

**Untersuchung über metallurgische Reaktionen
unter heftiger Badbewegung
durch induktives Rühren in einem neuen Reaktor**

Von der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von Mestre em Engenharia Metalúrgica

Nestor Cezar Heck

aus Getúlio Vargas-RS, Brasilien

Referent: **Universitätsprofessor Dr.-Ing. H. W. Gudenau**
Korreferenten : **Universitätsprofessor Dr.-Ing. T. El Gammal**
Professor Dr.-Ing. F. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Oktober 1994

Berichte aus der Verfahrenstechnik

Nestor Heck

**Untersuchungen über metallurgische Reaktionen
unter heftiger Badbewegung durch induktives Rühren
in einem neuen Reaktor**

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Verlag Shaker
Aachen 1994

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Heck, Nestor:

Untersuchungen über metallurgische Reaktionen unter heftiger Badbewegung durch induktives Rühren in einem neuen Reaktor / Nestor Heck. -

Aachen : Shaker, 1994

(Berichte aus der Verfahrenstechnik)

Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 1994

ISBN 3-8265-0350-3

Copyright Verlag Shaker 1994

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-0350-3

ISSN 0945-1021

Verlag Dr. Chaled Shaker, Hubertusstr. 40, 52064 Aachen
Telefon: 0241 / 406351 - Telefax: 0241 / 406354

Die Vorliegende Arbeit wurde am Institut für Eisenhüttenkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen durchgeführt.

Herrn Universitätsprofessor Dr.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Heinrich Wilhelm Gudenau gilt mein besonderer Dank für seine freundliche Aufnahme in diesem Institut und seine engagierte Betreuung dieser Arbeit.

Den Herren Professor Dr.-Ing. Franz Neumann und Universitätsprofessor Dr.-Ing. Tarek El Gammal danke ich für ihre Interesse und die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr.-Ing. Hans-Günther Rachner, Geschäftsführender Gesellschafter, Küttner GmbH & Co. KG, Essen, gilt mein Dank für die wertvollen Anregungen.

Für die Unterstützung bei dem Thema „Rührleistung“ möchte ich mich bei Herrn Dr.rer.nat. Konstantinos Mavrommatis bedanken.

Allen Angehöriger der Fa. Küttner GmbH & Co. KG, Essen und Fa. Otto Junker GmbH, Lammersdorf, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich herzlich danken.

Gedankt sei allen Mitarbeitern des Institutes und meinen Kollegen für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung beim Zusammenschreiben der Arbeit.

Dem Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, bin ich für die finanzielle Unterstützung während meiner Tätigkeit in Aachen zu besonderem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Rühren und Mischen	3
2.1 Einfluß des Rührens in metallurgischen Systemen	3
2.1.1 Interphasenprozesse	3
2.1.2 Intraphasenprozesse	12
2.2 Rührleistung	14
2.3 Badrührmethoden am Beispiel der Entschwefelung	18
3. Elektromagnetische Einrichtungen für Flüssigmetalle	21
3.1 Anwendungsgebiete	21
3.2 Anordnung elektromagnetischer Einrichtungen	22
3.3 Badbewegung durch die Lorentz'sche Kraft	22
3.4 Einfluß der Arbeitsfrequenz	25
4. Der Reaktor	27
4.1 Charakteristika	27
4.2 Bauart	27
4.3 Betriebsweise	32
4.4 Parameter	32
5. Versuche mit flüssigem Zinn	36
5.1 Versuchseinrichtung	36
5.2 Versuchsdurchführung	37
5.3 Ergebnisse	38
5.4 Vordiskussion	40

