thone bindet; allein sind die daraus geformten Ziegel gebrannt, so bewähren sie sich sehr feuerbeständig.

*Abb. 1: Erste Erwähnung der Herstellung von Magnesitsteinen in Donawitz im Puddlings-, Cementstahl- und Walzwerk des Franz Ritter von Friedau, S. 244 – 255<sup>6</sup>*

Für die feuerfesten Ziegel wird Thon von Blanko und Quarz aus der Nähe von Trofaiach bezogen, und der erstere zu einem Theile mit mindestens 3, aber auch bis 20 Theilen Quarz gemengt; auch Magnesit-Ziegel werden bei diesen, so wie bei dem Ritter von Friedau'schen Raffinirwerke erzeugt und erweisen sich sehr unempfindlich gegen die Einwirkung der Schlacken.

*Abb. 2: Erste Erwähnung der Herstellung von Magnesitsteinen in Donawitz im Franz v. Mayr'schen Hüttenwerk, S. 231 – 239<sup>6</sup>*

grund des geringen Eisengehaltes des Kraubather Rohmagnesits waren die daraus hergestellten Steine jedoch nur schwer dicht zu brennen. Zur Erzielung einer ausreichenden Keramisierung musste Ton beigemischt werden, was unbefriedigende Steineigenschaften mit sich brachte. Im Zuge des Baues der Kronprinz Rudolf-Bahn ab 1866 wurde das Walder Magnesitvorkommen entdeckt. Bedingt durch dessen höheren Eisengehalt konnte sowohl beim Sinterbrand als auch beim Steinbrand eine wesentlich bessere Keramisierung erzielt werden, auf die Zugabe von Ton konnte verzichtet werden. Die Donawitzer Stahlwerke schlossen bereits 1868 einen Abbauvertrag mit den dortigen Grundeigentümern ab. Der steigenden Nachfrage nach Flusseisen wurde durch Aufstellung eines dritten Martinofens im Jahre 1888 für 9 t Einsatz Rechnung getragen<sup>9</sup>. Der neue Ofen erhielt ebenso wie der im vorangegangenen Jahr neu zugestellte Ofen II unter Verwendung von Veitscher Magnesit eine basische Zustellung, eine wichtige Neuerung, die im Verein mit dem wenige Jahre später eingeführten Erzstahlprozess das Martinverfahren erst für die Massenstahlerzeugung brauchbar machte. Um den erhöhten Bedarf an feuerfesten Steinen zu decken, wurde die Fabrik für feuerfeste Steine in Donawitz durch Aufstellen eines Mendheimofens 1888 erweitert. Aufgrund ihres ausgezeichneten Entsprechens wurde auch in der Feuerfestfabrik des Franz Endres in Leoben-Leitendorf die Produktion von Magnesitziegeln 1868 aufgenommen und die Magnesitsteine auch an andere steirische Stahlwerke versandt. Auf Basis der vorliegenden Unterlagen kann somit festgehalten werden, dass in Leoben weltweit die erste, wenn auch in ihrem Umfang noch beschränkte Magnesitsteinproduktion ihren Anfang genommen hat.

### 3. Technologiesprünge in der Stahltechnologie

Im Jahre 1855 wurde das Bessemer-Verfahren zur Herstellung von Stahl patentiert. Dabei wurde in einem schwenkbaren, birnenförmigen Gefäß flüssiges Roheisen mit durch den Boden durch Düsen eingeblasene Luft zu Stahl verblasen. Die Gefäße waren mit Quarzitsteinen ausgekleidet, wodurch jedoch nur der Einsatz von phosphorarmem Roheisen möglich war. Das Jahr 1856 ist das Geburtsjahr des von den Brüdern Friedrich und Wilhelm Siemens entwickelten Regenerativsystems, wodurch infolge der Vorwärmung der Verbrennungsluft Betriebstemperaturen bis 1700°C möglich waren. 1864 nahm der

erste für die Stahlherstellung geeignete Ofen durch die Brüder Martin, welche die Lizenz für das von den Brüdern Siemens patentierte Regenerativsystem erwarben, in Sireul (Frankreich) seinen Betrieb auf. Der Ofen, künftig als Siemens-Martin-Ofen bekannt, war vorerst mit hochwertigen Quarzitsteinen zugestellt.

Um diese Zeit gab es viele Überlegungen, auch phosphorreiches Roheisen zu hochqualitativem Stahl verarbeiten zu können. Peter Tunner schlug 1860 bereits vor, die Bessemer-Konverter mit gebrannten Magnesitsteinen auszukleiden, um eine bessere Entphosphorung zu erzielen. 1878 patentierten schließlich Sidney G. Thomas und Percy C. Gilchrist ein auf Basis der Bessemerkonverter entwickeltes Verfahren („Thomas-Verfahren“), wonach die Konverter basisch mit billigen Dolomitsteinen auszukleiden sind. In einem weiteren Patent schlugen sie einen „reichlichen Kalkzuschlag“ vor, um eine Abbindung der aus der Verbrennung von Si und P gebildeten Kieselsäure und Phosphoroxid zu erreichen.

Aufbauend auf diese Erkenntnisse, wurden 1880 in Creusot (Frankreich) erste Versuche mit Magnesitziegeln im Badbereich der Siemens-Martinöfen mit sehr gutem Erfolg durchgeführt, was zu einer raschen Ausbreitung des basischen Martinprozesses führte. Mit der Einführung des basischen Stahlherstellungsverfahrens eröffnete sich somit innerhalb eines sehr kurzen Zeitrahmens ein großes Einsatzpotential für Magnesitsteine<sup>10</sup>.

### 4. Eine neue Industrie entsteht

Der Unternehmer Carl Spaeter aus Koblenz (Deutschland) erkannte dieses Potential und gründete in Veitsch, auf Basis des erst 1881 entdeckten Magnesitvorkommens das weltweit erste Magnesitwerk. Damit standen der Stahlindustrie Magnesitprodukte von sehr guter Qualität in ausreichender Menge und nicht zuletzt zu wirtschaftlichen Preisen zur Verfügung<sup>11,12</sup>.

Mit dem Aufbau des Werkes Veitsch mussten erst der Herstellungsprozess und die dafür benötigten technischen Einrichtungen für die Herstellung von Sintermagnesit und Magnesitsteinen in großer Tonnage erarbeitet werden. Besondere Herausforderungen waren dabei auch die richtige Anlage des Tagebaues, sowie der Transport des Rohsteins in das Tal, welcher durch den Bau dreier Bremsberge bewältigt wurde.



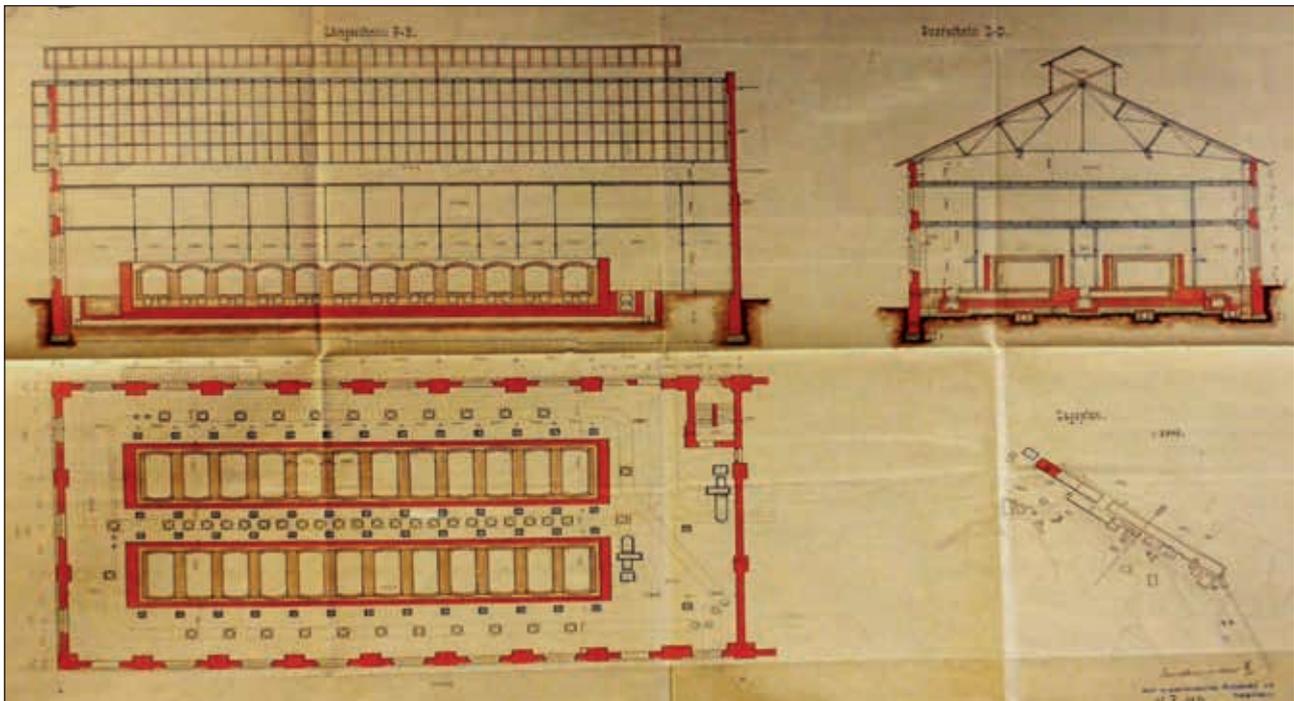
**Abb. 3: Josef Hörhager, ein Magnesitpionier<sup>13</sup>**

