Metallurgische Grundlagen zur Optimierung von Hochofenschlacken mit Bezug auf die Alkalikapazität

Der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

eingereichte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Olexiy Ivanov

geboren am 13.04.1976 in Dnepropetrovsk (Ukraine)

Freiberg, den 07.11.2002

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde während meines Promotionsstudiums am Institut für Eisen- und Stahltechnologie der Technischen Universität Bergakademie Freiberg durchgeführt.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr.h.c. Dieter Janke für das Thema, die Förderung und die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit verpflichtet.

Herrn Dr.-Ing. Luben Savov danke ich für seine großzügige Unterstützung und die engagierte Förderung dieser Arbeit durch wertvolle Hinweise und Diskussionen.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Hans-Peter Heller für die ausführliche Hilfe sowie die wissenschaftliche und technische Beratung.

Das Gleiche gilt für Herrn Dr.-Ing. Berthold Luft, den Leiter der chemischen Laboratorien des Instituts, für die gute Zusammenarbeit und wertvolle Ratschläge.

Herzlicher Dank geht auch an alle Mitarbeiter des Instituts für ihre Einsatzbereitschaft, gute Zusammenarbeit und vielfältige Unterstützung, besonders die Herren Peter Neuhold und Manfred Uhlmann. Mit ihrer Hilfe haben sie zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Inhaltsverzeichnis

0	Zusan	nmenfassung	6
1	Einleitung Aufgabenstellung		
2			
3	Metal	lurgische Grundlagen	14
	3.1 T	hermodynamik alkalihaltiger Hochofenschlacken	14
	3.1.1 Gleichgewichte		14
	3.1.1	.1 Definition der Schlackenbasizität	15
	3.1.1	.2 Optische Basizität	16
	3.1.1	.3 Relation zwischen Optischer Basizität und Phosphorkapazität	18
	3.1.1	.4 Relation zwischen Optischer Basizität und Sulfidkapazität	19
	3.1.1	.5 Definition und Literaturdaten zur Bestimmung der Alkalikapazität	21
	3.1.1	.6 Zusammenhang zwischen Alkalikapazität und Entschwefelungsvermögen	26
	3.1.2	Messungen der Aktivität von Na ₂ O in Silikatschlacken	27
	3.1.3	Modell zur Beschreibung der Alkalikapazität von Hochofenschlacken (Gaye- Modell)	37
	3.1.4	Kinetik	40
	3.1.4	Alkaliverflüchtigung unter Laborbedingungen (Literaturquellen)	40
	3.1.4	Diffusionskoeffizienten von Na2O und K2O in Silikatschlacken	45
	3.2 P	hysikalische Eigenschaften alkalihaltiger Hochofenschlacken	48
	3.2.1	Dichte	48
	3.2.2	Aufschmelzverhalten	49
	3.2.3	Viskosität	51
	3.2.4	Oberflächenspannung	55
4	Alkali	kreislauf bei der Roheisenerzeugung im Hochofen	57
	4.1 T	hermodynamische Eigenschaften von Alkaliverbindungen	57
	4.1.1	Verhalten von Alkalikarbonaten	57
	4.1.2	Verhalten von Alkalicyaniden	58
	4.1.3	Verhalten von Alkalisilikaten	60
	4.1.4	Verhalten von Alkalioxiden	61
	4.2 E	intrag und Austrag im Hochofen	62
	4.2.1	Alkalieintrag	62
	4.2.2	Alkaliaustrag	63
	4.2.2	2.1 Austrag mit der Schlacke	64
	4.2.2	2.2 Alkaliaustrag durch das Gichtgas	64
	4.3 A	uswirkungen der Alkalien auf den Hochofenprozess	65
	4.3.1	Koks	66
	4.3.2	Einfluß der Alkalien auf die Möllereigenschaften	66
	4.3.3	Einfluß der Alkalien auf die Ansatzbildung	67

	4.3.4	Feuerfestverschleiß	68
	4.3.5	Entschwefelung	68
	4.3.6	Schlackenqualität	71
	4.4	Beschreibung des Alkali-Kreislaufs im Hochofen	72
	4.4.1	Äußerer Kreislauf	72
	4.4.2	Innerer Kreislauf	73
	4.4.3	Verteilung der Alkalien im Hochofen	75
	4.5	Primäre Schlacken	_ 80
	4.6	Maßnahmen zur Erhöhung des Alkaliaustrags	_ 84
5	Expo	erimentelle Untersuchungen	_ 87
	5.1	Versuchseinrichtungen	87
	Но	rizontaler HF-Ofen	87
	Ve	rtikaler HF-Ofen	89
	Va	kuuminduktionsofen (VIM-12)	91
	Та	mmannofen	92
	5.2	Aktivität von Na ₂ O in synthetischen hochofenähnlichen Schlacken	_ 93
	5.3	Alkaliverflüchtigung aus hochofenähnlichen Primärschlacken	_ 98
	5.3.1	Methode	98
	5.3.2	Ergebnisse	_100
	5.4	Alkaliverflüchtigung aus synthetischen hochofenähnlichen Schlacken und industriellen	
	Hochof	enabstichschlacken (Sekundärschlacken)	_ 103
	5.4.1	Einfluß der Temperatur	_103
	5.4.2	Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Alkaliverdampfung von der Basizität der Schlacke	_105
	5.4.3	Einfluß der Basizität B ₁ =%CaO/%SiO ₂	_ 108
	5.4.4	Einfluß der Optischen Basizität	_113
	5.4.5	Einfluß von Al ₂ O ₃	_114
	5.4	$4.5.1 Konstante Basizität B_1 = \%CaO/\%SiO_2 $	_114
	5.4	$.5.2 Konstante Basizität B_3 = (\%CaO+\%MgO)/(\%SiO_2+\%Al_2O_3)$	_117
	5.4	.5.3 Gegenüberstellung der Alkaliverflüchtigung aus Kalksilikat- und Kalkaluminatschlacken	_118
	5.4.6	Einfluß von MgO	_119
	5.4	$A.6.1 Konstante Basizität B_1 = \%CaO/\%SiO_2 $	_120
	5.4	Konstante Basizität $B_2 = (%CaO+%MgO)/%SiO_2$	_121
	5.4.7	Einfluß von Schwefel und MnO	_123
	5.4.8	Einfluß der Gasatmosphäre	_124
	5.4.9	Einfluß von Al ₂ O ₃ im Schlacke-Metall-Graphit- System	_125
	5.4.10	 Einfluß der Alkalioxid- Reduktion an der Kontaktfläche Schlacke-Graphit und Einfluß von Graphitzug 126 	gaben
	5 4	1.10.1 Einfluß der Reduktion an der Kontaktfläche Schlacke-Graphit	126
	5.4	1.10.2 Einfluß von Graphitzugaben zur Schlacke	127
		1 0 a de la de <u></u>	

	5.4.10.3 Einfluß des Tiegelwerkstoffs und der Kontaktfläche Tiegel-Schlacke	128
	5.4.11 Diffusionskoeffizienten von K in Schlacken	_132
6	Bewertung der Ergebnisse	_ 134
7	Gesamtdiskussion und Ausblick	_ 141
8	Empfohlene Maßnahmen zur Erhöhung des Alkaliaustrages über die Hochofenschlacken	_ 144
9	Literatur	_ 145

Symbolverzeichnis

Variablen		
A	Konstante	
a_i	chemische Aktivität der Komponente i	
a_i	Aktivität des Ions j in der Schlacke (Raoult'sches	
5	Gesetz)	
$B_{1}B_{3}$	Basizität der Schlacke	
С	Konzentration	[%]
Ci	Kapazität der Komponente <i>i</i> in der Schlacke	
ΔG^0	Freie Standardenergie	[J/mol]
ΔH°_{f298}	Standardenthalpie	[J/mol]
D_i	Diffusionskoeffizient	$[m^2/s]$
E_A	Aktivierungsenergie der Verdampfungsreaktion in der	
	Schlacke	[J/mol]
E_{ii}	Wechselwirkung verschiedenartiger Zellen in der	
9	Schlacke nach <i>Gave</i>	[J]
f_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente <i>i</i> in der	
	Schlacke	
Κ	Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion	
k'	auf das Volumen und die Kontaktfläche bezogene	
	Geschwindigkeitskonstante der Alkaliverdampfung	$[cm^{-1} \cdot s^{-1}]$
k_i	Geschwindigkeitskonstante der Verdampfung der	
	Komponente <i>i</i> (ohne Bezug auf Kontaktfläche und	
	Volumen)	[s ⁻¹]
l	halbe Tiefe des Schlackenbades	[m]
M_i	molare Masse	[g/mol]
M _i -O-M _i	Zellenstruktur der Schlacke mit M _i als Metall <i>i</i> und	10 1
	M _i als Metall <i>j</i> und O als Sauerstoff nach <i>Gaye</i>	
N	Anzahl der Sauerstoff-Metall-Bindungen im Molekül	
n_i	Zahl der Sauerstoffatome im Molekül i	
n_i	Molzahl der Komponente <i>i</i>	[mol]
n _O	Zahl der Sauerstoffatome	
p_i	Partialdruck der Komponente i	[bar]
Skont	Kontaktfläche Schlacke-Tiegelwand	$[cm^2]$
Т	Temperatur	[K]
t	Versuchszeit	[s]
V _{schl}	Volumen der Schlacke	[cm ³]
W_{ij}	Bildungsenergie einer asymmetrischen	
	Schlackenzelle mit den Metallen <i>i</i> und <i>j</i> nach <i>Gaye</i>	[J]
$[X_i]$	Gehalt	[%]
X_i	Molenbruch der Komponente <i>i</i>	
X_j	Elektronegativität des Atoms j	
$\underline{C_A}$	Antangswert von Konzentration C	[%]
V_i	partielles Molarvolumen	[cm³/mol]
Griechische Buchstaben		

γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente	i	
	(Raoult'sches Gesetz, Schlackenphase)		
Λ	Optische Basizität der Schlacke		
$\Lambda_{th\ i}$	Optische Basizität der Komponente i		
μ_{ι}	chemische Potential der Komponente i		[j/mol]

Symbole in chemischen Formeln

() []	(Runde Klammern) (Eckige Klammern)	In der Schlacke gelöst In der Metallschmelze gelöst	
(s)	(8')	feste Phase	
(1)		flüssige Phase	
(g)		Gasphase	
Phys	sikalische Konstante	n	
F		Faradaykonstante	F = 96520 J/(V·mol)
R		universelle Gaskonstante	R = 8,31431 J/(mol·K)
Abk	ürzungen		
CRI	M	Centre Recherche Metallurgique, Belgium	
DH		Dillinger Hütte AG, Deutschland	
DIN	1	Deutsches Institut für Normung e. V.	
DM	K	Hüttenwerk Dneprodzerdzhinskij Metallurgichesl	kij Kombinat, Ukraine
DT	4	Differenz-Thermo-Analyse	
EGI	KS	Europeische Gemeinschaft Kohle und Stahl	
ΕM	K	elektromotorische Kraft	
FEh	ıS	Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken e.	V.
GuI)	Gas- und Dampfturbinen	
HF		Hochfrequenz	
НО		Hochofen	
ICP	-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelte	em Plasma (inductively
		coupled plasma spectrometry)	
IRS	ID	Institut de Recherches de la Sidérurgie Française	
NSC	2	Nippon Steel Corp, Japan	
RFA	A	Röntgen-Fluoreszenz-Analyse	
RS		Rautaruukki Steel, Finnland	
TKS	5	Thyssen Krupp Stahl, Deutschland	
TV	C	Trinkwasserverordnung	
VA	SL	Voest Alpine Stahl Linz, Österreich	
VIN	4-12	Hochfrequenzvakuumofen	

0 Zusammenfassung

Die Ziele dieser Arbeit waren die Untersuchung der Kinetik der Alkaliverdampfung aus Primären und Sekundären Hochofenschlacken unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung unter definierten Laborbedingungen und die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Alkalioxidaktivität in diesen Schlacken. Hierzu gehörte auch die Überprüfung des Zellen-Modells nach *Gaye* zur Vorhersage der Aktivität in den Hochofenschlacken. Eine weitere Aufgabe bestand in der Bewertung der eigenen Ergebnisse anhand der bekannten Schlackentheorien. Durch die Ergebnisse konnte eine Optimierung der chemischen Zusammensetzung zur Verbesserung des Alkaliaustrags über die Abstichschlacken durchgeführt und ein Beitrag zur Deutung des Alkalikreislaufsmechanismus im Hochofen geleistet werden.

Die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung aus synthetischen Schlacken sowie aus industriellen Hochofenschlacken wurde unter definierten Laborbedingungen untersucht. Die Freisetzung der Alkalien aus den Schlacken wird durch eine Reaktion erster Ordnung kontrolliert. Die Verdampfungsrate läßt sich bei einer Reaktion erster Ordnung durch die Geschwindigkeitskonstante k(s⁻¹) ausdrücken, die aus der Neigung der Funktion $\ln(\%(Me_2O)/\%(Me_2O)_0)$ gegen die Zeit, t, bestimmt wird, wobei Me₂O für die Alkalioxide Na₂O oder K₂O ist. Je höher die Geschwindigkeitskonstante k, umso schneller verdampfen die Alkalien aus den Schlacken.

Die Geschwindigkeitsrate der K₂O-Verdampfung ist höher als die der Na₂O- Verdampfung. Das k_{K2O}/k_{Na2O} -Verhältnis variiert zwischen 1,0 und 1,4. Es nimmt mit steigender Basizität B₁= %CaO/%SiO₂ der Schlacke zu.

Die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung ist stark von der Basizität der Schlacke abhängig. Bei konstanten Al₂O₃ und MgO- Gehalten nimmt die Geschwindigkeitsrate mit sinkendem %CaO/%SiO₂-Verhältnis ab.

Die Verdampfung von K_2O ist stärker als die Na₂O-Verdampfung von der Basizität B₁ abhängig. Die Geschwindigkeitskonstanten *k* für K_2O und Na₂O ergeben zusammen eine lineare Abhängigkeit von der Basizität B₁.

Der Prozeß der Alkaliverdampfung hängt stark von der Temperatur der Schlackenschmelze ab. Die Aktivierungsenergie E_A wurde für die Natrium-Verdampfung aus synthetischen Hochofenschlacken bestimmt und beträgt in einem Temperaturbereich von 1400 bis 1600°C 252 kJ/mol. Die Aktivierungsenergien der Kalium-Verdampfung wurden an einer Reihe von synthetischen Kalksilikat-

Schlacken mit B₁= 0,85, 0,95 und 1,05 untersucht. Sie betragen 377, 303 und 220 kJ/mol. Die Aktivierungsenergie E_A steigt mit abnehmender Basizität B₁. Die Aktivierungsenergie E_A und die Basizität B₁ stehen in einem linearen Zusammenhang. Die Untersuchung einer Kalkaluminat- Schlacke (42%Al₂O₃, 9,5%SiO₂, 48,5%CaO, 2,58%K₂O) ergab bei 1400-1500°C einen E_A –Wert von 306 kJ/mol.

Bei konstanter Basizität B₃=(%CaO+%MgO)/(%SiO₂+%Al₂O₃)=0,95 SiO₂ wurde teilweise durch Al₂O₃ Oxid in der Schlacke ersetzt. Dabei steigt die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung. Dieses Ergebnis bestätigt, daß die empirischen B1-, B2- und B3- Verhältnisse die komplexe Natur der Schlackensvsteme nicht zuverlässig beschreiben. Der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante der Alkaliverdampfung und den B1-, B2- und B3-Verhältnissen hat eine begrenzte Gültigkeit. Es wird daher vorgeschlagen, die Optische Basizität zu verwenden, welche das chemische Verhalten der Hochofenschlacken zutreffender beschreiben kann. Eine Zugabe von Al₂O₃ zu den industriellen Hochofenschlacken verlangsamt die Alkaliverdampfung. Im Gegensatz dazu wird die Alkalifreisetzung bei der MgO- Zugabe beschleunigt.

Der Austausch von CaO durch MgO bei konstanter Basizität $B_2 = (%CaO+%MgO)/%SiO_2=1,17$ und 1.20 verlangsamt die Alkaliverflüchtigung bis zu einem MgO-Gehalt von etwa 11%. Dieser Austausch kann den Alkaliaustrag mit der Schlacke verbessern. Nach den kinetischen Untersuchungen ist der MgO-Gehalt einer Hochofensekundärschlacke im Bereich von 10-11% optimal.

Unter den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit wurden die Schlacken auch in Graphittiegel geschmolzen, um den Einfluß eines Schlacke-Graphit-Kontakts auf die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung sichtbar zu machen. Je größer die Kontaktfläche zwischen Graphit und Schlacke, umso schneller verdampfen die Alkalien. Auch eine Zugabe von festem pulverförmigem Reduktionsmittel (Graphit) vergrößert die Geschwindigkeitsrate der Alkalien. Das Einblasen von staubförmiger Kohle durch die Windformen erhöht die Alkalikreislaufmenge im Hochofen.

Die Geschwindigkeitskonstante der Alkaliverdampfung aus den Schlacken, die zusammen mit an Kohlenstoff gesättigtem Eisen im Graphittiegel geschmolzen wurden, liegt im Vergleich zu den Versuchen ohne Eisen niedriger.

Versuche mit unterschiedlicher Gasatmosphäre zeigen, daß die Alkaliverdampfung unter dem reduzierenden Gas ($90\%N_2$ - $10\%H_2$) höher als unter neutralem Argon ist.

Die Alkalien verdampfen aus Kalkaluminat- Schlacken wesentlich schneller als aus Kalksilikat-

Schlacken. Der Zusammenhang zwischen der Optischen Basizität, *A*, und der Geschwindigkeitskonstante der Kaliumverdampfung kann aus unterschiedlichen Schlackensystemen und in einem breiten Basizitätsbereich durch die Gleichungen:

$$k_{\text{K2O}} = 0,0094 \cdot \Lambda - 0,006$$
 (1400°C)
 $k_{\text{K2O}} = 0,0216 \cdot \Lambda - 0,014$ (1450°C)

beschrieben werden.

Die Untersuchung der synthetischen hochofenähnlichen Primärschlacken hat ergeben, daß die Alkalien aus den an FeO reichen Schlacken praktisch nicht verdampfen. Der FeO-Gehalt dieser Schlacken betrug 2-15%, die Temperatur lag bei 1300 und 1400°C. Hieraus ergibt sich die Schlussfolgerung, daß der Anteil der mit der Schlacke ausgetragenen Alkalimenge hauptsächlich durch die Eigenschaften der Endschlacken bestimmt wird.

Zur Bestimmung der Natriumoxidaktivität wurde die Methode von zwei nicht mischbaren Schmelzen ausgewählt. Es wurden die Verteilungsgleichgewichte der Alkalien zwischen Schlacke und Blei untersucht. Nachteil dieser Methode ist die Begrenzung der Untersuchung auf Temperaturen bis maximal 1400°C. Für die höhere Temperaturen kann anstatt Blei reines Silber eingesetzt werden.

Die Na₂O- Aktivität wurde bei 1300°C in Na₂O-SiO₂- und bei 1400°C CaO-Na₂O-SiO₂-Schlackensystemen ermittelt. Die erhaltenen Daten befinden sich mit Literaturangaben und der Modellvoraussage nach *Gaye* in guter Übereinstimmung. Die Na₂O- Aktivität steigt mit sinkender Basizität B₁=(%CaO/%SiO₂). Ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit ist, daß das Schlackenmodell von *Gaye* zur Voraussage der Aktivitäten von Na₂O in Hochofenschlacken zuverlässig eingesetzt werden kann.

Die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung ist von der Alkalioxidaktivität abhängig. Je höher diese Aktivität, desto schneller verdampfen die Alkalien. Mit Hilfe der Modellvorhersage der Alkalioxidaktivität kann die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung abgeschätzt werden. Vor allem mit sinkender Alkalioxidaktivität nimmt der Alkalikapazität der Schlacken zu, was zu einer Verbesserung des Alkaliaustrags führt. Die höhere Geschwindigkeit der K₂O- Verdampfung im Vergleich zur Na₂O-Verdampfung lässt sich durch die höhere Aktivität von K₂O erklären.

Der Einfluß der Schlackenkomponenten sowie der weiteren Parameter wie Temperatur, Gasatmosphäre, Kontaktfläche zwischen Schlacke und Reduktionsmittel auf die Geschwindigkeit der

Alkaliverdampfung wurde ausführlich untersucht. Mit Hilfe der in der vorliegenden Arbeit entstandenen Ergebnisse können im Hochofenbetrieb qualitative Einschätzungen über die wichtigsten Prozeßparametern sowie chemischen Zusammensetzungen der Schlacken getroffen werden, die einen optimalen Alkaliaustrag über die Schlacke zur Folge haben. Die Na₂O-Aktivität der Zwei- und Dreistoffschlacken wurde gemessen. Das Schlackenmodell nach *Gaye* wurde getestet und kann zur Voraussage des Einflusses auf den Alkaliaustrag mit der Schlacke angewendet werden. Anhand der mit Hilfe der *Gaye*- Schlackenmodell ermittelten Alkalioxidaktivitäten kann es im realen Hochofenbetrieb abgeschätzt werden, welche chemischen Zusammensetzungen der Hochofenschlacken besseren Alkaliaustrag gewährleisten.

1 Einleitung

Wegen eines starken Wettbewerbs am Weltmarkt und ständig steigender Preise für Energieträger müssen die Hüttenwerke ihre Produktionskosten reduzieren. Um mit anderen Marktteilnehmern konkurrieren zu können, wird bei modernen Hochofenbetrieben angestrebt, die Kosten für die Roheisenproduktion auf verschiedenen Wegen und auf unterschiedlichen Etappen der Eisenproduktion zu senken.

In der modernen Roheisenerzeugung wird eine Tendenz beobachtet, daß leistungsfähigere Öfen mit größerem Gestelldurchmesser durch die Steigerung der Produktivität eines Ofens mehrere kleinere Hochöfen ersetzen. Vergrößert man den Hochofen, so muß der Gegendruck an der Gicht erhöht werden, damit die reaktionskinetischen Bedingungen und Strömungsvorgänge im Hochofen gewährleistet werden können. Anderseits ermöglicht die längere Verweilzeit des Schachtgases einen besseren radialen Ausgleich des Gasdruckes. Durch diese Maßnahmen wird die Produktivität eines Hochofens erhöht und die Produktionskosten werden reduziert. Gleichzeitig erhöhen sich jedoch die Mengen an Kreislaufstoffen wie Blei, Na₂O und K₂O im Hochofen.

Wegen der sich ständig ändernden Marktsituation variieren die Einsatzstoffe im Hochofen und erschweren dadurch eine optimale Prozeßführung. Als Ersatzreduktionsmittel wird teilweise staubförmige Kohle durch die Windformen eingeblasen, wodurch sich der Koksverbrauch mit Hilfe eines günstigeren, aber stärker durch Schwefel, Alkalien und Chlor verunreinigten Kohlenstoffträgers verringert. Als Hilfsbrennstoffe werden Kohlenwasserstoffe eingeblasen, damit wird ebenfalls der Koksverbrauch reduziert. Zur Leistungssteigerung des Hochofens wird die Windtemperatur erhöht und der Wind an Sauerstoff angereichert. Hinsichtlich der Schlackenführung wird angestrebt, die Schlackenmenge zu minimieren. Dadurch nimmt die Ofenleistung zu und die durch die Abstichschlacke verursachten Wärmeverluste werden verringert. Gleichzeitig muß eine vorgegebene Zusammensetzung des Roheisens eingestellt werden. Besonders wichtig ist der Schwefelgehalt des Roheisens. Deswegen wird die Verwendung von basischen Schlacken vorausgesetzt. Hohe Windtemperatur, basische Ofenfahrweise, verringerte Schlackenmenge sowie höhere Alkalieinträge führen zur Ansammlung von größeren Alkalimengen im Hochofen.

Alkalien spielen im Hochofen hauptsächlich eine negative Rolle. Sie gehören zu den Kreislaufstoffen, die den Hochofenprozeß stark beeinträchtigen können und erzielen eine negative Wirkung auf Möllerstoff- und Kokseigenschaften. Alkalien sind an der Ansatzbildung im Hochofen beteiligt. Die erhöhten Alkalimengen im Hochofen führen zu erheblichen Betriebsstörungen. In der **Tabelle 1.1** sind am Beispiel der Hochöfen von Voest-Alpine Stahl GmbH, Linz (VASL), Thyssen Krupp Stahl AG (TKS) und CSN Volta Redonda (Brasilien) die wichtigsten Parameter dargestellt [1,2]. Der durchschnittliche Koksverbrauch betrug in den 1980er Jahren ca. 500 kg/tRE. Heute ist der Koksverbrauch durch Einsatz von Kohle bis zu 300 kg/tRE gesunken. Die Schlackenmenge betrug Anfang der 1980er Jahre 330 kg/tRE, jetzt sind 250-290 kg/tRE üblich [3].

	VASL	TKS	CSN-3
Gestelldurchmesser, m	10,5	13,6	13,5
Arbeitsvolumen, m ³	2454	3796	3755
Erz, kg/tRE	350	130	400
Pellets, kg/tRE	590	400	40
Sinter, kg/tRE	700	1050	1180
Koks, kg/tRE	400	300	366
PCI (Kohlenstaub)- Rate/Öl-Rate, kg/tRE	60 Öl	190 Kohlenstaub	143,4 Kohlenstaub
Windtemperatur, °C	1190	1250	-
Winddruck, bar	4,75	3,7	-
Produktivität, t/24h	5726	9000	9613
Roheisentemperatur, °C	1465	1480	-
Schlacke, kg/tRE	290	250	274
Basizität, %CaO/%SiO ₂	0,98	1,11	-
Eintrag Alkalien, kg/tRE	4,95	2,60	-
Alkaliaustrag mit der Schlacke, %	97,5	80	-

Tabelle 1.1: Wichtige Parameter von Hochöfen aus den Werken Voest-Alpine Stahl GmbH , Linz(VASL), Schwelgern (TKS, Duisburg), und CSN Volta Redonda (Brasilien) [2,4]

Um die Alkalimenge im Hochofen zu reduzieren, müssen unterschiedliche Maßnahmen zur Verbesserung des Alkaliaustrages ergriffen werden. Zur Verringerung der Alkalikreislaufmenge gibt es grundsätzlich die Möglichkeiten, den Alkalieintrag durch die Verwendung von alkaliarmen Ansatzstoffen zu verringern oder den Alkaliaustrag mit dem Gichtgas oder der Schlacke zu verbessern. Der erste Weg ist aus wirtschaftlichen Gründen nicht immer gangbar. Der Austrag mit dem Gichtgas ist nicht erwünscht, da er zur Steigerung des Alkaligehaltes im Gichtstaub führt. Dieser Gichtstaub wird weiter in einer Sinteranlage verarbeitet und gelangt danach wieder in den Hochofen. Außerdem machen die Alkalien den Einsatz des Gichtgases in einem GuD- Kraftwerk (Gas- und Dampfturbinen) problematisch, da aufwendige und teure Filter erforderlich sind. Das Waschwasser wird durch die Cyanide NaCN und KCN belastet, weil sie die Hauptverbindungen der Alkalien sind, die mit dem Gichtgas aus dem Hochofen ausgetragen werden. Die Verbrennung der an Alkalicyaniden reichen Gase führt zu erhöhter Bildung von Stickoxid NO_x [5].

Für die Verbesserung des Alkaliaustrages mit der Schlacke kommen mehrere technologische Maßnahmen in Frage. Es sind dies eine saurere Ofenfahrweise, eine größere Schlackenmenge, eine

niedrigere Schlackentemperatur und eine Erhöhung des Ofendruckes. Im Betrieb werden vor allem provisorische technologische Maßnahmen, wie z.B. die Verringerung der Roheisentemperatur und die Erhöhung des SiO₂-Gehalts im Hochofen ergriffen. Aber im realen Hochofenbetrieb können viele Parameter nicht wesentlich verändert werden. Dies kann zu einer Störung des normalen Hochofenbetriebes und zu Produktivitätsverlusten führen. Meist kommen eine Verringerung der Roheisentemperatur und eine Optimierung der Schlackenzusammensetzung in Frage. Neben dem basizitätsabhängigen Alkaliaustrag kommen wichtige Schlackenbildner wie Al₂O₃ und MgO in Betracht [6,7].

2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Untersuchung ist die Optimierung der Zusammensetzung von Hochofenschlacken, die zur Verbesserung des Alkaliaustrages mit der Schlacke und somit zur Verringerung der Alkalimenge im Ofen führt.

Ein effektiver Alkaliaustrag mit der Endschlacke ist hauptsächlich durch zwei Aspekte bestimmt:

- Die Alkalien müssen stärker von der frühgebildeten Primärschlacke im Ofen aufgenommen werden. Auf diese Weise wird der Aufstieg der Kreislaufstoffe behindert und ein größerer Anteil an Alkalien wird mit der Abstichschlacke ausgetragen.
- 2. Die Verflüchtigung der Alkalien aus den Endschlacken im Gestell des Ofens muß stärker unterbunden werden.

Die Aufgabe dieser Arbeit bestand in der Untersuchung der Kinetik der Alkaliverflüchtigung aus Primär- und Sekundärschlacken unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung unter definierten Laborbedingungen und in der Bestimmung der Alkaliaufnahmekapazität von Hochofenschlacken.

Es wurden synthetische, hochofenähnliche und Hochofenbetriebsschlacken untersucht. Dabei waren der Einfluß der Temperatur und chemischen Zusammensetzung der Schlacke (CaO/SiO₂, Al₂O₃, MgO) sowie der Einfluß von Schwefel und Graphitzugaben von Interesse. Außerdem wurden primäre Hochofenschlacken untersucht. Für die primären Laborschlacken wurde in dieser Arbeit außer Temperatur und Basizität auch der FeO– Gehalt als Einflußgröße betrachtet. Im thermodynamischen Teil der Arbeit wurde eine Methode zur Bestimmung der Alkaliaktivität in den flüssigen Schlacken, insbesondere den Hochofenschlacken, entwickelt. Eine weitere Aufgabe bestand in der Prüfung existierender Schlackenmodelle, insbesondere des *Gaye*-Modells, und in der Bewertung der eigenen Ergebnisse anhand der bekannten Schlackentheorien.

3 Metallurgische Grundlagen

3.1 Thermodynamik alkalihaltiger Hochofenschlacken

3.1.1 Gleichgewichte

Zur Deutung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Schlacken in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wurden mehrere Theorien entwickelt.

Nach älteren Vorstellungen bestehen die Schlacken aus

- einfachen Oxiden, nämlich basischen Oxiden (z. B. CaO, MgO, MnO, FeO, Na₂O, ...), sauren Oxiden (z. B. SiO₂, P₂O₅, ...) und amphoteren Oxiden (z. B. Al₂O₃, Fe₂O₃, ...) sowie aus
- stöchiometrischen Oxidverbindungen: (z. B. 2CaO·SiO₂, 2FeO·SiO₂, 4CaO·P₂O₅, MnO·SiO₂, ...)

Oxide und ihre Verbindungen liegen in Schlackenschmelzen als Moleküle vor, die schwache Bindungen aufweisen. Unter Vernachlässigung der Bindekräfte können die Schlacken als ideale Lösungen betrachtet werden. Dann ist die chemische Aktivität der Schlackenkomponenten deren Massengehalten gleich. Damit sind die Eigenschaften der Schlacken nur von den Gehalten der einfachen Oxide in der Schlacke abhängig.

Eine Reihe von Fakten wie die elektrische und elektrolytische Leitfähigkeit und Röntgenstrukturanalysen bestätigt eine bestimmte Dissoziation von Oxiden in der flüssigen Schlacke. Nach der darauf aufbauenden Ionentheorie [8] befinden sich in der Schlackenschmelze nicht elektrisch neutrale Moleküle, sondern geladene Ionen:

a) Kationen Ca²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, ...
b) Anionen O²⁻, S²⁻, F⁻, SiO₄⁴⁻, PO₄³⁻, AlO₃³⁻, FeO₂¹⁻, ...

Für die sauren Schmelzen mit einem Massenverhältnis CaO/SiO₂<0,95 sind große Silizium-Sauerstoff-Komplexe typisch. Die komplexen Anionen sind in der Lage, unter Abgabe von O²⁻-Ionen Polymere zu bilden. Insbesondere neigen Silikatschlacken stark zur Polymerisation nach dem Schema:

$$R_{3}SiO^{-} + R_{3}SiO^{-} = R_{3}Si - O - SiR_{3} + O^{2-}:$$

$$SiO_{4}^{4-} + SiO_{4}^{4-} = Si_{2}O_{7}^{6-} + O^{2-}$$

$$SiO_{4}^{4-} + SiO_{4}^{4-} + SiO_{4}^{4} = Si_{3}O_{9}^{6-} + 3O^{2-}$$

$$4SiO_{4}^{4-} = Si_{4}O_{12}^{8-} + 4O^{2-}$$

USW.

Die Struktur von einfachen und polymerisierten SiO₄⁴⁻ Tetraedern ist in **Bild 3.1** dargestellt. In sauren

Schlacken mit relativ kleinem O/Si- Verhältnis befinden sich mehr komplexe Silizium-Sauerstoff-Anionen, wodurch die Schmelze stärker vernetzt wird [9]:

$$(\text{SiO}_3^{2-})_n$$
: $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$; $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$; $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12} - (\text{O/Si} = 3)$
 $(\text{Si}_2\text{O}_9^{2-})_n$: $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$; $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-} - (\text{O/Si} = 2.5)$ usw.



Bild 3.1: Anordnung der Silizium-Sauerstoff-Anionen bei der Polymerisation [9]

Die Polymerisation der Silizium-Sauerstoff- Systeme ist ein Gleichgewichtsprozeß. Setzt man dem System weiteres SiO_2 oder ein vergleichbar wirkendes Oxid zu, so nimmt der Polymerisierungsgrad zu. Wird dagegen das Angebot an O²⁻ Ionen erhöht, so werden Si–O–Si Sauerstoffbrücken aufgebrochen. Zu den *Netzwerkbildnern* zählen insbesondere SiO₂ und B₂O₃. Zu *Destruktoren* der festen Netzstrukturen von Silizium-Sauerstoff-Komplexen zählt man die Kationen Ca²⁺, Ba⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ … in Verbindung mit Sauerstoff (Oxide) und Fluor (Fluoride) [10]. Sie polymerisieren nicht und sind in der Lage, Sauerstoffbrücken aufzubrechen. Al₂O₃, Fe_xO_y und Ti_xO_y sind amphotere Oxide, die sowohl als Netzwerkbildner als auch als Netzwerkdestruktoren wirken können.

3.1.1.1 Definition der Schlackenbasizität

Nach den Vorstellungen der Ionentheorie ist bei der Bildung komplexer Anionen das gesamte Ion durch Aufnahme von Elektronen negativ geladen. Bei der Bildung der einfachen Kationen werden dagegen Elektronen abgegeben. Das Metallion reagiert bei der Bildung eines komplexen Anions sauer, bei der Bildung eines einfachen Kations basisch:

$$SiO_{2} + 2O^{2-} \rightarrow SiO_{4}^{4-} \text{ (saure Reaktion)} \qquad O^{2-} - Aufnahme \qquad (3.1)$$
$$CaO \rightarrow Ca^{2+} + 2O^{2-} \text{ (basische Reaktion)} \qquad O^{2-} - Abgabe \qquad (3.2)$$

Die netzwerkbildenden Ionen reagieren normalerweise saurer, die netzwerkwandelnden Ionen basisch. Metalle mit mehreren Wertigkeitsstufen verhalten sich unterschiedlich. Deren Oxide sind bei niedrigerer Wertigkeit eher basisch, bei höherer Wertigkeit eher sauer. Amphotere Oxide wie Al₂O₃, Fe_xO_y und Ti_xO_y) verhalten sich je nach Angebot an O²⁻ in der Schmelze sowohl basisch als auch sauer und können als Netzwerkwandler sowohl Netzwerkbildner wirken. Die Basizität ist ein guter Anhaltswert für die Einschätzung des Vernetzungsgrades und auf Grund ihres Bezuges zur O²⁻ -Konzentration für das chemische Verhalten einer Schlacke. Die Aktivität der O²⁻ Ionen in diesem Fall ein Maß für die Basizität.

Auf der Grundlage der chemischen Analyse existieren zahlreiche Definitionen für die Basizität. In der Praxis wird für die üblichen Kalksilikatschlacken oft das einfache Massenverhältnis

$$\mathbf{B}_1 = \% \operatorname{CaO} / \% \operatorname{SiO}_2 \tag{3.3}$$

verwendet.

In der Literatur findet man mehrere Formeln, die die Basizität als das Massenverhältnis von basischen zu sauren Schlackenkomponenten darstellen. Zum Teil berücksichtigen die Basizitätsformeln Faktoren zur Kennzeichnung von Basen- oder Säurestärke der Komponenten [11]. In der vorliegenden Arbeit werden drei Definitionen der Basizität B_1 , B_2 und B_3 entsprechend den Formeln (3.3), (3.4) und (3.5) verwendet:

$$B_2 = (\%CaO + \%MgO) / (\%SiO_2)$$
(3.4)

$$B_3 = (\%CaO + \%MgO) / (\%SiO_2 + \%Al_2O_3)$$
(3.5)

3.1.1.2 Optische Basizität

Duffy und *Ingram* [12] fanden an Gläsern, daß die Änderung der Frequenz in der Absorptionszone, verbunden mit einem 6s-6p–Übergang im Bereich des Ultraviolett (UV) Spektrums, für die Ermittlung der Schlackenbasizität verwendet werden kann. Diese Frequenzänderung wird unter Verwendung von Tracerionen wie TI^+ , Pb⁺ oder Bi⁺ mit d¹⁰s²-Konfiguration beobachtet und wird als sogenannter "nephelauxetic effect" auf die Änderung der Elektronenabgabe bezogen.

Optische Basizität
$$\Lambda = \frac{\text{Kapazität der Donatorelektronen in der Schlacke}}{\text{Kapazität der Donatorelektronen in reinem CaO}}$$
(3.6)

Die Frequenzänderung wird für die Ermittlung der Donatorelektronen- Kapazität benutzt und als "Optische Basizität" (Λ) bezeichnet.

Experimentelle Daten aus diesen Untersuchungen werden in der **Tabelle 3.1** zusammengefaßt [11]. *Duffy* und *Ingram* haben auch die Größe der Optischer Basizität von unterschiedlichen Oxiden (A_{th}) aus der Elektronegativität nach *Pauling* berechnet [13]. Die Größe der Optischen Basizität der Schlacke kann nach Formel (3.7) berechnet werden, worin n_i die Menge der Sauerstoffatome im Molekül *i* (z. B. *n*=2 für SiO₂, *n*=3 für Al₂O₃), X_i den Molenbruch und $A_{th i}$ die Optische Basizität der Komponente *i* bedeutet.

$$\Lambda = \frac{\sum X_{1}n_{1}\Lambda_{th1} + X_{2}n_{2}\Lambda_{th2} + X_{3}n_{3}\Lambda_{th3} + \dots}{\sum x_{1}n_{1} + x_{2}n_{2} + x_{3}n_{3} + \dots}$$
(3.7)

experimentelle Werte von Λ			1			
			Methoden	empfohlene		
	UV Änderung	Kurven Annäherung	Elektronegativität nach <i>Pauling</i> .	Elektronen- dichte	Elektronen- dichte aus Korrelation mit $\Delta H^{\circ}_{f,298K}$	Λ_{th}
Li ₂ O	1.00	1.3 ^(c)	1.00	1.06		1.0 ^(e)
Na ₂ O		$1.25^{(c)}, 1.34^{(d)}$	1.15	1.11		1.15 ^(e)
K ₂ O		1.14 ^(c)	1.40	1.16		1.4 ^(e)
MgO	0.78		0.78	0.92		0.78 ^(e)
CaO	1.00		1.00	1.00		1.00
Al_2O_3	0.61		0.60	0.66		$0.605^{(e)}$
SiO ₂	0.48			0.47		0.48 ^(e)
TiO ₂		$0.61^{(a)}, 0.55^{(b)}$	0.61	0.65		
P_2O_5	0.40		0.40	0.38		0.40 ^(e)
MnO			1.21 ^(a)	0.95	0.87	$1.0^{(e)}$
FeO		$1.03^{(a)}, 0.51^{(b)}$	0.51	0.94	0.82	1.0 ^(e)
Fe ₂ O ₃		0.70	0.48	0.72	0.66	$0.8^{(f)}$
a Werte a	Werte aus der Schwefelkapazität [14] d aus Aktivitätsdaten [17]					
b Werte a	b Werte aus der Phosphorkapazität [15]			e empfohlen von [18]		
c Werte aus der Viskosität [16]			f aus dem Ver	f aus dem Vergleich mit anderen Daten		

Tabelle 3.1: Experimentelle und berechnete Werte für die Optische Basizität Λ [11]

Für Oxide von Übergangsmetallen (z.B. FeO, MnO) können die experimentellen Daten für die Optische Basizität mit der optischen Methode nicht ermittelt werden, da diese in der UV- Strahlung stark absorbiert werden. Deswegen wurde in diesem Fall die Pauling- Elektronegativitätsmethode für die Λ_{th} - Bestimmung angewendet [19,20]. Andere Autoren bezweifeln die Verwendung dieser Werte und behaupten, daß ein Wert Λ_{th} (FeO)= 1,0 aus der Sulfidkapazität- Korrelation besser geeignet ist [14,21]. Aus der Korrelation mit der Phosphorkapazität ergibt sich ein optimaler Wert Λ_{th} (FeO)= 0,5 [15,22].