6.	Vorversuche zu möglichen Anwendungen	47
6.1	Mg-Behandlung von Gußeisen-Schmelzen	47
6.1.1.	Vordiskussion der Mg-Behandlung von Gußeisen-Schmelzen	50
6.2	Einschmelzen von Feinanteilen	52
6.2.1.	Vordiskussion des Einschmelzens von Eisenschwammfeinanteil	53
6.2.2.	Vordiskussion des Einschmelzens von Fe-Mn-Legierungsstaub	54
6.3	Zn-Anreicherung	54
6.3.1.	Vordiskussion der Zn-Anreicherung	58
7.	Versuche zur Entschwefelung	62
7.1	Einführung	62
7.2	Materialien und Versuchsaufbau	67
7.3	Versuchsdurchführung	68
7.4	Ergebnisse	69
7.5	Vordiskussion	72
8.	Gesamtdiskussion	78
9.	Zusammenfassung	86
10.	Literaturverzeichnis	88

1. Einleitung und Aufgabenstellung

In der Erhöhung der Qualität der Eisen- und Stahlerzeugnisse liegt ein wichtiges Ziel der Metallindustrie. Um dieses Ziel zu erreichen, ist die Anwendung sekundärmetallurgischer Prozesse Stand der Technik; daher werden Metallbäder üblicherweise mit aktiven Mitteln chemisch oder physikalisch behandelt, die in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand der Schmelze zugegeben werden. So werden z.B. Roh- und Gußeisenschmelzen oder Stahlschmelzen mit festem Kalk bzw. flüssiger Schlacke außerhalb des Schmelzaggregates entschwefelt; ebenso werden Einschlüsse aus Stahlschmelzen durch Gase abgeschieden.

In der Kinetik sekundärmetallurgischer Prozesse der Produktion und Raffination von Metallen spielt das Rühren und Mischen eine wichtige Rolle, da sowohl der erreichbare Reinheitsgrad als auch die Raffinationsrate einer Schmelze stark davon abhängig sind.

Das Rühren und Mischen kann in Sondergefäßen oder in normalen Gefäßen der Produktion erfolgen. Die Mischwirkung kann z.B. durch die Geometrie des Gefäßes eingeschränkt oder intensiviert werden.

In der vorliegenden Arbeit wird ein neuer Reaktor vorgestellt, der auf einer Idee von Dr. h.c. Paul Metz[†] /1/ basiert. Er benötigt kein Rührgas, keine beweglichen Teile und keine Gefäßbewegung; sein Mischeffekt resultiert aus induktiven Kräften in Kombination mit einer günstigen Gefäßgeometrie.

Er wurde konzipiert, um das Einbringen von verschiedenen aktiven Stoffen (überwiegend in fester aber auch in flüssiger Form) ins Metallbad zu erleichtern und sie homogen in der Schmelze zu verteilen. Im Reaktor bildet sich durch Bewegung des Bades eine Dispersion zwischen Schmelze und zugegebenem Stoff, die für die Metallurgie vorteilhaft ist. Unter Metallbad bzw. Schmelze sind hierbei nicht nur Eisenbäder gemeint; zusätzlich sollen die Prozesse der NE-Metallproduktion mit einbezogen werden.

Der Reaktor kann sowohl diskontinuierlich in Chargenfahrweise als auch kontinuierlich betrieben werden.

Zu den möglichen Anwendungsgebieten des Reaktors gehören:

- Sekundärmetallurgie zur Behandlung von Eisen-, Stahl- und Gußeisen-Schmelzen, (z.B. Raffination, Legierung, Entfernung)
- Sekundärmetallurgie von NE-Metall-Schmelzen,
- Recyclen von Metallen aus Hüttenstäuben (z.B. Zink, Chrom, Nickel) mit gleichzeitiger Konditionierung infolge Einbinden und Verglasung der Schlackenbildner,
- Einschmelzen von vorreduziertem Erzstaub, metallischen pyrophoren Stäuben, Eisenschwammfeinanteil, Schleifstaub,
- Verglasen von Pyrolyse-Rückständen und Flugstaub, z.B. aus Müllverbrennungsanlagen.

Nach Vorarbeiten zum Beherrschen der Eigenschaften des Reaktors durch Versuche mit flüssigem Zinn soll das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung und Diskussion einiger seiner Anwendungsmöglichkeiten sein; da eine Wärmequelle fehlt, ist die Anwendung des Reaktors bei endothermen Reaktionen begrenzt.