Besondere Verdienste erwarb sich dabei der Unzmarkter Josef Hörhager (**Abb. 3**), Absolvent der k.k. Bergakademie Leoben<sup>11,12,13</sup>. Hörhager wirkte von 1884 bis 1898 als dritter Werksdirektor des Magnesitwerkes Veitsch. Er entwickelte gemeinsam mit der Breslauer Ofenbaufirma Lezius den ersten zum Brennen von Magnesit geeigneten Schacht-ofen<sup>14</sup>. Durch das Einblasen von Unterwind wurde eine Sintertemperatur von 1.600°C ermöglicht.

„Todtgebrannter Magnesit“ Carl Spaeter in Coblenz*	Chem. Analyse (%)	
	1	2
MgO	84,26 - 86,85	
CaO	2,25 - 2,26	
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,72 - 0,46	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,40 - 8,46	
SiO <sub>2</sub>	2,50 - 0,85	
CO <sub>2</sub>	0,50 - 0,35	

**Tabelle 1: Analysen von Veitscher Magnesitsinter von 1890<sup>10</sup>**

Desweiteren entwarf er die Pläne zum Ausbau des Werkes und leitete die Vorarbeiten zur Einführung des Mendheim-Ofens (**Abb. 4**) zum Brennen der Magnesitziegel ein. Der erste Mendheim-Ofen ging 1898 in Betrieb. Im Jahre 1903 wurden bereits 75.000 t Magnesitsteine hergestellt, wovon 35.000 t in den stark wachsenden US-amerikanischen Markt geliefert wurden. Chemische Analysen des Veitscher Sinters aus dieser Zeit ist **Tabelle 1** zu entnehmen. Hörhager verfasste 1911 einen ersten umfangreichen Fachartikel über die Gewinnung und das

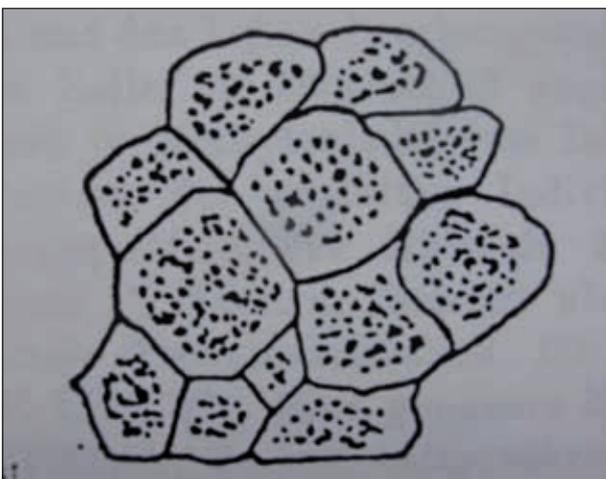


**Abb. 4: Mendheimofen VI, Veitsch; der Ofen besteht aus 24 Kammern. Jede Kammer ist mit einem Gasventil mit dem Gaskanal und über ein Rauchventil mit dem Rauchgaskanal verbunden. Ein Brand umfasst ca. 10 Kammern, wovon 5 bereits gebrannte Kammern für die Vorwärmung der Luft dienen; dann folgt die Brennkammer und über die nachfolgenden 4 Kammern strömen die Abgase und wärmen den Besatz dieser Kammern auf 1100-1400°C vor. Die Brenndauer einer Kammer beträgt 8-10 Stunden, die Brenntemperatur beträgt je nach Qualität des Besatzes 1.500 – 1.700°C. Ein Rundbrand dauert ca. 10 Tage. Außer den 10 zum Brand gehörenden Kammern sind meist noch 3 vollbesetzte Kammern als Vorrat bereits zugemauert.**

Brennen von Magnesit und die Herstellung von Magnesitsteinen<sup>14</sup>.

Josef Hörhager schied 1898 aus dem Unternehmen aus, er war jedoch als Magnesitexperte bereits anerkannt. 1907 entdeckte er auf Betreiben des Industriellen Emil Krieger gemeinsam mit Konrad Glanzer die Magnesitlagerstätte auf der Millstätteralpe nahe Radenthein. Krieger war das Bindeglied zu einer amerikanischen Unternehmensgruppe, welche den Investitionsbedarf für den Bau des neuen Magnesitwerkes in Radenthein, der Österreichisch-Amerikanischen Magnesitwerke AG, bereitstellte<sup>13</sup>. Hörhager war als erster Direktor des Werkes Radenthein bei der Planung des Bergbaues, der Seilbahn und des Hüttenbetriebes maßgeblich beteiligt. 1909 wurden bereits die ersten Schachtöfen gebaut. Damit ist ein zweiter österreichischer Magnesitproduzent mit Weltniveau am Markt erschienen. Als besondere bemerkenswerte Innovationen wurden in Radenthein 1912 der weltweit erste Drehrohrofen zum Brand von Rohmagnesit, sowie 1919 der erste Tunnelofen zum Brand von Magnesitsteinen in Betrieb genommen.

Die ersten mineralogischen Untersuchungen an Magnesitsteinen führte Felix Cornu, Privatdozent und Adjunkt an der Lehrkanzel für Mineralogie und Lagerstättenlehre der k.k. Montanistischen Hochschule in Leoben, 1908 durch<sup>15</sup>. Er beschrieb als erster den mineralogischen Aufbau von Magnesitsteinen anhand von Dünnschliffuntersuchungen (**Abb. 5**). 1912 erschien ein umfassender Bericht über „Magnesiumkarbonat“ im Handbuch der Mineralchemie von C. A. Doelter<sup>16</sup>.



## 5. Neue Anwendungsgebiete durch die Entwicklung von Spezialmagnesitsteinen

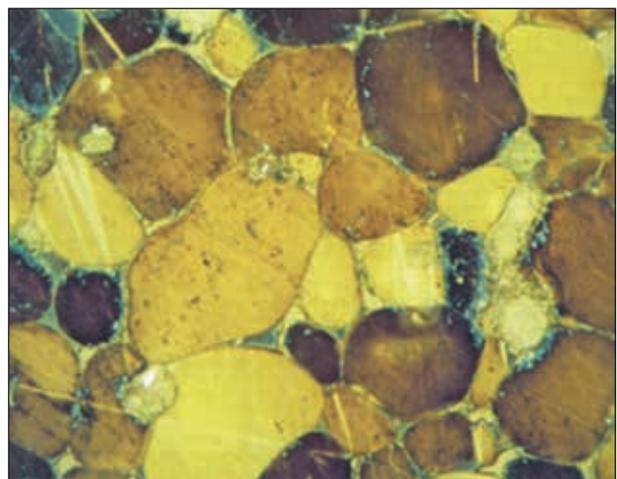
Gebrannte Magnesitsteine zeichnen sich durch folgende herausragende Eigenschaften aus:

- hohe Feuerfestigkeit: der Schmelzpunkt von MgO liegt bei 2.800°C
- hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber kalkreichen Schlacken, Eisenoxid und Kalzium-Aluminate-Schlacken
- hohes Wärmespeichervermögen: Einsatz für Regenerativkammern bei Siemens-Martin-Öfen und Glaswannen.