Für die Bestimmung der Optischen Basizität auf der Basis der Elektronegativität nach *Pauling* (*X*) wird folgende Gleichung verwendet

$$\Lambda = \frac{0,74}{(X - 0,26)} \tag{3.8}$$

Später haben *Duffy* und *Ingram* die Werte für die Elektronegativität von Sauerstoff (X_O) aus der Bildungsenthalpie der Oxide von Übergangsmetallen bei 298K (ΔH°_{f298}) abgeleitet

1)
$$\Delta X = \sqrt{[\Delta H_{f298}^o / 23,06) + (n_o 1,13) / N]}$$

worin n_O die Zahl der Sauerstoffatome und N die Anzahl der Sauerstoff-Metall-Bindungen im Molekül ist.

$$\Delta H^{\circ}_{f298}(CaO) = 36,3 \text{ kJ mol}^{-1}, n_0 = 1, N = 2 \rightarrow \Delta X = 1,96$$

$$\Delta H^{\circ}_{f298}(Al_2O_3) = 95,4 \text{ kJ mol}^{-1}, n_0 = 3, N = 6 \rightarrow \Delta X = 3,31$$

2)
$$X_O = X_M + \Delta X$$

 $X_O(CaO) = X_{Ca} + \Delta X = 0.93 + 1.96 = 2.89$
 $X_O(Al_2O_3) = X_{Al} + \Delta X = 1.45 + 1.86 = 3.31$

3)
$$\Lambda_{\rm th} = (4, 1 - X_{\rm O})/1, 15$$

(3.9)

Die nach dieser Methode berechneten Werte sind ebenfalls in der Tabelle 3.1 dargestellt.

3.1.1.3 Relation zwischen Optischer Basizität und Phosphorkapazität

Es existieren unterschiedliche Definitionen der Phosphorkapazität. Die Autoren [20] formulieren für das Dissoziationsgleichgewicht die Reaktion

$$0.5P_2(g) + 5/4O_2(g) + 1.5(O^{2-}) = (PO_4^{3-})$$
 (3.10)

mit der Phosphorkapazität

$$C_{P} = \frac{(\% PO_{4}^{3-})}{p_{P_{2}}^{0,5} p_{O_{2}}^{1,25}} = \frac{K \cdot a_{(O^{2-})}^{1,5}}{f_{PO_{4}^{3-}}}$$
(3.11)

18

In der Literatur gibt es viele Daten über den Zusammenhang zwischen Optischer Basizität und Phosphorkapazität. *Mori* [20] zeigt, daß $log(C_P)$ mit der Optischen Basizität (Λ) eine lineare Korrelation ergibt (**Bild 3.2**)

$$\log C_P = 17,55 \ A + 5,72 \tag{3.12}$$

Für die Berechnung der Optischen Basizität in dieser Arbeit wurden die Werte Λ (FeO) = 0,51 und Λ (Fe₂O₃) = 0,48 gewählt.



Bild 3.2: Zusammenhang zwischen $\log(C_P)$ und Optischer Basizität (Λ) bei einer Temperatur von 1600°C [20]

3.1.1.4 Relation zwischen Optischer Basizität und Sulfidkapazität

Sulfidkapazität und Optische Basizität ergeben eine gute Korrelation. Die Sulfidkapazität kann folgendermaßen definiert werden:

$$\frac{1}{2}S_2(g) + O^{2-} = S^{2-} + \frac{1}{2}O_2(g)$$
 (3.13)

$$K = \frac{a_{S^{2-}} \cdot p_{O_2}^{0.5}}{a_{O^{2-}} \cdot p_{S_2}^{0.5}}$$
(3.14)

$$C_{S^{2-}} = \%(S) \cdot \frac{p_{O_2}^{0,5}}{p_{S_2}^{0,5}} = \frac{a_{O^{2-}}}{f_{S^{2-}}} \cdot K$$
(3.15)

worin K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (3.13) ist.



Bild 3.3: Abhängigkeit zwischen Sulfidkapazität $\log(C_S)$ und Optischer Basizität Λ bei 1500°C [14,21]

Sosinsky und Sommerville [21] haben mehrere experimentelle Daten für die Sulfidkapazität C_S aus unterschiedlichen Schlackensystemen in einem weiten Bereich der Optischen Basizität ausgewertet. Die Abhängigkeit ist als Gerade im **Bild 3.3** gezeigt. Sulfidkapazität $-\log(C_S)$ und Optische Basizität Λ zeigen eine gute lineare Korrelation. Für die Berechnung von $\log(C_S)$ wird folgende Formel vorgeschlagen:

$$\log C_s^{2-} = [(22690-54640 \Lambda)/T] + 43,6 \Lambda - 25,2$$
(3.16)

Für 1500°C gilt:

$$\log C_s^{2-} = 12,60 \ A - 12,30 \tag{3.17}$$

Mit steigender Sulfidkapazität bzw. Optischer Basizität nimmt die K₂O-Kapazität in Schlacken ab.

3.1.1.5 Definition und Literaturdaten zur Bestimmung der Alkalikapazität

Der Begriff "Alkalikapazität" wurde in der Literatur für die Beschreibung des Auflösungsverhaltens von Alkalioxiden in Hochofenschlacken eingeführt. Hier wird die Kapazität der Schlacke für Kaliumoxid diskutiert. In gleicher Art kann jedoch auch die Na₂O-Kapazität behandelt werden. Die Kaliumkapazität ist eine charakteristische Schlackeneigenschaft, welche die Auflösung von Kaliumoxid bei vorgegebenem Sauerstoffpotential und Kaliumpartialdruck beschreibt. Der Übergang von Kaliumdampf aus der Gasphase in die Schlackenschmelze kann nach folgender Gleichung beschrieben werden [23,24]

$$2K(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = (K_2O)$$
(3.18)

$$K = \frac{a_{K_2O}}{p_K^2 \cdot p_{O_2}^{0.5}}$$
(3.19)

Die Kaliumoxidkapazität wird als Gleichung (3.20) definiert:

$$C_{K_2O} = \frac{\%(K_2O)}{p_K^2 \cdot p_{O_2}^{0.5}} = \frac{K}{f_{K_2O}}$$
(3.20)

wobei $f_{K_{2O}}$ der Aktivitätskoeffizient von K₂O und p_i der Dampfdruck von i ist.

Die Messung von Na₂O und K₂O- Aktivitäten in basischen Schlacken ist kompliziert und es wurden bisher nur wenige Daten veröffentlicht (Untersuchungen von *Steiler* [25] und *Kärsrud* [23]).

Untersuchung von Steiler [25,26]

Die erste bekannte Untersuchung der Alkalikapazität wurde von *Steiler* durchgeführt [25]. In dieser Arbeit wurde ein hochofenähnliches System CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O untersucht. Die Untersuchung der Alkalikapazität der alkalihaltigen Schlacken erfolgte unter CO-CO₂-Ar-Gasatmosphäre. Der K₂O-Massenverlust wurde mit Hilfe einer thermogravimetrischen Methode ermittelt. Die Temperatur wurde zwischen 1450 und 1600°C variiert. Der MgO- Gehalt betrug zwischen 3 und 11%, der Al₂O₃- Gehalt 12 bis 17%. Die K₂O-Aktivität wurde aus dem Massenverlust und den thermodynamischen Daten der Reaktion (3.21) berechnet.

$$K^{+} + \frac{1}{2}O^{2-} = K(g) + \frac{1}{4}O_2$$
(3.21)

21

$$K = \frac{p_K \cdot p_{02}^{\prime_A}}{a_{K^+} \cdot a_{02^-}^{\prime_2}}$$
(3.22)

 p_i Partialdruck des Elements *i* (*i* Sauerstoff, Kalium) a_j Aktivität der Ionen *j* in der Schlacke

Für die Aktivität des K⁺ in der Schlackenphase gilt

$$a_{K^+} = f_{K^+} \cdot \%(K_2 O) \tag{3.23}$$

Es bedeuten f_{K^+} Aktivitätskoeffizient von K⁺ in der Schlacke, $\%(K_2O)$ Massengehalt des Kaliumoxids in der Schlacke.

Aus den Gleichungen (3.21) und (3.22) kann die "Alkalikapazität" abgeleitet werden [26]

$$C_{K} = \frac{\%(K_{2}O)}{p_{K} \cdot p_{O_{2}}^{\frac{1}{4}}} = \frac{1}{K \cdot f_{K^{+}} \cdot a_{O^{2^{-}}}^{\frac{1}{2}}}$$
(3.24)

Aus den experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit folgt, daß die Kaliumkapazität von der Schlackenzusammensetzung und Temperatur abhängig ist. Mit steigender Schlackenbasizität nimmt die Kaliumkapazität ab und die K₂O-Aktivität erhöht sich. Eine Temperaturerhöhung um 50K führt zu einer Erhöhung der K₂O- Aktivität gemäß einem Multiplikationsfaktor von 1,5±0,05. Es hat sich außerdem gezeigt, daß die Änderung des Al₂O₃- Gehalts keinen bedeutenden Einfuß auf die Aktivität von K₂O hat.

In **Bild 3.4** und **Bild 3.5** sind einzelne Ergebnisse der Untersuchung [25] präsentiert. Die Aktivität von K₂O ist im System CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O vom K₂O- und MgO-Gehalt der Schlackenschmelze abhängig (**Bild 3.4**). Je höher der K₂O-Gehalt der Schlacke ist, desto größer ist die Aktivität des Kaliumoxids. Die K₂O- Aktivität ist bei einem K₂O-Gehalt von weniger als 2,5% proportional $(\%K_2O)^2$. In **Bild 3.5** ist der Gleichgewichtsgehalt von K₂O im Schlackensystem CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O in Abhängigkeit vom MgO- Gehalt dargestellt.

Die Temperatur betrug 1500°C, der Al₂O₃- Gehalt 12%. Die Aktivität von K₂O ist konstant (a_{k20} = 10⁻¹⁰, 5·10⁻¹⁰ und 10⁻⁹). Die Basizität (%CaO + %MgO) / %SiO₂ wurde nicht geändert und ist entweder 1,5 oder 1,415. Der Ersatz von CaO durch MgO führt zu einer Erhöhung der Kaliumoxidkapazität der

Schlacke. Gleichzeitig hat die Verringerung des (%CaO + %MgO) / %SiO₂ – Verhältnisses von 1,5 auf 1,4 eine Steigerung der Kaliumoxidkapazität zur Folge.

Der Autor dieser Arbeit ist der Meinung, daß der Ersatz von CaO durch MgO keinen sichtbaren Einfluß auf die Sulfidkapazität hat und diese Ergebnisse die gegenläufigen Beziehungen für den Alkaliaustrag und die Schwefelverteilung verknüpfen können (siehe Kapitel 3.1.1.6, **Bild 3.9**).



Bild 3.4: Aktivität von K₂O in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO- Schlacken in Abhängigkeit vom Gehalt an Kaliumoxid und Magnesiumoxid [25]



Bild 3.5: Gleichgewichtsgehalt von K₂O in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO- Schlacken in Abhängigkeit vom Gehalt an Magnesiumoxid, a_{K2O} = const [25]

Untersuchung von Kärsrud [23]

Eine ähnliche Untersuchung der Kaliumoxidkapazität wurde von *Kärsrud* durchgeführt [23]. Im Vergleich zu *Steiler* [25] hat *Kärsrud* die bekannte K₂O-Aktivität einer K₂O-SiO₂ Referenzschlacke verwendet. Unterschiedliche Schlacken wurden zusammen mit der Referenzschlacke in einem geschlossenen Reaktor bei einer Temperatur von 1500°C ins Gleichgewicht gebracht. Der Alkaliaustausch erfolgte über die Gasphase. Der Reaktor und die Schlackentiegel wurden aus Platin hergestellt. Als Gasatmosphäre wurde reines Argon verwendet. Die für das Erreichen des Gleichgewichtszustands notwendige Zeit variierte zwischen 24 und 72 Stunden. Die Schlacken

enthielten 11% Al₂O, 0 – 12% MgO und 4,8-7,3% K₂O. Die Basizität B₂= (%CaO + %MgO) / %SiO₂ lag zwischen 1,1 und 1,4. Im Vergleich dazu sind die Schlacken von *Steiler mit* B₂= 1,415 und 1,5 basischer. Der Alkalitransfer zwischen Gasatmosphäre und Schlacken wird in Gleichung (3.18) beschrieben.

Im **Bild 3.6** werden die K₂O-Gehalte unterschiedlicher Schlacken dargestellt. Die K₂O-Aktivität ist konstant und wurde durch eine Referenzschlacke mit 39,55%K₂O und 60,45%SiO₂ fixiert. Der Al₂O₃-Gehalt der Schlacken lag bei 11,0%. Je höher die Basizität ((%CaO + %MgO) / %SiO₂), umso geringer ist der K₂O-Gehalt der Schlacken. In **Bild 3.6** sind zwei Ausgleichsgeraden für 2,5% MgO und 11,0% MgO gezeichnet. Eine Erhöhung des MgO- Gehalts von 2,5% auf 11,0% hat einen Anstieg des K₂O-Gehaltes zur Folge.

Diese Ergebnisse stimmen mit den Daten von *Steiler* [25] gut überein. Im **Bild 3.7** sind die Daten von *Steiler* und *Kärsrud* für die Schlacken mit einem MgO- Gehalt von 11% zusammengefaßt. Die Daten der beiden Untersuchungen liegen auf einer Linie.

Für einen Vergleich des Einflusses von CaO und MgO auf den Alkaligehalt der Schlacke wird CaO durch MgO ersetzt. Während das (%CaO + %MgO) / %SiO₂- Verhältnis konstant bleibt, ändert sich der CaO- und MgO- Gehalt der Schlacke. CaO ist basischer als MgO, folglich kann die an MgO reiche Schlacke mehr Alkalioxide als die an CaO reiche Schlacke enthalten. Das **Bild 3.8** präsentiert den Einfluß des MgO-Gehaltes auf den Alkaligehalt in der Schlackenschmelze. Der MgO- Gehalt hat einen positiven Einfluß auf die Erhöhung der Alkalikapazität der Schlacke.

Die experimentelle Untersuchungen von *Kärsrud* erfolgten bei unbekannten Partialdrücken von Sauerstoff und Kalium. Deswegen wurde die K₂O-Kapazität in dieser Arbeit nach der Gleichung (3.25) definiert

$$C_{K_2O} = (\% K_2 O) \cdot \sqrt{\frac{K}{a_{K_2O}}}$$
(3.25)

worin K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (3.18) ist.

Es wurde berichtet, daß die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion bei einer Temperatur von 1500° C gleich 7,4 ist. Der mittlerer Wert für die K₂O- Aktivität ist 9,5·10⁻¹⁰.



Bild 3.6: Gleichgewichtsgehalt an K₂O in Abhängigkeit von der Basizität $B_2 = (\%CaO + \%MgO) / \%SiO_2$ und vom MgO –Gehalt. (Zahlen an den Meßpunkten repräsentieren den MgO-Gehalt in %) [23]



Bild 3.7: K₂O-Gleichgewichtsgehalt als Funktion der Basizität $B_2 = (\%CaO + \%MgO) / \%SiO_2, MgO-Ghalt ca. 11% [23]$



Bild 3.8: K₂O-Gleichgewichtsgehalt als Funktion vom MgO- Gehalt, Basizität B₂= (%CaO + %MgO) / %SiO₂=1,20 [23]

3.1.1.6 Zusammenhang zwischen Alkalikapazität und Entschwefelungsvermögen

Yang [24] hat die Daten von *Steiler* [25] und *Kärsrud* [23] ausgewertet und folgende Beziehung zwischen Alkalikapazität und Optischer Basizität der Schlacken vorgeschlagen:

$$\log C_{K20} = -13,34 \ A + 17,94 \tag{3.26}$$

Diese Gleichung ist im Bild 3.9 dargestellt.



Bild 3.9: Abhängigkeit der K₂O-Kapazität und Sulfidkapazität in der Schlackenschmelze von der Optischen Basizität [24]

Alle experimentelle Daten liegen auf einer Geraden, welche eine Abnahme der K₂O-Kapazität mit steigender Optischer Basizität der Schlackenschmelze anzeigt.

Durch Kombinieren von Gleichung (3.15) und Gleichung (3.20) erhält man

$$C_{K_2O} \cdot C_{S^{2-}} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot a_{O^{2-}}}{f_{S^{2-}} \cdot f_{K_2O}}$$
(3.27)

Es bedeuten

 K_1, K_2 Reaktionskonstanten von Reaktionen (3.13) und (3.18).

Für eine konstante Schlackenzusammensetzung und Temperatur läßt sich die Beziehung zwischen K₂O- und S-Kapazität angeben

$$\log C_{\rm K20} = -\log C_{\rm S}^{2-} + \log A \tag{3.28}$$

worin A eine Konstante ist.

Durch die Verknüpfung von K_2O -Kapazität (Gl. (3.17)) und S-Kapazität (Gl. (3.26)) kann die Optische Basizität umgangen werden

$$\log C_{\rm K20} = -1,06 \log C_{\rm S}^{2} + 4,9 \tag{3.29}$$

Die Wichtigkeit der Gleichung (3.29) liegt daran, daß man die Alkalikapazität mit Hilfe der bekannten Sulfidkapazität der Schlacken ermitteln kann. Diese ist für eine breite Schlackenpalette bei unterschiedlichen Temperaturen gut untersucht. Die Daten für die Sulfidkapazität sind im Schlackenatlas ausgegeben [11].

3.1.2 Messungen der Aktivität von Na₂O in Silikatschlacken

In der Literatur wurde über folgende Methoden für die Bestimmung der Alkaliaktivität berichtet:

- Messung des Dampfdrucks von Komponenten und deren Vergleich mit dem Dampfdruck der reinen Komponente [27]
- Bestimmung der elektromotorischen Kraft (EMK) an galvanischen Zellen, in denen die Elektroden aus der reinen Komponente und der Oxidschmelze bestehen [29, 30]

 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten in zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten (Schlacke + Pb [31, 32] oder Schlacke + Ag [33]). Dabei muß die Aktivität der Komponente in einer der Schmelzen (Pb oder Ag) bekannt sein.

Dampfdruckmessung

In der Arbeit von *Rego* [27] wurde das System Na₂O-SiO₂ im Gleichgewicht mit CO-Gas im geschlossenen Graphittiegel unter einem Systemdruck von 1 bar untersucht. Die CO- Rate wurde kontrolliert, das Natrium mit dem austretenden Gas wurde aufgefangen und kondensiert. Unter diesen reduzierenden Bedingungen wird folgende Reaktion erwartet

$$(Na_2O) + C(s) = 2Na(g) + CO(g)$$
 (3.30)

Das über die Na₂O-SiO₂ – Schmelze geleitete CO- Gas unterstützt die Einstellung des Gleichgewichts der Reaktion (3.30). Der Gleichgewichtsdampfdruck von Na kann aus der kondensierten Dampfmenge bestimmt werden. Unter der Annahme, daß die Gase ideal sind, und Natrium in elementarer Form kondensiert, gilt die Gleichung

$$p_{Na} = \frac{n_{Na}}{(n_{Na} + n_{CO})} \cdot P \tag{3.31}$$

Es bedeuten:

 $p_{\rm Na}$ Gleichgewichtsdampfdruck von Na über der Schmelze $n_{\rm Na}$ Molzahl von Na im Kondensat $n_{\rm CO}$ Molzahl von aufgenommenem CO P Gesamtdruck im Tiegel

Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion (3.30) ist:

$$K = \frac{(p_{Na})^2 \cdot p_{CO}}{a_C \cdot a_{Na_2O}}$$
(3.32)

Die Aktivität von Kohlenstoff ist gleich 1, da der Tiegel aus reinem Graphit besteht. Damit kann die Na₂O –Aktivität folgendermaßen errechnet werden

$$\log(a_{Na_{2}O}) = \log[(p_{Na})^{2} \cdot p_{CO}] - \log(K)$$
(3.33)

Der Na₂O- Gehalt in der Na₂O-SiO₂- Schmelze wurde zwischen 17,9 und 46,46 mol% bei einer Temperatur von 1300°C und zwischen 22,40 und 40,66 mol% bei 400°C variiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden im **Bild 3.10** präsentiert. Je höher die Temperatur des Na₂O-SiO₂-Schlackensystems, desto höher ist die Na₂O-Aktivität. Der zunehmende Na₂O- Gehalt führt zu einem Anstieg der Na₂O-Aktivität.



Bild 3.10: Zusammenhang zwischen dem Na₂O-Gehalt (Molenbruch) und $log(a_{Na_2O})$ in Na₂O-SiO₂-Schmelzen [27]

Eine weitere Untersuchung von Rego [28] befaßt sich mit Dreikomponentensystemen. In einem geschlossenen gasdichten Graphittiegel befinden sich eine Na2O-SiO2- Referenzschlacke und mehrere Drei- und Vierkomponentenschlacken (bis zu 24 Schlacken). Der Reaktionsraum wurde mit reinem CO-Gas gespült. Die Versuchstemperatur lag bei 1400°C. Der kontrollierte Gleichgewichtsdampfdruck über den Schmelzen kann zwischen binärer Schmelze und Graphittiegel nach Reaktion (3.30) beschrieben werden. Die Voraussetzung für eine Gleichgewichtseinstellung nach einer bestimmten Zeit ist, daß die Na₂O-Aktivität im ganzen System gleich ist. Die Na₂O-Aktivität für die Na₂O-SiO₂- Systeme wurde in einer früheren Untersuchung von *Rego* bestimmt [27].

Das zu untersuchende Schlackensystem Na₂O-CaO-SiO₂ enthielt vor dem Versuch unterschiedliche Gehalte an Na₂O. In Abhängigkeit vom CaO/SiO₂–Molverhältnis und der Na₂O-Aktivität verringert sich der Na₂O-Gehalt der Schlackensysteme im Laufe des Versuches oder steigt an (**Bild 3.11**).

Auf dem Bild 3.12 sind die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchung am Na₂O-CaO-SiO₂- System

bei 1400°C präsentiert. **Bild 3.13** stellt die Isoaktivitätslinien für Na₂O in dem Na₂O-MgO-SiO₂-System bei einer Temperatur von 1400°C dar. In der Untersuchung ist interessant, daß sich die Isoaktivitätslinien für Na₂O in einem Punkt, der Mg₂SiO₄ entspricht, konvergieren. Mg₂SiO₄ ist die primäre Festphase für die entsprechende Zusammensetzung im ähnlichen Na₂O-MgO-SiO₂-System.





Bild 3.11: Schlackenzusammensetzungen im Na₂O-CaO-SiO₂- System bei 1400°C (die gefüllten Symbole sind die Ausgangsgehalte an Na₂O) [28]

Bild 3.12: Isoaktivitätslinien für Na₂O im Na₂O-CaO-SiO₂- System bei einer Temperatur von 1400°C [28]

Die Natriumkapazität eines hochofenähnlichen Schlackensystems hängt im Wesentlichen von der Schlackenbasizität ab (**Bild 3.14**). Der Autor hat die Basizität als $(X_{CaO} + X_{Na_2O})/(X_{SiO_2} + X_{Al_2O_3})$ - Verhältnis definiert. Je höher das $(X_{CaO} + X_{Na_2O})/(X_{SiO_2} + X_{Al_2O_3})$ - Verhältnis ist, umso geringer wird die Natriumkapazität. Der von 0 auf 20% steigende Tonerdegehalt verringert die Natriumkapazität.





Bild 3.13: Die Isoaktivitätsdaten für Na₂O im Na₂O-MgO-SiO₂- System bei einer Temperatur von 1400°C[28]

Bild 3.14: Natriumkapazität in hochofenähnlichen Schlacken bei einer Temperatur von 1400°C [28]

EMK-Messung an galvanischen Zellen

Die Untersuchung der Na₂O-Aktitvität mit Hilfe der EMK- Methode wurde von *Yamaguchi* [29] (Na₂O-SiO₂) und *Pak* [30] (CaO-Na₂O-SiO₂ und CaO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂) durchgeführt.

Die galvanische Konzentrationszelle mit β -Al₂O₃ (90,4%Al₂O₃-8,85%Na₂O-0,75%Li₂O) als festem Elektrolyten wurde für die Na₂O- Aktivitätsmessung in den Systemen CaO-Na₂O-SiO₂ und CaO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ bei 1400 und 1500°C verwendet [30]. Die elektrochemische Zelle entspricht der Kette

Luft, Pt | Na₂O (Schlacke) |
$$\beta$$
-Al₂O₃ (Elektrolyt) | Na₂O (Referenz) | Pt, Luft

Die reversible elektromotorische Kraft (EMK) ist durch die Gleichung

$$EMK(V) = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}(Schlacke)}{p_{O_2}(Referenz)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Na_2O}(Schlacke)}{p_{Na_2O}(Referenz)}$$
(3.34)

gegeben.

Es sind:

- *F* Faradaysche Konstante (F = 96520 J/(V·mol))
- *R* universelle Gaskonstante (R = 8,31431 J/(mol·K))

Als Referenzschlacke wird in der Untersuchung das Na_2O-SiO_2 - System (Molverhältnis $Na_2O/SiO_2=1/4$, 1/2, 1 und 3/2) verwendet. Die $Na_2O-Aktivität$ in diesem System wurde von *Yamaguchi* [29] mit der gleichen Methode gemessen.





Bild 3.15: Einfluß von CaO- Zugaben zum Na₂O-SiO₂- System bei einer Temperatur von 1400°C [30]

Bild 3.16: Na₂O-Aktivität als Funktion vom Na₂O-Gehalt im CaO-Na₂O-SiO₂- System bei fixierten CaO/SiO₂- Molverhältnissen bei 1400°C [30]

Die Untersuchung des CaO-Na₂O-SiO₂- Systems hat gezeigt, daß die Na₂O-Aktivität mit steigendem CaO- Gehalt zunimmt (**Bild 3.15**). Die Na₂O-Aktivität nimmt stärker zu, wenn der CaO- Gehalt des CaO-Na₂O-SiO₂- Systems steigt. Es ist zu erwarten, daß die Natriumoxidaktivität bei hochbasischen Schlacken relativ hoch ist.

In **Bild 3.16** ist die Na₂O-Aktivität als Funktion des Na₂O-Gehalts im CaO-Na₂O-SiO₂- System bei fixierten CaO/SiO₂-Verhältnissen im CaO-Na₂O-SiO₂- System aufgezeichnet. Ein höheres CaO/SiO₂- Verhältnis hat eine Erhöhung der Natriumoxidaktivität zur Folge. Die Linien im **Bild 3.16** wurden für die Interpolation der Na₂O-Aktivität auf andere Zusammensetzungen des Systems verwendet. Diese interpolierten Werte sind als Isoaktivitätslinien für Na₂O im CaO-Na₂O-SiO₂- System bei einer Temperatur von 1400°C im **Bild 3.17** aufgetragen.





Bild 3.17: Isoaktivitätslinien für Na₂O im CaO-Na₂O-SiO₂- System bei einer Temperatur von 1400°C [30]

Bild 3.18: Na₂O-Aktivitäten in unterschiedlichen Schlackensystemen bei 1500°C [30]

In Rahmen von Untersuchungen zur Stahlentphosphorung wurde die Na₂O-Aktivität in typischen hochbasischen Pfannenschlacken (50%CaO-40%Al₂O₃-10%SiO₂) gemessen. Als Referenzschlacke diente hier eine Na₂O·2SiO₂- Schmelze. Die Meßtemperatur betrug 1500°C. Die Na₂O- Aktivität in dieser Schlacke wurde aufgezeichnet und mit anderen Schlacken im **Bild 3.18** verglichen. Bei einem Na₂O-Gehalt von 8% hat die 50%CaO-40%Al₂O₃-10%SiO₂- Schlacke die gleiche Na₂O- Aktivität wie die 50%Na₂O-50%SiO₂-Schlacke.

Unter der Annahme, daß der Al_2O_3 – Einfluß auf die Aktivitäten von basischen Oxiden auf molarer Basis äquivalent zu dem des SiO₂-Oxids ist, sind die Basizitäten einer 50%CaO-40%Al₂O₃-10%SiO₂-Schlacke und einer 60%CaO-40%SiO₂- Schlacke gleich. Die Optische Basizität für diese zwei Schlacken wurde berechnet und zeigt fast die gleichen Werte.

Methode der Alkaliverteilung zwischen zwei nicht mischbaren Schmelzen

Eine weitere Methode für die Bestimmung der Na₂O- Aktivität über die Verteilung des Na zwischen zwei nicht mischbaren Schmelzen ist aus den Veröffentlichungen [31-33] bekannt.

Diese Methode wurde von *Tsukihashi* [31] (Pb und Na₂O-SiO₂), von *Kimura* [32] (Pb und CaO-CaF₂-SiO₂) und von *Park* [33] (Ag und Na₂O-B₂O₃) angewendet.

In der Arbeit von *Tsukihashi* [31] wurde die Na₂O-Aktivität im Na₂O-SiO₂- System bei 1100, 1200 und 1300°C ermittelt. Der Na₂O-Gehalt wurde zwischen 33 und 60% variiert. Die Na₂O-SiO₂-Schmelze wurde im Gleichgewicht mit der Bleischmelze in einem Graphittiegel (Tiegeldurchmesser 42mm) unter 1 bar CO- Atmosphäre gehalten. Es wurden Na₂O- Aktivitäten von 0,156 bei 1100°C, 0,315 bei 1200°C und 0,582 bei 1300°C bestimmt [31]. Das Gewicht der Schlacke betrug 3 Gramm, die Blei- Natrium- Schmelze wog 10 Gramm. Unter diesen Bedingungen wird folgende Reaktion erwartet

$$Na_2O(l) + C(s) = 2Na(l,inPb) + CO(g)$$
 (3.35)

$$\Delta G^{0} = 259492 - 193,18 \cdot T \qquad [J/mol] \qquad [31] \qquad (3.36)$$

$$K = \frac{\left(\gamma_{Na \cdot in \cdot Pb} \cdot X_{Na \cdot in \cdot Pb}\right)^2 \cdot P_{CO}}{a_{Na_2O} \cdot a_C}$$
(3.37)

Es bedeuten: γ_i , X_i und P_i : Aktivitätskoeffizient, Molanteil und Partialdruck der Komponente *i*.

Der Wert für die Gleichgewichtskonstante K bei konstanter Temperatur ist mit Hilfe der Gleichung (3.36) und Gleichung (3.38) zu bestimmen

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \tag{3.38}$$

Der Aktivitätskoeffizient $\gamma_{Na in Pb}$ von Na in einer Bleischmelze ist bekannt ($\gamma_{Na in Pb}=0,315$ bei 1200°C und 0,582 bei 1300°C [31]). Der Molanteil an Na in Bleischmelze $X_{Na in Pb}$ wird aus der chemischen Analyse von Blei bestimmt. Mit Hilfe von Gleichung (3.39) ist die Aktivität von Na₂O zu berechnen:

$$a_{(Na_2O)} = \frac{\left(\gamma_{Na \cdot in \cdot Pb} \cdot X_{Na \cdot in \cdot Pb}\right)^2 \cdot P_{CO}}{K \cdot a_C}$$
(3.39)

Das Gleichgewicht zwischen der Na₂O-SiO₂- und der Bleischmelze stellt sich je nach Temperatur und Zusammensetzung nach 1 bis 8 Stunden ein. Bei einer Temperatur von 1300°C im Na₂O-SiO₂-System mit 50mol%Na₂O z.B. betrug die für die Gleichgewichtseinstellung notwendige Zeit 1 Stunde, bei 1200°C 2 Stunden.
Die Ergebnisse der Untersuchung von Tsukihashi sind im Bild 3.19 zusammengefaßt.



Bild 3.19: Na₂O –Aktivität in Na₂O-SiO₂ -Schmelzen in Abhängigkeit vom Na₂O-Gehalt und von der Temperatur (1100, 1200 und 1300°C) [31]

Die gleiche Methode wurde von *Kimura* [32] für die Bestimmung der Na₂O-Aktivität im System CaO-CaF₂-SiO₂ eingesetzt (61,5%CaO-4%Na₂O-22%CaF₂-12,5%SiO₂). Als Gasatmosphäre wurde ein CO₂/CO- Gemisch verwendet. Das CO₂/CO-Verhältnis wurde zwischen 0,01 und 10 variiert. Die Pb-Na- Schmelze wog 20 Gramm, die CaO-Na₂O-CaF₂-SiO₂-Schlacke 13 Gramm. Der CaO- Tiegel hatte einen Innendurchmesser von 18mm. Die Versuchstemperatur lag zwischen 1150 und 1350°C. Die für die Gleichgewichtseinstellung notwendige Zeit betrug 40 – 60 Minuten.

Das Gleichgewicht des Metall-Schlacke-Systems unter einer CO₂/CO- Gasatmosphäre wird in der Untersuchung von *Kimura* nach folgender Gleichung beschrieben

$$2Na(l in Pb) + CO_2(g) \Leftrightarrow Na_2O(l) + CO(g)$$
(3.40)

 $\Delta G^{0} = -92900 + 22.2 \cdot T \qquad [J/mol] \tag{3.41}$

Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion (3.40) ergibt sich zu

$$K = \frac{\left(\gamma_{Na_2O} \cdot X_{Na_2O}\right) \cdot P_{CO}}{\left(\gamma_{Na \cdot in \cdot Pb} \cdot X_{Na \cdot in \cdot Pb}\right)^2 \cdot P_{CO_2}}$$
(3.42)

Der Molanteil $X_{\text{Na in Pb}}$ in der Bleischmelze wird aus der chemischen Analyse von Blei bestimmt. Der Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\text{Na in Pb}}$ in der Bleischmelze wurde von *Tsukihashi* zu $\gamma_{\text{Na in Pb}}=0,315$ bei 1200°C und zu 0,582 bei 1300°C ermittelt [31]. Mit Hilfe von Gleichung (3.43) ist die Aktivität von Na₂O zu berechnen

$$a_{(Na_2O)} = \frac{P_{CO_2} \cdot K \cdot (\gamma_{Na \cdot in \cdot Pb} \cdot X_{Na \cdot in \cdot Pb})^2}{P_{CO}}$$
(3.43)

Im **Bild 3.20** wird die Abhängigkeit der Aktivität a_{Na2O} vom Molanteil X_{Na2O} im CaO-Na₂O-CaF₂-SiO₂-System (doppelt gesättigt an CaO und 3CaO·SiO₂) präsentiert.



Bild 3.20: Aktivität von Na₂O (X_{Na2O}) im CaO-Na₂O-CaF₂-SiO₂-System (doppelt gesättigt an CaO und 3CaO·SiO₂) bei einer Temperatur von 1200°C [32]



Bild 3.21: Abhängigkeit zwischen Na₂O-Gehalt in einer CaO-Na₂O-CaF₂-SiO₂-Schmelze und einer Na₂O-SiO₂-Schmelze bei konstanter Na₂O-Aktivität (1200 und 1300°C) [32]

Die Na₂O-Kapazität in CaO-Na₂O-CaF₂-SiO₂-Schmelzen ist viel niedriger als in Na₂O-SiO₂-Schmelzen bei gleicher Na₂O-Aktivität (**Bild 3.21**). Gleichzeitig wird dieser Unterschied bei sinkender Temperatur geringer.

Die Temperaturabhängigkeit des Na2O- Aktivitätskoeffizienten im untersuchten Schlackensystem

kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\log \gamma_{Na_2O} = \frac{18600(\pm 1100)}{T} + 7,23(\pm 0,08) \tag{3.44}$$

3.1.3 Modell zur Beschreibung der Alkalikapazität von Hochofenschlacken (*Gaye*-Modell)

Für die Berechnung der Aktivitäten von Schlackenkomponenten wurden mehrere Modelle entwickelt. Im Vergleich zu anderen ergibt das Zellenmodell nach *Gaye* [34, 35] die beste Korrelation mit experimentellen Daten [36]. Das Zellenmodell ist besonders geeignet für die Beschreibung von thermodynamischen Eigenschaften in komplexen Eisen- und Stahlerzeugungsschlacken mit Bezug auf die Schwefel- und Phosphorverteilung zwischen Metall und Schlacke.

Das Zellenmodell nach *Gaye* geht von der Annahme aus, dass die O²⁻ - Anionen in der Schlackenschmelze ein Gitter bilden, wobei die Gitterlücken mit Kationen besetzt sind. Die Schlacke kann aus symmetrischen (M_i-O-M_i z. B. Si-O-Si) und asymmetrischen (M_i-O-M_j z. B. Si-O-Ca) Zellen aufgebaut betrachtet werden. Das thermochemische Verhalten dieser Zellen wird durch folgende Parameter beschrieben:

• Bildungsenergie der asymmetrischen Zellen W_{ij}

$$\frac{1}{2}M_{i}-O-M_{i} + \frac{1}{2}M_{i}-O-M_{j} \to M_{i}-O-M_{j} - W_{ij}$$
(3.45)

Für die Bildung von asymmetrischen Zellen aus symmetrischen Zellen wird die Energie W_{ij} benötigt.

Wechselwirkung verschiedenartiger Zellen *E_{ij}* Es ist ausreichend, die Wechselwirkung zwischen asymmetrischen Zellen M_i-O-M_j und ihren symmetrischen Gegengruppen M_i-O-M_i zu betrachten. Der Wechselwirkungsparameter wird mit *E_{ij}* bezeichnet.

Für die Berechnung von thermodynamischen Eigenschaften und Gleichgewichtszuständen der in dieser Arbeit untersuchten mehrphasigen Vielstoffsysteme nach dem *Gaye*-Modell wurde das Programm *ChemSage* verwendet. Es wurde von der GTT in Herzogenrath entwickelt. Verwendet wurde die Programmversion *ChemSage 4.21*.

Die Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichten über eine Gibbs-Energie-Minimierung mit dem Programm SOLGAMIX ist Ursprung und Kern des *ChemSage*-Programms. Das thermodynamische Gleichgewicht eines stofflichen Systems setzt die minimale Freie Enthalpie *G* voraus:

$$G = \sum_{i} n_{i} \mu_{i} = \sum_{i} n_{i} (\mu_{i}^{0} + RT \ln a_{i}) = \min$$
(3.46)

Es sind n_i die Menge in mol, μ_i das chemische Potential, a_i die chemische Aktivität, jeweils der Komponente *i*, sowie *R* die universelle Gaskonstante und *T* die Temperatur in K.

Die Gleichung (3.46) wird auf die einzelnen Phasen erweitert. Anschließend werden die Phasen und Phasenzusammensetzungen für die minimale Freie Enthalpie errechnet. Die thermodynamischen Daten für die Rechnung werden durch ein Datenfile (8044B09G.DAT) zur Verfügung gestellt, das auch die zu verwendeten Modelle für die Phasen und die dafür notwendigen Parameter angibt. In der **Tabelle 3.2** sind die im Programm verwendeten Daten für E_{ij} und W_{ij} aufgelistet.

	Ka	tion	Zellen	bildung	Zellenin	teraktion
	i	j	(W _{ij}) ₁	(W _{ij}) ₂	(E _{ij}) ₁	(E _{ij}) ₂
SiO ₂ -TiO ₂	Si	Ti	10000	-	-	-
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Si	AI	8369	-	-12553	-
SiO ₂ -Fe ₂ O ₃	Si	Fe ³⁺	4184	-	6694	-
SiO ₂ -CaO	Si	Са	-52304	-	-18830	31383
SiO ₂ -FeO	Si	Fe ²⁺	-6276	-	8786	4184
SiO ₂ -MgO	Si	Mg	-33472	-	5020	12552
SiO ₂ -MnO	Si	Mn	-18828	-	-4184	21756
SiO ₂ -SrO	Si	Sr	-60589	-	-104229	-59065
SiO ₂ -K ₂ O	Si	K	-83680	-	-68324	17426
SiO ₂ -Li ₂ O	Si	Li	25650	-	-112982	-
SiO ₂ -Na ₂ O	Si	Na	-83680	-	-98324	64852
TiO ₂ -Al ₂ O ₃	Ti	AI	4000	-	-	-
TiO ₂ -CaO	Ti	Са	-46000	-	-25000	-
TiO ₂ -MgO	Ti	Mg	-20000	-	-20000	-
Al ₂ O ₃ -CaO	AI	Са	-35567	12553	-23014	-20922
Al ₂ O ₃ -FeO	AI	Fe ²⁺	-1673	-	-9623	-
Al ₂ O ₃ -MgO	Al	Mg	-14644	-	-29288	-
Al ₂ O ₃ -MnO	Al	Mn	-5020	-	-13388	-
Al ₂ O ₃ -SrO	AI	Sr	-564	-	-55836	-
Al ₂ O ₃ -Li ₂ O	AI	Li	-10960	-	-90000	-
Fe ₂ O ₃ -CaO	Fe ³⁺	Са	-30962	-	-8368	-
Fe ₂ O ₃ -FeO	Fe ³⁺	Fe ²⁺	-2092	-	-2092	-
Fe ₂ O ₃ -MnO	Fe ³⁺	Mn	-2092	-	-2092	-
CaO-FeO	Са	Fe ²⁺	-12552	-	2092	-
CaO-MgO	Са	Mg	4184	-	-	-
CaO-MnO	Са	Mn	-2092	-	-3347	-
FeO-MnO	Fe ²⁺	Mn	-2092	-	-	-

Tabelle 3.2: Verwendete Energieparameter für das Gaye-Modell (Datenfile 8044B09G.DAT)



Bild 3.22: Vergleich der von *Tsukihashi* [31] ermittelten Na₂O-Aktivitäten und den nach dem *Gaye*-Modell berechneten Werten in Na₂O-SiO₂-Schmelzen

Im **Bild 3.22** sind die von *Tsukihashi* [31] gemessenen und die nach dem *Gaye*-Modell berechneten Werte der Na₂O-Aktivität dargestellt. Bei einer Temperatur von 1200°C stimmen die experimentellen und berechneten Daten überein. Bei höheren und niedrigeren Temperaturen (1100 und 1300°C) weichen das Modell und das Experiment voneinander ab. Die Neigung der 1300°C- Modell-Geraden ist etwas stärker als die der experimentellen. Im Gegensatz dazu ist die experimentelle Gerade bei einer Temperatur von 1100°C etwas steiler als die Modell- Gerade.