Besonders zur Entschwefelung von Roheisen werden thermodynamische und kinetische Daten diskutiert, die eine technologische Bewertung der Eigenschaften des Reaktors ermöglichen sollen.

2. Rühren und Mischen

2.1 Einfluß des Rührens in metallurgischen Systemen

Bei vielen metallurgischen Verfahren hängt die Qualität der Produkte oder Halbzeuge in großem Maße davon ab, wie intensiv die an den metallurgischen Reaktionen beteiligten Phasen miteinander in Kontakt gebracht werden. Außerdem können Verfahren wegen unzureichender Rührwirkung aufgrund unnötiger Korrekturen und verlorener Zeit zu mangelhaftem Betrieb führen.

Die folgende Erörterung wird nach Prozeßart in zwei Gruppen aufgeteilt: in Inter- und Intraphasenprozesse. Unter Interphasenprozessen versteht man Reaktionen mit Beteiligung zweier oder mehrerer Phasen, die in der Metallurgie hauptsächlich von Bedeutung sind. Intraphasenprozesse sind einphasig.

2.1.1 Interphasenprozesse

In der Metallurgie tritt vorzugsweise der Fall der Entfernung oder Extraktion eines Elementes aus einem Metallbad auf. Hier sollen die reagierenden Stoffe in Richtung Phasengrenze, z.B. Metall-Schlacke, transportiert werden. Dort findet die Phasengrenzreaktion statt und die Produkte sollen in die Schlacke übergehen. Je schneller jeder Prozeßschritt abläuft, desto größer wird der Stoffumsatz pro Zeiteinheit. Der langsamste Schritt bestimmt die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs.

Der zeitliche Verlauf der Konzentration des zu entfernenden Elements in der Schmelze (die Makrokinetik) ergibt sich durch Kombination der Stoffübergangsbedingungen der Mikrokinetik, der Größe der Austauschfläche zwischen den Phasen, dem Mengenverhältnis der Raffinations- zur Metallphase und der Vermischung. Einige dieser Faktoren können durch Rühren beeinflußt werden.

- Mikrokinetik

Als Transportvorgänge eines Elements A kommen Diffusion und Konvektion in Frage. Die Mengenstromdichte j senkrecht zur Phasengrenze (hier die x -Richtung) wird durch die Summe aus der Diffusionsstromdichte (1. Fick'sches Gesetz)

$$j_D = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (1)$$

D = Diffusionskoeffizient

c = Konzentration von A in einer der Phasen

und der Konvektionsstromdichte

$$j_K = v \cdot c \quad (2)$$

v = Komponente der Strömungsgeschwindigkeit senkrecht zur Phasengrenze

gegeben.

Die Strömungsgeschwindigkeit wird in der Nähe der Grenzfläche Null und damit wird der konvektive Stofftransport ebenfalls Null. Da im stationären Fall der Stofftransport im Innern der Phase und am Rand gleich sein müssen, folgt, daß am Rand der Stofftransport überwiegend durch Diffusion erfolgt:

$$j_D \gg j_K \quad (3)$$

Dieser Randbereich wird als Diffusions- oder Konzentrationsgrenzschicht bezeichnet. Oftmals liegt hier der Engpaß des Stoffübergangs; der Stoffumsatz wird dann durch Diffusion gesteuert.

Die Mengstromdichte der Transportvorgänge ist der Differenz der Konzentrationen im Innern der Phase c_∞ und an der Phasengrenze c_i proportional:

$$j = \beta(c_\infty - c_i). \quad (4)$$

β = Stoffübergangskoeffizient

Im Innern der Schmelze ist die Konzentrationsdifferenz wegen der Konvektion klein und kann häufig vernachlässigt werden. Am Rand dagegen ist der Konzentrationsgradient groß. Man bezeichnet die Dicke dieser Konzentrationsgrenzschicht mit δ . Dieser Bereich ist von der übrigen Phase nicht scharf getrennt. Die Konzentration geht mit zunehmendem Abstand von der Phasengrenze allmählich in den konstanten Wert im Innern der Phase über. Sie wird gemäß Bild 1 definiert.