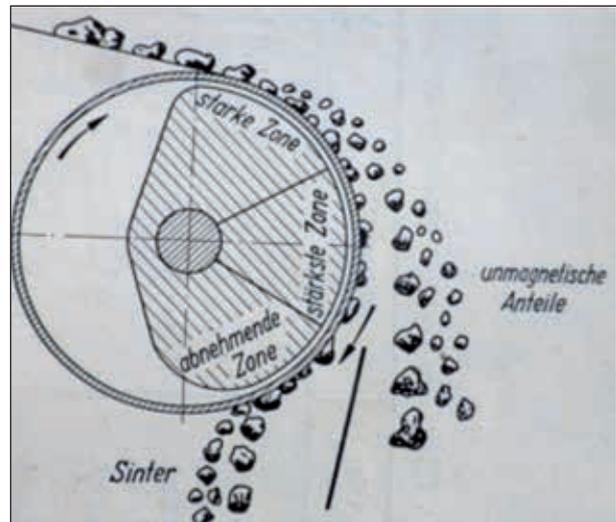
Ihre Nachteile sind jedoch ihre

- hohe thermische Dehnung (1,3 % bei 1.000°C)
- hohe Sprödigkeit
- mäßige Korrosionsbeständigkeit gegenüber sauren Schlacken

Ihre im Vergleich zu anderen feuerfesten Produkten hohe thermische Dehnung und verhältnismäßig hohe Sprödigkeit führt bei Temperaturwechseln zu starken Abschaltungen, was die Ofenhaltbarkeit stark beeinträchtigt. Weiters ist ihre Korrosionsbeständigkeit gegenüber kieselsäurereichen Schlacken beschränkt. Der Einsatz der Magnesitsteine beschränkte sich somit zu dieser Zeit im Wesentlichen auf den Badbereich der Siemens-Martin-Öfen, ein Bereich, welcher nur moderaten Temperaturwechseln ausgesetzt war.



**Abb. 5:** Mikrogefüge von gebrannten Magnesitsteinen; den Hauptanteil an der mineralogischen Zusammensetzung der Magnesitziegel nimmt Periklas (MgO) ein, mit eingebauten kornförmigen Mikrolithen eines dunkelbraunen Minerals (= Magnesioferrit). Die Periklaskörner werden durch Glaskitt zusammengehalten (94 % [MgO + Magnesioferrit] und 6 % Glaskitt)<sup>16</sup>.



**Abb. 6:** Magnetscheider zur Abtrennung der unmagnetischen kalkreichen Sinterkörner; die Abtrennung des Sinters erfolgt durch seinen Gehalt an magnetischem Magnesiaferrit.

Es wurde deshalb nach Möglichkeiten gesucht, die Temperaturwechselbeständigkeit, aber auch die Korrosionsbeständigkeit gegenüber sauren Schlacken zu verbessern.

In Radenthein gelang es nach vielen Versuchen, 1932 zwei temperaturwechselbeständige Magnesitsteinsorten mit großem Erfolg auf den Markt zu bringen<sup>13</sup>. Bei der Sorte Radex-A wurde die Temperaturwechselbeständigkeit durch Tonerdezusatz im Bereich von 3 – 6 %, bei der zweiten Sorte Radex-E durch einen Zusatz von Chromerz im Bereich von 15 – 35 % erheblich verbessert. Veitsch entwickelte 1936 bis 1942 Spezialsorten der ANKER-Serie: „ANKRIT“ war eine Sorte mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit, erzielt durch eine Körnungslücke, „ANKROM“ war eine Sorte mit erhöhtem Chromerzzusatz (55 %), besonders geeignet für den Einsatz in der Nichteisenmetallindustrie, „ANKRAL“ eine Sorte mit geringem Chromerzzusatz (15 %), besonders geeignet für die Zustellung von Zementdrehrohröfen. 1937 kamen außerdem kostengünstige chemisch gebundene Magnesit- und Magnesitchromsteinsorten auf den Markt, welche sich infolge ihrer ausgezeichneten Temperaturwechselbeständigkeit besonders für das Gewölbe von Siemens-Martinöfen eigneten. Mit ihrer Entwicklung wurde die Möglichkeit zur Einführung der „gesamtbasischen“ Zustellung von Siemens-Martinöfen eröffnet. Durch diese Neuentwicklungen erweiterten sich die Einsatzmöglichkeiten für Magnesitsteine auch für die Zustellung von Zementdrehrohröfen, Öfen der Nichteisenmetallindustrie, für Lichtbogenöfen, für Roheisenmischer,

sowie von Stoß- und Schmiedeöfen in beträchtlichem Umfang.

Durch den Zweiten Weltkrieg war die Serie an weiteren Neuentwicklungen unterbrochen. Erst ab den 1950er Jahren wurden weitere neue Meilensteine bei der Herstellung von Rohstoffen und Fertigprodukten gesetzt.

## 6. Meilensteine der Rohstoffentwicklung

Magnesia (MgO) wird aus drei Quellen gewonnen, und zwar aus natürlichen Vorkommen von Magnesit, aus Meerwasser, sowie aus magnesiumreichen Salzsolen. Die Gewinnung von Magnesia für Feuerfest-Anwendungen aus natürlich vorkommendem Bruzit  $[Mg(OH)_2]$  spielt keine Rolle.

Der durch Sprengen gewonnene eisenreiche Rohmagnesit wurde ursprünglich durch sein spezifisches optisches Aussehen von Dolomit, Quarz oder Schiefer händisch getrennt und nach verschiedenen Qualitätsklassen sortiert. Bis in die Zeit der 1950er Jahre wurde eisenreicher Rohmagnesit aus den heimischen Lagerstätten mit Eisenoxidgehalten von 4 – 8,5 % mit Erfolg eingesetzt. Zur Abtrennung kalkreicher Anteile wurde bereits 1916 eine Magnetscheidung des gebrannten Sinters eingeführt<sup>21</sup> (Abb. 6). Ende der 1940er Jahre zeichnete sich bereits ab, dass die bisher eingesetzten Rohsteinqualitäten den Qualitätsanforderungen nicht mehr genügten. Die Gründe dafür waren die sich verschlechternden Lagerstättenverhältnisse und die stark steigenden Haltbarkeitsanforderungen primär in der Stahlindustrie. Aus diesem Grunde wurden

umfangreiche Versuche zur Aufbereitung des Rohsteins mittels Flotation und Schwerertrübe durchgeführt, um die Kieselsäure- und Kalkgehalte weiter abzusenken. Entsprechende Anlagen wurden in Trieben und Radenthein installiert. Mit Beginn der 1960er Jahre zeigte sich jedoch, dass für höchstbeanspruchte Einsatzbereiche der alpine Sinter nicht mehr den Anforderungen entsprach, sodass in stark steigendem Umfang eisenarme Sintermagnesia aus türkischen und griechischen Lagerstätten mit Eisenoxidgehalten von ca. 0,2 % zum Einsatz kamen. Um in diesem Rohstein den Kieselsäuregehalt weiter abzusenken, wurden in weiterer Folge Starkfeldmagnetscheider bzw. optische Sortierverfahren eingeführt, um den Magnesit von den Serpentin-Anteilen zu trennen.

Eisenreicher alpiner Rohmagnesit aus z. B. Breitenau oder Hochfilzen wird derzeit noch sehr erfolgreich für die Sinterproduktion für ungeformte Produkte („Massen“) eingesetzt und nur mehr in untergeordnetem Maße für die Steinproduktion.

Eisenarme Rohsteine werden in der Hauptsache nach wie vor händisch nach ihrem spezifischen optischen Aussehen in verschiedene Qualitätsklassen sortiert. Werden eisenarme Rohsteine flотиert, sind MgO-Gehalte der daraus hergestellten Sintermagnesia bis 98 % erzielbar, vergleichbar mit Sintermagnesia hergestellt aus Brine (= Salzsole). Eine Anreicherung durch Flotation erfolgt für die Erzeugung von Höchstwertsinter zurzeit in China und in Brasilien.

China hat mit 26 %, noch vor Nord-Korea mit 23 % und Russland mit 21 % die größten Rohmagnesitreserven.

Sintermagnesit kann aus Rohstein auf direktem Wege oder über den Umweg des Kausters mit anschließender Brikettierung hergestellt werden. „Kaustern“ ist ein Brand des Rohsteins bei ca. 900°C, zum Beispiel in Mehretagenöfen<sup>22</sup> (Abb. 7).