Einige Na₂O- Aktivitäten für Na₂O-SiO₂-, CaO-Na₂O-SiO₂- und MgO-Na₂O-SiO₂- Systeme sind in **Tabelle 3.3** präsentiert. Die vom Modell vorausgesagten Daten sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Angaben.

Literatur	Temp.	2	Zusammensetzung, mol%			log a _{(Na}	120)	Experiment /
	°C	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	Experiment	Vorhersage	Vorhersage
[30]	1400	-	-	50	50	-4,771	-4,87	1,25
[30]	1500	-	-	80	20	-7,528	-7,40	0,74
[28]	1400	33	-	58	9	-7,53	-7,50	0,93
[28]	1400	16	-	69	15	-7,71	-7,75	1,08
[28]	1400	-	26	59	15	-7,56	-7,48	0,83
[30]	1400	20	-	53	27	-6,12	-6,19	1,16
[30]	1400	42	-	47	11	-6,781	-6,33	1,15

 Tabelle 3.3: Vergleich der Modell- Vorhersage (Gaye-Modell) und der experimentellen Ergebnisse

 aus der Literatur (selektive Beispiele [28, 30])

3.1.4 Kinetik

Die Alkalien neigen zur Verdampfung aus den Schlackenschmelzen. Die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung ist von mehreren Parametern wie z.B. Temperatur, chemische Zusammensetzung Tiegelwerkstoff und Gasatmosphäre abhängig. Eine der Aufgaben der kinetischen Untersuchungen ist es, diese Parameter und ihren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung zu untersuchen. Ein weiteres Ziel ist die Aufklärung der Reaktionsmechanismen, die Ermittlung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes und die Ableitung der kinetischen Gleichungen. Mit der Kenntnis der kinetischen Parameter ist der Ablauf einer Reaktion kontrollierbar.

3.1.4.1 Alkaliverflüchtigung unter Laborbedingungen (Literaturquellen)

Im folgenden werden einige der aus der Literatur bekannten kinetischen Untersuchungen und ihre Ergebnisse kurz präsentiert. Die Verdampfung der Alkalioxide Na₂O und K₂O wurde an unterschiedlichen hochofenähnlichen Schlacken untersucht.

Fukutake [37]

Den Einfluß der chemischen Zusammensetzung untersuchten *Fukutake* und Mitarbeiter [37]. Die Schlackenzusammensetzung und die kinetischen Konstanten für die Reaktion (3.50) sind in **Tabelle 3.4** dargestellt.

$$(K_2O) = 2(K^+) + (O^{2-})$$
(3.47)

$$(O^{2-}) = \frac{1}{2}O_2(g) + 2e$$
 (3.48)

$$2(K^{+}) + 2e = 2K(g) \tag{3.49}$$

Summe $(K_2O) = 2K(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ (3.50)

40

Die Untersuchungen wurden bei Temperaturen 1300, 1400, 1500, 1540 °C und unter den Gasen 30%CO-70%N₂, 100%CO, 100%N₂, 10, 20 sowie 100%Luft-N₂ Mischungen durchgeführt. Die Gasrate wurde variiert. Die Schlackenproben wogen 7, 13,5 und 43,8 Gramm. Als Tiegelmaterial wurden Kohlenstoff und Magnesia verwendet.

Tabelle 3.4: Chemische Zusammensetzungen (%) und Geschwindigkeitskonstanten k_{K2O} (1/s) von synthetischen hochofenähnlichen Schlacken [37]

Nr.	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO/SiO ₂	CaO/ (SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	k _{1300°C} ,1/s	k _{1400°C} , 1/s	k _{1500°C} , 1/s
F1	34,8	46,4	15,0	3,6-4,1	1,33	0,93	5,00E-05	1,60E-04	6,50E-04
F2	44,7	37,2	14,9	4,4	0,83	0,62	2,50E-05	8,10E-05	2,30E-04
F3	54,0	28,0	15,0	4,5	0,52	0,41	7,70E-06	1,80E-05	5,40E-05

Die Geschwindigkeit der K₂O-Verdampfung im Kohlenstofftiegel war bei gleichen Bedingungen etwa 2,5 mal größer als im Magnesiatiegel. Sinkende Basizität der Schlacke (%CaO/%SiO₂) reduziert die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung. Bei erhöhter Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit an.

Einfluß der Gasatmosphäre:

- 1. Der CO- Partialdruck hat keinen bedeutenden Einfluß auf die K₂O-Verdampfung
- 2. Im Fall der Luft-N₂ Mischung war die Verdampfungsgeschwindigkeit wesentlich geringer, als im Fall der CO- N₂- Mischung
- Unter Hochofenbedingungen mit extrem niedrigen Sauerstoffpartialldruck ist die chemische Zusammensetzung des Gases von geringer Bedeutung. Der Sauerstoffpartialldruck spielt hier die entscheidende Rolle.

Friedrichs [38]

In der **Tabelle 3.5** sind die Daten für die chemische Zusammensetzung, die Versuchstemperatur, die Geschwindigkeitskonstante k_{K2O} und die Aktivierungsenergie E_A der kinetischen Untersuchungen von *Friedrichs* [38] dargestellt. Es wurden Kohlenmonoxid, Argon und ihre Gemische verwendet. Anschließend wurden alle Versuche mit CO-Gas durchgeführt, weil die chemische Zusammensetzung des Gases bei konstantem Sauerstoffpartialdruck keinen Einfluß auf die K₂O-Verdampfung zeigte. Die Tiegel wurden aus Graphit mit einem Querschnitt von 2,27 cm² (Innendurchmesser 17mm) hergestellt. Das Probevolumen betrug 1,4 cm³ (Probemasse - 5 Gramm). Die Temperatur wurde zwischen 1300 und 1500°C variiert.

Basizität B ₁ =CaO/SiO ₂	Weitere Zusätze	Temperatur, °C	$k''_{K2O}, 10^{-5}$ cm/s	<i>k_{K20}</i> , 1/s	E_A , kJ/mol
	10%Al ₂ O ₃	1300	1,125	1,74E-05	298
0,8	4%K ₂ O	1400	3,6	5,81E-05	
		1500	14,91	3,29E-04	
1	10%Al ₂ O ₃	1300	2,28	-	261
	4%K ₂ O	1400	7,45	1,21E-04	
		1500	20,52	-	
	12%Al ₂ O ₃	1300	7,02	-	205
1,2	4%K ₂ O	1400	19,55	3,21E-04	
		1500	28,72	-	
1,2	19%Al ₂ O ₃ 4%K ₂ O	1400	5,23	8,18E-05	-
1,2	12%Al ₂ O ₃ 3%TiO ₂ 4%K ₂ O	1400	13,33	2,18E-04	-

Tabelle 3.5: Chemische Zusammensetzungen (%) und Geschwindigkeitskonstanten k_{K2O} für synthetische, hochofenähnliche Schlacken in der Arbeit von *Friedrichs* [38]

Je höher die Basizität B_1 , desto schneller verläuft der K_2O - Verdampfungsvorgang. Größere Gehalte an Al_2O_3 von 10 bis 19% führen bei konstanter Basizität B_1 zu einer Reduzierung der Verdampfungsgeschwindigkeit auf 27% des Ausgangswertes. Eine TiO₂- Zugabe verringert und eine erhöhte Temperatur vergrößert die Geschwindigkeit stark. Die Aktivierungsenergie der K_2O -Verdampfung ist von der chemischen Zusammensetzung der Schlacke abhängig. Je höher die Basizität, umso niedriger ist die Aktivierungsenergie.

Amatatsu [39]

Die Studie von *Friedrichs* [38] wurde von *Amatatsu* [39] fortgesetzt, wobei die Versuchsbedingungen (Tiegel, Gasatmosphäre, Schlackenmenge) die gleichen sind. In dieser Arbeit wurde der MgO- Einfluß auf die Geschwindigkeit der K₂O-Verdampfung untersucht. Die chemische Zusammensetzung der Schlacken sowie die Geschwindigkeitskonstanten k_{K2O} bei 1400 und 1500°C sind in der **Tabelle 3.6** gegeben. Bei einem konstanten (%CaO+%MgO)/%SiO₂ – Verhältnis um 1,2 wird der MgO- Gehalt der Schlacken von 4,15 auf 8,86 % erhöht. Die Geschwindigkeitskonstante der K₂O-Verdampfung nimmt dabei von 6,25·10⁻³ auf 3,82·10⁻³ s⁻¹ bei 1400°C und von 1,81·10⁻² auf 1,08·10⁻² s⁻¹ bei 1500°C ab. Bei einer Temperatur von 1500°C verdampft das Kaliumoxid schneller als bei 1400°C. Eine FeO-Zugabe von 10% zu einer sauren Schlacke mit %CaO/%SiO₂=0,8 bei 1400°C verlangsamt die K₂O-Verdampfung. Die in der Literaturquelle angegebenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten sind im Vergleich zu anderen Studien sehr hoch. Höchstwahrscheinlich liegt dies an der Art der Datenauswertung. Die Zeit wurde in der Berechnung in Minuten anstatt in Sekunden eingesetzt. Damit

die Daten mit anderen Literaturquellen vergleichbar sind, müssen die vom Autor angegebenen k_{K2O} -Werte durch 60 dividiert werden. Die korrigierten k_{K2O} -Werte sind in der **Tabelle 3.6** angegeben.

Tabelle 3.6: Chemische Zusammensetzungen (%) und Geschwindigkeitskonstanten k_{K2O} von synthetischen, hochofenähnlichen Schlacken bei 1400 und 1500°C nach [39]

Nr	Nr SiO CaO		MgO ALO		K-0	$C_{2}O/SiO_{2}$	(CaO+MgO)/	k_{K2O} (Literaturangaben)		k_{K2O} (korrigiert)	
111.	5102	CaO	MgO	A12O3	K ₂ O	Ca0/5102	SiO ₂	$k_{1400^{\circ}\text{C}}, 1/\text{s}$	<i>k</i> _{1500°C} ,1/s	$k_{1400^{\circ}\text{C}}, 1/\text{s}$	<i>k</i> _{1500°C} , 1/s
1	36,7	39,9	4,15	9,12	4,2	1,09	1,2	6,25E-03	1,81E-02	1,04E-04	3,01E-04
2	37,4	37,0	7,59	9,26	4,2	0,99	1,2	4,37E-03	1,29E-02	7,28E-05	2,14E-04
3	37,6	36,9	8,86	8,05	4,1	0,98	1,2	3,82E-03	1,08E-02	6,37E-05	1,81E-04

Terry [40, 41]

Wegen der charakteristischen Tiegelabmessungen und Schlackenmassen sind die Ergebnisse von *Terry* [40, 41] auf die Kontaktflächen Schlacke- Tiegel- Gasatmosphäre stark angewiesen, die bei der Alkaliverdampfung eine große Rolle spielen. Je größer die Kontaktfläche Graphit- Schlacke ist, desto schneller läuft die Reaktion. Die Kontaktfläche ist umso größer, je länger die Schlacke bei hoher Temperatur behandelt wird. Das Benetzungsverhalten von Schlacken ist ebenfalls unterschiedlich. Schon ein Mal gebrauchte Tiegel begünstigen die Geschwindigkeit der K₂O –Reaktion. Nach Meinung der Autoren ist dies darauf zurückzuführen, daß die Kontaktfläche nach dem ersten Versuch rauch und damit reaktionsfähiger wird. In der **Tabelle 3.7** ist die chemische Zusammensetzung der Schlacken aufgelistet.

Die Untersuchungen von *Terry* [40, 41] wurden unter Ar, CO und Luft durchgeführt. Der Einfluß eines mechanischen Rührens wurde untersucht. Der Graphittiegel hatte folgende Abmessungen: Höhe 30mm, Innendurchmesser 32mm, Außendurchmesser 40mm. Die Masse der Proben betrug 5 Gramm und die Versuchstemperaturen lagen bei 1450 und 1650°C. Die Gasrate wurde zwischen 30 und 60 Nl/h variiert. Die Versuche dauerten je nach Temperatur zwischen 10 und 360 Minuten.

Nach den Untersuchungsergebnissen wirkt die steigende Basizität der Schlacke beschleunigend auf die Alkaliverdampfungsgeschwindigkeit. Dabei verdampft K₂O schneller als Na₂O. Die Temperatur hat einen starken Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Das mechanische Rühren der Schlacke hat einen geringen Einfluß auf die Verdampfungsreaktion. Diese Tatsache beweist, daß die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung nicht durch die Diffusion bestimmt wird.

Einfluß der Gasatmosphäre:

- Maximale Reaktionsgeschwindigkeit an Luftatmosphäre

- Minimale Geschwindigkeit unter CO- Gas
- Argon zeigt im Vergleich zum Kohlenmonoxid und Luft ein Zwischenergebnis.
- Die Gasrate beeinflußt die Ergebnisse sehr gering.

 Tabelle 3.7: Chemische Zusammensetzungen (%) der synthetischen, hochofenähnlichen Schlacken nach Terry [40, 41]

Nr.	SiO ₂ ,	CaO	Al_2O_3	CaO/SiO ₂	CaO/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)
1	40,81	20,97	38,22	0,51	0,27
2	41,10	24,32	34,58	0,59	0,32
3	32,39	25,61	42,00	0,79	0,34
4	38,98	27,69	33,35	0,71	0,38
5	34,57	30,53	34,90	0,88	0,44
6	32,51	30,02	37,47	0,92	0,43
7	41,93	41,21	16,86	0,98	0,70
8	35,21	45,94	18,82	1,30	0,85
9	33,96	47,76	18,28	1,41	0,91
10	40,15	25,89	33,96	0,64	0,35
11	40,08	27,51	32,41	0,69	0,38
12	25,07	35,01	39,98	1,40	0,54
13	34,57	30,53	34,90	0,88	0,44
14	34,67	48,23	17,10	1,39	0,93

Im Rahmen dieser Studie wurde der Einfluß von Schwefel auf die Alkaliverdampfung untersucht. Bei einer Zugabe von 1,5%CaS nahm die Geschwindigkeit bei konstanter Basizität der Schlacke wenig zu, und bei 1,5%FeS stieg die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung wesentlich stärker an. Gleichzeitig hatte eine Fe- Zugabe von 3% den gleichen Effekt wie die 1,5%FeS- Zugabe. In [41] wird vermutet, daß das metallische Eisen einen katalytischen Effekt auf die in der Schlacke gelösten Alkalioxide ausübt.

Meimeth [42]

Die Versuche von *Meimeth* [42] wurden bei 1500°C durchgeführt. Die chemischen Zusammensetzungen der Schlacken sind in der **Tabelle 3.8** zusammengefaßt. Die Probemasse betrug 300g. Der Graphittiegel hatte folgende Abmessungen: Höhe 210mm, Innendurchmesser 85mm. Die Versuche dauerten 60 oder 120 Minuten.

Je höher die Basizität (%CaO+%MgO)/(%SiO₂+%Al₂O₃), desto größer ist die Verdampfungsgeschwindigkeit. Ein mechanisches Rühren der Schmelze hatte keinen Einfluß auf die Alkaliverdampfung. Im Vergleich zu früheren Untersuchungen werden hier K₂O sowie Na₂O verwendet. Kaliumoxid verdampft unter gleichen Bedingungen schneller als Natriumoxid. Die Erhöhung der Basizität (%CaO+%MgO)/(%SiO₂+%Al₂O₃) hat einen stärkeren Einfluß auf die Verdampfung von K₂O als von Na₂O.

Tabelle 3.8: Chemische Zusammensetzungen (%) und Geschwindigkeitskonstanten $k_{K2O, Na2O}$ von synthetischen, hochofenähnlichen Schlacken (1500°C) [42]

Nr.	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	CaO/SiO ₂	CaO/ (SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	(CaO+MgO)/ (SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	<i>k</i> _{K2O} , 1/s	<i>k</i> _{Na2O} , 1/s
1	40,50	34,00	10,4	15,00	0,84	0,61	0,80	2,54E-05	2,45E-05
2	38,40	37,50	9,9	14,30	0,98	0,71	0,90	6,67E-05	4,79E-05
3	36,50	40,60	9,4	13,50	1,11	0,81	1,00	9,88E-05	5,21E-05
4	34,70	43,50	8,9	12,90	1,25	0,91	1,10	1,49E-04	9,03E-05
5	33,10	46,00	8,5	12,30	1,39	1,01	1,20	1,97E-04	1,20E-04

Choi [43]

Eine der neuesten kinetischen Untersuchungen ist die Arbeit von *Choi* [43]. Hier wurde die Entschwefelungskinetik von kohlenstoffgesättigtem Eisen durch CaO-SiO₂-Al₂O₃-Na₂O– Schlacken verfolgt. 2g Schlacke wurden zusammen mit 10g an Kohlenstoff gesättigtem Eisen geschmolzen. Die Geschwindigkeit der Na₂O- Verdampfung im Graphittiegel (15mm Innendurchmesser, 50mm Höhe) wurde im Rahmen dieser Arbeit parallel kontrolliert. Die Versuchstemperatur betrug 1350°C. Als Gasatmosphäre wurde Argon eingesetzt.

Tabelle 3.9: Chemische Zusammensetzungen der synthetischen, hochofenähnlichen Schlacken (%) und die Geschwindigkeitskonstanten k_{Na2O} bei 1350°C nach [43]

Nr.	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO/SiO ₂	CaO/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	$k_{\rm Na2O}, 1/{ m s}$
1	40,00	40,00	5,00	15,00	1,00	0,89	1,10E-04
2	38,00	38,00	10,00	15,00	1,00	0,79	1,63E-04
3	35,00	35,00	15,00	15,00	1,00	0,70	1,32E-04

In der **Tabelle 3.9** sind die chemische Zusammensetzungen und die Geschwindigkeitskonstanten k_{Na2O} einiger Schlacken aufgelistet [43].

Der Ausgangsgehalt des Na₂O in der Schlacke *3* wurde zwischen 5, 10, 15 und 20% variiert. Wie diese Untersuchung zeigt, hatte der Ausgangsgehalt von Na₂O keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Na₂O-Verdampfung. Die Änderung des Al₂O₃- Gehaltes hatte keine einheitliche Tendenz. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, daß die Basizität (%CaO/%SiO₂) der Schlacke sowie die Na₂O-Aktivität durch hohen Na₂O- Gehalt beeinflußt wird. Nach der Regressionsanalyse der Ergebnisse aller untersuchten Schlacken ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante k_{Na2O} von 1,33·10⁻⁴ 1/s.

3.1.4.2 Diffusionskoeffizienten von Na₂O und K₂O in Silikatschlacken

Die Koeffizienten der Diffusion von Na2O und K2O in der Schlacke, die aus Literaturquellen bekannt

sind, liegen zwischen $3,0\cdot10^{-7}$ m²/s und $6\cdot10^{-5}$ m²/s [11].

Alkalisilikatsysteme:

75,0mol% SiO₂, 25,0mol% Na₂O, (750 - 1150°C): D_{Na2O} =3,1·10⁻⁷ m²/s [44] 75,0mol% SiO₂, 12,5mol% Na₂O, 12,5mol% K₂O (850 - 1050°C): D_{K2O} =6,3·10⁻⁷ m²/s [44]

Dreistoffsysteme:

72,0mol% SiO₂, 12,0mol% CaO, 16,0mol% Na₂O, (1400°C): $D_{Na2O}=6,1\cdot10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [45] 66,6mol% SiO₂, 16,7mol% MgO, 16,7mol% Na₂O, (1400°C): $D_{Na2O}=1,6\cdot10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ [46]

Typische Diffusionskoeffizienten für einzelne Schlackenionen bei einer Temperatur von 1600°C [47]:

Ion	D_i , cm ² /s
Si ⁴⁺ , O ²⁻	$4 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$
Al^{3+}	≈1 · 10 ⁻⁷
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺	$6 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
S ²⁻	≈4 · 10 ⁻⁶

Die Werte der Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Schlackenspezies liegen zwischen $4 \cdot 10^{-7}$ und $1 \cdot 10^{-5}$.

Von Friedrichs [38] wurden die Aktivierungsenergien der Alkaliverdampfung der Schlacken, die in der Tabelle 3.10 zusammengefaßt sind, Es ergibt sich, daß untersucht. der Alkaliverdampfungsvorgang von der Temperatur stark abhängig ist. Die Werte liegen zwischen 205 und 298 kJ/mol in Abhängigkeit von der Basizität (%CaO/%SiO₂). Andere Literaturquellen bestätigen, daß die Aktivierungsenergie von synthetischen, hochofenähnlichen Schlacken zwischen 200 und 300 kJ/mol liegt [37]. Eine ältere Veröffentlichung z.B. von *Fukutake* berichtet, daß an einer synthetischen Schlacke mit einer ähnlichen Zusammensetzung von 44,7% SiO₂, 37,2% CaO, 14,9% Al₂O₃ und 4,0% K₂O eine Aktivierungsenergie von 252 kJ/mol gefunden wurde [37]. Diffusionsgesteuerte Reaktionen sind schwach von der Temperatur abhängig. Die Aktivierungsenergie solcher Reaktionen liegt in einem Bereich von 50-100 kJ/mol.

Friedrichs hat experimentell nachgewiesen, daß die Diffusion kein geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Alkaliverdampfung aus hochofenähnlichen Laborschlacken darstellt. Eine Analyse von Querschnittsflächen der Schlackenproben mit der Mikrosonde bei einer Schrittweite von 0,2mm ergab keinen Gradienten der Kaliumkonzentration [38].

Schlacke	SiO ₂	CaO	Al_2O_3	K ₂ O	B_1	B ₃
Fr1	47,8	38,2	10,0	4,00	0,80	0,66
Fr2	43,0	43,0	10,0	3,31	1,00	0,81
Fr3	39,1	46,9	10,0	3,80	1,20	0,96

Tabelle 3.10: Chemische Zusammensetzungen (%) von synthetischen Schlacken [38]

Friedrichs [38] hat durch Lösung des bekannten 2. Fick'schen Diffusionsgesetzes

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$
(3.51)

für den Fall eines Zylinders Diffusionskoeffizienten D_{K2O} für eine Schlacke mit einer Basizität %CaO/%SiO₂=0,8 bestimmt. Es ergaben sich die Werte D_{K2O} =4,44·10⁻⁸ m²/s bei 1300°C, D_{K2O} =3,29·10⁻⁷ m²/s bei 1400°C und D_{K2O} = 2,66·10⁻⁶ m²/s bei 1500°C. Diese Werte sind im Vergleich zu [11] deutlich niedriger und stark von der Temperatur abhängig.

Die Methode zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten durch die Lösung der Differentialgleichung wird im Kapitel 5.4.11 beschrieben.

Meimeth hat mit seiner Untersuchung zur Kinetik der Alkaliverdampfung aus synthetischen Hochofenschlacken bestätigt, daß der Massentransport die Geschwindigkeit nicht kontrolliert [42]. 300g Schlacke der chemischen Zusammensetzung 40,5% SiO₂, 34,0% CaO, 10,4% MgO, 14,9% Al₂O₃, 4,0% K₂O, 1,0% Na₂O (%CaO/%SiO₂=0,8) wurden im Kohlentiegel (65mm Innendurchmesser) bei einer Temperatur von 1500°C mit und ohne Rührung untersucht. Der Versuch dauerte 120 Minuten. Die Schmelze wurde mit Hilfe eines Alsintstabs gerührt. Die Versuche haben gezeigt, daß die Rührung der Schlackenschmelze keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung schließt Diffusion nicht hat. Daraus der Autor. daß der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist. Als geschwindigkeitsbestimmende Schritte kommen vielmehr die Phasengrenzreaktion zwischen flüssiger und gasförmiger Phase und das Lösen der Alkalioxide aus dem Netzwerk der Schlacke in Betracht.

3.2 Physikalische Eigenschaften alkalihaltiger Hochofenschlacken

3.2.1 Dichte



Bild 3.23: Einfluß der Temperatur und des Na₂O- Gehaltes auf die Dichte einer Schlackenschmelze der Zusammensetzung 48,5%SiO₂, 40,9%CaO, 10,6%Al₂O₃, B₁=0,84

Alkalien verringern die Dichte von flüssigen Schlacken. Im **Bild 3.23** [11] wird die Dichte eines Vierkomponenten- System Al₂O₃-CaO-SiO₂-Na₂O in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Na₂O- Gehalt dargestellt. Mit ansteigendem Na₂O- Gehalt bis 12,49% verringert sich die Dichte bei 1400°C z.B. von 2,86 auf 2,57 g/cm³.

Für die Bestimmung der Dichte von Schmelzen und Schlacken benutzt man seit langem die additive Methode. Mittels dieser Methode kann das molare Volumen V_M und die Dichte ρ aus den Formeln (3.52) und (3.53) [48], mit M_i , X_i , $\overline{V_i}$ entsprechend der molaren Masse, dem molaren Anteil und dem partiellen Molarvolumen, berechnet werden.

$$\mathbf{V}_{\mathrm{M}} = \sum_{i} \mathbf{X}_{i} \cdot \overline{\mathbf{V}}_{i} \tag{3.52}$$

$$\rho = \frac{\sum_{i} M_{i} \cdot X_{i}}{V_{M}}$$
(3.53)

Empfohlene Werte [11] des partiellen Molarvolumens verschiedener Schlacken sind in **Tabelle 3.11** gegeben.

Schlacken- komponente i	$\overline{\mathrm{V}}$, cm ³ /Mol	Schlacken- komponente i	$\overline{\mathrm{V}}$, cm ³ /Mol
Al ₂ O ₃	$28,31 + 32 \cdot x_{Al_2O_3} + 31,45 \cdot x^2_{Al_2O_3}$	SiO ₂	$19,55 + 7,966 \cdot x_{SiO_2}$
CaF ₂	31,3	MnO	15,6
CaO	20,7	Na ₂ O	33,0
FeO	15,8	P_2O_5	65,7
Fe ₂ O ₃	38,4	MgO	16,1
K ₂ O	51,8	TiO ₂	24,0

Tabelle 3.11: Empfohlene \overline{V} - Werte für verschiedene Schlacken bei 1500°C [11]

In der **Tabelle 3.12** sind nach Gleichung (3.53) berechnete Dichtewerte für eine typische Hochofen-Endschlacke und eine primäre Hochofen-Schlacke dargestellt. Steigende K₂O- und Na₂O-Gehalte setzen die Schlackendichte herab. Der Einfluß des Kaliumoxides auf die Dichte ist etwas stärker als der des Natriumoxides ausgeprägt. Die Dichte einer primären Schlacke ist höher als die einer typischen Abstichschlacke, da höhere FeO- Gehalte der Schlacke im Allgemeinen zu einer Erhöhung der Dichte führen.

Tabelle 3.12: Änderung der Schlackendichte zwei typischen Hochofenschlacken in Abhängigkeit von dem Alkaligehalt der Schmelze bei 1500°C

%K ₂ O bzw. %Na ₂ O	Dichte einer HO-A 37,2%SiO ₂ , 41,0% 9,7%MgO in g/cr	bstichschlacke mit CaO, 12,1%Al ₂ O ₃ , n ³ , berechnet für:	Dichte einer primärer HO-Schlacke mit 38,9%SiO ₂ , 32,4%CaO, 10,9%Al ₂ O ₃ , 2,8%MgO, 15,0%FeO in g/cm ³ , berechnet für:		
	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	
0	2,739	2,739	2,912	2,912	
1	2,727	2,728	2,895	2,897	
3	2,701	2,706	2,864	2,870	
5	2,676	2,684	2,832	2,842	

Die Dichte wird von der Struktur und der Art der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen wesentlich beeinflußt. Stoffe mit kovalenter Bindung weisen gegenüber Stoffen mit Ionenbindung auf Grund der viel geringeren Zwischenräume zwischen den Teilchen größere Dichten auf [49]. Die Existenz von Anionenkomplexen hat auch einen Einfluß auf die Dichte der Schlacken. Führt die Komplexbildung zu einer Auflockerung der Struktur, so beobachtet man einen Abfall der Dichtewerte, während durch eine starke gegenseitige Ionenpolarisation ein Dichteanstieg hervorgerufen wird.

3.2.2 Aufschmelzverhalten

Wichtige Alkaliverbindungen und ihre Schmelz- und Siedetemperaturen sind in der Tabelle 3.13 dargestellt.

Alkali- Verbindung (Element)	Schmelztemperatur, °C	Siedetemperatur, °C	Alkali- Verbindung	Schmelztemperatur, °C	Siedetemperatur, °C
Na	98	883	KCI	771	1477
NaCI	800	1465	K ₂ O	878	881
Na ₂ O	1132	-	КОН	406	1323
NaOH	323	1388	KNO ₃	339	-
Na ₂ CO ₃	858	-	K ₂ CO ₃	901	-
NaCN	562	1530	K ₂ SO ₄	1074	-
Na ₂ SiO ₄	1089	-	KCN	622	1625
К	63,4	759	K ₂ SiO ₄	976	-

Tabelle 3.13: Schmelz- und Siedetemperaturen von Natrium, Kalium und ihren wichtigstenVerbindungen [50-54]

Im Allgemeinen wirken die Alkalien auf die Schlackenerweichungstempratur und die Schmelztemperatur erniedrigend. Bei Betrachtung der Vierstoffsysteme CaO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ und CaO-Na₂O-MgO-SiO₂ (**Bild 3.24**) sieht man, daß Na₂O nur dann die Schmelztemperatur beeinflußt, wenn die Basizität CaO/SiO₂ der Schmelze unter 0,5 ist. Im Gegensatz dazu, steigt die Schmelztemperatur bei größerer Basizität deutlich an.



Bild 3.24: Vierstoffsysteme CaO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ und CaO-Na₂O-MgO-SiO₂ [11]

An der TU Oulu (Finnland) wurde im Rahmen des gemeinsamen EGKS- Projektes [4] der Einfluß von Alkalien auf das Aufschmelzverhalten unterschiedlicher Schlacken untersucht. Es wurden primäre Schlacken aus unterschiedlichen Hochöfen in Abhängigkeit vom verwendeten Möller ausgewählt.

Natriumoxid wurde den Schlacken als Natriummetasilikat Na₂SiO₃ zugegeben. In der **Tabelle 3.14** sind einige Beispiele der untersuchten Schmelzen mit Na₂O- und FeO- Zusätzen angegeben [4]. Die Solidus- und Liquidustemperaturen wurden durch DTA- Analyse bestimmt.

 Tabelle 3.14:
 Solidus und Liquidustemperaturen unterschiedlicher synthetischer hochofenähnlicher

 Schlacken [4] (Massengehalt in %)

Schlacke, Nr.	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	B ₁	B ₂	B ₃	Solidus- temperatur, °C	Liqidus- temperatur, °C
1	90,92	3,08	2,21	3,79	0	0	0,03	0,06	0,06	1197	>1550
					0	5				773	1502
					45	0				1162	1474
					45	5				772	1297
2	45,75	38,11	3,29	12,85	0	0	0,83	0,90	0,71	1224	1254
					0	1				1074	1266
					0	3				1076	1264
					0	5				1073	1257
					45	0				1071	1160
					45	5				1008	1186
3	75,23	16,1	4,8	3,87	0	0	0,21	0,28	0,26	1142	>1550
					0	1				1079	>1550
					0	3				1073	1463
					0	5				1077	1395
					45	0				1095	1143
					45	5				983	1164
$B_1 = %CaO/\%SiO_2$, $B_2 = (%CaO + \%MgO)/\%SiO_2$, $B_3 = (%CaO + \%MgO)/(\%SiO_2 + \%Al_2O_3)$											

Wie man aus der Tabelle ersieht, erniedrigt Na₂O die Liquidustemperatur in den Schlacken, die 0 oder 45% FeO enthalten. In der Schlacke *1* (B₁(%CaO/%SiO₂)=0,03, FeO%=0) mit 5% Na₂O-Zugabe reduziert sich die Solidustemperatur um 424K. Die Solidustemperatur der gleichen Schlacke mit 45% FeO wird um 390 K gesenkt. Am Beispiel der Schlacke *2* (B₁=0,83) sind die Änderungen des Aufschmelzverhaltens gering. In der Schlacke *3* (B₁=0,21) hat eine Na₂O-Zugabe von 1, 3 oder 5 % kaum einen Einfluß auf Solidustemperatur, verringert jedoch wesentlich die Liquidustemperatur. Bei einer Zugabe von 45% FeO und 5% Na₂O verringert sich die Solidustemperatur. Die Liquidustemperatur ist in diesem Fall sogar etwas höher.

Diese Ergebnisse bestätigen, daß Na₂O bei einer Basizität von mehr als 0,5 kaum einen Einfluß auf die Aufschmelzverhalten hat. Die Solidus- und Liquidustemperaturen der Schlacken werden stark gesenkt, wenn die Basizität der Schlacke unter 0,3 liegt.

3.2.3 Viskosität

In der metallurgischen Praxis finden die Alkalioxide in der Regel als Flußmittel ihre Anwendung. Ihre

Eigenschaft, die Viskosität von Schlacken zu verringern, ist bekannt. In **Bild 3.25** werden Daten von zahlreichen Viskositätsuntersuchungen in den Zweistoffsystemen Na₂O-SiO₂ und K₂O-SiO₂ gezeigt. Die Vergrößerung des Na₂O und K₂O-Gehaltes führt zu einer Viskositätserniedrigung des Systems. Kalium- und Natriumkationen zählt man zu den Netzwerkmodifikatoren. Sie zerstören das silikatische Netzwerk und bewirken eine Viskositätserniedrigung. Steigende Temperaturen bei konstanter Zusammensetzung verringern die Viskosität.



Bild 3.25: Einfluß von Kalium- bzw. Natriumoxid auf die Viskosität von binären K_2O-SiO_2 - und Na₂O-SiO₂-Schlacken bei 1300°C und 1400°C [11]



Bild 3.26: Viskosität im Dreistoffsystem CaO-Na₂O-SiO₂ bei 1400°C in 10⁻¹Pa·s [11]

Im Dreikomponenten-System CaO-Na₂O-SiO₂ (1400°C) senken erhöhte Na₂O-Gehalte die Viskosität der Schlacke bei 1400°C stark (**Bild 3.26**).

An der TU Oulu wurde im Rahmen des gemeinsamen EGKS-Projektes [4] der Einfluß von Alkalien auf die Viskosität von primären Schlacken, den zuerst gebildeten flüssigen Phasen im Hochofenprozeß, untersucht. Zu einer Schlacke mit der chemischen Zusammensetzung 45,75% SiO₂, 38,11% CaO, 12,85% Al₂O₃, 3,29%MgO, B₁(%CaO/%SiO₂)=0,83 wurden 1, 3 und 5% Na₂O zugegeben. Die Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses auf die Viskosität der Schlacke sind in **Bild 3.27** dargestellt.

Mit zunehmendem Na₂O- Gehalt in dieser Schlacke wird die Schlacke "kürzer", das heißt, die Viskosität nimmt mit sinkender Temperatur schneller zu. Dieses Verhalten ist für basische Schlacken typisch. Im Gegensatz dazu sind saure Schlacken mit einer Basizität B_1 unter 0,9 "lang". Ihre Viskosität ändert sich mit sinkender Temperatur langsam.



Bild 3.27: Viskosität der Schlacke 45,75%SiO₂, 38,11%CaO, 12,85%Al₂O₃, 3,29%MgO, (B₁=0,83) (1P= 10^{-1} Pa·s) in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Na₂O-Gehalt [4]

Weitere Versuche haben eine Erhöhung der Viskosität durch Na₂O- Zugaben ergeben [4]. Eine Schlacke mit der chemischen Zusammensetzung 49,4% SiO₂, 4,3% CaO, 29,4% Al₂O₃, 1,9% MgO, 15,0% FeO (B₁=0,09) hat eine andere Tendenz gezeigt (**Bild 3.28**). Mit Erhöhung des Na₂O-Gehaltes auf 5% ist die Viskosität gestiegen. Augenscheinlich ist der Natriumoxideinfluß auf die Schlackenviskosität von der chemischen Zusammensetzung abhängig.



Bild 3.28: Einfluß der Na₂O- Zugabe auf Viskosität der Schlacke: 44,1% SiO₂, 4,2% CaO, 20,1% Al₂O₃, 1,5% MgO, 30,0% FeO (B₁=0,095) (1P=10⁻¹Pa·s) [4]

Das Phasendiagramm Fe_xO-Na₂O-SiO₂ zeigt, daß Na₂O die Viskosität bei konstantem Verhältnis SiO₂/Fe_xO wesentlich verringert [11].



Bild 3.29: Viskosität im Fe_xO-Na₂O-SiO₂- System bei 1430°C (1P=10⁻¹Pa·s) [11]

Die Berechnung der Viskosität von zwei unterschiedlichen Schlacken nach *Urbain* [55] ist in der **Tabelle 3.15** dargestellt.

%Na ₂ O	Viskosität von HO-Abstichschlacken mit 37,2%SiO ₂ , 41,0%CaO, 12,1%Al ₂ O ₃ , 9,7%MgO in P (1P=10 ⁻¹ Pa·s), berechnet nach Urbain	Viskosität von primären HO-Schlacken mit 38,9%SiO ₂ , 32,4%CaO, 10,9%Al ₂ O ₃ , 2,8%MgO, 15,0%FeO in P (1P=10 ⁻¹ Pa·s), berechnet nach Urbain
0	3,35	5,08
1	3,08	4,63
3	2,61	3,86
5	2,21	3,21

Tabelle 3.15: Viskosität von zwei typischen HO- Abstichschlacken mit 0, 1, 3 und 5% Na₂O- Zugabe bei 1500°C

3.2.4 Oberflächenspannung

Natrium- und Kaliumoxid zählen zu den oberflächenaktiven Schlackenkomponenten, sie verringern die Oberflächenspannung von Schlackenschmelzen. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Anziehungskräfte der Alkalioxide zu den Komponenten der Lösung schwächer als zu sich selbst sind. Die gelösten Alkalioxide werden bevorzugt an der Oberfläche des Lösungsmittels angereichert und bilden eine gesättigte reaktionshemmende Adsorptionsschicht.

Wie das **Bild 3.30** zeigt, sinkt die Oberflächenspannung des Systems K₂O-SiO₂ mit steigendem Kaliumoxidgehalt. Dabei steigt der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung an. Je größer die Temperatur der Schmelze ist, desto kleiner wird die Oberflächenspannung [11].



Bild 3.30: Abhängigkeit der Oberflächenspannung und ihres Temperaturkoeffizienten in einer K₂O-SiO₂ Schlacke vom K₂O- Gehalt bei 1400°C [11]

Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Gehalt an Natriumoxid (rechts) und von K₂O (links) für zwei Silikatsysteme ist in **Bild 3.31** dargestellt. Es wird den zwei verschiedenen Schlacken, die aus

CaO, SiO₂, Al₂O₃ und MgO bestehen, Kaliumoxid bzw. Natriumoxid bis zu einem Gehalt von 10% zugegeben. Die Oberflächenspannung in die Schlacke 2 sinkt bei einer K₂O-Zugabe von 10% von 440 auf 205 mN/m und bei einer Na₂O-Zugabe von 440 auf 220mN/m. Man kann beobachten, daß Kaliumoxid die Oberflächenspannung stärker als das Natriumoxid beeinflußt. Die Oberflächenspannung der Schlacke 2 ist wegen eines höheren MgO- Gehaltes von 13% etwas höher als die der Schlacke *l* mit 8%MgO.



Bild 3.31: Einfuß von Kalium- bzw. Natriumoxid auf die Oberflächenspannung [11]

Berechnungen nach vier bekannten Oberflächenspannungs-Modellgleichungen [10, 56-58] mit zwei ausgewählten Schlacken haben gezeigt, daß Alkalien auf die Oberflächenspannung der Systeme reduzierend wirken (**Tabelle 3.16**).

Tabelle 3.16: Oberflächenspannung von zwei typischen Hochofenschlacken mit 0, 1, 3 und 5% Na2OZugabe in mN/m (1500°C) [56, 57, 10, 58]

%Na ₂ O	Oberfläch (37,2%SiO ₂ ,	enspannung v 41,0%CaO, 1 mN/m, bere	on HO-Abstic 2,1%Al ₂ O ₃ , 9 echnet nach:	chschlacke 9,7%MgO) in	Oberflächenspannung von primärer HO-Schlacke (38,9%SiO ₂ , 32,4%CaO, 10,9%Al ₂ O ₃ , 2,8%MgO), 15,0%FeO in mN/m, berechnet nach:			
	Dietzel	Salmang	Sato	Jouenne	Dietzel	Salmang	Sato	Jouenne
0	424	486	480	445	413	473	472	432
1	420	483	478	443	409	470	470	431
3	413	477	475	441	402	464	467	428
5	406	471	471	438	396	458	463	426

4 Alkalikreislauf bei der Roheisenerzeugung im Hochofen

4.1 Thermodynamische Eigenschaften von Alkaliverbindungen

Alkaliverbindungen treten im Hochofen normalerweise als Oxide, Karbonate, Cyanide und Silikate auf. Thermodynamische Parameter beschreiben die Voraussetzungen für die Existenz der Alkaliverbindungen und ihr chemisches Verhalten im Hochofen. Infolge größeren Kaliumgehaltes im eingesetzten Möller ist der gesamte Kaliumgehalt im Ofen etwa 2 mal höher im Vergleich zum Natriumgehalt. Kaliumverbindungen sind bei Hochofenbedingungen weniger stabil als Natriumverbindungen. Dieses Verhalten läßt sich aus dem Dampfdruck der Alkalimetalle erklären. Je niedriger der Dampfdruck ist, desto stabiler sind diese Komponenten. Verbindungen von Na und K verhalten sich im Allgemeinen ähnlich. Deswegen betrachtet man bei der Alkaliproblematik im Hochofen das Verhalten der beiden Elemente K und Na sowohl einzeln als auch gemeinsam.

In **Bild 4.1** sind die Sauerstoffpotentiale von einigen wichtigen Alkaliverbindungen und CO über der Temperatur dargestellt [59, 60]. Wie man aus der Abbildung ersieht, erweisen sich Natriumverbindungen stabiler als Kaliumverbindungen.