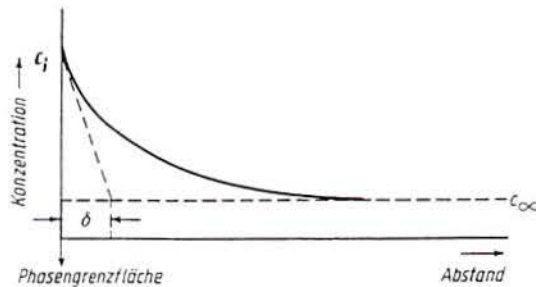


Bild 1: Konzentrationsgradient von A an der Phasengrenze /2/

Da der konvektive Transport senkrecht zur Phasengrenze Null ist, gilt für die Mengestromdichte im Punkt $x = 0$:

$$j = -D \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \quad (5)$$

Aus der Definition der Tangente ergibt sich:

$$\delta = \frac{c_{\infty} - c_i}{\left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}} \quad (6)$$

Die Dicke der Grenzschicht ist konvektionsabhängig, so daß sich für verschiedene Bedingungen verschiedene Gleichungen ableiten lassen /3/.

Betrachtet man die drei Schritte gemeinsam, so erhält man den im Bild 2 dargestellten Verlauf der Konzentration von A zwischen den Phasen I (Metallphase) und II (Extraktionsphase).

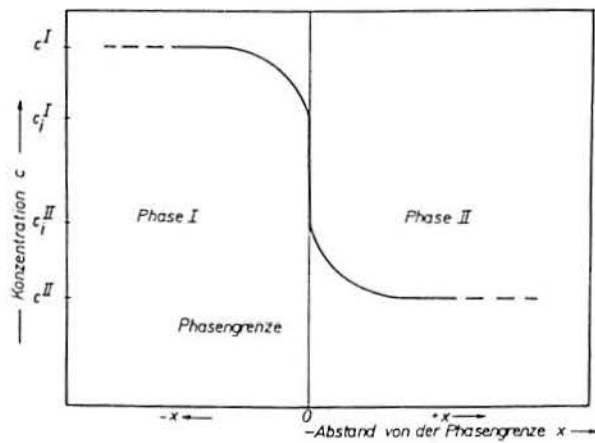


Bild 2: Schematischer Verlauf der Konzentration auf den beiden Seiten einer Phasengrenze /4/

Für den Transport innerhalb der Phase I gilt /4/:

$$j_I = \beta^I (c^I - c_i^I). \quad (7)$$

Es folgt die Phasengrenzreaktion mit:

$$j = k \cdot \left(c_i^I - \frac{c_i^{II}}{K} \right). \quad (8)$$

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

K = Gleichgewichtsverteilungszahl

Mit

$$K = \frac{c_i^{*II}}{c_i^{*I}} \quad (9)$$

Der Stern zeigt an, daß es sich um Konzentrationen im Gleichgewicht handelt.

Für den Transport in der Phase II gilt:

$$j_{II} = \beta^{II} (c^{II} - c_i^{II}) \quad (10)$$

Aus Gründen der Massenerhaltung muß die Mengenstromdichte auf beiden Seiten einer Phasengrenze gleich sein:

$$\beta^I (c^I - c_i^I) = k \left(c_i^I - \frac{c_i^{II}}{K} \right) = \beta^{II} (c^{II} - c_i^{II}) \quad (11)$$

Es ergibt sich:

$$j = \frac{c^I - \frac{c^{II}}{K}}{\frac{1}{\beta^I} + \frac{1}{k} + \frac{1}{K \cdot \beta^{II}}} \quad (12)$$

Der Zähler ist die Gesamtriebkraft des Stoffumsatzes. Der Nenner enthält die Summe der hintereinandergeschalteten Teilwiderstände.