Weitere Möglichkeiten sind die Herstellung von Sintermagnesia aus Meerwasser (Abb. 8), aus Salzlagerstätten mit hohem Anteil an Magnesiumchloridsalzen, wie Carnallit oder Bischoffit (Abb. 9) oder „Brine“. Brines sind hochkonzentrierte Salzlösungen in Salzseen wie dem Toten Meer, oder in porösem Gestein gespeichert, wie in Mexiko oder den USA. Das in Wasser gelöste Magnesium wird in entsprechenden Tankanlagen mittels Kalk- oder Dolomitmilch als Magnesiumhydroxid gefällt. Die-

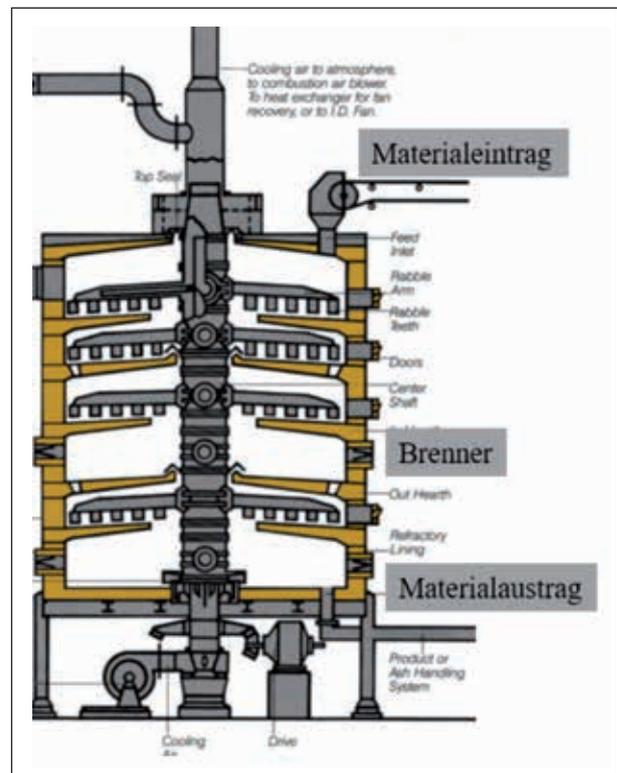


Abb. 7: Mehretagenofen zur Herstellung von Kaustern<sup>22</sup>; zerkleinerter Rohmagnesit wird von oben aufgegeben und mittels der sich drehenden Krählarms durch Bodenöffnungen in den Herden nach unten befördert.



Abb. 8: Gewinnung von Magnesia aus Meerwasser, Mg<sup>2+</sup>-Gehalt: 1,3 % Fällungs- und Absetzbecken; Fällung des Magnesiums gemäß:  $MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2$ . Für 1t Magnesiumoxid werden 400 m<sup>3</sup> Meerwasser, 22 m<sup>3</sup> Süßwasser und 2,7 t Dolomit benötigt.

ses wird getrocknet, entwässert, geaustert und brikettiert. Das in Salzlagerstätten gebundene Magnesium wird durch das durch Bohrungen eingebrachte Wasser gelöst (Abb. 9)<sup>17</sup> und anschließend in gleicher Weise verarbeitet wie Magnesia aus Seewasser oder Brine. Sinter hergestellt aus Brine zeichnen

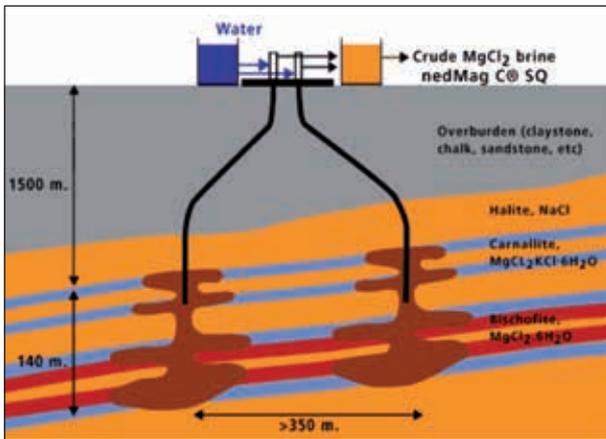


Abb. 9: Gewinnung von Magnesia aus einer Salz-lagerstätte (Nedmag, Veendam/Niederlande); Wasser wird durch Bohrlöcher in den jeweiligen Salz-horizont gepumpt und als mit Salz angereicherte Sole nach oben gefördert<sup>17</sup>.

sich im Besonderen durch hohe Gehalte an Magnesiumoxid bis 99 % aus.

Der Brand von Rohstein oder Kausterbriketts erfolgt je nach Eisengehalt bei 1.700 bis 2.200°C in Schachtöfen<sup>11,18,19,23</sup> (Abb. 10) oder in Drehrohröfen. Bei einem Brand bei 2.200°C unter Sauerstoffzusatz entsteht ein Sinter mit sehr großen Kristallen (bis 200 µm), sogenannter „Large crystal-Sintermagne-

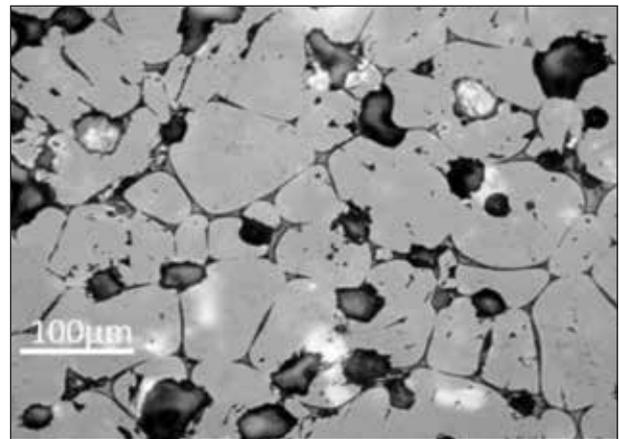


Abb. 11: Gefüge einer Sintermagnesia; die runden Aggregate entsprechen dem Periklas, dazwischen „verkittet“ die Nebenphase „Dikalziumsilikat“ (grau) die Periklaskristalle; dunkel: Poren.

sia“. Die qualitätsbestimmenden Merkmale der Sintermagnesia sind die chemische Reinheit, insbesondere ihr Gehalt an Eisenoxid und Siliziumoxid und die Kristallgröße der ein Sinterkorn aufbauenden Magnesiumoxidkristalle. Je höher der Gehalt an Magnesiumoxid (bis 99 % MgO) und je größer die MgO-Kristalle sind, umso besser ist ihre Korrosionsbeständigkeit und damit auch die Haltbarkeit der daraus hergestellten Produkte<sup>24</sup> (Abb. 11).