4.1.1 Verhalten von Alkalikarbonaten

Natriumkarbonat Na_2CO_3 und Kaliumkarbonat K_2CO_3 haben einen Schmelzpunkt von 858°C bzw. 901°C [53]. Reine Alkalikarbonate können durch *CO* zu Alkalidampf bei Temperaturen über 1200°C und bei einem Druck von 1bar reduziert werden (**Bild 4.1**). Bei niedrigen Temperaturen kann diese Reduktion nur dann stattfinden, wenn der Alkalidampfpartialdruck gering ist. Die Reduktion der Alkalikarbonate kann nach folgenden Gleichungen ablaufen

$$K_2CO_3 + CO(g) = 2K(g) + 2CO_2(g)$$
 (4.1)

$$Na_2CO_3 + CO(g) = 2Na(g) + 2CO_2(g)$$
 (4.2)

Bei einer Temperatur von 800°C und einem Verhältnis $CO/CO_2 = 2,8$ beträgt der Partialdruck des Kaliumdampfes im Hochofen ca. 1·10⁻⁵ bar. Die Verbindung K_2CO_3 ist bei diesen Bedingungen bis zu 900°C stabil.

$$4/3 \text{ K} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{K}_2 \text{CO}_3 \tag{4.3}$$

Für die Bildung von Natriumkarbonat gilt die Reaktionsgleichung

$$4/3Na + 2/3C + O_2 = 2/3Na_2CO_3 \tag{4.4}$$

57

Karbonate werden teilweise mit dem Gas aus dem Hochofen ausgetragen. Die übrigen Anteile lagern sich im Möller ab und werden im Hochtemperaturbereich zu Alkalidampf reduziert.



Bild 4.1: Änderung der freien Standardenergien für Alkaliverbindungen [60]

4.1.2 Verhalten von Alkalicyaniden

Natriumcyanid und Kaliumcyanid schmelzen bei 562 bzw. 622°C und sieden bei 1625 bzw. 1530°C [52, 53]. Alkalicyanide befinden sich in Rast und Gestell im flüssigen Zustand. Ihre Bildung ist durch hohe Aktivitäten von Stickstoff und Sauerstoff in diesen Bereichen verursacht. Die im Hochofen existierenden Cyanide C_2N_2 und *HCN* sind deutlich instabiler als die Alkalicyanide. Bildung und Existenz von Cyaniden hätten ohne Alkalien keine große Bedeutung (**Bild 4.2**).

$$2K(Na) (g) + 2C + N_2(g) = 2K(Na)CN(g)$$
(4.5)

$$2K(Na) (g) + 2C + N_2(g) = 2K(Na)CN(l)$$
(4.6)

Der Dampfdruck von flüssigem *KCN* beträgt $6,68 \cdot 10^{-1}$ bar bei 1527°C und $1,07 \cdot 10^{-2}$ bar bei 1027°C. Reiner Kaliumdampf und Kaliumcyanid sind im Verhältnis von ungefähr 1:1 vorhanden[61].

Cyanide sind gegenüber Silikaten relativ instabil. Bei niedrigeren SiO_2 -Aktivitäten werden Silikate auf Kosten der Cyanide gebildet. Kalium- und Natriumoxide sind instabiler als Cyanide. Alkalikarbonate werden unterhalb von 1100°C auf Kosten der Cyanide gebildet. In Ofenbereichen mit niedriger Temperatur werden *KCN* und *NaCN* durch *CO*₂ oxidiert:

$$2\text{KCN}(1) + 4\text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{N}_2(g) + 5\text{CO}(g) \tag{4.7}$$

$$2NaCN(1) + 4CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + N_2(g) + 5CO(g)$$

$$(4.8)$$



Bild 4.2: Änderung der freien Standardenergien für die Bildung von Oxiden, Silikaten, Karbonaten aus Cyanide von Natrium und Kalium [59]

Dieser Prozeß ist von der Temperatur und dem CO/CO_2 -Verhältnis abhängig. Unter Gleichgewichtbedingungen sind die Cyanide instabil und oxidieren vollständig. Im Hochofen herrschen keine Gleichgewichtszustände und die Gasgeschwindigkeiten sind sehr hoch. Die Schachtatmosphäre zeichnet sich durch niedrige CO_2 -Gehalte aus. Deswegen oxidieren die Cyanide nicht vollständig und gelangen in das Gichtgas.

4.1.3 Verhalten von Alkalisilikaten

Natriumsilikat schmilzt bei 1089°C [52] und der Schmelzpunkt von Kaliumsilikat liegt bei 976°C [51]. Alkalien werden in den Hochofen als komplexe Silikate eingetragen. Das Verhalten von Alkalisilikaten ist in erster Linie von der Stabilität des Kalium- und Natriumsilikates im Hochofen abhängig. Aus **Bild 4.1** kann man abschätzen, daß die Silikate mit Hilfe von Kohlenstoff nur bei höheren Temperaturen reduziert werden können. Das Alkaliverhalten kann mit Hilfe der Thermodynamik nach folgender Reaktion beschrieben werden (Beispiel Kalium)

$$2K_2SiO_3 + 2C \rightarrow 4K(g) + 2SiO_2 + 2CO(g) \tag{4.9}$$

Mit der Annahme, daß Wüstit unter gleichen Bedingungen im Gleichgewichtszustand mit der Gasphase ist, bekommt man folgende Gleichung

$$FeO + CO(g) \rightarrow Fe + CO_2(g)$$
 (4.10)

Dann kann die Reduktion von Kaliumsilikat folgendermaßen dargestellt werden

$$2K_2SiO_3 + 2Fe \rightarrow 4K(g) + 2SiO_2 + 2FeO$$
(4.11)

Aus der Änderung der freien Standardenergie für die obigen Reaktionen wurde ein Gleichgewichtsdampfdruck des Kaliums bei 1000°C von 10⁻⁵bar bestimmt[62]. Falls Kalium sich im Ofen als Silikat befindet, bei dem die Kaliumaktivität ein Zehntel der Aktivität des Kaliumsilikates ist, beträgt der Dampfdruck unter Gleichgewichtsbedingungen bei 1000°C 10⁻⁶bar. Kaliumsilikat im Möller wird im Bereich der "Haltezone" (**Bild 4.3**) reduziert, falls Kaliumdampfdruck weniger als 10⁻⁵bar ist. Wenn der Kaliumdampfdruck diesen Wert übersteigt, bildet sich Kaliumsilikat. Gleiche Berechnungen für Natriumsilikat ergaben einen Gleichgewichtsdampfdruck des Natriums bei 1000°C von 1,8·10⁻⁶bar.



Bild 4.3: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Hochofenhöhe [59]

In der Hochtemperaturzone können die Alkalisilikate durch Kohlenstoff reduziert werden:

$$2K_2SiO_3 + 6C \rightarrow 4K(g) + 2Si + 6CO(g) \tag{4.12}$$

oder

$$2K_2SiO_3 + 2C \rightarrow 4K(g) + 2SiO_2 + 2CO(g)$$

$$(4.13)$$

Aus **Bild 4.1** kann man ableiten, daß reines Kaliumsilikat bei über 1550°C durch Kohlenstoff und CO-Gas zu reinem Kaliumdampf mit einem Druck von 1bar reduziert werden kann. Natriumsilikat wird bei Temperaturen über 1700°C reduziert. Die Reduktion der Alkalisilikate zu Alkalimetalldampf findet bei Temperaturen von 1300-1500°C statt. Wegen der hohen Geschwindigkeiten des Gases im Hochofen ist der Gleichgewichtsdampfdruck für Alkalimetalle nicht erreichbar. *Abraham* und *Staffansson* [59] sind der Meinung, daß dies die Ursache für die Existenz unreduzierter Alkalimetalle in der Schlacke ist. Im Vergleich zu den Karbonaten sind Silikate stabilere Verbindungen. Die Aktivität der Karbonate ist deutlich niedriger und die Kalium- und Natriumdampfdrücke sind höher.

4.1.4 Verhalten von Alkalioxiden

Der Schmelzpunkt des Natriumoxids liegt bei 1132°C, das Kaliumoxid schmilzt schon bei 878°C [51]. Natriumoxid wird über 1000°C durch Kohlenstoff zu Natriummetalldampf bei einem Druck von 1bar reduziert. Vergleichsweise wandelt sich das Kaliumoxid bei 815°C zu Kaliummetalldampf um. Diese Reduktion kann auch bei niedrigeren Temperaturen erfolgen, wenn der Alkalidampfdruck wie z.B. im Schacht des Hochofens unter 1bar liegt. Die thermodynamische Stabilität der Alkalioxide kann im Bereich von niedrigeren Temperaturen oberhalb der "Haltezone" (**Bild 4.3**) durch folgende Reaktionen bestimmt werden

$$K_2O + CO(g) \rightarrow 2K(g) + CO_2 \tag{4.14}$$

$$Na_2O + CO(g) \rightarrow 2Na(g) + CO_2 \tag{4.15}$$

Aus diesen Gleichungen kann man sehen, daß der Alkalidampfdruck vom CO/CO_2 -Verhältnis abhängig ist. Bei einer Temperatur von 800°C und $CO/CO_2 = 2,8$ beträgt der Gleichgewichtsdampfdruck von Kalium 0,55 bar. Diese Bedingungen tragen zur schnellen Reduktion von Kaliumoxid im Schacht bei. Gleiche Berechnungen für Natriumoxid ergeben einen Gleichgewichtsdampfdruck des Natriums von 0,06 bar bei einer Temperatur von 1000°C. Dies bestätigt, daß Na₂O bei diesen Bedingungen stabiler als K₂O ist.

4.2 Eintrag und Austrag im Hochofen

4.2.1 Alkalieintrag

Alkalien werden bis zu 50% der gesamten Menge mit dem Koks insbesondere in Form von komplexen Silikaten in der Koksasche eingetragen. Weitere Einträge erfolgen über Sinter (ca. 30%) und Pellets (bis 15%). Eisenträger wie Erz und eisenhaltige Hüttenreststoffe sind eine wichtige Alkaliquelle im Hochofenprozeß. Eingeblasene Kohle, flüssige Brennstoffe (Erdöl) und in geringerem Maße Teeröl, bringen ebenfalls Alkalien in den Ofen ein. Das ungefähre Massenverhältnis Na/K in der eingetragenen Alkalimenge beträgt 1/2.

In der **Tabelle 4.1** ist der Anteil der Möllerstoffe am gesamten Alkalieintrag in Hochöfen unterschiedlicher Hüttenwerke dargestellt [4].

 Tabelle 4.1: Anteil der Möllerstoffe am gesamten Alkalieintrag in Hochöfen unterschiedlicher

 Hüttenwerke [4]

Work	Anteil am ges	Alkalieintrag,			
WCIK	Koks	Sinter	Pellets	kg/t RE	
Voest Alpine Stahl GmbH , Linz (VASL)	28	45	19	4,95	
EKO Stahl GmbH	49	31	18	2,70	
Thyssen Krupp Stahl	48 - 59	21 - 28	4 - 6		
AG (TKS)	Kohle 10 - 17	Erz: 2 - 7		2,55 - 2,79	

In einem modernen Hochofen mit einer hohen Erzeugungsleistung von 9000 t RE/24h und einem

Alkalieintrag von 2,5 – 2,8 kg/t RE werden bis zu 25 Tonnen Alkalien pro 24h eingetragen. Der Alkalieintrag Na₂O + K₂O in den Hüttenwerken der Europäischen Union liegt zwischen 1,30 und 4,95 kg/t RE, in den Dillingener Hüttenwerken AG (HO Nr 5) z.B. bei 2,8 kg/t RE [1]. Es wurde über erheblich höhere Alkalieinträge bei einigen Hochofen- Werken, die russische Konzentrate verarbeiten, sowie aus der VR China und Mexiko berichtet. Sie liegen bei 8 bis 10 kg/t RE, so hoch wie sie früher auch in Europa lagen, als im großen Umfang einheimische Erze verarbeitet wurden [63]. Die Alkalibelastung im Hüttenkombinat in Mariupol, Hüttenwerke Ilicha, Ukraine, beträgt sogar 12 kg/t RE. Dieser hohe Alkalieintrag ist durch die Erzzusammensetzung und das Recycling von alkalireichen Schlacken aus der Herstellung von Ferromangan bedingt [64].

4.2.2 Alkaliaustrag

Um die Kreislaufmenge gering zu halten, ist es notwendig, einen möglichst hohen Anteil der in den Hochofen eingetragenen Alkalien wieder auszutragen. Nach **Bild 4.4** geschieht dies zum größten Teil durch die Schlacke und mit geringeren Anteilen durch das Gichtgas und als Ablagerung in dem Rohrsystem und im Waschwasser.



Bild 4.4: Alkaliaustrag aus dem Hochofen [42]





Bild 4.6: Na₂O – Austrag aus dem Hochofen [42]

Bei Betrachtung von Bild 4.5 und Bild 4.6 wird sichtbar, daß Natrium zum größten Teil mit der

Schlacke abgeführt wird. Im Gegensatz dazu wird Kalium zu einem wesentlich größeren Teil mit dem Gichtgas ausgetragen. Die Verteilung des Austrages hängt wesentlich von der sauren oder basischen Ofenfahrweise und von der Temperatur der Abstichschlacke ab [63]. Es wird berichtet, daß die auf saurer Möllerung basierende Hochofentechnologie einen höheren Alkaliaustrag durch Abstichschlacke hat. Bei niedrigeren Temperaturen der Abstichschlacke werden höhere Alkalimengen der Schlacke abgeführt. Höhere Temperaturen und Geschwindigkeiten des Schachtgases haben einen höheren Anteil an mit dem Gichtgas ausgetragenen Alkalien zur Folge.

4.2.2.1 Austrag mit der Schlacke

Im Allgemeinen hängt der Alkaligehalt (%Na₂O+%K₂O) der Abstichschlacke von der Schlackenbasizität ab. Das **Bild 4.7** zeigt, wie fallende Basizitäten zu einem deutlichen Anstieg des Alkaligehaltes in der Schlacke führen [63].

Abstichschlacken moderner Hochöfen enthalten zwischen 0,8% (Dillingener Hüttenwerke AG) und 2,5% (Voest-Alpine Stahl GmbH) Alkalioxide [4]. Die höheren Gehalte der Endschlacke bei der VASL sind mit dem höheren Eintrag von 4,95 kg(Na₂O, K₂O)/t RE und der sauren Fahrweise (%CaO/%SiO₂ =0,95) zu erklären.



Bild 4.7: Alkaligehalt der Schlacke in verschiedenen Hochöfen in Abhängigkeit von der Basizität B₃= (%CaO+%MgO)/(%SiO₂+%Al₂O₃) [63]

4.2.2.2 Alkaliaustrag durch das Gichtgas

Ein geringer Anteil der Alkalien wird mit dem Gichtgas als Alkalidämpfe, Alkalikarbonate und

Cyanide ausgetragen. In Hochöfen werden typischerweise 20% der Alkalien durch die Gicht und 80% durch die Abstichschlacke ausgeführt [7]. Höhere Strömungsgeschwindigkeiten, Mittelgängigkeit des Ofens und hohe Basizitäten des Möllers tragen zu einer Erhöhung der Alkaliaustragsrate mit dem Gichtgas bei. In einigen Fällen werden mit dem Gichtgas bis zu 50% der Alkalien ausgetragen [63].



-

Bild 4.8: Einfluß des Alkaliaustrages mit der Schlacke auf den Koksverbrauch (*1*) und die Ofenleistung (*2*) [64].

Es wird angestrebt, den Anteil der mit der Schlacke ausgetragenen Alkalien zu steigern. Ein hoher Alkaliaustrag mit der Schlacke hat einen positiven Einfluß auf den Koksverbrauch und die Ofenleistung (**Bild 4.8**). Bei einem Alkaliaustrag durch die Schlacke von 85-90% ist es möglich, den negativen Alkalieinfluß auf den Hochofenprozeß zu neutralisieren. [64].

4.3 Auswirkungen der Alkalien auf den Hochofenprozess

Alkalien haben hauptsächlich einen negativen Einfluß auf den Hochofenprozeß. Sie sind neben Blei, Zink und Schwefel die Kreislaufstoffe, die in verschiedenen Ofenzonen als reine Elemente und Verbindungen auftreten und sich dort ansammeln können.

Die Kreislaufstoffe werden in Hochtemperaturzonen reduziert. Sie verdampfen und führen damit Wärme aus diesen Zonen ab. Wegen ihrer Oxidation und Kondensation in kälteren Zonen wird die Wärme ungünstig in höhere Ofenbereiche übertragen, wo sie nicht optimal genutzt werden kann. Es kommt dadurch zum frühzeitigen Erweichen des Möllereinsatzes, was zu Prozeßstörungen führen kann, und der Koksverbrauch steigt. Es ist auch bekannt, daß Alkalien die Aktivität der eingeblasenen Kohle in der Wirbelzone und den damit verbundenen Verbrennungsgrad erhöhen [65]. Ihr positiver Einfluß auf die Reduktion wurde in einem Patent dokumentiert [66].

4.3.1 Koks

Nach [67] läßt eine Zunahme des Alkalieintrages von 1 kg/t RE den Koksverbrauch um 3,5 kg/t RE ansteigen. Betriebsuntersuchungen bei Klöckner Stahl AG (heute Stahlwerke Bremen GmbH) ergaben eine mittlere Steigerung des Koksverbrauches um 12 kg/t RE pro eingetragenes kg Alkalien/t RE [68].

Alkalien erhöhen bei gegebener Temperatur die Umsatzgeschwindigkeit des Kokses

$$C+CO_2(g) \to 2CO \tag{4.16}$$

und verschieben den Beginn der Koksvergasung zu tieferen Temperaturen [63, 69-73]. Im Temperaturbereich von 700 – 1100°C ist die chemische Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Koksangriffs [74]. Der mikroskopische Aufbau des Kokses ändert sich dabei nicht. Alkalien katalysieren die Umsetzung aller untersuchten Koksarten gleichermaßen [75].

Im mittleren Bereich des Ofens beginnen die durch Alkalien hervorgerufenen chemischen Reaktionen und katalysierten selektiven Vergasungsreaktionen. Dabei kann die Aktivität des Kokses um 50-100 % gesteigert werden. [76]. Dadurch, daß die Wärme sich in höheren Bereichen des Schachts entwickelt, verschiebt sich die Temperaturfront nach oben. Die Wärme des aufsteigenden Gases wird vom Möller schlechter aufgenommen und ein größerer Wärmeanteil wird mit dem Gichtgas ausgetragen, wodurch der Verbrauch an Brennstoff steigt.

Der erhöhte Abbrand der Koksoberfläche verringert die Porenwandstärke und erhöht damit die Mikround Stückfestigkeit und die Porosität. Mit zunehmendem Alkaligehalt steigt im Allgemeinen der Koksabbrand an und die Festigkeit nimmt ab. [77-79]. Der Koksverbrauch des Hochofens steigt durch diese Einflüsse und die Produktivität verschlechtert sich.

Die Untersuchungen an dem mit Stickstoff gelöschten Hochofen Nr.1 der Nippon Steel Corp., Nagoya, zeigen jedoch, daß selbst Alkaligehalte bis zu 5 % im Koks dessen Festigkeit nicht beeinflussen [80].

4.3.2 Einfluß der Alkalien auf die Möllereigenschaften

Die Alkalien führen zu einer nachteiligen Veränderung der Eisenträger. Dazu gehören der Zerfall (das Entstehen von Feinkorn bei erhöhter Temperatur), das Schwellen, das frühzeitige Erweichen und Teigigwerden über einen vergrößerten Temperatur- und Ofenbereich [63].

Kalium und Natrium wirken sowohl auf die Möllerstoffe als auch auf die Gangart schmelzpunkterniedrigend. Sie senken die Viskosität der Schlacke (siehe Abschnitt "Einfluß der Alkalien auf die Schlackeneigenschaften"). Die Schlacke kann die Eisenoxidkörner umhüllen und die zur Reduktion zur Verfügung stehende Fläche vermindern. Damit verlagert sich die Reduktion in die tieferen Ofenbereiche. Die Verlagerung der Reduktion zu höheren Temperaturen wirkt sich infolge des erhöhten Anteils der direkten Reduktion nachteilig auf den Koksverbrauch aus. Dadurch wird die Erweichungs- und Schmelzzone des Möllers vergrößert. Dies hat einen erhöhten Druckabfall, eine schlechtere Durchgasung [6, 81] und den Anstieg der Stauchungshäufigkeit zur Folge [68]. Gleichzeitig erhöhen Alkalien die Reduzierbarkeit und den Endreduktionsgrad der Möllerstoffe [7, 82, 83].

4.3.3 Einfluß der Alkalien auf die Ansatzbildung

Alkalien nehmen an der Ansatzbildung aktiv teil (**Bild 4.9**). Ansätze können sich im Ofen im mittleren bis unteren Schacht und in der Rast bilden. Ansätze in der Schlackenbildungszone können den Ofengang empfindlich stören. Häufiger sind jedoch Ansätze, die sich im mittleren Schachtbereich bilden und erhebliche Ausmaße annehmen können. Sie weisen vielfach eine beträchtliche Festigkeit auf, erreichen Dicken bis zu 1,5 m und mehr und erstrecken sich in der Höhe über mehrere Meter.



Bild 4.9: Ansatzbildung, schematische Darstellung

Die Einschnürung des Schachtquerschnittes und die sich ergebende Veränderung des Ofenprofils beeinflussen den Ofengang erheblich. Die Folgen der Ansatzbildung sind häufig Hängeerscheinungen, erhöhter Koksverbrauch und steigender Staubauswurf, wodurch die Ofenleistung drastisch zurück geht [59].

Die Ursachen sind oft in den Einsatzstoffen zu suchen. Alkalien, Zink und Spaltungskohlenstoff werden als Ansatzbildner angesehen. Die Erscheinung wird auf das Zusammenwirken von schlechter Koksqualität und zu hohem Alkalieinbringen zurückgeführt [63]. Es wurde festgestellt, daß der Alkaligehalt in den Einsätzen bei 3-8% liegt.

4.3.4 Feuerfestverschleiß

Alkalien spielen bei der Haltbarkeit der Hochofenausmauerung eine negative Rolle. Die Ausmauerung von modernen Hochöfen besteht aus feuerfesten Stoffen mit hohem Korundanteil wie Chromkorundund Aluminosilikatsteine. Im unteren Teil des Ofens- Gestells werden überwiegend Kohlenstoffsteine eingebaut. Alkalihaltige Verbindungen können durch die Schlackenschmelze oder durch das Kondensieren aus der Gasphase mit feuerfesten Materialien in Kontakt kommen und füllen die Poren der Steine.

Weiter kommt es zur Reaktion mit den Komponenten der feuerfesten Werkstoffe, zur Bildung von neuen Phasen oder sogar zu Anschmelzungen. Die Volumenausdehnung bewirkt eine Zerstörung der Steine. Da ein großer Anteil an Korund in der Ausmauerung verwendet wird, kommt es zu einer starken Beanspruchung durch andere Oxide, Chloride, Fluoride und Sulfate. Durch chemische Reaktionen mit dem Feuerfestmaterial verändern sich die Wärmeausdehnungskoeffizienten; was Abplatzungen zur Folge hat [84-85].

[86] berichtet über die Bildung einer wellenförmigen Verschleißoberfläche der Ausmauerung im unteren Schachtbereich eines Hochofens. Eine der Ursachen dafür ist die Teilnahme an Reaktionen mit Alkaliverbindungen. Dies führt zu Verhakungen der Möllerschichten mit anschließendem unkontrolliertem Abrutschen.

Alkalien wirken auf Kohlenstoff und Graphit nur in flüssiger, metallischer Form und als Dämpfe zerstörend. Die Entstehung von Kohlenstoff- Alkali- Verbindungen ist die Ursache der Zerstörung. Bei Hochofenauskleidungen aus Kohlenstoff ist der direkte Alkaliangriff auf das Teer-Pech-Bindemittel gerichtet [87]. Andere Laborversuche haben keinen Einfluß von Alkalien auf Kohlenstoffsteine im Gestell und auf Schamotte im Schacht festgestellt [88]. Der Graphit der Ausmauerung kann unter Alkalieinfluß wegen Katalyse durch die Boudouard-Reaktion (CO₂ + C \rightarrow CO) stärker angegriffen werden.

4.3.5 Entschwefelung

Es ist bekannt, daß Natrumkarbonat für die Entphosphorung und die Entschwefelung von Roheisen

verwendet wird. Die auf Natrumkarbonat basierenden Raffinationsmittel werden entweder auf die Schmelzenoberfläche gegeben oder durch eine Lanze in das Volumen der Schmelze eingeblasen. Die Behandlung wird üblicherweise in der Torpedo-Pfanne durchgeführt. Bei einem Verbrauch von 10 bis 20 kg Na₂CO₃ pro Tonne Roheisen wird der Schwefelgehalt von 0,06 bis auf unter 0,01% abgesenkt [47].

Die positive Wirkung der Alkalioxide in der Schlacke läßt sich mit der Steigerung der Sulfidkapazität der Schlacke erklären. Die Sulpfidkapazität, *Cs*, ist ein Maß für die Fähigkeit der Schlacke, Schwefel aufzunehmen, und wurde zuerst von *Richardson* und *Fincham* folgendermaßen definiert [89]

$$C_{S} = (\%S) \cdot \frac{p_{O_{2}}^{1/2}}{p_{S_{2}}^{1/2}}$$
(4.17)

mit Po₂ Sauerstoffpartialdruck und Ps₂ Schwefelpartialdruck in der Gasphase.

Da die Verwendung von Gaspartialdrücken als Referenzzustände in der metallurgischen Praxis aufwendig ist, kann die Sulpfidkapazität auch mit Hilfe der Aktivitäten von Sauerstoff und Schwefel in der Metallschmelze definiert werden:

$$C_{S}^{'} = \frac{a_{[O]}}{a_{[S]}} \cdot \frac{1}{(\% S)}$$
(4.18)

Im folgenden wird gezeigt, daß steigende Gehalte an Alkalioxiden in Schlackenschmelzen deren Sulpfidkapazität erhöhen. In den Untersuchungen [90-93] wurde experimentell nachgewiesen, daß sich die Sulpfidkapazität einer Na₂O-SiO₂- Schmelze mit steigenden Gehalten an Na₂O erhöht. **Bild 4.10** illustriert die Ergebnisse von [94] bei einer Temperatur von 1500°C.



Bild 4.10: Abhängigkeit der Sulpfidkapazität vom Na₂O/SiO₂-Molverhältnis in Na₂O-SiO₂-Schlacken[94]

Ansteigender Na₂O –Gehalt erhöht die Sulpfidkapazität des Schlackensystems CaO-Na₂O-SiO₂. Bild

4.11 zeigt die Abhängigkeit der Sulpfidkapazität im Schlackensystem CaO-Na₂O-SiO₂ vom Molverhältnis CaO/SiO₂ und dem Na₂O-Gehalt [93]. Es wird deutlich, daß die Sulpfidkapazität bei einem konstanten CaO/SiO₂- Molverhältnis steigt, wenn der Natrumgehalt zunimmt. Bei einem CaO/SiO₂- Verhältnis von 0,6 steigt z.B. die Sulpfidkapazität, $log(C_8)$, von -5,0 auf -3,5 bei Erhöhung des Natriumoxidgehalts von 0-5,9% auf 11,7-16,5%. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Zugabe von Na₂O zu kalksilikatischen Schlackenschmelzen ihr Entschwefelungsvermögen steigert.



Bild 4.11: Abhängigkeit der Sulpfidkapazität vom CaO/SiO₂-Molverhältnis für CaO-Na₂O-SiO₂ Schlacken bei einer Temperatur von 1400°C [93]

Sano [95] hat den Na₂O-Einflüß auf die Sulfidkapazität einer CaO–CaF₂-SiO₂-Schlackenschmelze untersucht, die an CaO und 3CaO·SiO₂ gesättigt war. Die Ergebnisse zeigen, daß bei einer Erhöhung des Natriumoxidgehaltes von 0 auf 3% die Sulfidkapazität, log(C_S), von -2,8 auf -1,9 zunahm.

Die Zugabe von Natriumoxid zu CaO-Al₂O₃-SiO₂- Schlacken verbesserte deren Entschtwefelungsfähigkeit ebenfalls. Dies wurde in einer neueren Untersuchung von *Choi* [43] bestätigt. Dieser Autor bestimmte die Schwefelverteilung zwischen kohlenstoffgesättigten Eisenschmelzen und CaO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-Schlacken bei einer Temperatur von 1350°C. Es wurde festgestellt, daß mit Erhöhung des Na₂O-Gehaltes von 0 auf 20% der Entschwefelungsgrad von 20 auf 90% steigt (**Bild 4.12**).


Bild 4.12: Entschwefelungswirkung bei unterschiedlichen Na₂O- Gehalten in der Schlacke $(\%CaO/\%SiO_2=1,0,\%Al_2O_3/(\%CaO+\%SiO_2+\%Al_2O_3)=0,18,0-20\% Na_2O,1350^{\circ}C)$ [43]

4.3.6 Schlackenqualität

Alkalien haben in der Regel keinen negativen Einfluß auf die Eigenschaften von Hochofenschlacken. Schlacken sind Hauptentfallstoffe eines Hüttenwerks und betragen 70% aller Hüttenentfälle [96]. Davon hat die Hochofenschlacke einen Anteil von über 60%. Im Gegensatz zu den Stahlwerkschlacken werden Hochofenschlacken vollständig verwertet. Die Haupterzeugnisse aus Hochofenschlacken sind Stückschlacke, Hüttensand und Hüttenbims [97]. Sie werden im größten Teil im Straßenbau, in der Zementindustrie und in anderen Baubereichen eingesetzt.

Auf die technologischen Eigenschaften Festigkeit, Korngröße und Dichte der Schlacken für den Straßenbau hat ein geringfügig erhöhter Anteil an Alkalien keinen Einfluß, so daß von dieser Seite keine Einschränkung der Nutzung vorliegt. Für die Verwendung von Schlacken mit erhöhten Alkaligehalten im Straßenbau gibt es zur Zeit keine gültigen Umweltvorschriften. Einziges zur Verfügung stehendes Kriterium ist die Trinkwasserverordnung (TVO, Stand von 1.01.03), die besagt, daß die Gehalte im Trinkwasser von 150 mg Na pro Liter und 12 mg K pro Liter nicht überschritten werden dürfen. Geografisch bedingte Überschreitungen des Kaliumgehaltes bleiben bis zu einem Grenzwert von 50 mg/l außer Betracht. Zahlreiche Natrium- und Kaliumverbindungen wie Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Natriumund Kaliumorthophosphat werden zur Trinkwasseraufbereitung als Zusatzstoffe zugelassen.

Da die Alkalien das Schwefelaufnahmevermögen einer Schlacke erhöhen, entsteht die Vermutung, daß die Hochofenstückschlacken mit einem höheren Alkaligehalt eine für den Boden und das Grundwasser schädigende Auslaugung von Schwefelverbindungen bewirken können.

In der Zementindustrie richtet sich der Alkaligehalt nach der Höhe des verwendeten Hüttensandanteils. Beträgt dieser mehr als 65 %, so darf auch der Anteil der Alkalien größer als 2 % sein, sofern keine alkaliempfindlichen Zuschläge verwendet werden.

Wie die Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken e.V. (FEhS) berichtet, weisen die hüttensandreichen Hochofenzement- Betone einen niedrigen wirksamen Alkaligehalt auf. Die Verwendung eines Zements mit einem niedrigen wirksamen Alkaligehalt nach DIN 1164 Teil 1 [98] ist vor allem dann zu empfehlen, wenn alkaliempfindliche Zuschläge, die häufig im Norden und Nordosten Deutschlands vorkommen, dem Beton beigegeben werden. Die alkaliempfindlichen Zuschläge sind alkalilösliche Kieselsäuren, die in feuchter Umgebung mit Alkalien reagieren können, was unter ungünstigen Umständen zu einer Raumvermehrung und zu Rissen im Beton führen kann. Als Zemente mit niedrigem wirksamem Alkaligehalt gelten Hochofenzement CEM III/A mit mindestens 50% Hüttensand und einem Gesamtalkaligehalt von höchstens 1,1% Na₂O-Äquivalent und Hochofenzement CEM III/B mit einem Gesamtalkaligehalt von höchstens 1,1% Na₂O-Äquivalent [99].

Die Untersuchungen der FEhS für die Ermittlung der Einflüsse der Komponenten auf die Druckfestigkeit des Zementes zeigten, daß steigende Gehalte an Alkalien bei Hüttensand unter sonst gleichen Bedingungen (gleicher Portlandzementklinker, gleiche Mahlfeinheit und gleiches Klinker-Hüttensand- Verhältnis) festigkeitssteigernd wirken [100].

4.4 Beschreibung des Alkali-Kreislaufs im Hochofen

Als Kreislaufstoffe bezeichnet man Stoffe, die im Hochofen gasförmig werden und mit dem Schachtgas in kältere Zonen aufsteigen, wo sie an Möller und Koks kondensieren. Sie sinken mit dem Möller teilweise bis in das Gestell, werden reduziert, schmelzen auf und gehen bei steigender Temperatur in die Gasphase. Sie strömen mit dem Gas wieder nach oben, und bilden dadurch *innere* Kreisläufe in bestimmten Regionen des Hochofens aus. Zu den Kreislaufstoffen gehören Zink, Blei, Natrium und Kalium. Als *äußerer* Kreislauf wird eine Input/Output-Analyse bezeichnet.

4.4.1 Äußerer Kreislauf

Die moderne metallurgische Industrie ist gezwungen wegen ständig zunehmender Preise für Eisenträger wie Erz, Sinter und Pellets und verschärften Umweltauflagen eisenhaltige Abfallstoffe nach einer Aufbereitung wieder zu verwerten. Gicht- und Konverterstäube sowie Walzenschlämme werden auf Grund ihres hohen Eisengehaltes beim Sintern zugesetzt. Alkalien kommen darin

überwiegend als Oxide vor. Im Sinterprozeß gehen die Alkalien Silikatverbindungen ein und gelangen als solche in den Hochofen. [101].

4.4.2 Innerer Kreislauf

Kalium und Natrium kommen als Silikat (K₂SiO₃, Na₂SiO₃), Karbonat (K₂CO₃, Na₂CO₃) oder als Oxid (K₂O, Na₂O) in den Hochofen. Die Alkalien werden mit dem Möller und dem Koks insbesondere in Form von komplexen Silikaten in der Gangart und der Koksasche zu 2,5-3,0 kg/t RE eingeführt. Sie bilden Kreisläufe und bleiben im Vergleich zu anderen Stoffen wesentlich länger im Hochofen. Untersuchungen ergaben, daß radioaktives Lanthan 9-10 Stunden, Kalium dagegen im Mittel 20-24 Stunden im Ofen verblieb [102].

Nach *Gudenau* [6] werden im Hochofen drei charakteristische Zonen mit unterschiedlichem Alkaliverhalten unterschieden:

- 1) Stückiger Bereich (bis 800°C),
- 2) Kohäsive Zone (900 ... 1100°C) und
- 3) abfließende Zone (1100 ... 1800°C).

Es existieren 4 Arten von Alkalikreisläufen [6] (Bild 4.13) mit Bezug auf

- 1) Silikate
- 2) Cyanide
- 3) Karbonate und
- 4) Kreisläufe über C_6K , C_8K , $C_{24}K$, ... und Kaliumdampf.

Im folgenden werden die in Bild 4.13 illustrierten Reaktionen näher erläutert:

1. *Cyanidkreislauf*. In Hochtemperaturzonen des Hochofens herrschen eine hohe Kohlenstoffaktivität und ein hohes Stickstoffpotential. Dadurch entstehen günstige Bedingungen für die Bildung von Cyaniden. Im Bereich der Blasformen werden aus Kaliumdampf bei Temperaturen oberhalb 1625°C teilweise Cyanide gebildet (KCN) (**Bild 4.13, R8**).

Unter 1625°C bilden sich Cyanidtropfen, die auch mit dem Schachtgas nach oben getragen werden. Somit verlassen Kaliumdapf und flüssige Cyanide den Hochtemperaturbereich. Der Siedepunkt von KCN ist 1625°C, von NaCN 1530°C. Daher neigen die Cyanide zur Kondensation am absinkenden Möller und Koks. Etwa parallel zum Cyanidenkreislauf kann ein Fluoridenkreislauf entstehen [103].



Bild 4.13: Modell des inneren Alkalikreislaufes [63]

2. *Silikatkreislauf.* Die Erweichungs- und Schmelzzonen sind nicht in der Lage, die gesamte Menge an aufsteigenden alkalihaltigen Dämpfe aufzunehmen. Dementsprechend gelangt ein Teil in die Niedertemperaturzone, wo die Einsatzstoffe in stückiger Form vorliegen [81]. Im Bereich der Bildung von flüssigen Phasen geschieht die Verdampfung von Natrium und Kalium aus der Schlacke und Koksasche [6]. Da die Kaliumsilikate die stabilsten Kaliumverbindungen sind, werden diese Dämpfe in der kohäsiven Zone in Silikate umgewandelt. Der Silikatkreislauf entsteht zwischen Schlackenbad und Erweichungsfront der Möllerstoffe. Silikate werden im flüssigen Bereich des Hochofens reduziert **(Bild 4.13, R7)**.

Der CO-Partialdruck, die Aktivität der Reaktionsteilnehmer und die kinetische Verhältnisse beeinflussen den Reduktionsgrad. Die Reduktion läuft nicht vollständig ab, der überwiegende Teil wird in Form von Alkalisilikaten über die Schlacke ausgetragen. Dagegen werden die Alkalikarbonate und die Alkalioxide deutlich leichter reduziert [63] und als Alkalidampf mit dem Gasstrom nach oben getragen.

3. *Karbonatkreislauf.* Im oberen Schacht herrschen oxidierende Bedingungen, so daß die Alkalicyanide wie die reinen Alkalidämpfe in stabile Karbonate umgewandelt werden können. Die Alkalikarbonate schlagen sich auf dem Möller und dem Koks nieder. Der Schmelzpunkt von K₂CO₃ beträgt 850°C und von Na₂CO₃ 900°C. Mit dem Absinken des Möllers in tiefere Ofenbereiche und damit in eine stärker reduzierende Umgebung werden die Alkalikarbonate erneut zu metallischen Dämpfen reduziert (**Bild 4.13, R5**). Im Erweichungsbereich werden die Karbonate auch in stabilere Silikate mit höherem Alkaligehalt umgewandelt. Auf diese Weise bildet sich der Karbonatkreislauf aus [63]. Ein Teil der Alkaliverbindungen, darunter die Karbonate und Cyanide, wird zusammen mit dem Schachtgas aus dem Hochofen getragen.

4. *Kaliumkreislauf*. Ein Kaliumkreislauf kann sich durch Einlagerung der Alkalimetalle in Form von Verbindungen wie C_6K , C_8K , $C_{24}K$ im Koks einstellen (**Bild 4.13**).

4.4.3 Verteilung der Alkalien im Hochofen

Für die Beschreibung des Kreislaufes von Alkalien ist es wichtig, ihre quantitative Verteilung im Ofenvolumen zu beachten, die durch den Mechanismus des Kreislaufes beeinflußt wird. Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten, den Alkaligehalt im Inneren des Hochofens zu untersuchen. Solche Untersuchungen werden entweder mit Hilfe von Sonden oder beim Ausräumen gekühlter Öfen durchgeführt.

Hochofen/Werk	Jahr	Nutzvolumen m ³	Kreislaufmenge (kg/t RE)	Eingebrachte Menge (kg/t RE)
Ougree (CRM)	1969	8,5	30	5
Hirokata Nr.1(NSC)	1970	1407	13,1	2,29
Kokura Nr.2 (Sumitomo)	1971	1350	17-18	4,43
Amagasaki Nr.1 (Kobe)	1976	721	22-23	2,14

 Tabelle 4.2:
 Alkalikreislaufmengen in Hochöfen [6]

In der Tabelle 4.2 sind die Daten für einige japanische Hochöfen zusammengefaßt. Sogar bei einem geringen Alkalieintrag von 2,14 kg/t RE bei Amagasaki Nr.1 (Kobe) können Kreislaufmengen im

Hochofen einen hohen Wert bis zu 20 kg/t RE erreichen. In japanischen Öfen mit einem Eintrag von 2–4 kg/t RE betragen die Kreislaufmenge 13–24 kg/t RE.

Im Jahre 1969 wurden in Ougree Probennahmen mit Hilfe von Sonden vorgenommen [104]. Bei einem Alkalieintrag von 5 kg/t RE wurden maximale Alkaligehalte von 2-3% in der Erweichungszone des Hochofens gefunden. Die gefundenen Alkalimengen wurden über das Möllergewicht auf die Alkalimengen pro Tonne Roheisen hochgerechnet (**Bild 4.12**). Die höchsten Alkalimengen von rd. 30 kg/t RE konnten im Bereich von etwa 1000 bis 1100°C ca. 2 m oberhalb der Blasformenebene nachgewiesen werden.



Bild 4.14: Verteilung der Alkalioxide über die Ofenhöhe und in Abhängigkeit von der Gastemperatur [104]

Auch in dem ausgeräumten Hochofen Nr.1 des Werks Hirohata der Nippon Steel Corp. wurden die höchsten Alkaligehalte im Erweichungs- und Schmelzbereich gefunden [105]. Die Alkaligehalte der Schlacke lagen bei einem Alkalieintrag von 2,3 kg/t Roheisen zwischen 1 und 1,5%. Der größte Alkaligehalt von mehr als 1,5% wurde im Bereich der Blasformen und der kohäsiven Zone gefunden. Im stückigen Hochofenbereich nahmen die Alkaligehalte weiter ab.