Diese Gleichung kann auch mit einem Stoffübergangskoeffizient angegeben werden:

$$j = \beta_{tot} \left(c^I - \frac{c^{II}}{K} \right) \quad (13)$$

- Stofftransportwiderstände

Bei einer Korrelation zwischen zugeführter Rührleistung zum Umsatz eines gerührten Systems können sich die folgende Erscheinungen zeigen, Bild 3.

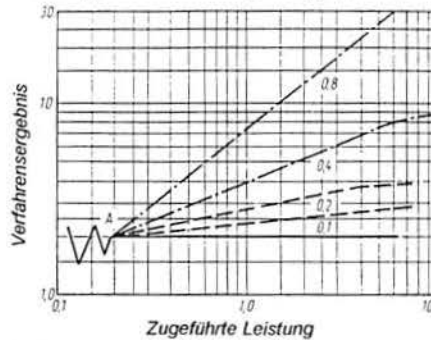


Bild 3: Abhängigkeit des Verfahrensergebnisses von der dem Mischer zugeführten Leistung; die Zahlen geben die Steigung der Kurven an /5/

Es sind hier zwei Grenzfälle zu unterscheiden: für die untere Kurve ist die Geschwindigkeit der Transportvorgänge groß gegenüber der chemischen Reaktion an der Phasengrenze (Steigung $\sim 0,1$). Dann hängt die Geschwindigkeit nur von der Kinetik der Phasengrenzreaktion ab. Der zweite Grenzfall wird durch die obere Kurve beschrieben: Die Geschwindigkeit der Transportvorgänge ist klein im Verhältnis zur chemischen Reaktion an der Phasengrenze (Steigung $\sim 0,8$); dann kann nur soviel umgesetzt wie transportiert werden, und die Reaktion selbst läuft nahe am thermodynamischen Gleichgewicht ab. Dies bedeutet, daß Rühren sich auf ein Verfahren positiv auswirken kann, wenn der langsamste Schritt der Reaktion transportabhängig ist.

Ausgewählte Beispiele von stofftransportabhängigen Systemen:

1) Chemische Vorgänge

a) Der Transport auf der Schlackenseite ist geschwindigkeitbestimmend:

Metall-Schlacke-Reaktionen sind oft durch die Transportbedingungen bestimmt. Der Schwefelübergang aus flüssigem Eisen in eine $\text{FeO}_n\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacke mit über 80% FeO ist untersucht worden. Die Schwefelverteilung, $(S)/[S]$, betrug 2,3. Bei der Untersuchung wurde

die Metall- und die Schlackenphase mit einem keramischen Rührer gerührt. Die gemessenen Stoffübergangskoeffizienten hingen deutlich von der Rührintensität ab. Die Kinetik dieser Reaktion ist also transportbestimmt. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde der Transport in der Schlacke festgestellt. Dies entspricht (12) mit $1/k = 0$. Da die Verteilungskonstante $K = (S)/[S]$ nahe bei eins liegt und der Diffusionskoeffizienten in der Schlacke β^{II} deutlich kleiner als der im Metall (β^I) ist, wird der Widerstand der Schlacke $1/K\beta^{II}$ groß gegen den des Metalles $1/\beta^I$.

b) Der Transport auf der Metallseite oder der Transport auf der Festkörperseite sind geschwindigkeitbestimmend:

Betriebsergebnisse und Modellrechnungen der Entschwefelung von Roheisenschmelzen mit Kalk und Erdgas nach dem Quirl-Verfahren zeigen, daß zwei verschiedene Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend sein können. Bei kleinen Schwefelgehalten im Roheisen ist der Diffusion durch die Strömungsgrenzschicht um die suspendierten Kalkkörner geschwindigkeitsbestimmend. Bei hohen Schwefelgehalten wachsen innerhalb der mittleren Verweildauer der Kalkkörner in der Schmelze dicke Calciumsulfidschichten auf ihrer Oberfläche auf. Unter diesen Bedingungen steuert die Festkörperdiffusion durch die CaS-Schicht den Ablauf der Entschwefelungsreaktion und sie ist nicht mehr vom Rühren beeinflussbar, Bild 4. Beide Teilschritte erreichen die gleiche Geschwindigkeit bei einem bestimmten kritischen Wert: für 1300°C rund 0,050 %S und für 1400°C ca. 0,085 %S; dies zeigt, daß Roheisenschmelzen bei hoher Temperatur entschwefelt werden sollten.