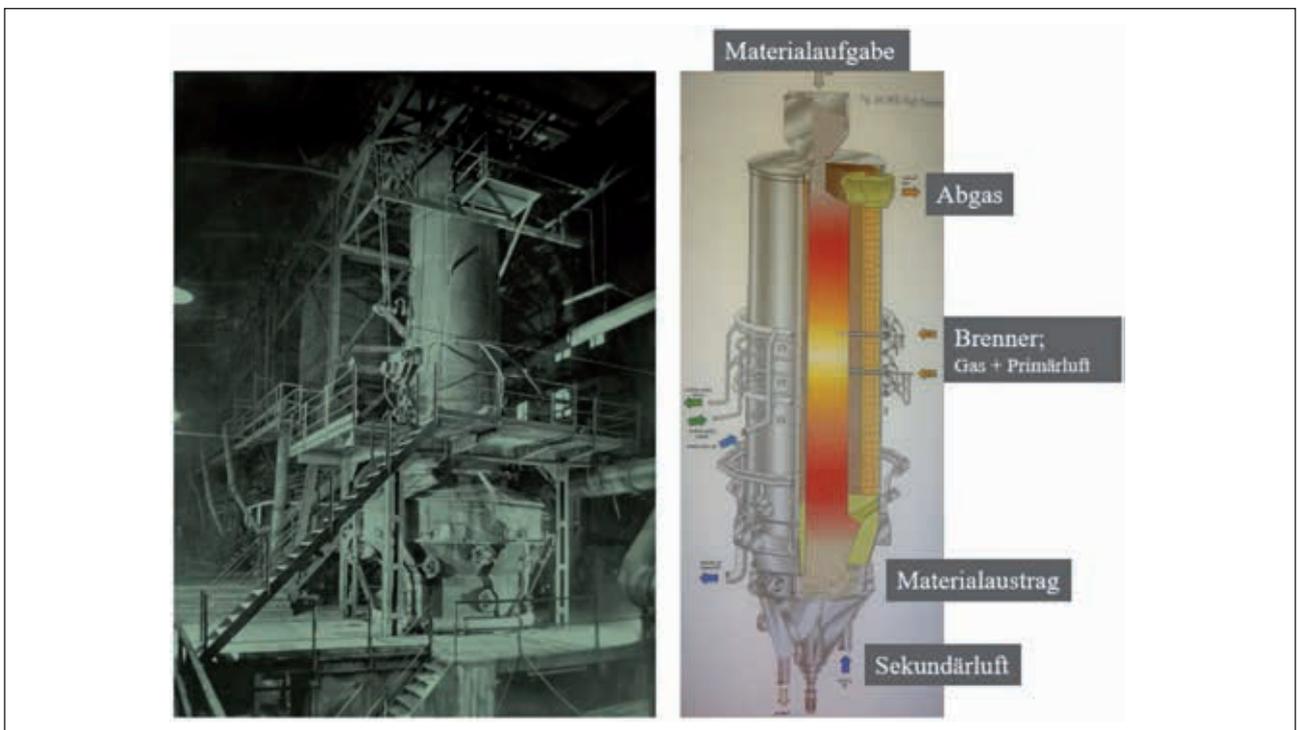


Abb. 10: Gasbeheizte Schachtöfen; links ein gasbeheizter Schachtofen der Veitscher Magnesitwerke<sup>11</sup>, rechts eine moderner Hochtemperatur-Schachtofen 23. Mit Sauerstoffzusatz sind Brenntemperaturen von 2.200°C erreichbar.



**Abb. 12:** Lichtbogenofen zur Herstellung von Schmelzmagnesia (linkes Bild); Rohstein oder Kauster werden portionsweise von oben zwischen den Elektroden in einen Stahlmantel eingebracht<sup>20</sup>. Nach dem Schmelzen wird der Stahlmantel gezogen, die anhaftende Kruste entfernt, der Schmelzmagnesiablock (rechtes Bild) gestürzt, zerkleinert und in verschiedene Qualitätsgruppen sortiert.

Feuerfeste Magnesia kann nicht nur über den Sinterprozess, sondern auch über den Schmelzprozess hergestellt werden. Schmelzmagnesia wird auf Basis Rohstein oder Kauster in Lichtbogenöfen erschmolzen<sup>20</sup> (Abb. 12). Dabei entsteht ein Produkt mit besonders großen MgO-Kristallen, welche sich im Bereich von 500 – 1500  $\mu\text{m}$  bewegt (Abb. 13). Die großen Kristalle lösen sich in Schlacke nur sehr langsam. Schmelzmagnesia wurde bereits in den 1950er Jahren in Radenthein in größerem Maßstab erschmolzen. Nach der Öffnung der chinesischen Wirtschaft in den 1990er Jahren hat sich China zum dominierenden Produzenten für Schmelzmagnesia entwickelt mit einem Anteil von 81 % der Weltproduktion<sup>29</sup>.

Die Entwicklung der Analysen von verschiedenen Magnesiatypen ist beispielhaft in **Tabelle 2** zusammengestellt.



**Abb. 13:** Schmelzmagnesia mit großen Kristallen

Typ	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Dichte
Veitsch 1911 (J. Hörhager)	>83	> 3	< 5	<5	
Triebener Rohstein-Sinter	90,2	4,4	2,5	2,3	
Triebener Flotationssinter	91,5	4,0	2,7	1,0	
Seewasser Magnesia	97,0	0,2	2,2	0,3	3,42
Sintermagnesit Türkei	97,0	0,2	1,9	0,7	3,41
Sintermagnesit China	97,0	0,6	1,4	0,7	3,27
Brine Magnesia	98,5	0,1-0,5	0,9	0,15	3,40
Schmelze Radenthein 1948	92,7	3,0	2,2	1,2	
Standard Schmelze China	97,0	0,6	1,3	0,7	3,50
Top-Schmelze China	99,0	0,2	0,5	0,15	3,56

**Tabelle 2:** Beispiele von Analysen verschiedener Magnesiatypen

## 7. Technologie der Steinherstellung

In **Abb. 14** ist der Herstellprozess von geformten Magnesiasteinen schematisch dargestellt. In den letzten Jahrzehnten kam es zu einem Entwicklungsschub in Richtung Leistungsfähigkeit der Anlagen, sowie in Richtung Automatisierung und Digitalisierung. Für die Herstellung von Körnungen stehen leistungsfähige Aggregate zur Zerkleinerung und Siebung der Sinter- oder Schmelzmagnesia zur Verfügung. Für das Mischen der Pressmassen wurden effiziente Hochleistungs-Intensivmischer entwickelt. Für das Verpressen der Steine stehen vollautomatische Hochleistungspressen mit einer Presskraft bis zu 4.000 t zur Verfügung<sup>20</sup> (Abb. 15). Der Steinbrand erfolgt in automatisch gesteuerten Tunnelöfen<sup>20</sup> (Abb. 16) mit präziser Temperaturführung und kontrollierter Ofenatmosphäre. Pech- oder kunstharzgebundene Steine werden in modernsten



**Abb. 14: Schritte der Herstellung von Magnesiasteinen**



**Abb. 15: Vollautomatische prozessgesteuerte hydraulische Presse mit 3.400 t Presskraft<sup>20</sup>**



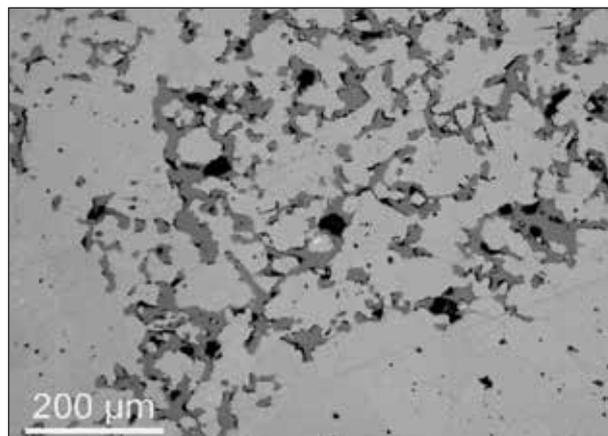
**Abb. 16: Prozessgesteuerter Hochtemperatur-Tunnelofen mit einem Besatz von „Glasgittersteinen“ für Glas-Regeneratoren<sup>20</sup>**

Temperöfen mit nachgeschalteter Nachverbrennung sowie Abgasreinigung temperaturbehandelt. Der gesamte Herstellungsprozess ist zu einem hohen Grade vollautomatisiert und digitalisiert.

## 8. Meilensteine der Produktentwicklung

### 8.1. Keramisch gebundene Magnesiasteine

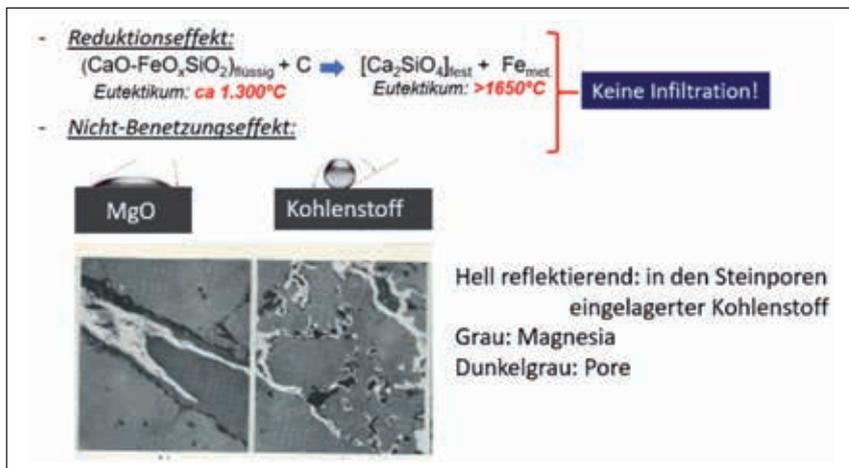
Das Einsatzgebiet der Magnesitsteine ohne Zusätze hat sich in den letzten Jahrzehnten geändert. Bei einem Hochbrand der Steine bei 1.800°C wird eine starke Direktbindung zwischen den Periklaskristallen gefördert, sodass sich dieser Steintyp infolge seiner ausgezeichneten Heißeigenschaften für hohe Beanspruchungen in den oberen Lagen der Regeneratoren für Glaswannen, sowie für Einsätze in Ferrolegierungsöfen besonders eignet<sup>24</sup> (Abb. 17). Sorten auf Basis von Sintermagnesia mit einem MgO-Gehalt von unter 97 % sind primär nur als Dauerfuttersteine geeignet.