Die Neigung von Natrium- und Kaliumverbindungen zur Kreislaufbildung führt zur Ansammlung im Ofenvolumen, wobei der Alkaligehalt einiger Bereiche im Hochofen mehr als 1,5% erreichen kann (Nippon Steel Corp.) [63]. In einem Hochofen im Hüttenwerk Ilicha (Mariupol, Ukraine) wurde ein Gehalt von 4% im Möller registriert [64].



Bild 4.15: Alkaliansammlung im Möller: Gasprobenabnahme in den Ebenen I - V; links - Gastemperatur in °C, rechts - Alkaligehalt im Möller in % [64]

Im Hochofen Nr.5 des Hüttenwerks Ilicha (Mariupol, Ukraine) wurde ein Alkaligehalt von 4% im Möller registriert (**Bild 4.15**) [64]. Das Arbeitsvolumen des Hochofens beträgt 2300 m³. Der Alkalieintrag in diesem Ofen liegt bei 8,2 kg/t RE. Wie man in dem Bild sieht, wurde die maximale Alkaliansammlung in den Zonen mit einer Temperatur von 850 bis 1150 °C (Mittel- und Randzonen) festgestellt, wo starke Gasströmungen herrschen. Der Massenanteil der Alkalien in den Koksproben aus diesem Temperaturbereich war 7 - 15 mal höher als in den primären Rohstoffen. Sinter enthielt 5-10 mal mehr Alkalien. Der Staub aus der Randschicht sowie im oberen und mittleren Teil des Schachtes hatte Alkaligehalte von 16,6; 7,60 und 2,60%.

Eine neue Untersuchung [7] hat gezeigt, daß die Alkaliverbindungen am Kreislaufprozeß stark teilnehmen. Der Hochofen Nr.1 Schwelgern (Thyssen Krupp Stahl) wurde mit einem System ausgerüstet, das die Gasproben an 15 Stellen am Rand des Ofens und an 18 Stellen mit Hilfe von zwei Sonden (geneigte und horizontale Sonde) innerhalb des Ofens zu nehmen erlaubt (**Bild 4.16**).



Bild 4.16: Horizontale Probe, geneigte Probe und Schachtgasproben des Systems am Hochofen Nr.5 in Schwelgern (Thyssen Krupp Stahl) [7]

 Tabelle 4.3: Wichtige Parameter des Hochofens Nr.1 Schwelgern (TKS Duisburg) während der

 Untersuchung [7]

Gestelldurchmesser, m	13,6	Kohlenstaub, kg/tRE	150
Arbeitsvolumen, m ³	3796	Schlacke, kg/tRE	280
Erz, kg/tRE	170	Eintrag Chlor, kg/tRE	0,40
Pellets, kg/tRE	250	Eintrag Alkalien, kg/tRE	2,63
Sinter, kg/tRE	1170	Alkaliaustrag mit der Schlacke, %	82
Zuschlagstoffe, kg/tRE	15		

Bild 4.17 illustriert einige Ergebnisse einer neuester Untersuchung. [7]. Die Alkaligehalte im Staub werden hier dargestellt. Im oberen Teil sind die mit Hilfe von geneigten Sonden ermittelten Daten wiedergegeben, im unteren Teil die Werte von Gasproben entlang des Ofenrandes.



Bild 4.17: Kalium und Natrium-Gehalt im Staub in Abhängigkeit vom Radius und der Höhe des Hochofens [7]

Horizontale Alkaliverteilung. Diese Untersuchung weist nach, daß der Gehalt an Natrium im Staub viel niedriger als der von Kalium ist. Die Alkaliverteilung in der horizontalen Ebene des oberen Teils des Ofens zeigt, daß der maximale Kaliumgehalt bei 17% in der Mitte des Ofenquerschnitts liegt. Der Natriumgehalt liegt in der Mitte bei 2,5% und am Rand bei weniger als 0,2%. Diese Unterschiede sind mit der Geschwindigkeitsverteilung der mittelgängigen Gasströmung verbunden.

Vertikale Alkaliverteilung. Der maximale Alkaligehalt im Staub wird in einer Höhe von 4 Meter über der Blasformenebene am Ofenrand erreicht und beträgt ca. 6%. Bei anderen Versuchen wurde im gleichen Bereich ein noch höherer Kaliumgehalt von 8% registriert. Er wird durch starke Gasströmungen erklärt, die zwischen festen Koksschichten der kohäsiven Zone auftreten.

Es wurde festgestellt, daß der Massenanteil der Alkalien in den Materialien mit dem strömenden Gasvolumen zunimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das größere Volumen an alkalihaltigen Gasen bei sonst gleichen Bedingungen mehr Alkaliverbindungen an Materialien abscheidet.

In der Untersuchung wurde festgestellt, daß Chlor und seine Verbindungen zusammen mit Alkalien im

Kreislaufprozeß sehr aktiv teilnehmen. Chlor wird hauptsächlich mit der eingeblasenen Kohle in einer Menge 0,40 kg/t RE in den Hochofen eingetragen. Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Staubkomponenten wurde mit Hilfe der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) durchgeführt. In Abhängigkeit von der Probeabnahmestelle ist die chemische Zusammensetzung des gesammelten Staubs unterschiedlich. Besonders häufig wurde KCl registriert. Die höchsten Gehalte ergaben sich in einer Höhe von 2,2 Meter über die Blasformenebene am Ofenrand und im Bereich zwischen 11,9 und 21,2 Meter Ofenhöhe. Alkalikarbonate werden oft in 7,7 Meter Höhe gefunden.

Die Untersuchung am IRSID im Rahmen des gemeinsamen EGKS- Projektes [7] bestätigt, daß KCl die stabilere Alkaliverbindung unter Hochofenbedingungen ist. In dieser Untersuchung wurde auch festgestellt, daß Alkalicyanide als Zink- Verbindung $KZn(CN)_3$ existieren und oft im mittleren oberen Teil des Ofens und am Rand in einer Höhe von 7,7m registriert werden.

4.5 Primäre Schlacken

Wie schon erwähnt, unterscheidet man mit Bezug auf das Alkaliverhalten im Hochofen drei charakteristische Zonen [6], die stückige (bis 800°C), die kohäsive (900-1100°C) und die abfließende Zone (1100-1800°C). Im stückigen Bereich kondensieren die Alkalidämpfe als Cyanide und Karbonate, während die Karbonate im kohäsiven Bereich zerfallen und sich mit zunehmendem Alkaligehalt Silikate bilden. Gleichzeitig läuft bei der Eisenoxidreduktion im Schacht des Hochofens eine komplizierte Bildung von ersten flüssigen Phasen, den Primärschlacken, ab, wobei mehrere mineralogische Komponenten im festen Zustand beteiligt sind. In diesem Bereich, in dem flüssige Phasen entstehen und abtropfen, kann eine Aufnahme sowie Verdampfung von Kalium und Natrium aus der Schlacke erfolgen.

Ausgehend von den Aufgaben dieser Arbeit zur Kinetik und Thermodynamik des Alkaliverhaltens im Hochofenprozeß ist deren Zusammenwirken im flüssigen Zustand von besonderem Interesse. Die Ausbildung flüssiger Phasen im Hochofen ist von der Zusammensetzung des eingesetzten Möllers abhängig. In den meisten Fällen bestehen primäre Schlacken aus Eisenoxiden, Silikaten und Aluminosilikaten von Kalzium. Ansonsten befinden sich in der flüssigen Phase kleine Anteile von Mangan- und Magnesiumoxiden, sowie Teilchen von reduziertem Eisen und Graphit [106].

Die Bestimmung der Schmelztemperatur der einzelnen Möllerkomponenten ist eine der wichtigsten Größen zur Beschreibung des Bildungsprozesses von ersten flüssigen Phasen. Primäre Hochofen-Schlacken bestehen hauptsächlich aus der Gangart der Erze und FeO [77, 104, 108]. Der FeO- Gehalt in der frühschmelzenden Schlackenphase beträgt 10-70% [109]. Die Liquidustemperatur einer FeO-SiO₂-Schlacke z.B. mit 75%FeO liegt bei 1177°C. Sie nimmt bei der Zugabe von Na₂O ab (**Bild 4.18**)



Bild 4.18: Dreiphasendiagramm für das System FeO_x-Na₂O-SiO₂ [11]

Die Alkalioxide Na₂O und K₂O wirken auf die Schmelztemperatur weiter erniedrigend. Die Gehalte an Na₂O und K₂O können in der Erweichungszone und der Zone der ersten flüssigen Phasen sehr hohe Werte erreichen. Eine saure HO-Fahrweise zeichnet sich durch besonders hohe Alkaligehalte aus. Im HO Nr.5 der VASL, Linz, hat man Alkaligehalt bis zu 30% gefunden [4]

In basischen Hochofenschlacken wurden unterschiedliche Alkaligehalte registriert, die Werte schwanken zwischen 2 und 16% [64, 104, 105, 111]. Den größten Teil der Alkalien findet man in Bereich der Erweichungszone im Schacht, an der Ofenwand und in der Mitte des Schachtes, wo Temperaturen von 850-1150°C und starke Gasströmungen herrschen [64].

Bei Erhöhung der Temperatur und während des Absinkens des Möllers wird der FeO- Gehalt der Schlacke reduziert. FeO wird gleichzeitig teilweise durch Al_2O_3 ersetzt. Im Phasendiagramm Al_2O_3 -FeO_x-SiO₂ (**Bild 4.19**) kann man das Aufschmelzverhalten verfolgen. Im Bereich von Eisencordiertit (2FeO·2Al₂O₃·5SiO₂) liegt die Liquidustemperatur der Schmelze unter 1090°C. Diese Phase kann im Schacht des Hochofens auftreten, falls der Al₂O₃-Gehalt in der Schlacke höher als 10%, der SiO₂-Gehalt 35-40% und der FeO_x- Gehalt bei 40-70% beträgt.



Bild 4.19: Phasendiagramm für das System Al₂O₃-FeO_x-SiO₂ [11]

Bei höheren Temperaturen steigt der CaO- Gehalt in der Schlacke und der Gehalt anderer Schlackenkomponenten verringert sich. In dem mit Stickstoff abgekühlten Ofen Nr.5 der VASL, Linz, mit saurer Fahrweise (%CaO/%SiO₂=0,95-1.00) wurden mehrere Schlackenproben aus unterschiedlichen Schachtebenen entnommen [110]. Entsprechend dieser Untersuchung entstehen Kalium-Wüstit-Silikate als erste flüssige Phasen im Hochofen. Während der FeO- Reduktion wird FeO in der Schlackenphase teilweise durch Al₂O₃ ersetzt. Vor allem wurde festgestellt, daß der Alkaligehalt in der K₂O·Al₂O₃·xSiO₂-Phase größer als in der K₂O·FeO· xSiO₂- Phase ist.

Tabelle 4.4: Proben aus dem abgekühlten Hochofen Nr.5 der VASL, Linz. Resultate unter Berücksichtigung von Probenposition, Mikroprobenanalyse und K₂O-Gehalt in der Schlackenphase [110]

Zone der Primärse	chlacken im Schacht	Zone der Endschlacken in der Rast			
Hoher FeO- Gehalt	Niedriger FeO- Gehalt	Hoher CaO- Gehalt			
K ₂ O·FeO·xSiO ₂	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2$	Anortit, Melilit, Merwinit, Sulfid			
durchschnittlich 23%K ₂ O	durchschnittlich 26%K ₂ O	durchschnittlich 3%K ₂ O			

Die Ergebnisse der Studie über das Aufschmelzverhalten der primären Schlacken (TU Oulu, Finnland) sind in **Bild 4.20** zusammengefaßt [4]. Die gezeigten Ergebnisse können einiges über das Schmelzverhalten der typischen Hochofenmöllerung in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung aussagen. Trotz hohem FeO-Gehalt von z.B. 50% schmilzt die hochbasische Schlacke *A* nur bei höheren Temperaturen von 1300-1350°C. Im Gegensatz dazu schmilzt die Schlacke C mit einem FeO- Gehalt von 40% bei einer Temperatur unter 1200°C. Die pelletähnliche Schlacke *B* (%CaO/%SiO₂=0,61, 30%FeO) wird schon bei einer Temperatur von 1150°C flüssig.

Tabelle 4.5: Chemische Zusammensetzung einiger synthetischer Schlackenschmelzen (Untersuchung an der Universität Oulu (Finnland) im Rahmen eines EGKS-Projektes [4].

Schlacke	e	SiO ₂ , %	CaO, %	MgO, %	Al ₂ O ₃ ,%	%CaO/%SiO ₂
Sinter	Α	33,29	50,00	9,28	7,43	1,50
Pellet	В	45,75	28,11	3,29	12,85	0,61
Pellet	С	75,23	16,10	4,80	3,87	0,21
Pellet	D	90,92	3,08	2,21	3,79	0,03
Eisenerz	E	71,89	2,70	0,54	24,87	0,04



Bild 4.20: Schmelzverhalten von unterschiedlichen synthetischen hochofenähnlichen Primär-Schlacken als Funktion des FeO- Gehaltes (chemische Zusammensetzung siehe **Tabelle 4.5**) [4]

Für das saure Hochofenverfahren ist meist die Verwendung von Pellets vorausgesetzt. Die Schmelztemperatur von sauren und FeO- reichen Schlacken liegt bei einem hohen Gehalt von Al₂O₃ niedriger (<1200°C) als bei basischen Schlacken. Deswegen ist der Gehalt an CaO in den primären Schlacken bei relativ niedrigeren Schachttemperaturen sehr gering und wird mit steigender Temperatur

größer. FeO wird allmählich reduziert und in der Schlacke erscheinen schwer schmelzende Komponenten, insbesondere CaO und MgO. Beim Absinken im Ofen strebt diese flüssige Schlacke die chemische Zusammensetzung der Abstichschlacke an. Alkaliverbindungen entweichen bei höheren Temperaturen aus der Schlacke, sublimieren mit dem Ofengas und werden in kälteren Schachtzonen kondensiert.

4.6 Maßnahmen zur Erhöhung des Alkaliaustrags

Unter den Bedingungen der industriellen Roheisenproduktion bestehen zwei Möglichkeiten, die negative Wirkung der Alkalien zu begrenzen. Zum einen muß der Alkalieintrag durch Verwendung von alkaliarmem Koks und Eisenträgern verringert werden. Zum anderen muß ein verbesserter Alkaliaustrag gewährleistet werden.

Wie schon erwähnt, können die Alkalien durch das Gichtgas sowie mit der Endschlacke ausgetragen werden. Eine extreme Mittelgängigkeit des Hochofens mit erhöhten Gasgeschwindigkeiten und Gichtgastemperaturen und hohen Basengraden führt zu einem unerwünscht hohen Alkaliaustrag durch das Gichtgas. In diesem Fall steigen die Kreislaufmengen an Alkalien stark an. Dies kann zu Betriebsstörungen wie frühzeitige Erweichung der Möllerstoffe, Zerstörung der Koksstruktur und Verschlechterung der Permeabilität führen. Dadurch wird der Koksverbrauch erheblich erhöht und die Produktivität verringert. Die Steigerung des Alkaliaustrages über die Gicht führt zu einer Verstärkung des äußeren Alkaliaustrages. Der Gichtstaub gelangt nach der Reinigungsanlage über die Sinteranlage wieder in den Hochofen. Der erhöhte Alkaliaustrag durch das Gas führt zur Steigerung der Alkaligehalte (insbesondere in Form von Alkalicyaniden) im Waschwasser, welches die Umwelt belastet. Beim Einsatz des Gichtgases in Kraftwerken sind bei erhöhten Alkaligehalten aufwendige und teure Filter erforderlich [42].

Anzustreben ist die Verbesserung des Alkaliaustrags über die Hochofenschlacken. Das Alkaliaufnahmevermögen der Primärschlacken muß erhöht und die Alkaliverflüchtigung aus der Endschlacke reduziert werden.

Wichtige Maßnahmen für einen verbesserten Alkaliaustrag über die Schlacke sind

- niedrige Schlackenbasizität
- erhöhter MgO- Anteil im Möller
- Absenkung der Schlackentemperatur
- erhöhter Ofengasdruck
- niedrigere Stickstoffpartialdrücke in der Blasformebene

Nicht alle gegebenen Maßnahmen können in der Praxis verwirklicht werden. Für eine bessere Entschwefelung und weitere Verwendung in der Zementindustrie muß die Schlacke basisch sein. Um ein gutes Abfließen der Schlacke aus dem Abstichloch zu gewährleisten, darf die Temperatur nicht zu weit gesenkt werden. Außerdem verschlechtert sich die Entschwefelungsleistung bei tieferen Temperaturen.

Einem erhöhten Ofendruck stehen verfahrensbedingte Schwierigkeiten entgegen. Eine Absenkung der eingetragenen Stickstoffmenge führt zu einer verminderten Schachtgasmenge. Diese Schachtgasmenge kann nicht beliebig gesenkt werden, weil eine bestimmte Energiemenge für das Aufheizen der Möllerstoffe notwendig ist. Hohe Schlackenmengen erhöhen den Kohlenstoffträgerbedarf. Bei einem kurzzeitigen Absenken des Möllerbasengrades zur Reinigung des Ofens muß immer eine saure Schlacke abgestochen werden. Das verursacht ebenfalls eine Erhöhung des Schwefelgehaltes des Roheisens.

Es muß ein optimaler Weg zum verbesserten Austrag der Alkalien mit der Schlacke gefunden werden, der keine schädlichen Wirkungen auf den Hochofenprozeß hat.

Eine der oft angewendeten Maßnahmen ist die Senkung des Basengrades des Möllers und die Verringerung der theoretischen Verbrennungstemperatur.

In der Praxis wird oft ein Reinigungsverfahren eingesetzt, in dem die Alkalien mittels Zugabe von Eisenerz mit Quarzgangart entfernt werden. Durch Zugabe von SiO₂ wird die Basizität der Schlacke in einem bestimmten Zeitabschnitt verringert. Gleichzeitig wird die Temperatur im Gestell reduziert.

Der Alkalieintrag in den Hochöfen des Hüttenwerkes Dneprodzerdzhinskij Metallurgicheskij Kombinat (DMK), Ukraine, beträgt 5,5-8,0 kg/t RE [112]. Die Basizität %CaO/%SiO₂ der Schlacke liegt bei ca. 1,2. Bei Bedarf wird die Basizität auf mehr als 1,3 erhöht. Der Alkaligehalt in der Schlacke verringert sich wesentlich und die Schlacke hat eine größere Viskosität. Als Zuschlagstoffe benutzt man Abfälle von Ferrolegierungen. Eine Ferromangan-Schlacke enthält 27%MnO, 46-50%SiO₂, 15-20%CaO und 6%Al₂O₃ (Liquidustemperatur 1150-1170°C). Diese Schlacke wird so zugegeben, daß die Basizität der Abstichschlacke um 0,05 – 0,10 im Vergleich zur Ausgangsgröße verringert wird. Dies führt zu einer Steigerung der Alkaligehalte in der Endschlacke um 0,4-0,6% und zu einem zusätzlichen Alkaliaustrag von 1,5-2,5 kg/t RE. Gleichzeitig wird während des Roheisenabstiches die theoretische Verbrennungstemperatur in der Blasformenebene um 90-120°C

verringert. Damit wird die Verdampfung der Alkalien und ihre Rückkehr in den Alkalikreislauf behindert. Außerdem wird für die "Alkalireinigung" periodisch Eisenerz mit Quarzgangart in einer Menge von 0,4-1,4 t/m² Gichtquerschnitt zugesetzt. Dank vollständiger Bedeckung des Querschnittes des Ofens mit Eisenerz werden die Voraussetzungen für das Auffangen der zirkulierenden Alkalien und ihre Umwandlung in stabilere Verbindungen geschaffen. Dieses Verfahren wird eingesetzt, wenn sich eine Alkalimenge von 2 bis 6 kg/m³ Hochofenvolumen ansammelt.

Im Werk Mariupol (Ukraine) ist der Alkalieintrag mit durchschnittlich 8,2 kg/tRE besonders hoch. Zur Verringerung der zirkulierenden Alkalimenge wird periodisch Kieselerde zugesetzt, indem die übliche Basizität (%CaO/%SiO₂=1,2) der Schlacke verringert wird [64]. Es wird auch berichtet, daß bei niedrigerem Al₂O₃-Gehalt in der Schlacke Tonerde Al₂O₃ zur Alkalireinigung zugegeben wird.

Eine weitere Möglichkeit ist das Einblasen von staubförmigen Basenträgern durch die Windformen, welches bei relativ niedriger Basizität des Hochofenmöllers einen besseren Schwefelübergang in die Schlacke und gleichzeitig einen hohen Alkaliaustrag mit der Schlacke gewährleistet [42].

Eine saure Möllerung sorgt für einen optimalen Alkaliaustrag mit der Schlacke. Eine basische Ofenfahrweise ist aber für eine gute Roheisenentschwefelung erwünscht. Zur Minimierung dieser negativen Wirkung der an SiO₂ reichen Schlacken und Steigerung des Entschwefelungspotenzials, wird vorgeschlagen, staubförmige CaO- Träger durch die Windformen einzublasen. Versuche zum gleichzeitigen Einblasen von Dolomit und Kohlenstaub [113] ergaben sowohl eine Senkung des Siliziumgehaltes als auch des Schwefelgehaltes im Roheisen. Dabei wird bereits in der Wirbelzone eine basische Schlacke gebildet, die SiO₂-Aktivität gesenkt und die SiO- Gasbildung weitgehend unterdrückt. Die größere Schwefelkapazität der basischen Wirbelzonenschlacke führt zu einer Senkung des Schwefelgehaltes im Roheisen. Ein erhöhter Si-Gehalt im Roheisen hat eine reduzierende Alkaliverdampfung aus der Endschlacke zur Folge [114].

5 Experimentelle Untersuchungen

5.1 Versuchseinrichtungen

Horizontaler HF-Ofen

Zur Bestimmung des Alkaliverhaltens in synthetischen hochofenähnlichen Schlacken wurde ein waagerechter HF-Induktionsofen mit einem Heizraumdurchmesser von 40mm verwendet (**Bild 5.1**). Der Ofen wird in der Arbeit "horizontaler Ofen" genannt. Als Energiequelle dient ein HF-Generator mit einer Leistung von 15kW und einer Arbeitsfrequenz von 0,42-0,7MHz



Bild 5.1: Versuchsaufbau zur Alkaliverdampfung im horizontalen HF-Ofen

Der Ofen ist mit Hilfe eines elektronischen Reglers steuerbar, mit dem exakte Aufheizkurven und Haltetemperaturen gefahren werden können. In das Arbeitsrohr des Ofens wurden Argon 4.6 oder Gemische aus 10%H₂+90%N₂ eingeleitet, um eine schützende, reaktive Atmosphäre zu bilden. Die Rate des eingeblasenen Gases wurde mit einem Durchflussmeßgerät "Rotameter" ständig kontrolliert. In den Ofen eingeblasenes Gas diente auch als Schutz für die durch hohe Temperaturen beanspruchten Ofenbauteile. Das Gas tritt aus der anderen Seite des Probenraums und sowie aus Undichtigkeiten des Ofengehäuses aus. Als Heizrohr wurde ein Rohr aus Kohle oder Graphit verwendet, da diese Werkstoffe geeignete feuerfeste, magnetische und elektrische Eigenschaften besitzen. Die wassergekühlte Induktionsspüle erhitzt das Kohlerohr und dient als interne Kühlhilfe für den Ofen. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Pt/Rh-Pt18- Thermoelementes (Typ B), das sich in der Nähe der Probe befand, gemessen und lieferte gleichzeitig den Istwert der Temperatur für den Regler des Ofens.

Der Probenraum konnte bei waagerechter Ausrichtung der Tiegel mit der Schmelze über ein Quarzfenster beobachtet werden. Eine Videokamera mit Monitor ermöglicht, den hängenden Tiegel waagerecht zu halten. Der Tiegel mit der Schlacke wurde mit Hilfe einer Schiebevorrichtung in den Heizraum eingeführt und nach dem Versuchsablauf und der Abkühlung aus dem Ofen herausgenommen.

Für die Untersuchungen im horizontalen Ofen wurden Graphittiegel (innerer Durchmesser 15mm, Höhe 24,5mm) (**Bild 5.2**) und Tiegel aus Al₂O₃ (innerer Durchmesser 16mm, Höhe 28mm, Wanddicke 2mm) benutzt. Die Masse der Schlackenprobe betrug in der Regel 3 Gramm. Der Tiegel wurde im Ofen mit Hilfe eines Mo-Stabes befestigt, der durch vorhandene Bohrungen im oberen Teil des Tiegels gezogen wurde. Diese Verfahren erlaubte es, den Tiegel sicher und schnell mit der zu untersuchenden Schlacke in den Ofen zu schieben und genau so schnell nach dem Versuchsablauf herauszuziehen und abzukühlen.



Bild 5.2: Graphittiegel für die Untersuchung der Alkaliverdampfung aus Schlacken

In Abhängigkeit von der Temperatur, der Versuchszeit und der chemischen Zusammensetzung der Schlacke konnte der Graphittiegel 1 bis 4 mal und mehr verwendet werden. Wegen des spezifischen Benetzungsverhaltens war die Trennung der Schlacke vom Tiegel nicht möglich. Deswegen wurden die Tiegel aus Al₂O₃ nur ein Mal verwendet. Nach Versuchsablauf wurden die Al₂O₃- Tiegel gewogen und mit der Schlacke in einen staubförmigen Zustand zermahlen. Das Pulver wurde analysiert. Unter Berücksichtigung der Tiegel- und Schlackenmasse wurde der wahre Alkaligehalt in der Schlacke ermittelt.

Ein wichtiger Vorteil dieses Ofens ist die Möglichkeit der schnellen Aufheizung und Abkühlung der zu untersuchenden Probe. Der Tiegel kommt in Kontakt mit den Ofenbauteilen und wird hauptsächlich

durch Strahlung beheizt, wodurch eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der Probe erreicht wird. Aufgrund der kleinen Probenmasse von 3 Gramm ist dieser Aspekt sehr wichtig.

Vertikaler HF-Ofen

Für kinetische und thermodynamische Untersuchungen wurde ein gasdichter HF-Induktionsofen verwendet (**Bild 5.3**) ("Vertikaler Ofen"). Im Gegensatz zum horizontalen Ofen hat dieser Ofen einen von der Atmosphäre isolierten Arbeitsraum und ist mit einer Vakuumpumpe ausgestattet. Das gasdichte Gefäß hat einen Durchmesser von 270mm und eine Höhe von 420mm. Heizelement ist ein vertikales Kohlerohr mit einem inneren Durchmesser von 50mm. Dies erlaubt im Vergleich zum horizontalen Ofen gleichzeitig bis zu 4 Proben zu behandeln. Es wurden die gleichen Tiegel wie beim liegenden Ofen verwendet. Die Masse der Schlackenproben betrug in der Regel 3 Gramm.



Bild 5.3: Detallierter Versuchsaufbau für kinetische und thermodynamische Versuche im vertikalen HF-Ofen mit Vakuumkammer

Die vertikale wassergekühlte Induktionsspüle dieses Ofens wurde durch den HF-Generator des horizontalen Ofens mit Energie versorgt. Im Gegensatz zum horizontalen Ofen hat dieser Ofen größere Heizraum- und Heizelementabmessungen. Dadurch ist die Aufheiz- und Abkühlungsgeschwindigkeit wesentlich geringer. Die Temperaturregelung des vertikalen Ofens ist die gleiche wie beim horizontalen Ofen. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelementes (Typ B) gemessen, das sich in der Mitte zwischen allen Proben befand, und gleichzeitig den Temperatur-Istwert für den Regler des senkrechten Ofens lieferte.

Für die Untersuchungen wurden hier Argon 4.6, Kohlenmonoxid oder ein Gemisch aus 90%N₂ und 10%H₂ benutzt. Die Gasaufbereitung des Ar 4.6 für den gasdichten Ofen wurde folgendermaßen durchgeführt: Nachdem die Proben in den Heizraum gestellt waren und das Arbeitsrohr abgedichtet war, wurde das restliche Gas mit Hilfe der Vakuumpumpe entfernt. Danach wurde unter erhöhtem Druck neues Gas eingefüllt, bis der Druck im Inneren des Ofens gleich dem Atmosphärendruck oder etwas höher lag. Danach wurde das Gasaufbereitungssystem eingeschaltet (**Bild 5.4**). Das Argon-Gas wurde mit Hilfe von (CaSO₄)-Calciumsulfat und Phosphorpentoxid (P₂O₅)- Pulver getrocknet und anschließend durch einen auf 250°C aufgeheizten Kupferturm vom Restsauerstoff befreit. Um den Zutritt von Atmosphärenluft zu vermeiden, wurde mit gereinigtem Gas bei einer Verbrauchsrate von 40 l/h gespült (Dauer 1h). Nach der Spülung wurde der Ofen aufgeheizt und der Versuch durchgeführt. Nach Versuchsende und Abkühlung der Proben wurde der Kessel geöffnet und zu weiteren Versuchen bereitgestellt.



Bild 5.4: Versuchsaufbau für kinetische und thermodynamische Vesuche im vertikalen HF-Ofen mit Vakuumkammer: Übersicht mit Darsellung der Gasreinigung

Der vertikale Ofen wurde auch für die thermodynamischen Untersuchungen von

Verdampfungsgeschwindigkeiten eingesetzt. Das flüssige Blei wurde mit der Schlacke im Graphittiegel geschmolzen und eine für die Einstellung des Gleichgewichtes notwendige Zeit lang bei hoher Temperatur gehalten. Für diese Untersuchungen wurde ein einfacher Graphittiegel mit einem inneren Durchmesser von 10mm und einer Höhe von 60mm eingesetzt.

Vakuuminduktionsofen (VIM-12)

Um gleichzeitig mehrere Proben mit größerer Probenmasse von 25 Gramm zu untersuchen, wurde ein größerer Vakuuminduktionsofen mit einer Leistung von 100kW und einer Arbeitsfrequenz von 3 kHz benutzt (**Bild 5.5**). Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß alle Proben gleichzeitig unter einheitlichen Bedingungen (Temperatur der Proben, Gaszusammensetzung, Versuchszeit, Aufheizund Abkühlgeschwindigkeiten, Tiegelmaterial) behandelt werden können.



Bild 5.5: Schematische Darstellung des Vakuum-Induktions-Ofens VIM-12 und der Graphitscheibe für die Untersuchung der Alkaliverdampfung

Als Tiegel für den Vakuuminduktionsofen wurde eine aus einer Lichtbogenofen-Graphitelektrode hergestellte Graphitscheibe mit einem Durchmesser von 280mm, 8 Bohrungen für Proben (Ø30mm) und 2 Bohrungen für Thermoelemente (Ø7mm) verwendet. Die Scheibe enthielt in der Mitte eine Gewindebohrung für einen Handgriff. Die Behandlungstemperatur betrug 1500°C. Sie wurde mit Hilfe von zwei Thermoelementen kontrolliert, die sich gegenüberliegend mit gleichem Radius und gleicher Tiefe wie die Probenbohrungen befanden. Die Temperaturkontrolle ist von großer Bedeutung, da die Scheibe gleichzeitig als Heizkörper im induktiven Feld wirkt und ungleichmäßige Temperaturverteilungen annehmen kann.

Gemahlenes Schlackenpulver wurde vor dem Versuch gewogen und in die dafür vorgesehenen Bohrungen in der Scheibe eingefüllt. Die Masse der Proben betrug 20 bis 25 Gramm. Nach dem Einfüllen wurde die Scheibe innerhalb der Spüle eingesetzt. Der Luft wurde aus dem Ofenraum abgepumpt und es wurde Argon-Schutzgas eingeleitet. Der Druck während der Behandlung betrug 1 bar.

Tammannofen

Für Langzeit-Versuche bei höheren Temperaturen und mit Einsatz relativ großer Tiegelkörper wurde in dieser Arbeit ein Tammannofen mit einem Heizraumdurchmesser von 100mm verwendet.

Für die thermodynamischen Untersuchungen wurde ein unterschiedlicher Tiegelaufbau verwendet (**Bild 5.6**). Beide Tiegel stellen ein Gefäß aus Elektrodengraphit mit schraubbarem Deckel dar, wobei im unteren Teil mehrere Bohrungen für die zu untersuchenden Schlacken und eine Bohrung in der Mitte für eine Schlacke als Alkalidampf-Quelle eingebracht waren. In einem Fall wurde der Spalt zwischen oberem und unterem Teil des geschraubten Tiegelgehäuses durch Tauchen in eine flüssige Schlacke abgedichtet.



Bild 5.6: Schematische Darstellung der Tiegel für die thermodynamische Untersuchung des Alkaliverhaltens (Alkaliübertragung über die Gasphase)

Trotz dieser Maßnamen entwichen die Alkalien durch die Wände des Tiegels und der Alkaligehalt sank in den Schlacken auf Null. Diese Methode wurde daher nicht weiter angewendet. Es mußte eine CO-haltige Gasatmosphäre gebildet werden, da die Alkalien mit dem Tiegelkohlenstoff vollständig zu Metalldampf reduziert werden und durch die Tiegelwände entweichen. Wegen der Schwierigkeiten, die CO- Atmosphäre im Tammannofen zu bilden, wurde der vertikale Ofen eingesetzt. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Methoden der Untersuchungen und der dafür eingesetzte Versuchsaufbau genauer beschrieben.

5.2 Aktivität von Na₂O in synthetischen hochofenähnlichen Schlacken

Eine der Aufgaben dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Alkaliaktivität in Schlackensystemen unter definierten Laborbedingungen. Auf Grund der Verfügbarkeit der notwendigen Apparaturen und ihrer Vorteile wurde für diese Zwecke eine Methode gewählt, bei der zwei nicht mischbare Flüssigkeiten miteinander ins chemische Gleichgewicht gesetzt werden. Die gleiche Methode wurde in den Arbeiten von *Tsukihashi* (Pb - SiO₂-Na₂O) [31], von *Kimura* [32] (Pb - CaO-CaF₂-SiO₂) und von *Park* [33] (Ag - Na₂O-B₂O₃) für die Bestimmung der Na₂O-Aktivität in Schlackensystemen verwendet (Kapitel 3.1.2).

Die Versuche wurden im gasdichten, horizontalen Ofen durchgeführt. Die synthetische Na₂O-SiO₂– Schlacke wurde zusammen mit reinem Blei in den Graphittiegel eingesetzt und eine bestimmte Zeit bei einer Temperatur von 1300°C gehalten.

Die Tiegelabmessungen waren: Innerer Durchmesser 10mm, Höhe 60mm. Die Masse der Schlackenschmelze betrug 3 Gramm, der Bleiprobe 10 Gramm. Direkt auf die Oberfläche der Schlackenschmelze wurde CO-Gas mit einer Rate von 10 Nl/h eingeblasen. Das Gas wurde mit Hilfe von CaSO₄ und Magnesium-Perchlorat (Mg(ClO₄)₂, Anhydron) entfeuchtet. Zur CO₂- Entfernung wurde Ascarit (NaOH) eingesetzt.

Die Versuchsschlacke mit 50%Na₂O und 50%SiO₂ wurde aus den reinen Komponenten SiO₂ und Na₂CO₃ gemischt und in einem Induktionsofen unter Luftatmosphäre vorgeschmolzen und danach zermahlen. Die vorgeschmolzene und zermahlene Schlacke wurde in vier Teilmengen getrennt. Bei einer bestimmten Zugabe von SiO₂-Pulver wurde die notwendige Zusammensetzung der Versuchsschlacken erreicht. Jede Schlacke mit dem zugegebenen SiO₂-Pulver wurde in einem Mörser homogenisiert. Die chemische Zusammensetzung der Na₂O-SiO₂- Schlackensysteme wurde zwischen 33,8 und 48,42mol%Na₂O variiert. Alle Schlacken wurden in einem Exsikkator aufbewahrt. Die Versuchszeit betrug 60 Minuten.

Nachdem bis zu 4 Tiegel mit Blei und Schlacken in den Ofen eingesetzt waren, wurde der Ofenraum dicht verschlossen und mit Hilfe einer Pumpe evakuiert. Danach wurde in den Ofen Argon 4.6 eingeleitet und noch ein Mal abgepumpt. Der evakuierte Ofen wurde wieder mit Argon gefüllt, und

nach Druckausgleich mit der Atmosphäre wurde Kohlenmonoxid mit einer Gasrate von 80Nl/h in den Ofen eingeleitet. Das restliche Argon wurde durch das CO-Gas aus dem Ofen entfernt. Der Gasauslaß wurde mit Hilfe eines Wasserverschlusses gesichert. Nach 2 Stunden Spülzeit wurde die Heizung eingeschaltet und die CO-Rate auf 10 Nl/h reduziert. Die Schlackenproben wurden auf 1300°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur gehalten. Die für die Gleichgewichtseinstellung notwendige Zeit wurde experimentell bestimmt und betrug 60 Minuten.

Nach der Gleichgewichtseinstellung, wurde die Heizung ausgeschaltet. Zur schnelleren Abkühlung wurde Argon mit einer Rate von 200 Nl/h direkt auf die Schlacken geblasen. Wegen Explosions- und Vergiftungsgefahr konnte der mit dem CO- Gas gefüllte Ofenraum zur noch schnelleren Abkühlung nicht geöffnet werden. Nach Entfernung des Kohlenmonoxids durch das Argon wurde der Kessel geöffnet und die Tiegel mit Schlacken und Blei wurden herausgenommen, mechanisch voneinander getrennt und analysiert.

Ein Versuch bei einer höheren Temperatur von 1400°C war wegen der starken Verdampfung von Blei nicht erfolgreich. Schon nach 60 Minuten war der größte Anteil des Bleis verdampft. Gleichzeitig waren die Na- Gehalte in den Bleischmelzen, die bei hohen Temperaturen behandelt wurden, normalerweise deutlich geringer als erwartet. Für Untersuchungen nach dieser Methode kann bei höheren Temperaturen reines Silber anstatt Blei verwendet werden. Die mechanische Trennung des erstarrten Bleis von der Schlacke ist sehr schwierig, da in der Bleischmelze Schlackeneinschlüsse zu finden sind. Diese Einschlüsse befinden sich vorwiegend an der Oberfläche der Bleiproben, wo sie mechanisch entfernt werden können. Schlackeneinschlüsse im Inneren der Bleiproben werden jedoch nicht erfaßt. Die Folge sind erhebliche Analysenfehler. Die metallographische Untersuchung der bei hohen Temperaturen behandelten Bleiproben hat bestätigt, daß diese einige Schlackeneinschlüsse enthielten. Durch Verkleinerung der Tiegeldurchmesser auf 10mm und Herabsetzung der Versuchstemperatur auf 1300°C ist es gelungen, Schlackeneinschlüsse im Inneren der Bleiprobe weitgehend zu vermeiden.

Das Verteilungsgleichgewicht zwischen flüssigem Blei und Na₂O-SiO₂-Schlacken kann nach folgender Gleichung beschrieben werden

$$Na_2O(l) + C(s) = 2Na(l, in Pb) + CO(g)$$
 (3.35)

 $\Delta G^0 = 259492 - 193,18 \cdot T \quad [J/mol] \qquad [31] \tag{3.36}$

$$K = \frac{(\gamma_{Na \cdot in \cdot Pb} \cdot X_{Na \cdot in \cdot Pb})^2 \cdot P_{CO}}{a_{Na_2O} \cdot a_C}$$
(3.37)

94

Die Na₂O-Aktivität der Schlacken kann aus dem Verteilungsgleichgewicht bestimmt werden. Der Aktivitätskoeffizient $\gamma_{Na in Pb}$ ist aus der Arbeit von *Tsukihashi* [31] bekannt und beträgt 0,582 bei einer Temperatur von 1300°C.

Die Werte für die Gleichgewichtskonstante K bei vorgegebenen Temperaturen sind mit Hilfe von Gleichung (3.38) und Gleichung (3.36) zu bestimmen

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \tag{3.38}$$

Der Molanteil an Na in der Bleischmelze ($X_{Na in Pb}$) wird aus der chemischen Analyse von Blei bestimmt. Mit Hilfe von Gleichung (3.39) ist die Aktivität von Na₂O zu berechnen

$$a_{(Na_2O)} = \frac{\left(\gamma_{Na \cdot in \cdot Pb} \cdot X_{Na \cdot in \cdot Pb}\right)^2 \cdot P_{CO}}{K \cdot a_C}$$
(3.39)

In **Bild 5.7** ist die Na₂O-Aktivität, $log(a_{Na2O})$, in Abhängigkeit vom Na₂O-Molanteil dargestellt.



Bild 5.7: Na₂O- Aktivität in Na₂O-SiO₂-Schlacken in Abhängigkeit vom Na₂O-Gehalt bei 1300°C (Fehler +/-2%)

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung und ausgewählte Literaturangaben [27, 29, 31, 115] sowie berechnete Daten nach dem *Gaye*-Modell [34] sind in **Bild 5.8** wiedergegeben. In der **Tabelle 5.1** sind die chemischen Zusammensetzungen der untersuchten Schlacken und deren Na₂O-Aktivitäten

zusammengefaßt.

T4

33,8

Schlacke	mol%Na ₂ O	mol%SiO ₂	%Na in Pb	a _{Na2O}	-log(a _{Na2O})
T1	48,4	51,6	0,125	1,4E-06	5,85
T2	43,5	56,5	0,074	5,0E-07	6,30
Т3	38,7	61,3	0,048	2,1E-07	6,68

66,2

Tabelle 5.1: Experimentelle Ergebnisse: Na₂O-Aktivität im Na₂O-SiO₂-System bei einer Temperatur von 1300°C (Gasatmosphäre - CO)

Die Untersuchung hat bestätigt, daß die Na₂O-Aktivität der Na₂O-SiO₂-Schmelzen mit steigendem Na₂O-Gehalt zunimmt. Die ermittelten Aktivitätswerte sind in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Daten (**Bild 5.8**).