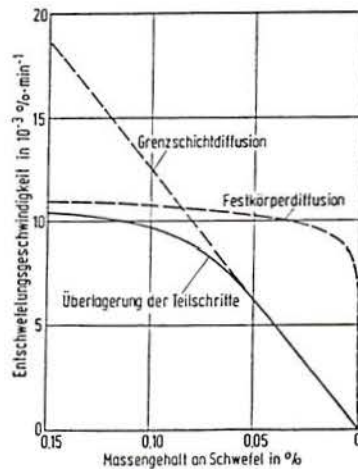


Bild 4: Reaktionsteilschritte bei der Entschwefelung von Roheisen mit Kalk und Erdgas bei 1400°C und 0,5 kg Kalk/t Roheisen Einblasrate /7/

II) Physikalische Vorgänge

a) Entgasung:

Die Kinetik der Desorption von Stickstoff an der Oberfläche einer induktiv gerührten Schmelze unter stark vermindertem Druck kann durch zwei Teilschritte gesteuert werden: Stofftransport in der Schmelze oder Phasengrenzreaktion. Mit der Kenntnis der Werte der Geschwindigkeitskonstante der Phasengrenzreaktion kann das Zusammenwirken beider Widerstände charakterisiert werden. Ist die Badbewegung schwach, überwiegt der Transportwiderstand in der Schmelze. Ist sie stark, wird im Wesentlichen nur die Phasengrenzreaktion geschwindigkeitbestimmend. Bild 5 zeigt den Einfluß des Stoffübergangskoeffizienten β_M auf die Stoffstromdichte der Stickstoffdesorption. Ab $\beta_M > 10 \text{ cm/s}$ hat die Konvektion keinen großen Einfluß mehr /4/.

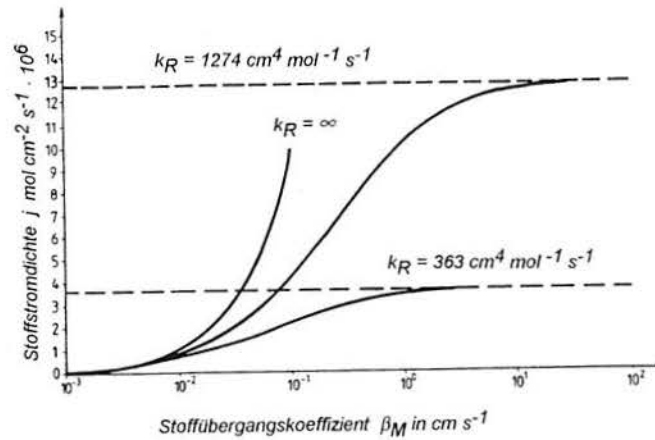


Bild 5: Einfluß der Badbewegung, dargestellt als Abhängigkeit der Stoffstromdichte der Desorption von N bei $p_{N_2} = 0$ und $[N] = 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ vom Stoffübergangskoeffizienten β_M bei verschiedenen Werten der Geschwindigkeitskonstanten der Phasengrenzreaktion /4/.

b) Teilchenabscheidung:

Teilchen, die z.B. bei der Oxydation entstanden sind, können durch Übergang in die Schlacke oder durch Anhaften an einer Wand aus der Schmelze abgeschieden werden. Die Änderung der dimensionlosen Teilchenkonzentration folgt einem exponentiellen Zeitgesetz wenn die Teilchen gleichmäßig in der Schmelze verteilt sind (Vermischung schnell im Vergleich zur Abscheidung) /8/. Bild 6 zeigt die Abscheidung von Kieselsäure aus elektromagnetisch gerührten Schmelzen. Die Zeitkonstante, die in der Steigung der Geraden

zum Ausdruck kommt, nimmt mit der in die Schmelze eingebrachten Rührleistung zu; zugleich nimmt der Endwert c_∞ durch verminderte Reoxidation ab.