**Abb. 17: Gefüge eines hochgebrannten Magnesitsteines<sup>24</sup> mit hohem Direktbindungsgrad; hellgrau: Magnesia, dunkelgrau: Poren**

### 8.2. Kohlenstoffhaltige Magnesiasteine

Die Einführung des LD-Verfahrens in Linz und Donawitz Anfang der 1950er Jahre hat wesentliche Impulse in Bezug auf die Steinentwicklung ausgelöst. Gebrannte Magnesiasteine werden durch die calziumferritischen Schlacken, wie sie beim LD-Verfahren entstehen, im Temperaturgefälle bis zu ihrer Erstarrung infiltriert. Dies löste starke Abschaltungen aus, wodurch die Haltbarkeit stark beeinträchtigt wurde. Als wesentliche Innovation hatte man erkannt, dass bei einer Imprägnierung der Steine mit Teer oder Steinkohlenteerpech die Infiltration von Schlacke stark behindert wird. Die Ursache dafür



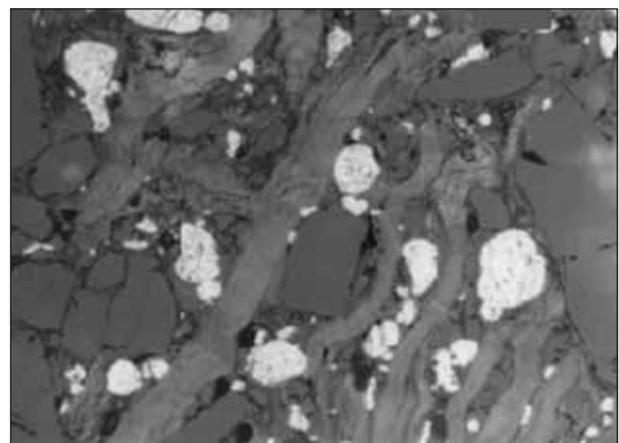
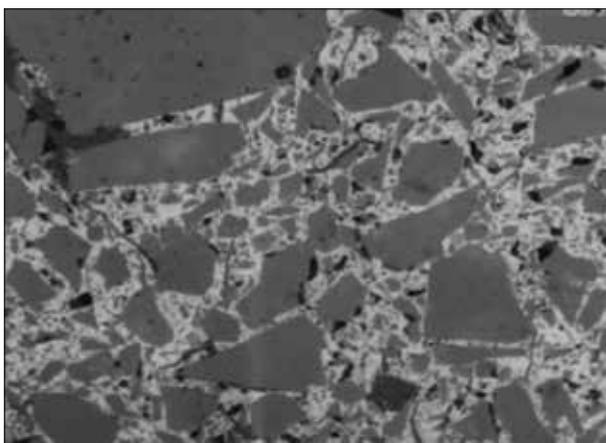
**Abb. 18:** Die Wirkung des Kohlenstoffs beruht im Wesentlichen auf der Anhebung des Schmelzpunktes der Schlacke an der Feuerseite durch die Reduktion des Eisenoxids und die schlechte Benetzbarkeit des Kohlenstoffs durch Schlacke

liegt in der Reduktion des Eisenoxids der Schlacke zu metallischem Eisen durch den durch das Imprägniermedium eingebrachten Kohlenstoff. Dadurch wird der Schmelzpunkt der Schlacke von ca. 1.300°C auf über 1.650°C angehoben, wodurch der Stein nicht mehr infiltriert werden kann. Ein weiterer positiver Effekt einer Teerimprägnierung ist die schlechte Benetzung des Kohlenstoffs durch silikatische Schlacken (Abb. 18). Aufgrund ihres relativ hohen Preises war dieser Steintyp nur bei Konverterverfahren, wie LDAC- und Kaldo-Konverter oder bodenblasende Konvertern, mit besonders hoher Beanspruchung wirtschaftlich einsetzbar. Für das Standard-LD-Verfahren fanden in der Hauptsache kostengünstige teergebundene Dolomitsteine Verwendung.

Ein weiterer Fortschritt in Bezug auf Haltbarkeit und Herstellkosten war in den 1970er Jahren die Entwicklung ungebrannter, pechgebundener Magnesiasteine mit ca. 5 % Kohlenstoff<sup>24</sup> (Abb. 19). Steinkohlen-teerpech wird ab ca. 500°C durch Pyrolyse in unschmelzbaren Kohlenstoff umgewandelt. Das Kohlenstoffgerüst wird durch die Zugabe von Ruß weiter gestärkt. Die im Einsatz entstehende „Kohlenstoffbindung“ bewirkt eine starke Bindung des Steingefüges und verbessert in hohem Maße die Empfindlichkeit der Steine gegenüber Temperaturwechsel.

Es wirken, wie bei den gebrannten, pechimprägnierten Steinen, der Reduktionseffekt und der Nichtbenetzungseffekt durch den eingebrachten Kohlenstoff. Aufgrund stark gesteigerter Anforderungen in Bezug auf die Schadstoffgehalte der eingesetzten Binder wurde die Entwicklung schadstoffarmer Bindemedien erfolgreich umgesetzt. Das Imprägnierpech konnte durch das als schadstoffarm eingestufte Bitumen ersetzt werden.

Ab Mitte der 1970er Jahre wurden für das Erhitzen von Stahl Lichtbogenöfen mit besonders hoher Einschmelzleistung, sogenannte „Ultra High Powerd (UHP) Lichtbogenöfen, mit großem Erfolg eingeführt. Diese wurden im Oberofen mit wassergekühlten Paneelen ausgestattet. Infolge der



**Abb. 19:** Gefügebilder von Magnesiakohlenstoffsteinen<sup>25</sup>. Linkes Bild: pechgebundener Magnesiastein (verkokt); grau: Magnesia; hell reflektierend: Kohlenstoff. Rechtes Bild: kunstharzgebundener Magnesia-carbonstein; dunkelgrau: Magnesia; hellgraue Lamellen: Flockengraphit; weiß reflektierend: Aluminium-Pulver

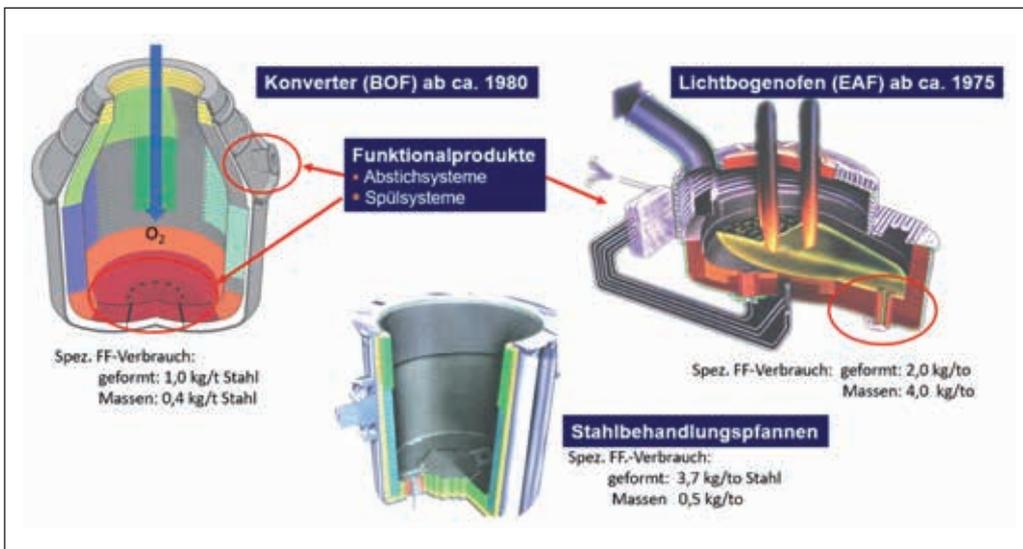


Abb. 20: Einsatzgebiete von Magnesiachromsteinen und ihre spezifischen Verbräuche

durch den Lichtbogen entstehenden hohen Temperaturen und die durch die Wasserkühlelemente initiierten hohen Spannungen in der feuerfesten Zustellung wurde nach einem Steinmaterial gesucht, welches beiden Beanspruchungsarten am besten widerstehen konnte. Die bis zu diesem Zeitpunkt eingesetzten Magnesiachromite und Dolomite waren unter diesen Bedingungen in hohem Maße überfordert. Die Lösung brachten Magnesitsteine, welche mit Steinkohlenteerpech oder Phenolharz gebunden wurden und der Kohlenstoff mit natürlich vorkommendem makrokristallinem Graphit (sog. „Flockengraphit“) angereichert wurde<sup>24</sup> (Abb. 19). Es wurden durch gezielte Zugaben von Flockengraphit und Ruß Kohlenstoffgehalte von 7 bis 25 % eingestellt. Diese sogenannten „Magnesiachromite“ zeichnen sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus und erweisen sich des Weiteren als äußerst beständig gegenüber hohen Einsatztemperaturen und starken Temperaturschwankungen.