0,025

7.24

5.7E-08



Bild 5.8: Na₂O-Aktivität in Na₂O-SiO₂-Schlacken bei einer Temperatur von 1300°C [27, 29, 31, 34 115]

Die gleiche Methode wurde zur Bestimmung der Na₂O-Aktivität im CaO-Na₂O-SiO₂-Schlackensystem bei 1400°C verwendet. Die Schlacken wurden nach gleicher Art wie die Na₂O-SiO₂-Systeme behandelt. Anstatt Kohlenmonoxid wurde Argon eingesetzt. Das Verteilungsgleichgewicht zwischen Blei und CaO-Na₂O-SiO₂- Schlacke kann nach Gleichung (3.40) (Kapitel 3.1.2) beschrieben werden.



Bild 5.9: Experimentell ermittelte Na₂O –Aktivitäten im CaO-Na₂O-SiO₂- System bei einer Temperatur von 1400°C (Daten aus der vorliegenden Untersuchung und aus der Literatur [28])

Tabelle 5.2: Experimentelle Ergebnisse: Na₂O-Aktivität in CaO-Na₂O-SiO₂-Schlacken bei einer Temperatur von 1400°C

Schlacke	Chemisch	e Zusammense Schlacke	etzung der	Mass.%Na in Pb	a _{Na2O}	-log(a _{Na2O})	
	mol%SiO ₂	mol%CaO	mol%Na ₂ O				
N1	64,38	5,39	30,23	0,019	4,5E-08	7,35	
N2	58,48	22,3	19,22	0,017	3,6E-08	7,44	
N3	73,76	11,75	14,49	0,009	1,0E-08	8,00	
N4	66,18	23,28	10,53	0,010	1,3E-08	7,89	

Die Daten für die Na₂O-Aktivitäten in 35%Na₂O-65%SiO₂- und in 25%Na₂O-75%SiO₂-Schmelzen wurden aus der Studie von *Pak* und Mitarbeitern [30] entnommen. Sie wurden zusammen mit bekannten Werten von *K*, $\gamma_{\text{Na in Pb}}$ und experimentell bestimmten Werten von *X*_{Na in Pb} in die Gleichung (3.43) eingesetzt. Das *P*_{CO2}/*P*_{CO}- Verhältnis ist für diese Versuchsbedingungen gleich 2,8·10⁻⁴. Die chemische Zusammensetzung der Schlacken und die Versuchsergebnisse sind in der **Tabelle 5.2** zusammengefaßt. In **Bild 5.9** sind die experimentell ermittelten und aus der Literatur bekannten [28] Na₂O- Aktivitäten dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse befinden sich in guter

Die Alkaliaktivität in den Schlacken beeinflußt die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung. Im Allgemeinen führt eine zunehmende Alkaliaktivität zur Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit. Die Daten der Alkaliaktivität können für die Vorhersage der Verdampfungsgeschwindigkeit hilfreich sein.

5.3 Alkaliverflüchtigung aus hochofenähnlichen Primärschlacken

5.3.1 Methode

Die Schlacken wurden in einem Tiegel geschmolzen und bei einer konstanten Temperatur und vorgegebener Gasatmosphäre (Argon oder 90%N₂+10%H₂) gehalten. In bestimmten Zeitintervallen wurden Schlackenproben entnommen und analysiert. In **Bild 5.10** sind die typischen Ergebnisse einer kinetischen Untersuchung illustriert. Das Bild zeigt, wie sich der Kaliumgehalt der Schlacke bei einer Temperatur von 1500°C mit der Zeit ändert. Diese Schlacke wurde in einem Graphittiegel im horizontalen Ofen unter Argonatmosphäre aufgeheizt. Die Daten aus **Bild 5.10** werden nach Gleichung (5.1) als Abhängigkeit *ln (%(K₂O)/%(K₂O)₀)* von der Versuchszeit in **Bild 5.11** dargestellt

$$\ln \left[\%(K_2O) / \%(K_2O)_0\right] = -k_{K2O} \cdot t$$
(5.1)

Es bedeuten:

 $\%(K_2O)$ momentaner Kaliumoxidgehalt in der Schlacke, [%]

 $%(K_2O)_0$ Ausgangsgehalt an Kaliumoxid, [%]

k Geschwindigkeitskonstante der Verdampfung, [s⁻¹]

t Versuchszeit, [s]



Bild 5.10: Experimentelle Ergebnisse für die Kaliumverdampfung aus synthetischen hochofenähnlichen Schlacken (40,5% SiO₂, 42,5% CaO, 7,0% MgO, 10,0% Al₂O₃, B₁= %(CaO)/%(SiO₂) = 1,05)



Bild 5.11: Experimentellen Daten für die Kaliumverdampfung aus synthetischen hochofenähnlichen Schlacken als $ln[\%(K_2O)/\%(K_2O)_0]$ in Abhängigkeit von der Versuchszeit. Die Neigung der Geraden ergibt die Geschwindigkeitskonstante k_{K2O} , die durch Gleichung (5.1) definiert ist.

Die Werte liegen in der Auftragung $ln[\%(K_2O)/\%(K_2O)_0]$ über die Zeit auf einer Geraden. Hierdurch wird bestätigt, daß die Kaliumverdampfung bei gegebenen Versuchsbedingungen eine Reaktion erster Ordnung ist. Zahlreiche Literaturquellen [37-39, 42, 43] und alle eigenen kinetischen Untersuchungen stimmen mit dieser Ansicht überein.

Die Na₂O- und K₂O-Gehalte wurden mit Hilfe der ICP- Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma spectrometry, ICP-MS) gemessen.

Die chemische Analyse der behandelten Schlacken zeigt, daß die Zusammensetzung sich mit Ausnahme der K₂O- und Na₂O-Gehalte nicht ändert. Als Beispiel dient die **Tabelle 5.3**. Die bei 1500°C behandelte Schlacke wurde nach 5, 10, und 15 Minuten analysiert. Die Basizitäten B₁, B₂ und B₃ bleiben unverändert, während der Kaliumoxidgehalt nach 15 Minuten von 0,28 auf 0,08% und der Natriumoxidgehalt von 0,19 auf 0,06% abnimmt.

 Tabelle 5.3: Chemische Zusammensetzung von Hochofenschlacken der Dillinger Hütte AG nach der

 Alkaliverdampfung (Masse der Probe- 3 Gramm, 1500°C, horizontaler Ofen, Argon-80Nl/h)

Haltezeit	SiO ₂	CaO	MgO	Al_2O_3	K ₂ O	Na ₂ O	B_1	B ₂	B ₃
5 min	37,10	40,20	7,74	11,30	0,28	0,19	1,084	1,292	0,990
10 min	37,20	40,50	7,76	11,40	0,11	0,10	1,089	1,297	0,993
15 min	37,50	40,80	7,75	11,40	0,08	0,06	1,088	1,295	0,993

5.3.2 Ergebnisse

Es wurden für die Untersuchung 3 Schlackenzusammensetzungen *P1*, *P2* und *P3* mit unterschiedlichem %CaO/%SiO₂- Verhältnis und MgO-Gehalt vorbereitet (**Tabelle 5.4**).

 Tabelle 5.4: Chemische Zusammensetzung von synthetischen hochofenähnlichen Primärschlacken im

 Ausgangszustand in %

Schlacke	SiO ₂	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO	K ₂ O	Na ₂ O	B_1	B ₂	B ₃
P1	50,8	4,7	1,8	22,7	14,5	-	4,39	0,09	0,13	0,09
P2	36,3	30,7	2,7	10,4	14,6	-	4,50	0,85	0,92	0,72
P3	48,0	27,8	3,3	10,2	0 - 15	5,22	4,64	0,58	0,65	0,53

Aufgrund der hohen Reduktionsfähigkeit des in der Schlacke enthaltenen FeO- Oxides wurden anstelle von C-Tiegeln Al₂O₃- Tiegel verwendet. Als Schutzgas wurde in den horizontalen Ofen neutrales Argon eingeleitet. Die Vorversuche im C-Tiegel haben gezeigt, daß FeO nach kurzer Zeit durch das reduzierende Gas-Gemisch 10%H₂+90%N₂ zu metallischem Eisen reduziert wird und sich an der Tiegelwand abscheidet. Es wurde beim Schmelzen der FeO- reichen Schlacken im Kontakt mit dem Kohlenstoffmaterial eine starke Gasbildung beobachtet

$$(FeO) + C_{Tiegel} = Fe + CO(g)$$
(5.2)

Auch die mit reduzierendem $10\%H_2+90\%N_2$ –Gasgemisch im Al₂O₃-Tiegel haben gezeigt, daß metallisches Eisen entsteht

$$(FeO) + H_2(g) = Fe + H_2O(g)$$
 (5.3)

100

Alle Schlacken wurden ohne FeO in einem HF- Ofen vorgeschmolzen, in einer Mühle gemahlen und vor jedem Versuch mit FeO versetzt. Nach Ablauf der Versuchszeit wurden die Proben sofort aus dem Ofen gezogen und an Luft abgeschreckt. Da die primären Schlacken das Tiegelmaterial stark benetzen, war die Trennung der Schlacke nicht möglich. Deswegen wurde der abgekühlte Tiegel zusammen mit der erstarrten Schmelze in der Mühle zermahlen und unter Berücksichtigung der Tiegelmasse analysiert. Der Schnitt eines Tiegels zeigte keine Auflösung des Tiegelmaterials in der Schlacke. Dadurch wurde der Einfluß von Al₂O₃ aus dem Tiegel ausgeschlossen. Die Masse der Schlackenproben betrug 3 Gramm.

Die erste experimentelle Untersuchung an primären Schlacken wurde mit der Schlackenzusammensetzung P1 (ähnlich wie bei der Thyssen Krupp Stahl eingesetztes Eisenerz) bei einer Temperatur von 1300°C durchgeführt. Die Versuchszeiten betrugen 30 und 60 Minuten. Die Besonderheit dieser Schlacke besteht darin, daß sie hohe SiO₂- (%CaO/%SiO₂ = 0,09) und Al₂O₃-Gehalte aufweist. Bei einem Na₂O- Ausgangsgehalt von 4,39% wurden nach 30 und 60 Minuten Alkaligehalte von 4,25% bzw. 4,37% erhalten. Die Alkaliverflüchtigung findet bei diesen Bedingungen nicht statt oder ist sehr gering.

Die Schlacke *P2* zeigt die gleiche Tendenz wie *P1*. Sie enthält wesentlich mehr CaO (%CaO/%SiO₂ = 0,85). Im Vergleich zu der Schlacke *P1* liegt der Tonerde- Gehalt niedriger bei 10,4%. Am Anfang des Versuches betrug der Na₂O- Gehalt 4,5%, nach 30 und 60 Minuten 4,46% bzw. 4,35%. Die Versuchstemperatur lag bei 1300°C.

Für die Untersuchung des Einflusses des FeO- Gehaltes in der Schlacke wurde eine neue Schlackenserie *P3* mit 0, 2, 5, 10 und 15%FeO vorbereitet. Die Temperatur wurde jedoch höher als bei *P1* und *P2* eingestellt und betrug 1400°C. Im Vergleich zu den Schlacken *P1* und *P2* wurde nicht nur Na₂O, sondern auch K₂O zugesetzt. **Bild 5.12** und **Bild 5.13** präsentieren die Ergebnisse dieser Untersuchung. Die höchste Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung (Na₂O und K₂O) wurde bei FeO-freien Schlacken beobachtet. Bei der Steigerung des FeO- Gehaltes auf 2% wird die Verdampfung von K₂O und Na₂O deutlich langsamer. Eine weitere Erhöhung des FeO- Gehaltes hat keinen Effekt. Da Eisenoxid als reines Pulver dem vorgeschmolzenen Schlackenpulver zugegeben wurde, geschieht die Lösung des FeO- Oxides nicht sofort. Daher wird eine kleine Senkung des K₂O- Gehaltes während der ersten 5 Minuten des Versuches beobachtet. Mit steigender Zugabe von FeO- Pulver steigt der FeO-Gehalt in der Schlackenschmelze schneller an. Der Unterschied im Alkaligehalt wird geringer, und schon bei 15%FeO- Zugabe findet keine Verdampfung von K₂O mehr statt. Bei der Analyse auf Na₂O wurde diese Erscheinung nicht beobachtet, da die Verdampfung von Na₂O deutlich langsamer verläuft. Unabhängig von der Temperatur (1300 und 1400°C), der Basizität (%CaO/%SiO₂= 0,09; 0,58 und

0,85) und dem FeO- Gehalt (2 bis 15%) verdampfen die Alkalien aus primären Schlacken nicht. Nach allen Versuchen wurde auch kein ausgeschiedenes metallisches Eisen beobachtet.



Bild 5.12: Änderung der Na₂O- Gehalte einer synthetischen hochofenähnlichen Primärschlacke nach 30 und 60 Minuten Behandlungszeit (1400°C, Argon 80 Nl/h, horizontaler Ofen, chemische Zusammensetzung der Schlacke *P3*: 41%SiO₂, 34%CaO, 3%MgO, 11%Al₂O₃, 5,2%K₂O, 4,6%Na₂O, B₁ = %CaO/%SiO₂ = 0,83)



Bild 5.13: Änderung der K₂O- Gehalte einer synthetischen hochofenähnlichen Primärschlacke nach 30 und 60 Minuten Behandlungszeit (1400°C, Argon 80 Nl/h, horizontaler Ofen, chemische Zusammensetzung der Schlacke *P3*: 41%SiO₂, 34%CaO, 3%MgO, 11%Al₂O₃, 5,2%K₂O, 4,6%Na₂O, B₁ = %CaO/%SiO₂ = 0,83)

Es ist nicht auszuschließen, daß die Alkalien bei der Anwesenheit von FeO in der Schlacke überhaupt nicht freigesetzt werden. Im Hochofenprozeß neigen sogar Schlacken mit geringeren FeO- Gehalten

dazu, aufsteigende Alkalidämpfe zu absorbieren. In den Zonen der Eisenreduktion werden Natrium und Kalium in die Schlackenphase aufgenommen bzw. nicht freigesetzt. Der Prozeß der Alkaliverdampfung findet nur in den Schlackenphasen, in denen das Eisen schon reduziert wurde, statt. Hieraus ergibt sich die Schlussfolgerung, daß der Anteil der mit der Schlacke ausgetragenen Alkalimenge hauptsächlich durch die Eigenschaften der Endschlacken bestimmt wird.

5.4 Alkaliverflüchtigung aus synthetischen hochofenähnlichen Schlacken und industriellen Hochofenabstichschlacken (Sekundärschlacken)

Die Methode der Alkaliverdampfung aus Sekundärschlacken ist im Kapitel 5.3.1 ausführlich beschrieben. Im Vergleich zu den Primärschlacken enthalten die Endschlacken kein FeO- Oxid. Als Tiegelmaterial kommt Kohlenstoff in Frage, da keine merkliche Reduktion der Schlackenkomponenten außer derjenigen der Alkalien stattfindet. Als Gasatmosphäre kann außer Argon auch Reduktionsgas 10%H₂+90%N₂ verwendet werden.

5.4.1 Einfluß der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit der Alkaliverdampfung wurde im horizontalen Ofen untersucht. Als Schutzatmosphäre wurde im Heizraum des Ofens Argon mit einer Rate von 80 Nl/h eingeleitet. Die Schlackenproben wogen 3 Gramm und wurden in Graphittiegeln mit einem inneren Durchmesser von 15mm geschmolzen. Jede Probe wurde in einem neuen Tiegel behandelt. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 1200°C in den Ofen eingeschoben und schnell auf die Versuchstemperatur gebracht. Nach Ablauf der Behandlungszeit wurden die Proben an Luft abgeschreckt. Die Aufheizzeit wurde bei allen Proben konstant gehalten.

Die Schlacken wurden aus den Rohstoffen gemischt, vorgeschmolzen und in einer Mühle zu Staub zermahlen. Danach wurden sie mit Hilfe der RFA-Analyse chemisch untersucht. Der Na₂O- Gehalt wurde mit Hilfe eines ICP- Massenspektrometers ermittelt. Die chemische Zusammensetzung der synthetischen Schlacke betrug 40,9%SiO₂, 48,5%CaO, 7,2%Al₂O₃, 4,6% Na₂O, B₁=%(CaO)/%(SiO₂) =1,19.

Die Ergebnisse für 1400, 1500 und 1600°C sind in **Bild 5.14** zusammengefaßt. Es wird deutlich, daß die Geschwindigkeit der Natrium-Verdampfung sich mit steigender Temperatur stark erhöht. In **Bild 5.15** ist die Funktion $ln(k_{Na2O})$ in Abhängigkeit vom Kehrwert der Temperatur (1/T) wiedergegeben. Die Aktivierungsenergie der Verdampfungsreaktion wurde aus dem Anstieg der Geraden zu 252kJ/mol bestimmt.



Bild 5.14: Einfluß der Temperatur auf die Änderung des Na₂O- Gehaltes synthetischer hochofenähnlicher Schlacken (chemische Zusammensetzung 40,9%SiO₂, 48,5%CaO, 7,2%Al₂O₃, 4,6% Na₂O(Ausgangsgehalt), B₁= %(CaO)/%(SiO₂)= 1,19, horizontaler Ofen, 80Nl/h Argon)



Bild 5.15: Darstellung der Verdampfungskonstante $ln(k_{Na2O})$ in Abhängigkeit vom Kehrwert der Temperatur (1/T) (Schlackenzusammensetzung: 40,9%SiO₂, 48,5%CaO, 7,2%Al₂O₃, 4,6% Na₂O)

5.4.2 Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Alkaliverdampfung von der Basizität der Schlacke

Für die Untersuchung des Basizitätseinflusses auf die Aktivierungsenergie der Kalium-Verdampfung wurden 4 Schlacken vorbereitet:

B1	Kalkaluminat-	Schlacke

B2, *B3*, *B4* Kalksilikat- Schlacken mit unterschiedlichen %CaO/%SiO₂- Verhältnissen

Die chemische Zusammensetzung der Schlacken ist in der Tabelle 5.5 zusammengefaßt.

Tabelle 5.5: Chemische Zusammensetzung der synthetischen hochofenähnlichen Schlacken B1, B2,B3 und B4 in %

Schlacke	SiO ₂	CaO	MgO	Al_2O_3	K ₂ O	B_1	B ₂	B ₃
B1	9,5	48,5	0,0	42,0	2,58	5,11	5,11	0,94
B2	44,9	38,1	7,0	10,0	3,15	0,85	1,00	0,82
В3	42,6	40,4	7,0	10,0	3,24	0,95	1,11	0,90
B4	40,5	42,5	7,0	10,0	2,87	1,05	1,22	0,98

In **Bild 5.16** ist der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante k_{K2O} und der Basizität %CaO/%SiO₂ (Schlacken *B2*, *B3* und *B4*) illustriert. Diese Untersuchung wurde in dem horizontalen Ofen unter Argon (80Nl/h) bei 1400, 1450 und 1500°C durchgeführt. Mit steigender Basizität nimmt die Geschwindigkeit der Kaliumverdampfung zu. Bei der Temperatur von 1500°C ist diese Tendenz nicht so stark ausgeprägt wie bei 1400 und 1450°C. Bei einem Basizitätsanstieg von 0,95 auf 1,05 ist keine Änderung der Geschwindigkeit der K₂O-Verdampfung zu beobachten (1500°C).

In **Bild 5.17** ist die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_A der Schlacken *B2*, *B3*, *B4* von der Basizität (%CaO/%SiO₂) präsentiert. Auf der X-Achse liegt B₁= %CaO/%SiO₂ und auf Y-Achse die Aktivierungsenergie E_A . Es ist im Bild zu sehen, daß die Aktivierungsenergie der Kaliumverdampfung deutlich größer bei einer sauren Schlacke als bei basischer Schlacke ist. Die Werte liegen auf einer geraden Linie.



Bild 5.16: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{K2O} der Schlacken *B2*, *B3*, *B4* von der Basizität (%CaO/%SiO₂). Zusammensetzung der Schlacken *B2*, *B3*, *B4* in **Tabelle 5.5** (horizontaler Ofen, 80 Nl/h. Ar, 1400, 1450 und 1500°C)



Bild 5.17: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Kaliumverdampfung aus den Schlacken *B2*, *B3*, *B4* von der Basizität (%CaO/%SiO₂). Zusammensetzung der Schlacken *B2*, *B3*, *B4* in **Tabelle 5.5** (horizontaler Ofen, 80 Nl/h Ar, 1400, 1450, 1500 (an den Schlacken *B1-B4*), 1550 (nur an Schlacke *B4*), 1600°C (nur an Schlacke *B4*))


Bild 5.18: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Kaliumverdampfung aus den Schlacken *B1-B4* von der Basizität $B_3 = (\%CaO + \%MgO) / (\%SiO_2 + \%Al_2O_3)$ (Zusammensetzung der Schlacken *B1-B4* in **Tabelle 5.5**, horizontaler Ofen, 80 Nl/h Argon, 1400, 1450, 1500 (siehe **Bild 5.17**), 1550 (nur an Schlacke *B4*) und 1600°C (nur an Schlacke *B4*))

Die Ergebnisse für die stark basische Calcium-Aluminat-Schlacke *B1* sind in **Bild 5.18** dargestellt. Im Gegensatz zu **Bild 5.17** ist auf der X-Achse die Basizität $B_3=(\%CaO + \%MgO)/(\%SiO_2 + \%Al_2O_3)$ gewählt. Die Schlacke *B1* ist nicht für Hochofenschlacken typisch. Trotz einem geringeren SiO₂-Gehalt von 9,5% und einem hohen Al₂O₃-Gehalt von 42% der Schlacke *B1* liegt die Aktivierungsenergie der Kaliumverdampfung aus der Schlacke *B1* nahe der Trendlinie und beträgt 303 kJ/mol.

In einer Arbeit von *Fukutake* [37] wurde über die Aktivierungsenergie der Kaliumverdampfung berichtet. Eine Schlacke *F2* der chemischen Zusammensetzung 44,7%SiO₂, 37,2%CaO, 14,9%Al₂O₃, 4,4%K₂O, B₁=0,83 ergab einen Wert für die Aktivierungsenergie von 251,6 kJ/mol.

Friedrichs [38] hat ähnliche Schlacken wie *Fukutake* [37] untersucht (**Tabelle 3.10**). Die Aktivierungsenergien für die K₂O-Verdamfung aus 3 Schlacken mit B₁=%CaO/%SiO₂ = 0,8; 1,0; 1,20 wurden zu 298, 261 und 205 kJ/mol bestimmt. Der E_A -Wert hängt unmittelbar von Basizität der Schlacke ab.



Bild 5.19: Aktivierungsenergie der Kaliumverdampfung aus synthetischen hochofenähnlichen Schlackenschmelzen als Funktion der Basizität $B_3=(\%CaO+\%MgO) / (\%SiO_2+\%Al_2O_3)$. Angaben nach [37, 38] und eigene Untersuchung (Zusammensetzung der Schlacken in **Tabelle 3.4**, **Tabelle 3.10** und **Tabelle 5.5**, horizontaler Ofen, 80 Nl/h Argon, 1400, 1450, 1500 und 1600°C)

In Bild 5.19 sind die Aktivierungsenergien der Kaliumverdampfung von unterschiedlichen Autoren (Friedrichs und Fukutake) und aus der eigenen Arbeit für die Schlacken B2, B3, B4 dargestellt. Die überein, daß die Aktivierungsenergie stark von der Basizität der Daten stimmen darin Schlackenschmelzen abhängig ist. Eine steigende Basizität der Schlacke erhöht die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung und macht gleichzeitig die Schlacke in dieser Hinsicht temperaturempfindlicher. Die Daten aus der Literatur und die eigenen Daten zeigen, daß die Aktivierungsenergie in beiden Fällen linear von der Basizität abhängig ist. Die Steigung der Geraden ist aber unterschiedlich. Dies ist dadurch zu erklären, daß sich die Versuchsbedingungen wesentlich unterscheiden.

5.4.3 Einfluß der Basizität $B_1 = \%CaO/\%SiO_2$

Die Kinetik der Alkaliverdampfung wurde an Hochofen-Schlacken mit unterschiedlichen %CaO/%SiO₂-Verhältnissen der VASL, Linz, Österreich untersucht (**Tabelle 5.6**). Die Experimente wurden im horizontalen Ofen bei einer Temperatur von 1500°C mit einer Gasrate von 80Nl/h Argon durchgeführt. Die VASL- Schlacken zeichnen sich durch relativ niedrigere CaO- Gehalte aus. Die Basizität (%CaO/%SiO₂) liegt zwischen 0,92 und 0,97. Die Ergebnisse sind in **Bild 5.20** dargestellt.

 Tabelle 5.6: Chemische Zusammensetzung von industriellen Hochofenschlacken der VASL, Linz

 (Österreich) in % [4]

Nr.	SiO ₂	CaO	MgO	Al_2O_3	TiO ₂	Feges	MnO	S	Na ₂ O	K ₂ O	B_1	B ₂	B ₃
L1	39,7	36,8	8,7	9,5	3,45	0,4	0,9	1,07	0,53	2,15	0,93	1,15	0,92
L3	39,5	37,6	8,7	9,5	3,31	0,3	0,8	1,09	0,51	1,89	0,95	1,17	0,94
L4	39,4	37,7	8,8	9,5	3,29	0,3	0,8	1,09	0,50	1,86	0,96	1,18	0,95
L5	39,2	37,9	8,8	9,5	3,28	0,3	0,8	1,09	0,50	1,77	0,97	1,19	0,96

Mit steigender Basizität $B_1=\%CaO/\%SiO_2$ verdampfen die Alkalien unter gleichen Bedingungen schneller. Dies stimmt mit den Literaturdaten überein. Die Abhängigkeit der Alkaliverdampfung von der Basizität ist linear, was in **Bild 5.20** am Beispiel von Na₂O zu sehen ist. Aus dem Bild wird deutlich, daß Kaliumoxid schneller als Natriumoxid verdampft. Die Änderung der Basizität hat einen stärkeren Einfluß auf die Verdampfung von K₂O als von Na₂O. Das Verhältnis k_{K2O}/k_{Na2O} variiert zwischen 1,0 und 1,4 und steigt mit erhöhter Basizität.

Die industriellen Hochofenschlacken der VASL wurden auch im Vakuum-Induktions-Ofen (VIM 12) untersucht. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist langsamer als im horizontalen Ofen (**Bild 5.21**). Im Vergleich zu den Versuchen im horizontalen Ofen wurden hier 25 Gramm- Schlackenproben zusammen in einem Gasraum aufgeheizt.



Bild 5.20: Geschwindigkeitskonstante der Alkaliverdampfung bei 1500°C als Funktion des %CaO/%SiO₂-Verhältnisses (Hochofenschlacken [4] der VASL, Linz, Schlackenzusammensetzung siehe **Tabelle 5.6**, horizontaler Ofen, 80 Nl/h Ar)



Bild 5.21: Einfluß der Basizität %CaO/%SiO₂ auf die Geschwindigkeit der Na₂O- Verdampfung (Hochofenschlacken [4] der VASL, Linz, Schlackenzusammensetzung in **Tabelle 5.6**, Ofen –VIM12, Ar, 1500°C)

Die Schlacke mit der Basizität $B_1 = 0,93$ ergibt eine Geschwindigkeitskonstante $k_{Na2O}=1,9\cdot10^{-4}s^{-1}$. Mit steigender Basizität auf $B_1 = 0,97$ verdampft Na₂O schneller mit einer Konstante $k_{Na2O}=2,5\cdot10^{-4}s^{-1}$. Es wurde keine eindeutige Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeitskonstante von K₂O und der Basizität im Bereich $B_1=0,93-0,97$ festgestellt. k_{K2O} variiert zwischen $2,2\cdot10^{-4}s^{-1}$ und $2,5\cdot10^{-4}s^{-1}$. Vor allem ist die Verdampfungsgeschwindigkeit an 25 Gramm-Proben im Vakuum-Induktions-Ofen deutlich niedriger als an 3 Gramm-Proben im horizontalen Ofen. Vermutlich spielt der Massentransport unter den Bedingungen im VIM-Ofen eine größere Rolle als im horizontalen Ofen.

Tabelle 5.7: Chemische Zusammensetzung der industriellen Hochofenschlacken der Rautaruukki Steel

 (Finnland) in % [4]

Schlacke	SiO ₂	CaO	MgO	Al_2O_3	TiO ₂	Feges	MnO	S	V	Na ₂ O	K ₂ O	B ₁	B ₂	B ₃
R2	37,11	40,59	11,26	9,37	1,49	0,82	0,46	1,36	0,03	0,69	0,51	1,094	1,40	1,12
R5	37,61	38,97	10,79	10,52	1,48	0,52	0,48	1,26	0,03	0,75	0,73	1,036	1,32	1,03
R7	37,03	40,22	11,12	10,65	1,37	0,71	0,45	1,42	0,03	0,64	0,54	1,086	1,39	1,08

Die chemische Zusammensetzung der Hochofenschlacken der Rautaruukki Steel (RS), Finnland, [4] ist in der **Tabelle 5.7** aufgelistet. Im Vergleich zu den VASL- Schlacken sind die RS-Hochofenschlacken basischer. Die Rate der Alkaliverdampfung wurde im horizontalen Ofen ermittelt. Der experimentelle Verlauf ist gleich wie bei den VASL- Schlacken. Die Ergebnisse werden in **Bild 5.22** als Funktion der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Basizität $B_1 = \%CaO/\%SiO_2$ abgebildet. Je höher die Basizität der Schlacke, umso größer ist die Geschwindigkeitskonstante der

Alkaliverdampfung. Bei konstanter Basizität verdampft K₂O schneller als Na₂O.



Bild 5.22: Geschwindigkeitskonstante der Alkaliverdampfung als Funktion des %CaO/%SiO₂-Verhältnisses (Hochofenschlacken [4] der Rautaruukki Steel, Finnland, Zusammensetzung siehe **Tabelle 5.7**, horizontaler Ofen, 80 Nl/h Ar, 1500°C)

Die Proben aus Hochofenschlacken [4] der Dillinger Hütte AG (DH) und der Thyssen Krupp Stahl (TKS) wurden unter gleichen Bedingungen wie diejenigen der *VASL* und der *RS* untersucht. Die Masse der Proben betrug 3 Gramm, der innere Durchmesser des Graphittiegels 15mm und seine Höhe 24,5 mm. Der Heizraum wurde mit Argon mit einer Rate von 80 Nl/h gespült. Die chemische Zusammensetzung und die Geschwindigkeitskonstanten der Schlacken von *VASL*, *RS*, *DH* und *TKS* werden in der **Tabelle 5.8** zusammengefaßt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in **Bild 5.23** wiedergegeben.

Tabelle 5.8: Chemische Zusammensetzung der Hochofenschlacken [4] von VASL, RS, DH und TKS (Hochofen Nr.1, Schwelgern) in % und ihre Geschwindigkeitskonstanten k [s⁻¹] der Alkaliverdampfung

Werk	Schlacke	SiO ₂	CaO	MgO	Al_2O_3	Na ₂ O	K ₂ O	B ₁	$k_{K2O}, [s^{-1}]$	$k_{Na2O}, [s^{-1}]$
	L1	39,70	36,80	8,70	9,50	0,53	2,15	0,927	1,42E-03	1,41E-03
VASI	L3	39,50	37,60	8,70	9,50	0,51	1,89	0,952	1,65E-03	1,46E-03
VASL	L4	39,40	37,70	8,80	9,50	0,50	1,86	0,957	1,67E-03	1,51E-03
	L5	39,20	37,90	8,80	9,50	0,50	1,77	0,967	2,11E-03	1,54E-03
	R2	37,11	40,59	11,26	9,37	0,69	0,51	1,094	3,43E-03	1,87E-03
RS	R5	37,61	38,97	10,79	10,52	0,75	0,73	1,036	2,24E-03	1,54E-03
	R7	37,03	40,22	11,12	10,65	0,64	0,54	1,086	2,63E-03	1,93E-03
DH	DH1	38,10	40,60	7,70	11,50	0,37	0,59	1,066	2,41E-03	2,11E-03
TKS	TKS1	36,60	40,80	8,50	11,60	0,40	0,49	1,115	2,94E-03	2,57E-03



Bild 5.23: Geschwindigkeitskonstante der Alkaliverdampfung bei 1500°C als Funktion der Basizität $B_1 = \%CaO/\%SiO_2$. (Hochofenschlacken [4] von Voest Alpine Stahl (VASL), Linz, Rautaruukki Steel (RS), Dillinger Hütte AG (DH) und Thyssen Krupp Stahl (TKS), Zusammensetzung in **Tabelle 5.8**, horizontaler Ofen, 80 Nl/h Ar)

Wie aus **Bild 5.23** zu sehen, ergeben die Versuchsdaten in Abhängigkeit von der Basizität %CaO/%SiO₂ eine relativ gute Korrelation. Folgende Gleichungen wurden aus den Daten im **Bild 5.23** ermittelt:

$$k_{\rm K2O} = 0,00841 \cdot \%({\rm CaO})/\%({\rm SiO}_2) - 0,00631 \quad ({\rm R}^2 = 0,847)$$
(5.4)

$$k_{\text{Na2O}} = 0,00458 \cdot \%(\text{CaO})/\%(\text{SiO}_2) - 0,00291 \quad (\text{R}^2 = 0,727)$$
 (5.5)

Es bedeuten:

k – Geschwindigkeitskonstante, [s⁻¹]

 R^2 – statistischer Koeffizient der Determination

Die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung erhöht sich mit steigender Basizität. Bei K₂O-haltigen Schlacken ist diese Tendenz deutlich stärker als bei Na₂O-haltigen Schlacken. Das $k_{K_{2}O}/k_{Na_{2}O}$ -Verhältnis liegt zwischen 1,0 für Schlacke *L1* und 1,4 für Schlacke *L5* und steigt mit erhöhter Basizität.

Das %CaO/%SiO2- Verhältnis beeinflußt die Na2O-Verdampfung, was sich durch den Einfluß des

SiO₂- und CaO- Gehaltes auf die Aktivität von Na₂O in der Schlacke erklären läßt. Experimentelle Studien [30, 31] zeigen, daß steigender SiO₂-Gehalt die Na₂O-Aktivität in Na₂O-SiO₂- Schmelzen reduziert. *Pak, Ito* und *Fruehan* [30] haben auch die Na₂O-Aktivität bei konstantem Na₂O-Gehalt und bei Verringerung des CaO/SiO₂-Verhältnisses von 0,544 auf 0,241 untersucht. Je höher die SiO₂-Gehalte in der Schlackenschmelze, desto niedriger wird die Na₂O-Aktivität ab. Die Natriumdampfdruck über der Schlackenschmelze nimmt wegen sinkender Na₂O-Aktivität ab. Die Natriumverdampfung wird erschwert. Die Aktivität von Alkalioxiden ist mit der Natur der sauren Schlacken verbunden, die sich durch eine gut entwickelte Netzstruktur auszeichnen. Im Allgemeinen gelten für K₂O gleiche Bedingungen wie für Na₂O.

5.4.4 Einfluß der Optischen Basizität

Die Optische Basizität (Λ) und die Geschwindigkeitskonstante der Alkaliverdampfung ergeben eine gute Korrelation in einem breiten Basizitätsbereich. In **Bild 5.24** ist der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante der K₂O-Verdampfung und der Optischer Basizität der synthetischen Schlackenreihe *B1-B4* (**Tabelle 5.5**) bei einer Temperatur von 1450°C präsentiert.



Bild 5.24: Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante k_{K2O} und der Optischen Basizität (Λ) (chemische Zusammensetzung der Schlacken *B1*, *B2*, *B3*, *B4* in **Tabelle 5.5**, horizontaler Ofen, 80 Nl/h. Argon, 1400 und 1450°C)

Die Abhängigkeit zwischen der Optischen Basizität und der Geschwindigkeitskonstante k_{K2O} unter den gegebenen Versuchsbedingungen kann für 1400°C und 1450°C folgendermaßen beschrieben werden

$$k_{\rm K2O} = 0,0094 \cdot A - 0,006$$
 (1400°C) (5.6)

113

Die Methode zur Berechnung der Optischen Basizität ist im Kapitel 3.1.1.2 beschrieben.

5.4.5 Einfluß von Al_2O_3

5.4.5.1 Konstante Basizität $B_1 = \% CaO/\% SiO_2$

Der Einfluß von Al₂O₃-Zugaben zu den industriellen Hochofenschlacken von Rautaruukki [4] (Schlacke *R2*, **Tabelle 5.7**) wurde untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung werden im **Bild 5.25** präsentiert.



Bild 5.25: Einfluß von Al₂O₃-Zugaben auf die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung bei konstanter Basizität B₁=%CaO/%SiO₂=1,094 (Hochofenschlacke *R2* von Rautaruukki Steel [4], chemische Zusammensetzung in **Tabelle 5.7**, 1500°C, horizontaler Ofen, 80 Nl/h. Argon)

Die K₂O – Verdampfungsgeschwindigkeit sinkt mit einer Al₂O₃-Zugabe von 3%. Je höher der Al₂O₃-Gehalt der Schlacke, umso langsamer verdampft K₂O aus der Schlackenschmelze. Auf die Na₂O-Verdampfung haben die zugegebenen Mengen an Al₂O₃ keinen Einfluß. Kaliumoxid verdampft deutlich schneller als Natriumoxid, was auch in **Bild 5.25** zu erkennen ist. Das Verhältnis k_{K2O}/k_{Na2O} schwankt zwischen 1,75 und 2,55. Bei anderen Hochofenschlacken liegen die typischen Werte für das k_{K2O}/k_{Na2O} -Verhältnis zwischen 1,1 und 1,4. Der Grund dafür ist eine höhere Basizität B₃=1,12 (Schlacke *R2*).

An einer Hochofen-Schlacke der Dillinger Hütte AG [4] wurden Versuche mit 1, 2 und 3% Al₂O₃-Zugabe durchgeführt (Schlacke *DH1*, **Tabelle 5.9**). Die Werte der Geschwindigkeitskonstante sind in **Bild 5.26** dargestellt. Mit steigendem Al₂O₃-Gehalt sinkt die Verdampfungsgeschwindigkeit von K₂O. Die nach dem Versuch ermittelten Na₂O-Gehalte zeigten keinen deutlichen Effekt der Al₂O₃-Zugabe auf das Natriumoxid-Verhalten. Diese Tendenz ist ähnlich wie bei Schlacke *R2*. Das Kaliumoxid verdampft in beiden Fällen schneller als das Natriumoxid. Da Al₂O₃ eher sauer als basisch ist, führt die Tonerdezugabe unter diesen Bedingungen zu einer Verlangsamung der K₂O-Verdampfung. Im Gegensatz dazu reagiert Na₂O auf diese Zugaben nicht.



Bild 5.26: Einfluß von Al₂O₃-Zugaben auf die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung bei konstanter Basizität $B_1=\%CaO/\%SiO_2=1,07$ (Hochofen-Schlacke *DH1* der Dillinger Hütte AG [4], chemische Zusammensetzung in **Tabelle 5.9**, 1500°C, horizontaler Ofen, 80 Nl/h. Argon)

 Tabelle 5.9: Chemische Zusammensetzung der Hochofenschlacke DH1 der Dillinger Hütte AG [4] in

 %

Schlacke	SiO ₂	CaO	MgO	Al_2O_3	TiO ₂	Feges	MnO	S	Na ₂ O	K ₂ O	B_1	B ₂	B ₃
DH1	38,05	40,63	7,66	11,46	0,49	-	0,37	1,25	0,37	0,59	1,07	1,27	0,98

Um das Verhalten der zwei Hochofenschlacken zu vergleichen, wurden die Daten aus **Bild 5.25** und **Bild 5.26** in **Bild 5.27** zusammengefaßt. Beide Schlacken haben ein ähnliches %CaO/%SiO₂-Verhältnis (1,07 und 1,094) und sehr unterschiedliche Tonerdeausgangsgehalte. Durch den günstigen Al₂O₃-Ausgangsgehalt der Hochofenschlacken und geeignete Tonerdezugaben ist es gelungen, eine breite Palette von Al₂O₃-Gehalten von 9,37 bis 14,07% in Zusammenhang mit der Geschwindigkeitskonstante *k* im **Bild 5.27** wiederzugeben. Die K₂O-Geschwindigkeit ergibt eine gute lineare Korrelation mit dem Al₂O₃-Gehalt. Die Schlacken werden durch die Al₂O₃-Zugabe saurer, dementsprechend verdampfen die Alkalien langsamer.



Bild 5.27: Zusammenfassung der Daten für Hochofenschlacken [4] aus Bild 5.25 und Bild 5.26

Interessant ist hier, daß der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der Na₂O- und K₂O-Verdampfung geringer wird, wenn der Al₂O₃-Gehalt ansteigt und die Schlackenschmelze saurer wird. Die gleiche Tendenz ist in **Bild 5.20**, **Bild 5.22**, und **Bild 5.23** zu beobachten. Der Unterschied zwischen den Na₂O- und K₂O-Verhalten ist umso geringer, je saurer die Schlacke wird.

Für die Untersuchung des Al₂O₃-Einflusses wurde auch eine neue Reihe von synthetischen Schlacken mit Na₂O-Zugaben vorbereitet (*A1*, *A2* und *A3*, **Tabelle 5.10**). Die Versuchsreihe wurde im horizontalen Ofen bei einer Temperatur von 1500°C unter reduzierender Gasatmosphäre (10%H₂ und 90%N₂, 80 Nl/h) behandelt. Die Masse der Schlackenproben betrug 3 Gramm. Das **Bild 5.28** illustriert die Ergebnisse dieser Untersuchung. In diesem Fall sinkt die Verdampfungsgeschwindigkeit des Natriumoxides, wenn der Al₂O₃-Gehalt von 10,0 auf 12,2% ansteigt. Diese Änderung ist aber gering.