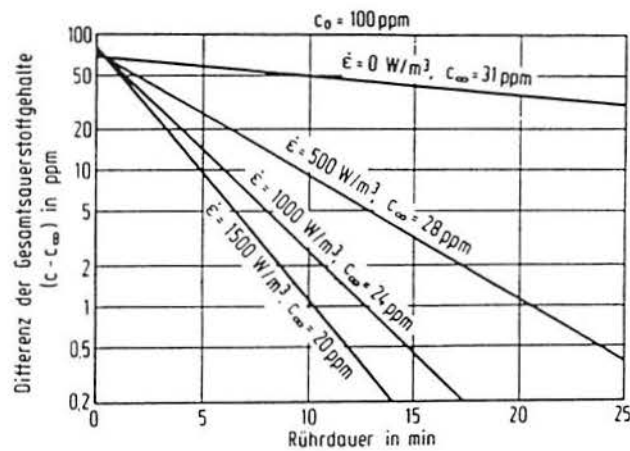


Bild 6: Logarithmus der dimensionlosen Gesamtsauerstoffkonzentration als Funktion der Zeit mit der Rührleistung als Parameter /9/

Um die Teilchen an die Abscheidungsfläche zu bringen, sind turbulente Schwankungsbewegungen senkrecht zur Abscheidungsfläche erforderlich, da die Teilchen im Gegensatz zum gelösten Stoff, der diffundieren kann, in der Nähe der Grenzfläche nur durch diese Schwankungsbewegungen d.h. durch turbulente Diffusion zur Grenzfläche hin bewegt werden können.

c) Transportbestimmte Auflösung:

Die Auflösung eines festes Stoffes in einer Schmelze setzt sich aus zwei Teilschritten zusammen: dem Ausbau des sich lösenden Elements bzw. der Elemente aus dem Kristallgitter in die Schmelze und dem Transport des gelösten Stoffs durch die Diffusionsgrenzschicht in das Innere der Schmelze. Der Ausbau aus dem Kristallgitter kann als Phasengrenzreaktion aufgefaßt werden, deren Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur abhängt. In der Regel ist dieser Vorgang schnell im Vergleich zum nachgeschalteten Transport in der Diffusionsgrenzschicht.

- Einfluß der Größe der Austauschfläche

Die Badbewegung kann zu einer Änderung der Austauschfläche führen; im extremen Fall werden zwei getrennte Phasen zu einer Dispersion umgesetzt (Emulsion bei flüssig dispergierter Phase und Suspension bei fest dispergierter Phase /10/).

Da die Geschwindigkeit des stofflichen Umsatzes in Masse/Zeiteinheit (Mengenstrom) durch das Produkt aus Mengenstromdichte und Austauschfläche errechnet wird (Gleichung 14), erhöht sich der Umsatz bei Vergrößerung der Phasengrenzfläche. Um einen schnellen Stoffumsatz zu erreichen, versucht man die beteiligte Phasen zu dispergieren.

$$\dot{n} = j \cdot F \quad (14)$$

Bei Messungen von Stoffübergangskoeffizienten der Eisenentschwefelung durch eine Schlacke mit $S_O < 0,01\%$ ist die Wirkung der Emulgierung auf den Stoffumsatz deutlich zu erkennen. Bild 7 zeigt, daß der Zusammenhang zwischen Stoffübergangskoeffizient und Rührgasmenge in zwei Kurventypen aufgeteilt werden kann; bis zu einer Rührgasmenge von 5 l/h folgt die Kurve einer linearen Abhängigkeit. Die Ursache der starken Zunahme der Stoffübergangskoeffizienten oberhalb von 5 l/h liegt in der Emulgierung von Metalltropfen in der Schlacke.