Konvertern und Lichtbogenöfen<sup>28</sup> eingesetzt. Das Sortenprogramm umfasst Produkte auf Basis Sinter- und/oder Schmelzmagnesia verschiedener Qualitätsklassen mit MgO-Gehalten von 95 bis 99 % und Kohlenstoffgehalten im Bereich von 7 bis 20 %. Die Oxidationsbeständigkeit und Gefügefestigkeit dieser Steine kann durch Zusatz von Metallpulvern, wie Al, Si, Mg, B<sub>4</sub>C verbessert werden. Eine Imprägnierung bringt eine weitere Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit.

### 8.3. Magnesiachromite

Die Grundmaterialien für die Herstellung dieser Steine sind Sintermagnesia, natürliches Chromerz bzw. ein durch Sintern oder Schmelzen hergestellter Magnesiachromit-Co Klinker (Abb. 21). Chromerze bestehen überwiegend aus Chromit [(Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] und silikatischer Gangart. Die erste Generation von Magnesiachromitsteinen war silikatgebunden mit guter Temperaturwechselbeständigkeit, aber nur begrenzter Korrosionsbeständigkeit. Durch eine hohe Brenntemperatur von ca. 1.800°C,

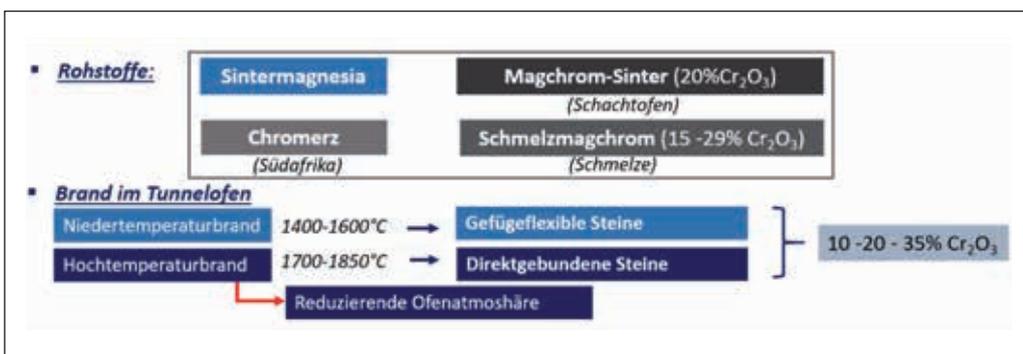


Abb. 21: Magnesiachromite: Aufbau und Steintypen

Weitere Versuche mit diesem Steintyp in LD-Konvertern<sup>25,26,27</sup> sowie in Stahlbehandlungspfannen gegen Ende der 1970er Jahre brachten ebenfalls ausgezeichnete Resultate (Abb. 20).

Mit Erfolg wird dieser Steintyp auch als Abstichelement, sowie als Spülstein in

eine kontrollierte Ofenatmosphäre und dem Einsatz kieseläurearmer Chromerze konnte Anfang der 1980er Jahre eine neue Generation von sogenannten „direktgebundenen“ Magnesiachromitsteinen

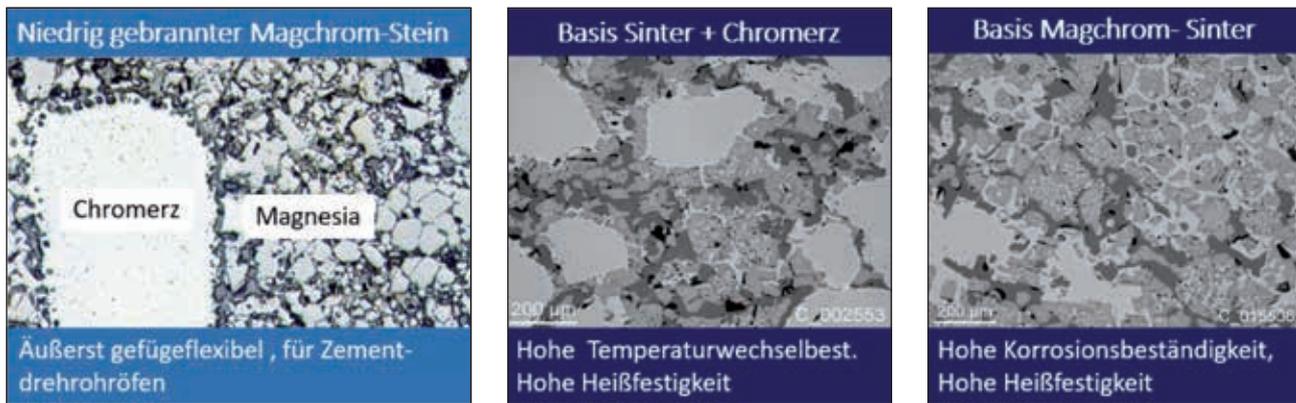


Abb. 22: Gefüge von Magnesiachromitsteinen; hell reflektierend: Chromitspinelle; grau: Magnesia

auf den Markt gebracht werden (Abb. 22, 23). Diese zeichnen sich durch einen hohen Verwachsungsgrad zwischen der Magnesia und dem Chromerz aus, was zu einer hohen Heißfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit der Steine führt. Die Korrosionsbeständigkeit und die Heißeigenschaften können durch Einsatz von Magnesiachromit-Co-Klinker erheblich verbessert werden. Geschmolzener Co-Klinker wird in Radenthein hergestellt, gesinterter Co-Klinker in Trieben. Haupteinsatzgebiet der Magnesiachromitsteine mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalten von 15 – 30 %, sind Aggregate der Nichteisenmetallurgie, speziell der Kupferindustrie, sowie Aggregate zur Nachbehandlung von Stählen, wie RH-Anlagen, VOD-Pfannen oder AOD-Konverter.

Der Einsatz von Magnesiachromitsteinen mit ca. 10 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in der Zementindustrie war in den letzten Jahrzehnten stark rückläufig, da während ihres Einsatzes sechswertiges Chrom ( $\text{Cr}^{6+}$ ) gebildet

wird, was wegen der krebserregenden Wirkung von  $\text{Cr}^{6+}$  zu Umweltproblemen bei der Deponie des Ausbruchs führt.

#### 8.4. Magnesiaspinellsteine

Ab Mitte der 1970er Jahre vollzog sich in der Zementindustrie ein großer Technologiewandel. Durch die Vorschaltung von Vorwärmern und Kalzinatoren zur Vorwärmung, Entsäuerung und Entwässerung des Aufgabegutes, wie Kalk, Mergel und Ton, konnte die Leistung eines Drehrohrofens um ein Vielfaches erhöht werden. Zudem kam es infolge der stetig gestiegenen Energiepreise zu einem vermehrten Einsatz von Sekundärbrennstoffen, wie z. B. Altreifen, Altöle oder Kunststoffe. Dies führte zu einem signifikanten Anstieg des Verschleißes von herkömmlichen Magnesiachromitsteinen oder spinellbildenden Steinen auf Basis eisenreicher Sintermagnesia durch eingebrachte Chlor- oder Schwefelverbindungen. Durch die Entwicklung einer neuen Generation von tonerdehaltigen Steinen, den sog. „Magnesiaspinellsteinen“ auf Basis hochwertiger Sintermagnesia mit 97 bis 98 %  $\text{MgO}$  und einem Zusatz von Sinter- oder Schmelzspinell, konnte den erhöhten Anforderungen begegnet werden (Abb. 23).