Tabelle 5.10: Chemische Zusammensetzung der synthetischen Hochofenschlacken A1, A2, A3 in %

Nr.	SiO ₂	CaO	MgO	Al_2O_3	S	Na ₂ O	B_1	B_2	B ₃
A1	38,8	38,0	10,1	7,6	0,13	3,85	0,979	1,24	1,04
A2	37,9	36,8	9,9	10,0	0,11	3,79	0,971	1,23	0,97
A3	37,1	35,7	9,6	12,2	0,11	3,53	0,964	1,22	0,92



Bild 5.28: Effekt von Al₂O₃-Zugaben auf die Geschwindigkeit der Natriumverdampfung (Zusammensetzung der synthetischen hochofenähnlichen Schlacken *A1*, *A2*, *A3* in **Tabelle 5.10**, 1500°C, horizontaler Ofen, 80 Nl/h Ar)

Die Ergebnisse in diesem Kapitel zeigen, daß steigender Tonerdegehalt in der Schlacke mit konstantem %CaO/%SiO₂- Verhältnis einen positiven Effekt auf den K₂O- Austrag aus dem Hochofen mit der Schlacke hat. Im Gegensatz dazu ändert sich der Na₂O –Austrag wenig. Dies gilt besonders für saure Schlacken.

5.4.5.2 *Konstante Basizität* $B_3 = (\%CaO + \%MgO)/(\%SiO_2 + \%Al_2O_3)$

Die chemischen Zusammensetzungen der Schlackenreihe (*AL1, AL2, AL3* und *AL4*) mit konstanter Basizität $B_3 = 0,95$ sind in der **Tabelle 5.11** zusammengefaßt. Die vier synthetischen Schlacken wurden aus reinen Komponenten gemischt und vorgeschmolzen. Der Versuch wurde im vertikalen Ofen durchgeführt. Die vier Proben wurden im Ofenraum bei einer Temperatur von 1500°C unter Argonatmosphäre erhitzt. Die Gasrate betrug 40 Nl/h, die Masse jeder Probe lag bei 3 Gramm. Das **Bild 5.29** illustriert die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Kalium- Verdampfung vom Al₂O₃-Gehalt. Das netzwerkbildende Oxid SiO₂ wurde durch das amphotere Oxid Al₂O₃ in der Schlacke ersetzt.



Bild 5.29: Geschwindigkeitskonstante k_{K2O} als Funktion vom Al₂O₃-Gehalt in synthetischen hochofenähnlichen Schlacken. Substitution von SiO₂ durch Al₂O₃ bei einer konstanten Basizität B₃ von 0,95. (chemische Zusammensetzung in **Tabelle 5.11**, vertikaler Ofen, Argon 40Nl/h, 1500°C)

Tabelle 5.11: Chemische Zusammensetzung der synthetischen Hochofenschlacken AL1-AL4 in %

Nr.	SiO ₂	CaO	MgO	Al_2O_3	K ₂ O	B_1	B ₂	B ₃
AL1	42,7	34,4	12,0	7,2	5,34	0,81	1,09	0,93
AL2	39,8	34,5	12,0	9,1	5,17	0,87	1,17	0,95
AL3	37,7	34,4	12,3	11,2	5,17	0,91	1,24	0,96
AL4	35,1	33,7	11,7	12,7	4,99	0,96	1,29	0,95

Einsteigender Al₂O₃- Gehalt in der Schlacke konstanter Basizität B₃ führt zur Erhöhung der Geschwindigkeit der Kaliumverdampfung. Die Reduzierung des SiO₂ - Gehaltes kann durch die Zugabe von Al₂O₃ nicht kompensiert werden, da SiO₂ stärker saure Eigenschaften als Al₂O₃ aufweist. Die gleiche Tendenz haben die Versuche mit dem Eisen gezeigt, das im Graphittiegel zusammen mit der Schlacke geschmolzen wurde. Diese Untersuchung wird im nachfolgenden Kapitel 5.4.9 ausführlich dargestellt.

5.4.5.3 Gegenüberstellung der Alkaliverflüchtigung aus Kalksilikat- und Kalkaluminatschlacken

Eine weitere Untersuchung des Al_2O_3 – Einflusses wurde mit sehr hohen Tonerdegehalten in der Schlacke durchgeführt. Die Schlacke *B1* in **Tabelle 5.5** enthält 42% Al_2O_3 . Zwei weitere Schlackenzusammensetzungen *B3* und *B4* wurden zur Gegenüberstellung mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 10,0% und Basizitäten B_1 =0,95 und 1,05 vorbereitet. Die Ergebnisse werden im **Bild 5.30** dargestellt. Die Verdampfung von Kaliumoxid läuft aus der Schlacke *B1* mit hohem Al_2O_3 -Gehalt deutlich schneller als aus den Schlacken *B3* und *B4*.



Bild 5.30: Experimentelle Ergebnisse der Alkaliverdampfung aus den synthetischen hochofenähnlichen Schlacken *B1*, *B3* und *B4* (chemische Zusammensetzung, **Tabelle 5.5**, horizontaler Ofen, 80 Nl/h Argon, 1450°C)

Die Kalkaluminat- Schlacke *B1* (B₁=5,11) hat einen E_A -Wert für die K₂O-Verdampfung von 306 kJ/mol, der einer silikatischen Schlacke *B3* (B₁=0,95) entspricht. Dieser Wert ist relativ hoch und für eine Schlacke mit entwickelter Netzstruktur typisch. Im Vergleich zu den silikatischen Schlacken wird hier ein Netzwerk auf AlO₃³⁻- Basis aufgebaut. Die Alkalien sind in einem AlO₃³⁻- Netzwerk nicht so stark wie in einem silikatischen Netzwerk gebunden, was höhere Verdampfungsgeschwindigkeiten zur Folge hat.

Die Anwesenheit der Tonerde in der Schlacke spielt bei der Alkaliverdampfung eine große Rolle. Der bei konstanter Basizität B_1 =%CaO/%SiO₂ steigende Al₂O₃-Gehalt führt dazu, daß die Alkalien langsamer verdampfen. Im Gegensatz dazu verstärkt der Austausch von SiO₂ durch Tonerde bei variabler Basizität B₁ die Alkaliverdampfung aus der Schlacke. Im Hinblick auf den Hochofenprozeß und die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung kann das netzwerkaufbauende SiO₂ durch das amphotere Al₂O₃ nicht äquivalent ersetzt werden. Die Formulierung der Basizität B₃ ist im Vergleich zu größeren Änderungen des Al₂O₃- Gehaltes nicht wirksam. B₃ beschreibt das Alkaliverhalten nur in einem begrenzten Umfang.

5.4.6 Einfluß von MgO

Der MgO- Gehalt von Hochofenschlacken liegt in einem engen Bereich zwischen 8,5 und 11,5%. Die Untersuchungen des MgO- Einflusses haben gezeigt, daß die Variationen des MgO- Gehaltes in diesem Bereich einen geringeren Effekt auf das Alkaliverhalten hervorrufen. Deswegen wurden mehrere Versuche mit einer größeren MgO- Gehalt- Spanne durchgeführt. Das Alkaliverhalten wurde

bei konstantem %CaO/%SiO₂- Verhältnis (B₁) an den Hochofenschlacken von TKS und DH [4] sowie an synthetischen Schlacken mit konstantem (%CaO+%MgO)/%SiO₂- Verhältnis (B₂) untersucht.

5.4.6.1 *Konstante Basizität* $B_1 = \% CaO/\% SiO_2$

Es wurden unterschiedliche MgO- Zugaben zu der Schlacke *TKS1* der Thyssen Krupp Stahl gesetzt (chemische Zusammensetzung in **Tabelle 5.12**). Das reine MgO- Pulver wurde zu der Schlacke so zugegeben, daß der MgO-Gehalt der Schlacke zwischen 9,4 und 11,7% variierte. Das Ergebnis ist in **Bild 5.31** dargestellt. Zwischen 9,4 und 10,2% MgO ändert sich die Geschwindigkeit der K₂O-Verdampfung nicht. Steigt der MgO-Gehalt der Schlacke von 10,2 auf 11,1%, erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Anderseits hat MgO keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Na₂O-Verdampfung.



Bild 5.31: Geschwindigkeitskonstante der Kaliumverdampfung bei 1500°C als Funktion des MgO-Gehalts der Schlacke, %CaO/%SiO₂=const=1,115. (Hochofen-Schlacke *TKS1* der Thyssen Krupp Stahl [4], **Tabelle 5.12**, horizontaler Ofen, 80 Nl/h Argon)

 Tabelle 5.12: Chemische Zusammensetzung der Hochofenschlacke TKS1 der Thyssen Krupp Stahl

 (Schwelgern, Hochofen Nr.1) [4] in %

Schlacke	SiO ₂	CaO	MgO	Al_2O_3	TiO ₂	Feges	MnO	S	Na ₂ O	K ₂ O	B ₁	B ₂	B ₃
TKS1	36,6	40,8	8,5	11,6	0,61	-	0,31	1,21	0,40	0,49	1,115	1,347	1,023



Bild 5.32: Geschwindigkeitskonstante der Alkaliverdampfung bei 1500°C als Funktion des MgO-Gehalts der Schlacke, %CaO/%SiO₂=const=1,07. (Hochofen-Schlacke *DH1* der Dillinger Hütte AG [4], chemische Zusammensetzung in **Tabelle 5.9**, horizontaler Ofen, 80 Nl/h. Ar)

Die Schlacke *DH1* der Dillinger Hütte AG [4] (**Tabelle 5.9**) wurde nach gleicher Art wie die Schlacke *TKS1* der Thyssen Krupp Stahl [4] behandelt. Die Basizität %CaO/%SiO₂ der Schlacke *DH1* beträgt 1,07. Der MgO- Gehalt wurde zwischen 7,66 und 10,2% variiert. Die Ergebnisse werden in **Bild 5.32** dargestellt. Die K₂O-Verdampfung geschieht schneller als die des Na₂O. Zwischen 7,66 und 9,36% MgO in der Schlackenschmelze nimmt die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung langsam zu. Bei Erhöhung des MgO- Gehalts auf 10,2% steigt die Alkaliverdampfungsrate schneller an. Da MgO ein basisches Oxid ist, führt die ansteigende Summe der Komponenten (%CaO+%MgO) in der Schlacke zur Zerstörung des Silikatnetzwerkes und zur Begünstigung der Alkaliverdampfung.

5.4.6.2 Konstante Basizität $B_2 = (\%CaO + \%MgO)/\%SiO_2$

Eine weitere Untersuchung zielt auf einen Ersatz von CaO durch MgO. Hierbei bleibt das (%CaO+%MgO)/%SiO₂-Verhältnis (B₂) konstant, während die Basizität B₁ sich verringert.

Die chemischen Zusammensetzungen dieser Schlacken-Reihe sind in der **Tabelle 5.13** zusammengestellt. Die Schlacken *C1*, *C2* und *C3* enthalten 3, 7 und 11% MgO. Die Basizität B₂ bleibt konstant bei 1,17. Die Schlacken wurden im vertikalen Ofen bei einer Temperatur von 1500°C behandelt. Als Schutzgas wurde Argon mit einer Rate von 40Nl/h eingeleitet. Das **Bild 5.33** stellt die Ergebnisse dieser Untersuchung dar. Im Bereich von 3 bis 10% MgO verdampfen die Alkalioxide mit steigendem MgO- Gehalt langsamer. Diese Tendenz ist bei K₂O wie bei Na₂O gleich. Das Kaliumoxid verdampft schneller als das Natriumoxid.

Tabelle 5.13: Chemische Zusammensetzung der synthetischen Hochofenschlacken C1, C2 und C3 in%

Schlacke	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	B_1	B ₂	B ₃
C1	40,6	44,5	3,0	9,5	2,2	1,6	1,10	1,17	0,95
C2	40,6	40,5	7,0	9,5	2,1	1,6	1,00	1,17	0,95
C3	40,6	36,5	11,0	9,5	2,2	1,8	0,90	1,17	0,95



Bild 5.33: Geschwindigkeitskonstante der Alkaliverdampfung bei 1500°C als Funktion des MgO-Gehalts. B₂=(%CaO+%MgO)/%SiO₂=const=1,17 (synthetische Schlacken *C1*, *C2* und *C3*, **Tabelle 5.13**, vertikaler Ofen, 40 Nl/h Ar)

Eine weitere Reihe für die Untersuchung des MgO - Einflusses besteht aus 6 Schlacken (*Mg1-Mg6*), die in der **Tabelle 5.14** aufgelistet sind. Alle Schlacken wurden aus den reinen Komponenten gemischt, vorgeschmolzen und aufgemahlen.

Tabelle 5.14: Chemische Zusammensetzung de	r synthetischen Hocho	fenschlacken Mg1	<i>–Mg6</i> in %
--	-----------------------	------------------	------------------

Nr.	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	B_1	B ₂	B ₃
Mg1	38,2	39,1	8,61	9,5	5,1	1,02	1,218	0,98
Mg2	38,2	37,8	9,93	9,5	5,1	0,99	1,214	0,97
Mg3	38,3	36,6	10,8	9,5	5,1	0,96	1,209	0,97
Mg4	38,3	35,4	12,1	9,5	5,1	0,92	1,205	0,97
Mg5	38,4	34,1	13,4	9,6	5,1	0,89	1,201	0,96
Mg6	38,4	32,9	14,6	9,6	5,1	0,86	1,197	0,96

Die Untersuchung wurde bei einer Temperatur von 1500°C im horizontalen Ofen durchgeführt. Das Argon wurde mit einer Rate von 80Nl/h eingeblasen. Die Ergebnisse werden in **Bild 5.34** präsentiert. Mit zunehmendem MgO- Gehalt nimmt die Verdampfungskonstante k_{Na2O} ab. Schon ab 11%MgO

wird die Änderung der Verdampfungsgeschwindigkeit sehr gering. Das bedeutet, daß das CaO stärkere basische Eigenschaften als das MgO aufweist. Bei konstantem %CaO/%SiO₂- Verhältnis und steigendem MgO-Gehalt nimmt die Geschwindigkeit der Natriumverdampfung stark zu.



Bild 5.34: Geschwindigkeitskonstante k_{Na2O} bei 1500°C als Funktion des MgO- Gehalts bei B₂ = const. = (%CaO+%MgO)/%SiO₂=1,20. (synthetische Hochofenschlacken *Mg1-Mg6*, chemische Zusammensetzung in **Tabelle 5.14**, horizontaler Ofen, 80Nl/h Ar)

Die Geschwindigkeitskonstante k_{Na2O} in den Schlackenreihen *Mg1-Mg6* und *C1-C3* liegt bei ca. 5·10⁻⁴ 1/s. In den synthetischen Schlacken liegt die Verdampfungskonstante niedriger als in den Hochofenschlacken, da diese weitere Komponenten wie Schwefel, TiO₂ und MnO enthalten. Eine steigende Komponentenanzahl in der Schlacke hat einen Anstieg der Alkaliaktivität bei konstantem Alkaligehalt zur Folge.

5.4.7 Einfluß von Schwefel und MnO

Das **Bild 5.35** präsentiert die Untersuchungsergebnisse des Schwefel- und MnO- Einflusses. Die chemische Zusammensetzung der Schlacken wird in der **Tabelle 5.15** (MnO- Effekt: *M1*, *M2* und *M3*; Schwefel- Effekt: *S1*, *S2* und *S3*) zusammengefaßt. Die Zusammensetzung aller Schlacken ist außer Schwefel und MnO gleich (%CaO/%SiO₂ = const \approx 0,98). Mit steigendem Schwefelgehalt in der Schlacke durch Zugaben von FeS verdampft das Natriumoxid schneller. Im Gegensatz dazu führt die Erhöhung des Manganoxidgehalts zur Verlangsamung der Freisetzung von Natrium.



Bild 5.35: Einfluß von MnO- und Schwefel-Zugaben auf die Geschwindigkeit der Natriumverdampfung. (Zusammensetzung der synthetischen Schlacken *S1*, *S2*, *S3* und *M1*, *M2*, *M3* siehe **Tabelle 5.15**, 1500°C, horizontaler Ofen, 80 Nl/h 10%H₂+90%N₂)

 Tabelle 5.15: Chemische Zusammensetzung der synthetischen hochofenähnlichen Schlacken S1-S3

 und M1-M3 in %

Schlacke	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O3	MnO	S	Na ₂ O	B_1	B ₂	B ₃
M1	37,3	36,7	9,5	9,7	0,00	0,11	3,83	0,98	1,24	0,98
M2	37,4	36,7	9,4	10,0	1,50	0,12	3,89	0,98	1,23	0,97
M3	36,3	36,1	9,3	9,8	2,54	0,10	3,92	0,99	1,25	0,98
S1	37,8	37,2	9,5	9,8	0,00	0,12	3,85	0,98	1,24	0,98
S2	36,6	35,5	9,6	9,6	1,07	0,27	3,82	0,97	1,23	0,98
<u>S</u> 3	37,1	36,0	9,8	10,0	2,18	0,41	3,93	0,97	1,24	0,97

Die Schwefelbelastung des Hochofenbetriebes kann die Alkalizirkulation auch direkt beeinflussen. Die Erhöhung des MnO- Gehalts der Schlacke kann zur Verlangsamung der Alkaliverflüchtigung aus den Abstichschlacken führen. Diese Einflüsse müssen aber genauer untersucht werden, da es keine eindeutige Erklärung gibt.

5.4.8 Einfluß der Gasatmosphäre

Unter reduzierender Atmosphäre verdampfen die Alkalien schneller. Der Einfluß der Gasphase wurde im horizontalen Ofen bei einer Temperatur von 1500°C untersucht. Als Schutzatmosphäre wurden Argon und ein Gemisch aus 10%H₂ und 90%N₂ verwendet. Die chemische Zusammensetzung der synthetischen Schlacke ist 39,9%SiO₂, 39,1%CaO, 9,0%MgO, 8,13%Al₂O₃, (Na₂O)₀=4,74%. Die Ergebnisse werden in **Bild 5.36** dargestellt. Unter einer H₂-N₂- Atmosphäre verdampft Na₂O schneller als unter Argon. Die Alkalien in der Schlacke können nach Gleichung (5.8) zu Metalldampf reduziert werden

$$(Na_2O) + H_2(g) = 2Na(g) + H_2O(g)$$
 (5.8)

Im Gegensatz zu der neutralen Argon-Gasatmosphäre reagiert der Wasserstoff mit der Oberfläche der Schlacke. Unter Argon läuft die Reaktion der Alkaliverdampfung nur über den Kontakt der Schlacke mit dem Tiegelwerkstoff Graphit.



Bild 5.36: Einfluß der Gasatmosphäre (Argon oder $10\%H_2+90\%N_2$) auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von Na₂O bei einer Temperatur von 1500°C, Gasrate 80Nl/h, chemische Zusammensetzung der synthetischen Schlacke: 39,9%SiO₂, 39,1%CaO, 9,0%MgO, 8,13%Al₂O₃, (Na₂O)₀=4,74%, B₁=0,96

5.4.9 Einfluß von Al₂O₃ im Schlacke-Metall-Graphit- System

Die Experimente wurden mit den synthetischen Schlacken *AL1*, *AL2*, *AL3* und *AL4* (chemische Zusammensetzung in **Tabelle 5.11**) durchgeführt. Die Masse der Schlackenproben lag bei 3 Gramm, die der Eisenschmelze bei 9 Gramm. Für die Untersuchung wurden die gleichen Graphittiegel mit einem Innendurchmesser von 15mm verwendet. Die Ergebnisse dieser Reihe ohne Eisenkontakt der Schlacke wurden bereits im **Bild 5.29** präsentiert. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für das *Schlacke-Graphit*-System und das *Schlacke-Graphit-Eisen*-System werden zusammen in **Bild 5.37** dargestellt. Im System *Schlacke-Graphit-Eisen* verdampft das Kalium langsamer. Es ist hier anzunehmen, daß die Reaktion (5.9) unter den gegebenen Bedingungen schneller als die Reaktion (5.10) läuft.

$$C(s) + (K_2O) = 2K(g) + CO(g)$$
 (5.9)

$$[C]_{Fe} + (K_2O) = 2K(g) + CO(g)$$
(5.10)

worin C(s) – Graphittiegel, [C]_{Fe} – Kohlenstoff, gelöst im Eisen.

Die Kontaktfläche von Schlacke und Tiegelmaterial wird durch die kohlenstoffgesättigte Eisenschmelze reduziert. Ein Teil des Kohlenstoffes wird durch das flüssige Eisen in die Schlacke transportiert.



Bild 5.37: Geschwindigkeitskonstante der Kaliumverdampfung an der Schlackenreihe *AL1-AL4* mit und ohne Eisen (chemische Zusammensetzung der synthetischen Schlacken siehe **Tabelle 5.11**, vertikaler Ofen, Argon 40Nl/h, 1500°C)

5.4.10 Einfluß der Alkalioxid- Reduktion an der Kontaktfläche Schlacke-Graphit und Einfluß von Graphitzugaben

5.4.10.1 Einfluß der Reduktion an der Kontaktfläche Schlacke-Graphit

Wie schon erwähnt, spielt die Kontaktfläche Schlacke- Graphit eine große Rolle im Alkaliverdampfungsprozeß. Zur Verringerung der Kontaktfläche wurde geschmolzenes Kupfer in Mengen von 0,5 und 5 Gramm verwendet. Kupfer reagiert mit dem Tiegelmaterial nicht und wird in der Schlacke nicht gelöst. Die Untersuchung fand im horizontalen Ofen bei einer Temperatur von 1500°C statt. Der Graphittiegel hatte einen Innendurchmesser von 15mm. Die chemische Zusammensetzung der Schlacke A2 ist in der Tabelle 5.10 gegeben. Das Natriumoxid verdampft

schneller, wenn die Kontaktfläche der Schlacke mit dem Graphit verkleinert wird (Bild 5.38).



Bild 5.38: Einfluß der Kontaktfläche *Schlacke- Graphit* auf die Verdampfungsrate von Na₂O (1500°C, (Na₂O)₀=3.79%; Argon 80 Nl/h, horizontaler Ofen, 1500°C, Zusammensetzung der synthetischen Schlacke *A2*: 36,78% CaO, 37,88% SiO₂, 9,89% MgO, 10,02% Al₂O₃, 0,38% Fe_{ges}, 0,109% S)

5.4.10.2 Einfluß von Graphitzugaben zur Schlacke

Die Untersuchung des Einflusses der Schlacke- Graphit – Kontaktfläche auf die Alkaliverdampfung wurde fortgesetzt, indem fester Kohlenstoff als Reduktionsmittel zur Schlacke zugegeben wurde. Der Graphit wurde als reines Pulver den pulverförmigen Schlacken vor dem Versuch beigemischt. Die 3 Gramm- Schlackenproben wurden bei einer Temperatur von 1500°C im horizontalen Ofen mit einer Gasrate von 80 Nl/h Argon behandelt. Die Bedingungen dieser Experimente waren die gleichen wie bei den Versuchen mit Kupferzugabe. Das Graphitpulver wurde in einer Menge von 0,35%, 1%, 4% und 9% bezogen auf die Schlackenmasse in den Tiegel gegeben. Die Geschwindigkeit der Natriumverdampfung steigt mit erhöhten %C- Zugaben (**Bild 5.39**), was durch eine Vergrößerung der Kontaktfläche Schlacke- Reduktionsmittel erklärt werden kann. Wird diese Tendenz als Funktion von der Quadratwurzel der zugegebenen Mengen an Graphitpulver dargestellt, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit (**Bild 5.40**). Im Hinblick auf die Alkaliverdampfung muß die Kontaktfläche mit Kohlenstoff, desto langsamer verdampfen die Alkalien aus der Schlackenschmelze.



Bild 5.39: Geschwindigkeitskonstante k_{Na2O} als Funktion von der Graphitpulver-Zugabe (1500°C, (Na₂O)₀=3.79%; 80 Nl/h Argon, horizontaler Ofen, Zusammensetzung der synthetischen Schlacke *A2*: 36,78% CaO, 37,88% SiO₂, 9,89% MgO, 10,02% Al₂O₃, 0,38% Fe_{ges}, 0,109% S)



Bild 5.40: Geschwindigkeitskonstante k_{Na2O} als Funktion von der Quadratwurzel der zugegebenen Menge an Graphitpulver (chemische Zusammensetzung der synthetischen Schlacke *A2*: 36,78% CaO, 37,88% SiO₂, 9,89% MgO, 10,02% Al₂O₃, 0,38% Fe_{ges}, 0,109% S)

5.4.10.3 Einfluß des Tiegelwerkstoffs und der Kontaktfläche Tiegel-Schlacke

Bisher wurden die meisten Untersuchungen in Einwegtiegeln durchgeführt. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurde der Tiegel abgekühlt und zerschlagen. Die Al₂O₃- Tiegel wurden zusammen mit der Schlacke gemahlen und unter Berücksichtigung der Tiegelmasse analysiert. Die Masse der Schlackenproben war relativ gering und betrug 3 Gramm. Die Verwendung von Molybdän-Tiegeln ist

in der vorhandenen Versuchsordnung problematisch, da die Trennung der Schlacke von der Tiegelwand im festen Zustand schwierig ist.

Das Ziel dieser Untersuchung war die Verwendung eines inerten Tiegels mit größerer Schlackenmenge. Es wurde ein Mo-Tiegel mit einem Innendurchmesser von 35mm und einer Höhe von 45mm angewendet. Zur Gegenüberstellung wurde ein gleicher Tiegel aus Graphit angefertigt. Die Untersuchung wurde im vertikalen Ofen unter Argon (40Nl/h) bei einer Temperatur von 1550°C durchgeführt. Die Probenmasse betrug 30 Gramm. Die Proben wurden mit Hilfe eines Metallstabes entnommen, in dem eine Probe der Schlacke (ca. 1 Gramm) am Stab hängen blieb. Die Versuche dauerten 60 und 90 Minuten, die Probenahme erfolgte 3 mal pro Versuch. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in **Bild 5.41** wiedergegeben. K₂O verdampft aus dem Mo-Tiegel viel langsamer als aus dem Graphittiegel.



Bild 5.41: Einfluß des Tiegelmaterials Graphit bzw. Molybdän auf die Geschwindigkeit der Kaliumverdampfung (chemische Zusammensetzung der synthetischen Schlacke *AL3* (**Tabelle 5.11**): 34,4% CaO, 37,7% SiO₂, 12,3% MgO, 11,2% Al₂O₃, %(K₂O)₀= 5,17, B₁= 0,91, Probenmasse 30 g)

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{K_{2O}}$ dieser Schlacke beträgt bei einer Temperatur von 1500°C 1,59·10⁻³ s⁻¹ (Masse der Probe 3 Gramm, Argon 40 Nl/h, vertikaler Ofen). Der Versuch mit der größeren Schlackenmasse zeigt viel niedrigere *k*-Werte, sogar bei der höheren Temperatur von 1550°C: im C- Tiegel beträgt $k_{K_{2O}} = 5,42E-04 \text{ s}^{-1}$, im Mo- Tiegel 8,50E-05 s⁻¹. Im kleinen Tiegel verdampft K₂O schneller. Der Versuch zeigt, daß die Graphit-Schlacke-Kontaktfläche eine große Rolle spielt. Je höher die auf das Volumen bezogene Kontaktfläche ist, umso schneller verdampft das Kaliumoxid. Für den kleinen Tiegel mit einem Innendurchmesser von 15mm und 3 Gramm Schlacke

beträgt das Verhältnis Kontaktfläche Schlacke-Tiegelwand zum Schlackenvolumen S_{kont}/V_{schl} = 4,25, für den größeren Tiegel mit einem Innendurchmesser von 35mm und 30 Gramm Schlacke 2,01. Der Kontaktflächen - Unterschied ist groß. Um diese Differenz auszugleichen, muß die Geschwindigkeitskonstante *k* auf das Verhältnis S_{kont}/V_{schl} bezogen werden. Unter Berücksichtigung der Kontaktfläche und des Schlackenvolumens ist die Geschwindigkeitskonstantrate *k*`gleich

$$k' = k / (S_{kont} / V_{schl})$$
(5.11)

Es bedeuten:

k – auf das Volumen und die Kontaktfläche bezogene Geschwindigkeitskonstante der Alkaliverdampfung, [cm⁻¹·s⁻¹]

k – Geschwindigkeitskonstante der Alkaliverdampfung, [s⁻¹], ohne Bezug auf das Verhältnis S_{kont}/V_{schl} S_{kont} – Kontaktfläche Schlacke-Tiegelwand, [cm²]

 V_{schl} – Volumen der Schlacke, [cm³]

Die Berechnung von k nach Gleichung (5.11) ergibt, daß diese Konstante für den kleinen und großen Graphittiegel 3,73E-04 s⁻¹cm⁻¹ bzw. 2,70E-04 s⁻¹cm⁻¹ beträgt (**Tabelle 5.10**, Schlacke *A2*). Im Vergleich zu der Konstante k, ist dieser Unterschied deutlich geringer.

Bild 5.42 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse zur Kinetik der Alkaliverdampfung aus Hochofenschlacken nach unterschiedlichen Literaturdaten [37, 38, 42, 43]. Die Y-Achse repräsentiert die auf die Kontaktfläche bezogene Geschwindigkeitskonstante, log(k'), die X-Achse die Basizität B₃= (%CaO+ %MgO)/(%SiO₂+%Al₂O₃). Mit der Erhöhung der Basizität steigt die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung. Alle Daten liegen in einem Feld, das durch zwei Linien begrenzt ist. Die relativ starke Streuung der Daten ist dadurch zu erklären, daß die Konstanten für Na₂O und für K₂O enthalten sind. K₂O verdampft schneller als Na₂O. Die Behandlungstemperaturen sind unterschiedlich, höhere Temperaturen sorgen für höhere Geschwindigkeitskonstanten bei konstanter Basizität



Bild 5.42: Einfluß der Basizität (%CaO+%MgO)/(%SiO₂+%Al₂O₃) unterschiedlicher synthetischer Schlacken auf die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung k' ($k' = k / (S_{kont} / V_{schl})$). Zusammenfassung von Literaturdaten [37, 38, 42, 43] und eigenen Untersuchungen.

5.4.11 Diffusionskoeffizienten von K in Schlacken

Wie im Kapitel 3.1.4.2 erwähnt, ist die Diffusion der Alkaliionen nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Alkaliverdampfung in Hochofen-Schlacken. Im folgenden die Diffusionskoeffizienten für Kalium in zwei ausgewählten werden synthetischen Hochofenschlacken *B1* (siehe **Tabelle 5.5**) und *C4* (40,6%SiO₂, 32,5%CaO, 15,0%MgO, 9,5%Al₂O₃, 0,3-1,5%K₂O) berechnet.

Das 2. Fick'sche Diffusionsgesetz

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$
(3.51)

kann in Analogie zur bekannten Wärmeleitungsgleichung unter Berücksichtigung der Anfangs- und Randbedingungen gelöst werden

$$\frac{C}{C_A} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4} \frac{D}{l^2} t\right]$$
(5.12)

Es bedeuten:

- C Alkaligehalt, [%]
- C_A Anfangswert von c, [%]
- *D* Diffusionkoeffizient von Na₂O oder K₂O in der Schlacke, $[m^2 \cdot s^{-1}]$
- *l* halbe Tiefe des Schlackenbades, [m]
- t Versuchszeit, [s]

Die berechnete Kurve für die Kaliumdiffusion durch eine dünne Scheibe wird als C/C_A von $lg(D \cdot t/l^2)$ im **Bild 5.43** dargestellt [116]. Die Meßpunkte im Bild stammen aus eigenen kinetischen Untersuchungen bei 1450°C bzw. 1500°C.

Der Diffusionskoeffizient in der Funktion C/C_A von $\lg(D t/l^2)$ wurde solange variiert, bis die Meßpunkte optimal an die berechnete Kurve angepasst waren. Für die Diffusionskoeffizient $D_{K_{2O}}$ in den Schlackenschmelzen ergab sich

Schlacke *B1*: SiO₂ (9,5%), CaO (48,5%), MgO (0%), Al₂O₃ (42,0%), K₂O (ca. 0,3-2,5%) bei einer Temperatur 1450°C und einer Badetiefe von 6,5E-03 m $D_{K2O} \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ Schlacke *C4*: SiO₂ (40,6%), CaO (32,5%), MgO (15,0%), Al₂O₃ (9,5%), K₂O (ca. 0,3-1,5%) bei einer Temperatur von 1500°C und gleicher Badetiefe $D_{K_{2}O} \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$



Bild 5.43: Halblogarithmische Darstellung der relativen Alkalikonzentration C/C_A in Abhängigkeit von $D \cdot t/l^2$ für die synthetischen Hochofen-Schlacken *B1* und *C4* bei 1450°C bzw. 1500°C

Diese Werte sind deutlich niedriger als bekannte Literaturen [11]. Daraus kann geschlossen werden, daß Stofftransport in der Schlacke nicht geschwindigkeitsbestimmende Größe ist.

6 Bewertung der Ergebnisse

Der Prozeß der Alkaliverdampfung aus synthetischen und Hochofenschlacken ist durch die chemische Phasengrenzreaktion gesteuert. Wie die Untersuchungen zeigen, kann die Diffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ausgeschlossen werden. Die Aktivierungsenergie der Alkaliverdampfung aus Hochofenschlacken liegt je nach der Basizität bei 220 bis 377 kJ/mol. Aus der Literatur bekannte Untersuchungen [42] an gerührten Schlacken haben nachgewiesen, daß das Rühren keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Verdampfung ausübt. Die Analyse von Querschnittsflächen der Schlackenproben mit der Mikrosonde ergab keinen Gradienten der Kaliumkonzentration [38]. Eigene Berechnungen haben für die Schlacke C4 bei 1500°C einen relativ niedrigen Diffusionskoeffizienten für Kaliumoxid von 5·10⁻⁸ m²/s ergeben.

Die Untersuchungen an synthetischen und industriellen Hochofenendschlacken zeigen, daß die Alkalien unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, der Temperatur, der Gasatmosphäre und dem Tiegelmaterial verdampfen. Die Geschwindigkeit der Verdampfung ist unterschiedlich und hängt von diesen Faktoren ab. Die Alkaliverdampfung aus den Hochofenschlacken ist bei den gegebenen Versuchsbedingungen eine Reaktion erster Ordnung und wird durch den Phasendurchtritt an der mit aktiven Alkalioxiden angereicherten Schlackenoberfläche angereichert. Diese Beobachtung stimmt mit mehreren Literaturangaben [37-39, 42,43] überein. Das Kalium wird aus der Schlackenschmelze freigesetzt, indem es zu metallischem Dampf reduziert wird. Die Reaktion der Alkaliverdampfung läuft unter Einbeziehung der Ionentheorie über die Schritte

$$(K_2O) = 2(K^+) + (O^{2-})$$
(3.47)

$$(O^{2-}) = \frac{1}{2}O_2(g) + 2e$$
 (3.48)

$$2(K^{+}) + 2e = 2K(g) \tag{3.49}$$

Summe $(K_2O) = 2K(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ (3.50)

Reduktion der Alkalioxide

Die Untersuchungen der Alkaliverdampfung aus Endschlacken wurden im Graphittiegel durchgeführt. Die Erhöhung der Schlacke-Kohlenstoff-Kontaktfläche durch die Graphitpulverzugabe erhöht die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung. Die Reduzierung dieser Kontaktfläche durch das Kupfer senkt die Geschwindigkeitskonstante. Steht die Schlacke im Kontakt mit flüssigem Eisen, das an Kohlenstoff gesättigt ist, so verdampfen die Alkalien langsamer. Aus diesen Gründen werden für die Freisetzung der Alkalien aus einer Hochofenabstichschlacke unter Beteiligung von C folgende Reduktionsreaktionen in Frage

$$C(s) + (K_2O) = 2K(g) + CO(g)$$
 (5.9)

$$[C]_{Fe} + (K_2O) = 2K(g) + CO(g)$$
(5.10)

Wird die chemische Zusammensetzung der Gasatmosphäre geändert, so ändert sich die Geschwindigkeitskonstante. Unter einer reduzierenden Atmosphäre von $10\%H_2+90\%N_2$ zum Beispiel verdampfen die Alkalien wesentlich schneller als unter Argon. Dann kann die Verdampfungsreaktion z.B. von K₂O nach folgender Reaktion ablaufen

$$(K_2O) + H_2(g) = 2K(g) + H_2O(g)$$
(5.8)

Alkalioxid-Aktivität

Die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung aus den Schlacken ist von der Alkaliaktivität in der Schlackenschmelze abhängig. Je höher die K₂O- bzw. Na₂O- Aktivität der Schmelze, desto schneller verdampfen die Alkalien. Die Aktivität von in der Schlacke gelöstem Natrium- oder Kaliumoxid hängt von der Schlackenzusammensetzung ab. Werden die Versuchsbedingungen (Kontaktfläche mit festem Reduktionsmittel, Zusammensetzung der Gasatmosphäre, Temperatur) konstant gehalten, so spielt nur die chemische Zusammensetzung der Schlacke eine Rolle. Mit Hilfe der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ist es möglich, das Verhalten der Alkaliaktivität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schlacke einzuschätzen.

Die Alkaliaktivität läßt sich mit Hilfe des *Gaye*-Modells voraussagen. Wie schon erwähnt, sind die durch das Modell vorausgesagten Daten für die Na₂O-Aktivität in einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Angaben. Das Kalium wird vom Modell dem Natrium gleichgesetzt. In Wirklichkeit ist die Aktivität von in der Schlacke gelöstem Natriumoxid niedriger als die des Kaliumoxids.

Schlackenbasizität

Die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung ist stark von der Basizität der Schlacke abhängig. Die Basizität ist ein Anhaltswert für die Einschätzung des Vernetzungsgrads und auf Grund ihres Bezuges zur O²⁻ - Konzentration für das chemische Verhalten einer Schlacke. Saure Schlacken zeichnen sich durch eine stabile silikatische Netzwerkstruktur aus. Eine Zugabe von basischen Oxiden führt infolge der Dissoziation in Anionen und Kationen zur Trennung der Brücken zwischen den Orthosilikattetraedern durch den Einbau des negativ geladenen Sauerstoffions. Bei weiterer Erhöhung

der Basizität durch die Zugabe von basischen Oxiden erfolgt eine weitere Auflösung der Netzwerkstruktur.

Die Alkalioxide gehören zu den Netzwerkwandlern. Natriumionen haben einen im Vergleich zu Kalziumionen größeren Ionenradius (Na⁺ 0,102nm, K⁺ 0,133nm) und führen deshalb zu einer Aufweitung der Tetraeder. Ihr Ersatz durch Kalzium verringert damit die Energie des Systems und die Alkaliaktivität steigt an. Wegen des größeren Ionenradius von Kalzium ist dieser Effekt stärker ausgeprägt, als bei Natrium. Je größer der Ionenradius, desto größer ist der Atomabstand. Dies führt zu einer Schwächung der elektrostatischen Bindungsenergie zwischen dem Metall und dem abzusättigenden Sauerstoff. Aus diesem Grund werden die Alkalimetalle durch die Erdalkalimetalle verdrängt.

Die Geschwindigkeit der Na₂O-Verdampfung ist niedriger als die des K₂O. Wie die Untersuchungen des Basizitätseinflusses gezeigt haben, ist dieser Unterschied von der Basizität der Schlacke abhängig. Er ist umso größer, je höher die Basizität der Schlacke wird. Schon bei einem %CaO/%SiO₂-Verhältnis von 0,93 sind die Verdampfungskonstanten von K₂O und Na₂O gleich. Die Al₂O₃-Zugabe zu den Hochofenschlacken zeigt die gleiche Tendenz. Bei hohen Al₂O₃-Gehalten von 13,5-14,5% ist das Verhältnis k_{Na2O}/k_{K2O} nahezu 1.

Im Gegensatz zu der auf der chemischen Analyse beruhenden Basizität %CaO/%SiO₂ beschreibt die Optische Basizität die chemischen Schlackeneigenschaften durch Betrachtung des Verhaltens von komplexen Silizium- Sauerstoff- Anionen. Die Untersuchung der synthetischen Schlackenreihe *B1-B4* (**Tabelle 5.5**) hat bestätigt, daß die Optische Basizität mit der Geschwindigkeitskonstante der Alkaliverdampfung eine genauere Korrelation in einem weiten Bereich der chemischen Zusammensetzung ergibt. Die Kalkaluminat- Schlacke *B1* hat die Zusammensetzung von 42%Al₂O₃, 9,5%SiO₂, 48,5%CaO und 2,58%K₂O. Die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung aus der Schlacke *B1* ist deutlich höher als aus den Kalksilikat-Schlacken *B2*, *B3* und *B4*. Die Berechnung der K₂O-Aktivität nach dem *Gaye*-Modell ergab folgende Werte: 1,63·10⁻⁴ (Schlacke *B1*), 1,22·10⁻⁷ (Schlacke *B2*), 2,7·10⁻⁷ (Schlacke *B3*) und 3,25·10⁻⁷ (Schlacke *B4*). Die Na₂O- Aktivität in der synthetischen Kalkaluminat- Schlacken *B2*, *B3* und *B4*. Die synthetischen Kalksilikat-Schlacken *B2*, *B3* und *B4*. Die Na₂O- Aktivität in den synthetischen Kalksilikat-Schlacken *B2*, *B3* und *B4*. Die Na₂O- Aktivität in den synthetischen Kalksilikat-Schlacken *B2*, *B3* und *B4*. Die Na₂O- Aktivität in der Synthetischen Kalksilikat-Schlacken *B2*, *B3* und *B4*. Die Na₂O- Aktivität in den synthetischen Kalksilikat-Schlacken *B2*, *B3* und *B4*. Die vom *Gaye*-Modell vorausgesagten Alkalioxidaktivitäten sind der Geschwindigkeitskonstanten der Alkaliverdampfung proportional. Je höher die Aktivität der Alkalioxide in der Schlacke, umso schneller verdampfen sie.