Seit Mitte der 1990er Jahre werden auch Magnesiacherzinitsteine mit großem Erfolg eingesetzt. Herzynit wird in Radenthein erschmolzen.

#### 8.5. Ungeformte Magnesiaprodukte

Mit der Einführung der modernen UHP-Lichtbogenöfen und der Sauerstoffblaskonverter ist der Bedarf an ungeformten Magnesiaprodukten („Massen“) erheblich gestiegen. Diese werden als Bau- und als Spritzmassen für die Reparatur von Vorverschleißbereichen eingesetzt. Mit der Einfüh-

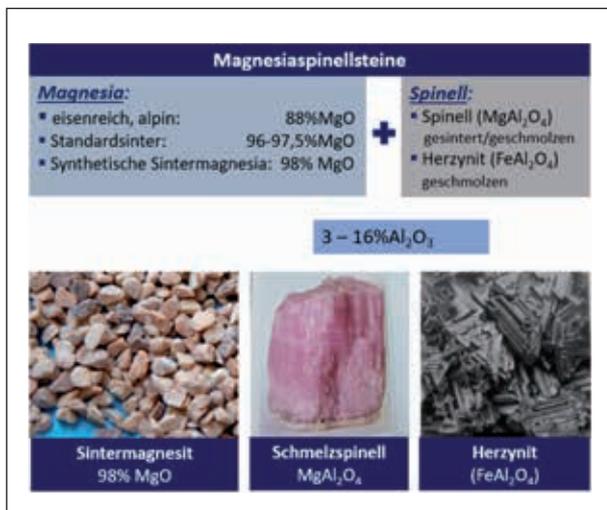


Abb. 23: Aufbau von Magnesiaspinellsteinen;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt: 3 – 16 %

rung der Stranggußtechnologie werden Magnesia- massen auch erfolgreich als Verschleißfutter von Tundishen eingesetzt. Als Sintermagnesia werden, je nach Einsatzgebiet, alpine Sintermagnesia mit verschiedenen Kalkgehalten, eisenarme Sintermag- nesia mit MgO-Gehalten zwischen 95 bis 97 %, so- wie in bestimmten Fällen auch Schmelzmagnesia eingesetzt. Die Bindung der Massen kann chemisch, hydraulisch oder keramisch erfolgen.

## 9. Ausblick

Die europäische Feuerfestindustrie ist durch stetig sinkenden spezifischen Feuerfestverbrauch und den steigenden Konkurrenzdruck durch chinesische An- bieter erheblich unter Druck geraten. So produziert China bereits 60 % des weltweiten Feuerfestbedar- fes. Der österreichischen Magnesitindustrie ist es durch ein progressives Vorgehen bisher gelungen, die Führerschaft unter den westlichen Produzenten zu bewahren. Folgende Faktoren haben zu diesem Erfolg geführt:

- Wachstum in den „Emerging markets“ („BRIC“)
- Konsolidierung auf dem Weltmarkt durch Fir- menmerger und angepasste Betriebsstättenkon- zepte. Jüngstes Beispiel dafür ist die Zusammen- führung der RHI mit dem brasilianischen Kon- kurrenten Magnesita zu dem neugestalteten Unternehmen RHI Magnesita, als den mit Ab- stand größten westlichen Feuerfestproduzenten
- Rückwärtsintegration in Bezug auf die Rohstoff- versorgung
- Verbesserung der Umweltsituation durch Mini- mierung der Emissionen bei der Produktion und in der Anwendung, inklusive der Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen in Hinblick auf die Kyoto-Ziele und der Entwicklung von schadstoffarmen Pro- dukten
- Steigerung der Produktivität durch Automatisa- tion der Produktion und der Qualitätskontrolle, sowie der Digitalisierung aller Prozesse
- Top-Qualität durch eine „On-line“ Prozess-Kon- trolle der einzelnen Prozessschritte
- Entwicklung zu einem „Top Anbieter“ für spe- zielle Produkte und Lösungen
- Fokus auf die Entwicklung von innovativen Pro- dukten und Serviceleistungen durch Stärkung von Forschung und Entwicklung.

## Anmerkungen

- 1 Frederick OVERMAN, *The Manufacture of Iron in all its Branches* (Philadelphia, London 3 1854), 259ff.
- 2 Johann Christoph ULLMANN, *Systematisch tabellarische Über- sicht der mineralogisch-einfachen Fossilien*, (Cassel, Marburg 1814), 85.
- 3 Josef R. ZAPPE, *Mineralogisches Handlexikon oder Alphabeti- sche Aufstellung und Beschreibung aller bisher bekannten Fos- silien*, 2. Band (Wien 1817), 149–151.
- 4 Walter ZEDNICEK, *Historische Betrachtung der Entwicklung der Sintermagnesia*, in: *Ferrum*.63 (1991), 58–70.
- 5 Franz CZEDIK-EYSENBERG, *Vorlesungsmanuscript „Die Geschich- te des Magnesits vor dem Jahre 1881“*, Nov. 1950.
- 6 Franz CZEDIK-EYSENBERG, *Zur Geschichte des Magnesits*, in: *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 104 (1959), 118–122.
- 7 Josef ROSSIWALL, *Die Eisenindustrie des Herzogthums Steier- mark im Jahre 1857. Eine Darstellung des dortigen Hüttenwe- sens nach dem Stande und Betriebe* (Wien 1860. Mittheilungen aus dem Gebiete der Statistik. 8).
- 8 Albert MILLER VON HAUENFELS, *Die steiermärkischen Bergbaue als Grundlage des provinziellen Wohlstands* (Wien 1859), 4.
- 9 *Die österreichisch-Alpine Montangesellschaft 1881–1931* (Wien 1931), 271.
- 10 *Magnesit im basischen Martinofen*, in: *Stahl und Eisen* 10 (1890), 222–227.
- 11 Werner KAINZ, *Magnesitwerk Veitsch, 1881–2006* (Veitsch 2006), 102.
- 12 Friedrich WALTER, *Veitscher Magnesitwerke 1881–1951* (Wien 1951), 30.
- 13 Alfred OLSACHER [Red.] *100 Jahre Magnesit in Radenthein, 1908–2008*, Festschrift (Radenthein 2008), 9.
- 14 Josef HÖRHAGER, *Über Magnesit*, in: *Stahl und Eisen*, 31 (1911), 955–964.
- 15 Felix CORNU, *Über die mineralogische Zusammensetzung künst- licher Magnesitsteine, insbesondere über ihren Gehalt an Peri- klas*, in: *Centralblatt für Mineralogie* 1908, 305–310.
- 16 Cornelio August DOELTER, *Handbuch der Mineralchemie*, Band 1 (Dresden 1912), 220–261.
- 17 Broschüre der Fa. Nedmag.
- 18 Friedrich HARDERS / Sigismund KIENOW, *Feuerfestkunde* (Berlin 1960), 738.
- 19 Broschüre der Fa. Thyssen-Krupp (© thyssenkrupp Industrial Solutions AG).
- 20 Fotos RHI Magnesita.
- 21 *100 Jahre Feuerfestproduktion in Trieben 1909–2009*.
- 22 Broschüre der Fa. IMPEX.
- 23 Broschüre der Fa. Maerz/RCE (2004).
- 24 Mikrobilder RHI Magnesita.
- 25 Gerald BUCHEBNER et al., *The Magnesia-Based Lining of Oxygen Steel Converters to Conform with Changed Requirements*, in: *Interceram, special issue* 1985, 1–4.
- 26 Gerald BUCHEBNER et al., *Latest Developments in Magnesia Car- bon Bricks*. Proc. AISTech 2012 Atlanta, 821–828.
- 27 Gerald BUCHEBNER et al., *Advanced BOF-Lining Solutions*, UNITECR'07 Dresden, Germany, 300–303.
- 28 Gerald BUCHEBNER et al., *Latest Developments in Magnesia- Carbon Bricks for Modern Electric Arc Furnace*. Proc. AISTech 2013 Pittsburgh, 2583–2592.
- 29 *Global Magnesite Resources and Production*, Ian Wilson, Mag- min 2015, Athen.

Autor:

Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Buchebner

Schillerstraße 30, 8700 Leoben

E-Mail: gr@buechbner.com