MgO-Zugaben

Im **Bild 6.1** ist die durch das *Gaye*-Modell vorausgesagte Na₂O- Aktivität in Abhängigkeit vom MgO-Gehalt des CaO-MgO-Na₂O-SiO₂- Schlackensystems dargestellt. Bei konstantem %CaO/%SiO₂-Verhältnis (B₁=1.0) und steigendem MgO-Gehalt nimmt die Na₂O- Aktivität zu. Im Gegensatz dazu verursacht die Änderung des MgO-Gehaltes bei konstanten Verhältnis (B₂=1,2) (CaO wird durch MgO ersetzt) keine wesentliche Änderung der Na₂O- Aktivität. Eigene Untersuchungen des MgO-Einflusses zeigen, daß die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung langsam abnimmt. Aus der Literatur bekannte thermodynamische Untersuchungen [23, 25] ergaben, daß sich die Alkaliaktivität bei CaO- Ersatz durch MgO verringert. Der Grund dafür ist, daß das MgO schwächere basische Eigenschaften als das CaO aufweist. Nach dem *Gaye*-Modell hat eine Al₂O₃- Zugabe von 10% (B₁=const=1,0) eine Erhöhung der Na₂O-Aktivität um 2·10⁻⁷ zur Folge.



Bild 6.1: Abhängigkeit der Na₂O-Aktivität vom MgO-Gehalt des CaO-MgO-Na₂O-SiO₂-Schlackensystems (2%Na₂O) bei 1500°C (berechnet nach dem *Gaye*-Modell)

Al₂O₃-Zugaben

Die Modell- Untersuchung zum Al₂O₃- Einfluß im System CaO-Al₂O₃-Na₂O-SiO₂ ist in **Bild 6.2** wiedergegeben. Die Na₂O-Aktivität nimmt bei einer Basizität B₃=0,96 schneller als bei einer Basizität B₁= 1,15 zu (SiO₂ wird durch Al₂O₃ ersetzt). Im Gegensatz zu der Modellvoraussage haben die kinetischen Untersuchungen des Al₂O₃- Einflusses gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung bei steigendem Tonerdegehalt und konstanter Basizität B₁ (%CaO/%SiO₂) abnimmt. Auch die Alkalioxidaktivität sollte unter diesen Bedingungen verringert werden. In der

thermodynamischen Untersuchung von *Steiler* [25] wurde kein Al₂O₃-Einfluß auf die K₂O-Aktivität festgestellt. Wird das SiO₂ bei B₃=0,95 durch Al₂O₃ ersetzt, nimmt die in der vorliegenden Arbeit ermittelte Geschwindigkeitskonstante der Alkaliverdampfung zu (chemische Zusammensetzung der synthetischen Schlackenreihe *AL1-AL4* in **Tabelle 5.11**). Nach dem *Gaye*-Modell verursacht eine MgO-Zugabe von 10% bei B₁= 1,15 eine Erhöhung der Na₂O-Aktivität um 8·10⁻⁷.



Bild 6.2: Abhängigkeit der Na₂O-Aktivität vom Al₂O₃- Gehalt des CaO-Al₂O₃-Na₂O-SiO₂-Schlackensystems (2%Na₂O) bei 1500°C (berechnet nach dem *Gaye*-Modell)

Einfluß der Temperatur

Die Geschwindigkeit der Verdampfung erhöht sich mit steigender Temperatur stark. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelte Aktivierungsenergie E_A der Alkaliverdampfung liegt in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, insbesondere der Basizität, zwischen 220 und 377 kJ/mol. Der Grund des starken Einflusses einer niedrigen Basizität auf die Aktivierungsenergie liegt in der Struktur der sauren Schlacken. Da sich die sauren Schlacken mit einer Basizität %CaO/%SiO₂ unter 1,0 durch eine stark entwickelte Netzstruktur auszeichnen, sind die Eigenschaften dieser Schlackenschmelzen deutlich durch diese Netzwerkstruktur bestimmt. Die Bindekräfte werden bei steigender Temperatur schwächer, was zu einer Dissoziation der Netzwerke führt. Je höher die Temperatur der Schmelze, desto größer ist der Dissoziationsgrad des Netzwerkes, umso stärker nimmt die Alkaliaktivität zu und umso leichter verdampfen die Alkalien. Bei höher basischen Schlacken ist der Einfluß des verbliebenen Silikatnetzwerkes auf die Schlackeneigenschaften von geringer Bedeutung. Bei einer

Temperatur von 1500°C spielt eine Erhöhung der Basizität %CaO/%SiO₂ von 0,95 auf 1,05 keine Rolle (chemische Zusammensetzung in **Tabelle 5.5**, synthetische hochofenähnliche Schlacken *B2*, *B3* und *B4*). Die Kalkaluminat- Schlacke (42%Al₂O₃, 9,5%SiO₂, 48,5%CaO, 2,58%K₂O) hat einen E_A -Wert für die K₂O-Verdampfung von 306 kJ/mol, der einer silikatischen Schlacke *B3* (B₁=0,95) entspricht. Dieser Wert ist relativ hoch und für eine Schlacke mit einer entwickelten Netzstruktur typisch.

In **Bild 6.3** ist die nach dem *Gaye*-Modell berechnete Na₂O- Aktivität einer Hochofen-Abstich-Schlacke in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Na₂O-Aktivität steigt mit der Erhöhung der Temperatur.



Bild 6.3: Abhängigkeit der Na₂O-Aktivität von der Temperatur einer Hochofen-Schlacke (chemische Zusammensetzung der Schlacke: 39%SiO₂, 39%CaO, 10%MgO, 10%Al₂O₃, 2% Na₂O) (berechnet nach dem *Gaye*-Modell)

Primäre Schlacken

Im Gegensatz zu den Hochofen-Endschlacken wurde bei der kinetischen Untersuchung der Alkaliverdampfung aus primären synthetischen Schlacken festgestellt, daß die Alkalien aus den an FeO reichen Schlacken nicht freigesetzt werden. Das %CaO/%SiO₂- Verhältnis wurde zwischen 0,09 und 0,85 variiert, die Untersuchung wurde bei 1300 und 1400°C durchgeführt. Der FeO-Gehalt der Schlacke lag zwischen 2 und 15%. Unabhängig von der Basizität, dem FeO- Gehalt und der

Temperatur verringerten sich die Gehalte an Na₂O und K₂O nicht mit der Zeit. Die Alkalien sind im Netzwerk der sauren Schlackenphasen stabil gebunden. Die Aktivität von Na₂O und K₂O ist in den sauren Primärschlacken deutlich niedriger als in den Sekundärschlacken. Die Berechnung für die Schlacke *P1* (**Tabelle 5.4**) hat folgende Na₂O- Aktivitäten ergeben: $a_{Na2O} = 6,45 \cdot 10^{-6}$ ohne FeO- Zusatz und $a_{Na2O} = 3,26 \cdot 10^{-8}$ mit 14,5%FeO. Die Na₂O-Aktivität in der Schlacke mit 14,5%FeO ist um zwei Größenordnungen niedriger.

Schlacken-Modell nach Gaye

Das *Gaye*-Modell kann für die Voraussage der Na₂O-Aktivität in Schlacken erfolgreich eingesetzt werden. Die thermodynamische Untersuchung des Zweistoff- Systems Na₂O-SiO₂ hat ergeben, daß die in dieser Arbeit ermittelten Daten für die Na₂O-Aktivität mit den experimentellen Daten aus der Literatur und den nach dem Schlacken-Modell berechneten Daten in guter Übereinstimmung sind. Die Na₂O-Aktivität wurde im CaO-Na₂O-SiO₂-System gemessen. Die experimentellen und vom Modell vorausgesagten Aktivitäten a_{Na2O} sind in der **Tabelle 6.1** zusammengefaßt. Ihr Unterschied ist gering.

Tabelle 6.1: Vergleich der experimentell ermittelten Na₂O- Aktivitäten im CaO-Na₂O-SiO₂-Schlackensystem aus der eigenen Untersuchung und der Untersuchung von *Rego* [28] mit den nach dem *Gaye*-Modell berechneten Aktivitätsdaten

) Y		-log(a _{Na2O}) bei 1400°C								
Nr.	Untersuchung von <i>Rego</i> [28]	eigene Untersuchung	berechnet mit dem Gave-Modell							
N1	7,02	7,35	6,86							
N2	7,02	7,44	6,81							
N3	7,97	8,00	7,94							
N4	7,97	7,89	7,93							

7 Gesamtdiskussion und Ausblick

Der Alkaliaustrag mit dem Gichtgas ist unerwünscht. Eine extrem mittelgängige Fahrweise mit hohen Gasgeschwindigkeiten und erhöhten Gichtgastemperaturen ist für einen erhöhten Alkaliaustrag über die Gicht verantwortlich. Eine hohe Gichtgastemperatur bedeutet auch eine verschlechterte Gasausnutzung. Außerdem unterstützt sie den äußeren Alkalikreislauf. Mit einer Erhöhung des Alkaliaustrages über die Schlacke wird dagegen die Zirkulation und Akkumulation von Alkaliverbindungen im Hochofen reduziert und der Austrag mit dem Gichtgas vermindert.

Der Alkalikreislauf im Hochofen ist ein komplizierter Prozeß. Im Allgemeinen ist es wichtig, die Ursachen für seine Existenz über die Schlackennatur zu verstehen. Die Aufgabe dieser Arbeit besteht in der Untersuchung der Alkaliverflüchtigung aus primären und sekundären Hochofenschlacken mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Parameter und der Mechanismus der Alkaliverflüchtigung, sind näher zu untersuchen. Thermodynamische Versuche dienen der Ermittlung der Alkaliaktivität und Alkaliaufnahmefähigkeit der Schlacken. Das Problem im Hochofenprozeß besteht darin, daß die Alkalien bei hohen Temperaturen aus den Schlacken verdampfen und mit den strömenden Hochofengasen in kältere Zonen aufsteigen, wo sie sich auf unterschiedliche Wege ablagern. Dabei entstehen unterschiedliche Alkaliverbindungen, die ihre spezifischen Kreisläufe aufbauen. Die Alkalifreisetzung aus den Schlacken kann durch verschiedene Maßnahmen gesteuert werden.

Wichtig ist es zu klären, unter welchen Bedingungen in Hochofenzonen, nach welchen Mechanismen und mit welcher Geschwindigkeit die Alkalien von den Schlackenphasen aufgenommen oder aus ihnen freigesetzt werden.

Die chemische Zusammensetzung der Schlackenphasen im Hochofenprozeß ist sehr vielfältig. Die Zusammensetzung der Endschlacken variiert in engen Bereichen (%CaO/%SiO₂= 0,95-1,15, Al₂O₃= 9-12%, MgO= 7-11%). Im Gegensatz dazu zeigen die primären Schlacken, in Abhängigkeit vom eingesetzten Möller, eine große Vielfalt der Zusammensetzungen. Außerdem enthalten Sie im Gegensatz zu den Abstichschlacken meist höhere Gehalte an Eisenoxiden. Die eigenen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Alkaliverdampfung aus synthetischen primären Hochofen-Schlacken sogar bei einem FeO-Gehalt von 2% und einer erhöhten Temperatur von 1400°C nicht stattfindet. Es ist bekannt, daß die primären Schlackenphasen bis zu 30% Alkalien enthalten können. Auf Grund dieser Fakten kann geschlossen werden, daß eine Verdampfung aus den Schlacken oberhalb der Blasformen mit noch unreduziertem Eisen nicht oder nur unwesentlich stattfindet. Es wäre aber interessant, eine thermodynamische und kinetische Untersuchung einer breiteren Palette von primären Schlackenphasen durchzuführen.

Für das Alkaliverhalten spielt der netzwerkbildende AlO₃³⁻-Komplex eine gewisse Rolle. Eine kinetische Untersuchung hat ergeben, daß Alkalien bei gleicher Temperatur aus einer Kalkaluminat-Schlacke viel schneller als aus Kalksilikat- Schlacken verdampfen. Im Gegensatz zur Geschwindigkeitskonstante ist die Aktivierung der Alkaliverflüchtigung aus der Kalkaluminat-Schlacke mit 303 kJ/mol hoch genug, um die Existenz eines stark entwickelten AlO₃³⁻ Netzwerkes zu vermuten. Die Aktivierungsenergie von sauren primären Schlacken wurde wegen technischer Schwierigkeiten nicht untersucht.

Es ist höchstwahrscheinlich, daß Alkalien hauptsächlich aus FeO- freien Hochofenschlacken verdampfen.

Die kinetischen Untersuchungen der Alkaliverflüchtigung aus synthetischen und industriellen Hochofen-Schlacken lassen folgende wichtige Schlussfolgerungen zu:

Die Alkalien verdampfen aus Hochofenendschlacken bei hohen Temperaturen sehr intensiv. Die Verdampfung der Alkalien folgt einer Reaktion erster Ordnung. Die Aktivierungsenergie der Alkaliverdampfung liegt in Abhängigkeit von der Basizität zwischen 220 und 377 kJ/mol. Diese Werte sind für chemische Grenzflächenreaktionen typisch. Der Massentransport kommt hier als geschwindigkeitsbestimmender Schritt nicht in Frage. Die Alkalien sind oberflächenaktive Kationen, die an der Oberfläche der Schlacke absorbiert und gleichzeitig in das Netzwerk eingebunden werden. Die Alkaliverflüchtigung wird durch das Ablösen der Alkalien aus dem Silikatnetzwerk der Schlacke gesteuert.

Die Erhöhung der Basizität durch CaO- und MgO- Zugaben steigert die Verdampfungsgeschwindigkeit. CaO weist stärker basische Eigenschaften als MgO auf, wenn der MgO-Gehalt unter 11% bleibt. Das Al₂O₃ zeigt einen sauren Charakter. Wird Al₂O₃ der Schlacke zugesetzt, so verdampfen die Alkalien langsamer. Ersetzt man SiO₂ durch Al₂O₃, verdampfen die Alkalien schneller, da die Tonerde weniger sauer als die Kieselsäure wirkt.

Das Ausmaß und die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung hängt nicht nur von der chemischen Zusammensetzung der Schlacke, sondern auch von anderen Parametern ab. Es ist bekannt, daß die Verflüchtigungsgeschwindigkeit von Alkalien von der Basizität der Schlacke sowie von der Gasatmosphäre (z.B. dem Verhältnis p_{CO}/p_{CO2}) und dem Angebot an festem Reduktionsmittel Kohlenstoff abhängt. Je nach Art und Menge der Reaktionspartner können gleichzeitig mehrere
Reaktionen ablaufen, deren Geschwindigkeit unterschiedlich ist. Ist das p_{CO}/p_{CO2} - Verhältnis (Gleichung (5.9)) hoch, so verdampfen die Alkalien langsamer. Steigender Partialdruck p_{H2} in der Gasphase (Gleichung (5.8)) wirkt auf die Verdampfung beschleunigend. Wird die Kontaktfläche mit dem Kohlenstoff erhöht, so nimmt die Geschwindigkeit der Alkaliverflüchtigung zu. Die Reaktion der Alkaliverdampfung im Kontakt mit im Eisen gelöstem Kohlenstoff läuft langsamer als beim Kontakt mit festem Kohlenstoff.

Bei FeS- Zugabe zu synthetischen Hochofenendschlacken erhöht sich die Geschwindigkeit der Natriumverdampfung. Ein hoher Schwefelgehalt im Hochofenmöller kann Ursache für die Verschlechterung des Alkaliaustrages durch die Schlacke sein. Dieser Einfluß muß noch genauer untersucht werden. Eine kinetische Untersuchung der Alkaliverflüchtigung von *Terry* [41] z.B. hat bei FeS- Zugabe das gleiche Ergebnis erzielt. Bei einer Zugabe von CaS wurde keine wesentliche Geschwindigkeitsänderung beobachtet.

Kalium verdampft schneller als Natrium. Bei sauren Schlacken ist dieser Unterschied zwischen den Geschwindigkeitskonstanten für die K₂O- und Na₂O-Verdampfung wesentlich geringer.

Die thermodynamischen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Alkaliaktivität in den Schlacken stark von der Basizität abhängig ist. Bei Erhöhung der Basizität sowie bei steigenden Gehalten an Na₂O und K₂O in der Schlacke nimmt die Alkaliaktivität zu.

Aus den thermodynamischen Untersuchungen von *Steiler* [25] und *Kärsrud* [23] ist bekannt, daß die Alkalikapazität bei einem CaO- Ersatz durch MgO und konstanter Basizität B_2 = (%CaO+%MgO)/%SiO₂ ansteigt. Das Al₂O₃ hat nach Meinung dieser Autoren keinen Einfluß auf die Alkalikapazität. Im Gegensatz zu den thermodynamischen Untersuchungen von *Steiler* und *Kärsrud* zeigen die eigenen Untersuchungen der Alkaliverdampfung, daß Al₂O₃ eine sehr wichtige Rolle spielt. Die Alkaliaktivität nimmt mit steigendem Al₂O₃- Gehalt bei konstanter Basizität B₁= %CaO%SiO₂ ab.

Es ist eine Aufgabe für nachfolgende Studien, den Einfluß von Al₂O₃ auf die in der Schlacke gelösten Alkalien zu ermitteln, indem deren Aktivität unter Gleichgewichtsbedingungen gemessen wird. Auch eine kinetische und thermodynamische Untersuchung der unterschiedlichen Zusammensetzungen von primären Schlackenphasen ist notwendig.

8 Empfohlene Maßnahmen zur Erhöhung des Alkaliaustrages über die Hochofenschlacken

Für die Industrie können folgende Schlußfolgerungen aus dieser Arbeit gezogen werden:

Um einen besseren Alkaliaustrag mit der Schlacke zu gewährleisten, kommen zwei wichtige Maßnahmen in Frage:

- Die chemische Zusammensetzung der Schlacken muß durch eine Erhöhung der Alkalikapazität bzw. eine Senkung der Aktivität der Alkalioxide optimiert werden.
- 2. Andere Parameter wie die Gaszusammensetzung, die Kohlenstoff-Graphit-Kontaktfläche und die Temperatur müssen angepaßt werden.

Die Basizität der Schlacke sollte möglichst niedrig sein. Ein CaO- Ersatz durch MgO kann den Alkaliaustrag mit der Schlacke verbessern.

Ein MgO-Gehalt der Hochofenschlacken ist von 10-11% optimal. Höhere MgO- Gehalte verbessern den Alkaliaustrag nicht, niedrigere sorgen jedoch für eine Erhöhung der Alkaliaktivität der Schlacken.

Das Ausmaß der Alkaliverdampfung aus der Abstich-Schlacke im Gestell ist von geringer Bedeutung.

Schon eine kurzzeitige Unterbrechung oder eine Reduktion des Einblasens von staubförmiger Kohle durch die Windformen kann zu einem verbesserten Alkaliaustrag führen.

Wird das p_{CO}/p_{CO2} - Verhältnis in unteren Ofenbereich erhöht, nimmt die Geschwindigkeit der Alkaliverdampfung ab. Sinkender Wasserstoffpartialdruck verlangsamt die Alkaliverflüchtigung.

Durch die Auswahl der Möllerstoffe kann dazu beigetragen werden, daß ein größerer Anteil der primären Schlackenphasen am Alkaliaufnahmeprozeß teilnimmt. Die alkaliangereicherten Primärschlacken werden in die unteren Ofenzonen transportiert.

Solange eine Schlacke Fe_xO_y enthält, werden die Alkalien sogar bei höheren Temperaturen sicher gebunden. Die FeO- freien Schlackenphasen sind nicht in der Lage, Alkalien aufzunehmen.

Die Verschiebung des CaO- Aufschmelzens bei der Schlackenbildung in untere Hochofenzonen mit höheren Temperaturen kann den Alkaliaustrag mit der Schlacke erheblich verbessern.

9 Literatur

- [1] EGKS Jahresbericht 1999, Projekt-Nr. 7210-PR/068: Investigation of chlorine and alkali behaviour in the blast furnace and optimisation of blast furnace slag with respect to alkali retention capacity
- [2] K.-H. Großpietsch, H.B. Lüngen: Studienreise des Hochofenausschusses nach Argentinien und Brasilien, Stahl und Eisen 122 (2002), Nr. 4, S. 33-40
- [3] W. Hartig, K. Langner, H.B. Lüngen und K.P. Stricker: Maßnahmen zur Leistungssteigerung von Hochöfen, Stahl und Eisen 116 (1996), Nr. 6, S. 41-49
- [4] EGKS Jahresbericht 2000, Projekt-Nr. 7210-PR/068: Investigation of chlorine and alkali behaviour in the blast furnace and optimisation of blast furnace slag with respect to alkali retention capacity
- [5] H-W. Gudenau, H-P. Johan und S. Meimeth: Entfernung von Alkalien aus dem Hochofen, Stahl und Eisen 116 (1996), Nr. 9, S. 89-96
- [6] H. W. Gudenau, M. Amatatsu, V. Stutz: Der Alkalikreislauf im Hochofen, Fachberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung 20, (1982), Nr. 1, S. 193-204
- [7] EGKS Final Report 2002, Projekt-Nr. 7210-PR/068: Investigation of chlorine and alkali behaviour in the blast furnace and optimisation of blast furnace slag with respect to alkali retention capacity
- [8] O. A. Esin, P. Geld: V.: Physikalische Chemie von schmelzmetallurgischen Prozessen, Moskwa, Metallurgiya,(1964), S. 704
- [9] M. Ja. Medgiborgskiy, P. S Harlaschin: Theoretische Grundlagen von Stahlerzeugungsprozessen, Kiev, (1992), S. 71-74
- [10] R. Sato: Powered Mold Additives for Continuous Casting- Characteristic Properties of the Instructions for the Use of C-Series Teemix, Steelmaking Proceedings, ISS-AIME Detroit, 62 (1979), S. 48-67
- [11] Slag Atlas, 2. Auflage, Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1993)
- [12] J. A. Duffy, M.D. Ingram: J. Non-Cryst. Solids, 21 (1976) S. 373
- [13] J. A. Duffy, M.D. Ingram: J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (1975) S. 1203-1206
- [14] E. D. Sommervile, J. J. Sosinsky: Proc. of the 2nd Intl. Conf. on Metall. Slags and Fluxes, Lake Tahoe, Nov. 1984. Edited by H. A. Fine and D.R. Gaskell. Publ. Met Soc-AIME, Warrendale, Pa.
- [15] A. Bergman, A. Gustafsson: Proc. of 3th Intl. Conf. on Metall. Slags and Fluxes, Strathclyde University, Glasgow, (1988), Publ. Inst. of Metals, S. 150-153
- [16] Y. Schiraishi, Handbook of Physico-Chemical Properties at High Temperatures. Ed.: Y. Kawai and Y. Schiraishi. Publ. ISIJ (1988), S. 121-144
- [17] D. R. Gaskell: Metallurgical Transactions B, 20B (1989), S. 113-118
- [18] J. A. Duffy, M. D. Ingram: "Comments on the application of optical basicity to glass, submitted to J. Non-Cryst. Solids,(1991)
- [19] D. R. Gaskell: Transactions ISIJ, 22 (1982), S. 997-1000
- [20] T. Mori: Trans. Jap. Inst. of Metals 25 (11) (1984), S. 761-771
- [21] D. J. Sosinsky, I. D. Sommerville: Metallurgical Transactions B, 17B (1986), S. 351
- [22] A. Bergman: Transactions ISIJ 28, (1988), S. 945-951

- [23] Kim Kärsrud: Alkali Capacities of Synthetic Blast Furnace Slags at 1500 °C, Scandinavian Journal of Metallurgy, 13, (1984) S. 98-106
- [24] Y. D. Yang, A. McLean, I. D. Sommerville und J. J. Poveromo: The correlation of alkali capacity with optical basicity of blast furnace slags, Ironmaking and Steelmaking 27, (2000), S. 103-111
- [25] J.M. Steiler (IRSID): Etude thermodynamique des laitiers liquides des systèmes K₂O-SiO₂ et K₂O-CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO, International Conference Physical Chemistry of Steelmaking, PCS 78, Versailles, France, (1978), S. 254-255
- [26] J.M. Steiler, R. Nicolle, B. Metz, M. Wanin, C. Thirion, D. Flamion: Investigation on potassium build-up in the blast furnace, Proceedings ISS- AIME Ironmaking Conference (1984)
- [27] D.N. Rego, G.K. Sigworth, and W.O. Philbrook: Thermodynamic Study of Na₂O-SiO₂ Melts at 1300°C and 1400°C, Metallurgical Transactions B, 16B, (1985), Nr. 6, S. 313-323
- [28] D.N. Rego, G.K. Sigworth, and W.O. Philbrook: Thermodynamic Activity of Na₂O in Na₂O-CaO-SiO₂, Na₂O-MgO-SiO₂ and Na₂O-CaO-SiO₂-Al₂O₃ Melts at 1400°C, Metallurgical Transactions B, 19B, (1988), Nr. 8, S. 655-661
- [29] S: Yamaguchi, A. Imai und K.S. Goto: Activity measurement of Na₂O in Na₂O-SiO₂ melts using the beta-alumina as the solid electrolyte, Scand. J. Metallurgy 11 (1982), S. 263-264
- [30] J.J. Pak, K. Ito und R.J. Fruehan: Activities of Na₂O in CaO-based Slags Used for Dephosphorization of Steel, ISIJ International 29 (1989) Nr. 4, S. 318-323
- [31] F. Tsukihashi und N. Sano: Measurement of the Activity of Na₂O in Na₂O-SiO₂ Melts by Chemical Equilibration Method, Tetsu-to-hagane, (1985) Nr. 71, S. 815-822
- [32] Hisao Kimura, Fumitaka Tsukihashi, and Nobuo Sano: Thermodynamics of Na₂O in the Molten CaO-CaF₂-SiO₂ System, Metallurgical Transactions B, 26B, (1995), Nr. 6, S. 553-556
- [33] J.H. Park, D.J. Min: Thermodynamic Behaviour of Na₂O-B₂O₃ Melt, Metallurgical and Materials Transactions B, 32B, (2001), Nr. 4, S. 297-303
- [34] H.Gaye und J. Welfringer: Modelling of the thermodynamic properties of complex metallurgical slags, IRSID, (1984)
- [35] H.Gaye D. Coulombet: Thermochemical and kinetic data on steelmaking related materials, final report IRSID, (1984)
- [36] H. Li, A.E. Morris, D. G.C. Robertson: Thermodynamic Model for MnO-Containing Slags and Gas-Slag-Metal Equilibrium in Ferromanganese Smelting, Metallurgical and Materials Transactions B, 29B, (1998), Nr.12, S. 1181-1191
- [37] T. Fukutake, Y. Takada, N. Tsuchiya and K. Okabe: The kinetics of potassium vaporization from the slags in the blast furnace, Australia Japan Extractive Metallurgy Symposium, Sydney, Australia (1980) S. 269-280
- [38] H. A. Friedrichs, H.-W. Gudenau und Volker Stutz: Zur Verflüchtigung von Kalium aus Schlacken, Arch. Eisenhüttenwes.55 (1984), Nr. 4, S. 137-142
- [39] M. Amatatsu, V. Stuts and H.W. Gudenau: Evaporation and Absorption Rate of Potassium through Blast-Furnace Slag, Transactions ISIJ, (1985), Nr. 25, S. 949-952
- [40] B. S. Terry and G. R. Asjadi: Kinetics of alkali release from CaO-Al₂O₃-SiO₂ slags, Ironmaking and Steelmaking 21, (1994) Nr. 2, S. 131-139
- [41] B. S. Terry and G. R. Asjadi: Effect of presence of carbon, iron, and sulphur on rate of alkali release from CaO-Al₂O₃-SiO₂ slags, Ironmaking and Steelmaking 21, (1994) Nr. 2, S. 140-144

- [42] S. Meimeth: Energetische Nutzung von Kuppelgasen integrierter Hüttenwerke, Dissertation, RTWH Aachen, 1996
- [43] J.-Y. Choi, D.-J. Kim, H.-G. Lee: Reaction Kinetics of Desulfurization of Molten Pig Iron Using CaO-SiO₂-Al₂O₃-Na₂O Slag Systems, ISIJ International 41, (2001) Nr. 3, S. 216-224
- [44] G. D. Negodaev, I. A. Ivanov, K.K. Evstopev: Elektrokhimiya, 8 (1972), S. 234
- [45] H. Wakabayashi: J. Non-Cryst. Solids 24 (1977), S. 427
- [46] V. I. Malkin, B.M. Mogutnov: Akad. Nauk SSSR, Dokl. 141 (1961), S. 1127
- [47] E.T. Turkdogan: Fundamentals of Steelmaking, The Institute of Materials (1996), S. 202-203
- [48] X. Yu, R. J. Pomfret and K. S. Coley: Dissolution of Alumina in Mold Fluxes, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 28B, April 1997, S. 275-279
- [49] A. I. Beljaew, E.A. Schemtschushina und L.A. Firsanova: Physikalische Chemie geschmolzener Salze, VEB Deutscher Verlag f
 ür Grundstoffindustrie, Leipzig (1964), S. 87-100
- [50] W. Schröter, K.-H. Lautenschläger, H. Bibrack: Taschenbuch für Chemie, Fachbuchverlag Leipzig, (1991), S. 310,312-322
- [51] I Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlags- Gesellschaft, Weinheim, 1989.
- [52] I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlags- Gesellschaft, Weinheim, 1993.
- [53] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselman, Thermochemical properties of inorganic substances, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1991
- [54] L. V. Gurvich, G. A. Bergman, L. N. Gorokhov, V. S. Iorish, V. Ya. Leonidov and V. S.Yungman: Thermodynamic Properties of Alkali Metal Hydroxides. Part 2. Potassium, Rb and Cs Hydroxides. J. of Phys. and Chem. Ref. Data Vol. 26, No.4, pp. 1031-1111, 1997
- [55] G. Urbain, F. Cambier, M. Deletter, M.R. Anseau: Transactions Brit. Ceram. Soc., 80, (1981), S. 139
- [56] A. Dietzel: Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und Struktur von Glasschmelzen, Kolloid- Ztschr. 100 (1942), S. 368-380
- [57] G. Salmang: Physikalische und chemische Grundlagen von Keramik, Gosstroyizdat, 1959
- [58] C.A. Jouenne, Literaturstelle nicht aufzufinden
- [59] K.P. Abraham, L.I. Staffansson: The Alkali Problem in the Blast Furnace, Scandinavian Journal of Metallurgy, (1975), Nr. 4, S. 193-204
- [60] Database Program: HSC Chemistry 4.1 for Windows, Outokumpu Research Oy, Finland
- [61] T. Moisala: Deposition of Potassium from the Blast Furnace Atmosphere, Proc. of the Blast Furnace Symposium, 17 Oct 1977, Helsinki, S. 41-53
- [62] W.-K. Lu: Fundamentals of alkali containing compounds, Symposium on alkalis in blast furnaces, Hamilton, Ont. (1973). S. 2-1 2-17
- [63] W. Alpeter, E. Beppler, B. Gerstenberg, M. Kannapel: Auswirkungen von Alkalien im Hochofen, Stahl und Eisen 108 (1988), Nr.17, S. 781-790
- [64] W. M. Antipov, A.A. Batschinin, E.J. Chruschew u.a.: Alkaliansammlung im Hochofen und Beschränkung ihrer schädlichen Auswirkung, Stal Nr.2, (1997) S. 13-15
- [65] M. Rudack: Einblasen von Kohle mit Zuschlagstoffen in den Hochofen, Dissertation, RTWH

Aachen (1993)

- [66] Patentschrift DE 32 42 086 C2: Verfahren zur Minimierung des Reduktionszerfalls von Eisenerzen und Eisenerzagglomeraten als Hochofenmöller, Deutsches Patentamt München
- [67] K. H. Peters, G. Heynert, E. Flächsenhaar: Entwicklung der Hochofentechnik bei der Thyssen Stahl AG und ihr Einfluß auf den Brennstoffverbrauch seit dem Jahre 1950, Stahl und Eisen 102, (1982), Nr. 21, S. 1033-1038
- [68] J. Janz, H. Mohnkern: Einsatz von Koksen unterschiedlicher Alkaligehalte in einem Betriebshochofen, Stahl und Eisen 114, (1994), Nr. 9, S. 83-89
- [69] F. H. Franke, M. Meraikib: Die katalytische Wirkung von Alkalien auf die Vergasungsreaktion des Kohlenstoffs, Carbon, Vol. 8 (1970), S. 423-433
- [70] W. Peters: Die Eigenschaften von Hüttenkoks aus der Sicht der Vergasungstechnik, Stahl und Eisen 84, (1964), Nr. 16, S. 979-986
- [71] A. Yukihiro, K. Yamaguchi, A. Tsuda, T. Nishi et.al.: Alkali Circulation and Coke Degradation in the Blast Furnace, Transactions ISIJ 25, (1985), B-284
- [72] M. Hatano, T. Miyazaki, Y. Iwanage, T. Kirino: Alkali Circulation in the Blast Furnace and its Influence on the Blast Furnace Operation, The Sumitomo Search 26, (1981), Nr 11, S. 1-13
- [73] H. W. Gudenau, R. Bertling, S. Meimeth, H. Hoberg: State of the art and development trends in cokemaking, Proc. 1st Academic Conference of RWTH Aachen and UST Beijing, Peking 18-20 Okt (1993)
- [74] H. W. Gudenau, W. Gerlach, S.-M. Kim: Einfluß der Gasatmosphäre und flüssiger Phasen auf die Schädigung des Kokses im Hochofen, Steel and Metals Magazine 28, 07 Aug 1990, S. 417-422
- [75] A. Ollig: Entwicklung eines Verfahrens zur Differenzierung der Kohlenstoffphasen im Koks und Einflußgrößen auf die Veränderungen der Kohlenstoffphasen im Hochofen, Dissertation, RTWH Aachen, (1995)
- [76] S.-M. Kim: Beitrag zu den Anforderungen an Hochofenkoks geeignet für den Kohlenstaubeinblasbetrieb, Dissertation, RTWH Aachen (1990)
- [77] M. Sasaki, K. Ono, A. Susuki, Y. Okuno et al.: Formation and Melt-down Zone in Blast Furnace, Transactions ISIJ, 17 (1977) S. 391-400.
- [78] W. K. Lu, G. Samaan, M. Uribe: Alkalis, Texture of Carbon and the Degradation of Coke in the Blast Furnace, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada (1981)
- [79] K. Engel, W. Fix u.a.: Ergebnisse von Untersuchungen an dem mit Stickstoff abgekühlten Hochofen 5 der Mannesmannröhren-Werke AG, Stahl und Eisen 106, (1986), Nr. 22, S. 18-23
- [80] H. Haraguchi, T. Nischi, Y. Miura, M. Ushikubo, T. Noda: Some Aspects of Deterioration of Coke in the Blast Furnace, Transactions ISIJ Vol. 25, (1985), S. 190-197
- [81] V. Stutz: Einfluß von Kalium auf die Hochtemperatureigenschaften von Hochofenmöller-Möglichkeiten zur Verringerung der Einwirkung, Dissertation, RTWH Aachen (1984)
- [82] H. Itaya, H.W. Gudenau, K.S. Goto: Der Einfluß von Natrium und Eisenchlorid auf das Verhalten von Pellets bei deren Reduktion in Gasgemischen aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff, Stahl und Eisen 93, (1973), Nr. 17, S. 772-777
- [83] W. Wenzel, H.W. Gudenau, E. Wee, K.-P. Mey: Wirkungen von Kreislaufstoffen im Hochofen, Forschungsberichte des Landes Nordhein-Westfalen Nr.2824, (1979)
- [84] P. Dietrichs: Keramische Auskleidungen in der Thermischen Entsorgung, VDI Berichte, 773 (1990), S. 165-201

- [85] P. Dietrichs, W. Krönert, V. Justus: Untersuchungen zur Alkalibeständigkeit feuerfester Konstruktionswerkstoffe des Systems SiO₂-Al₂O₃, XXX., Internationales Feuerfestkolloquium, Aachen, Okt (1987),
- [86] Posco Technical Research Laboratories, mündliche Mitteilung 1994
- [87] L. Krol, J. Dankmeyer-Lanczny, J. Buzek: Angriff von Alkalien auf die Hochofenzustellungen aus Kohlenstoff und Graphit, Arch. Eisenhüttenwes.52, (1981), Nr. 9, S. 341-344
- [88] W. Dahl, H.W. Gudenau, T.R. Küpper: Verhalten von Kohlenstoffsteinen im Hochofen, Fachberichte des Landes Nordhein-Westfalen Nr. 3101, Westdeutscher Verlag, (1982)
- [89] F.D. Richardson, C.J.B. Fincham: ISIJ International und Proc. Roy. Soc. (London), (1954)
- [90] K. Kunisada and H. Iwai: Effects of CaO, MnO, MgO and Al₂O₃ on the Sulfide Capacities of Na₂O-SiO₂ Slags, ISIJ International 33, (1993), Nr. 1, S. 43-47
- [91] Allen H. Chan and R.J. Fruehan: The Sulphur Partition Ratio and the Sulfide Capacity of Na₂O-SiO₂ Slags at 1200°C, Metallurgical Transactions B 17B, (1986) Nr. 9, S. 491-496
- [92] Allen H. Chan and R.J. Fruehan: The Sulphur Partition Ratio and the Sulfide Capacity of Na₂O-SiO₂ Slags at 1400°C, Metallurgical Transactions B, 19B, (1988), Nr. 4, S. 334-336
- [93] Allen H. Chan and R.J. Fruehan: The Sulpfur partition Ratio and the Sulfide Capacity of Na₂O-SiO₂ Slags, Metallurgical Transactions B, 20B, (1989), S. 71-76
- [94] R. G. Reddy and W. Zhao: Sulphide Capacities of Na₂O-SiO₂ Melts, Metallurgical Transactions B 26B, (1995), Nr. 10, S. 925-928
- [95] N. Sano: Thermodynamics of Phosphorus and Sulpfur in Basic Slags, J.F. Elliott Symposium Proceedings, (1990), S. 173-188
- [96] J. A. Philipp: Entsorgung in Nordhein-Westfalen, Kongress der Industrie- und Handelskammern NRW, 20 Aug. 1990, Duisburg, S. 45-50
- [97] K. Kraß, R. Vinkeloe: Hochofenschlacke und ihr Einsatz im Straßenbau, Der Straßenbau (1973), S. 302-305
- [98] DIN 1164: Zement, Normenausschuß Bauwesen (NABau), Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag Berlin (1994)
- [99] DIN 4301: Eisenhüttenschlacken und Metallhüttenschlacken im Bauwesen, Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag Berlin, (1981)
- [100] O. Rentz, H. Püchert, T. Pehkuhn und T. Spengler: Stoffstrommanagement in der Eisen- und Stahlindustrie, Erich Schmidt Verlag Berlin, (1996)
- [101] E. Y. Wee: Einfluß von Kreislaufstoffen (Zink und Alkalien) auf das Verhalten von Pellets und Sinter im Hochofen, Dissertation, RTWH Aachen, (1978)
- [102] J.M. Libralesso, R. Nicolle, J.M. Steiler, M. Wanin: The Use of Radioactive Tracers in the Blast Furnace, 5th International Iron and Steel Congress, Ironmaking Proceedings, Washington DC, Nr. 45, (1986), S. 565-575
- [103] Q. Zhou, X. Bi: The circulation of alkalis and fluorine in the blast furnace and their detrimental effects on the reduction degradation of sinter and pellets, Scandinavian Journal of Metallurgy, Nr. 16, (1987), S. 57-66
- [104] K. Guddas: Untersuchungen an Stoffproben aus dem Versuchshochofen in Ougrée, Stahl und Eisen 89 (1969) Nr. 13, S. 716-723
- [105] Y. Shimomura, K. Nishikawa, S. Arino, T. Katayama, et.al: On the internal state of the lumpy zone of blast furnace, Transactions ISIJ, Vol. 17 (1977), S. 381-390

- [106] E.F. Wegman, B.N. Geerebin u.a.: Metallurgie des Roheisens, Izdatelstwo "Metallurgiya", Moskau (1989)
- [107] W. Wenzel, H. W. Gudenau, M. Sasabe: Bildungsmechanismen im Primärschlackengebiet des Hochofens, Arch. Eisenhüttenwesen 49 (1978) S. 15-19
- [108] H. W. Gudenau, K. Kreibich, K. Ozcan, V. Stutz: Exogenous and Endogenous Influences on the Cohesive Zone in the Blast Furnace, 66th Steelmaking Conference and 42nd Ironmaking Conference, April 17-20, 1983, Atlanta.
- [109] H. W. Gudenau, K. Kreibich, W. Gerlach: Die Bestimmung der Wärmetransportdaten beim Einsatz des Möllers im Hochofen, Aufbereitungs-Technik (1989) Heft 9, S. 558-566.
- [110] EGKS Jahresbericht 2001, Projekt-Nr. 7210-PR/068: Investigation of chlorine and alkali behaviour in the blast furnace and optimisation of blast furnace slag with respect to alkali retention capacity
- [111] K. Narita, M. Kaekawa, H. Kanayama: Tetsu-to-Hagané 66 (1980) S. 1860/69.
- [112] G. L. Zimbal, W. G. Krupyj u.a.: Stal Nr. 7, (1999), S. 8-10
- [113] C. Yamagata, Y. Kajiwara, S. Suyama, S. Komatsu, et.al.: Simultaneous injection of pulverized coal and dolomite into blast furnace tuyeres, The Sumitomo Search Nr. 48, Januar (1992), S. 1-11
- [114] W. Oelsen: Der Einfluß der Alkalioxyde auf die Reaktionen zwischen kohlenstoffreichen Eisenschmelzen und CaO-MgO(10%)-Al₂O₃(10%)-SiO₂-Schmelzen, Archiv für das Eisenhüttenwesen 41, (1970), Nr. 3, S. 243-247
- [115] R.J. Charles: J. Am. Ceram. Soc., 1967, vol.50, S. 631-641
- [116] D.R. Poirier, G.H. Geiger: Transport Phenomena in Materials Processing, TMS, The Minerals, Metals & Materials Society (1994)