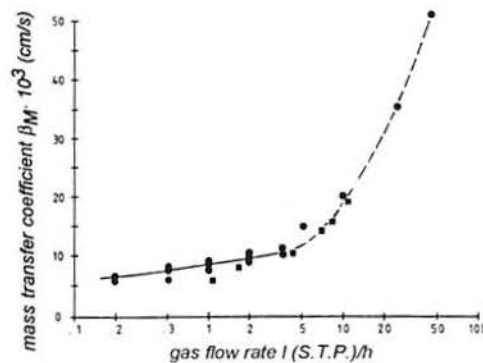


Bild 7: Stoffübergangskoeffizienten als Funktion des Rührgasvolumenstroms beim Stoffübergang Metall-Schlacke an blasengerührten Schmelzen /11/

Für einen guten Dispergierungsgrad ist die kinetische Energie d.h. die Geschwindigkeit der am oberen Rand der Schmelze liegenden Volumina entscheidend. Sie überträgt einen Impuls an die benachbarte Reagenzschicht (feste Teilchen oder Schlacke) und beschleunigt sie. Bei der Anwesenheit einer Schlacke können Tropfen entstehen. Diese Tropfen bzw. Teilchen werden dann ins Bad eingezogen. Dies kann z.B. in einer Schmelze geschehen, in die

Spülgas eingeleitet wird. Schlackentropfen werden in die Metallschmelze emulgiert, wenn die am oberen Ende der Blasensäule umgelenkte Flüssigkeitsströmung groß genug ist.

Die kritische Geschwindigkeit, bei der Tropfen abreißen kann, wird mit Hilfe der folgenden Gleichung ermittelt /12/:

$$v_{i,krit} = \left(\frac{8}{\rho_S} \right)^{1/2} \left[\frac{2}{3} \cdot \sigma \cdot g \cdot (\rho_B - \rho_S) \cdot \cos \alpha \right]^{1/4} \quad (15)$$

σ = Grenzflächenspannung

g = Erdbeschleunigung

ρ_B = Dichte des Bades

ρ_S = Dichte der Schlacke

α = Winkel zwischen Grenzflächenkraft und der Vertikalen

Die Geschwindigkeit der Strömung im Inneren der Metallschmelze muß größer sein als die kritische Geschwindigkeit.

Auch andere Faktoren spielen hier eine Rolle: Untersuchungen mit einem Wassermodell zeigen, daß die Verwendung einer zentrischen Einblasdüse bei höheren Gasvolumenströmen deutlich größere Emulgierungsgrade liefert als das exzentrische Gaseinblasen. Die Ursache hierfür liegt darin, daß beim zentrischen Rühren einmal emulgierte Tropfen von der Umlaufströmung in tiefere Bereiche transportiert werden, während beim exzentrischen Einblasen mehr Zeit zum vorzeitigen Wiederabscheiden zur Verfügung steht /13/.

2. 1. 2 Intraphasenprozesse

Der Abbau von Potentialgefällen im Metallbad wird auch Homogenisierungsprozeß bezeichnet. Wichtige Vorgänge bei der Schmelzmetallurgie sind die Homogenisierung von Temperatur- und Konzentrationsgradienten.

- Die Temperaturhomogenisierung

Ursache der Temperaturgradienten ist die örtlich begrenzte Wärmezufuhr in den Reaktor (Rand-, Oberteilbereich, an der Bad-Schlacke-Grenze, in der Schlacke oder im Bad) und die Begrenzung der Quellenanzahl (Elektroden-, Plasmabrenneranzahl). Eine Verteilung der eingeleitete Energie erfolgt durch die Transportvorgänge Konvektion und Wärmeleitung.

Zur Charakterisierung der Wärmeübertragungsvorgänge dienen u.a. die thermischen Größen Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmekapazität bestimmt im wesentlichen den

Temperaturanstieg bei einem bestimmten Wärmestrom; die Wärmeleitfähigkeit ist ein Maß für die Wärmestrom bei einem bestimmten Temperaturgradienten. Das Verhältnis von Wärmekapazität zu Wärmeleitfähigkeit wird durch die Peclet-Zahl ausgedrückt. Sie weist darauf hin, ob Wärme konvektiv oder durch Wärmeleitung übertragen wird /14/.

- Die Konzentrationshomogenisierung

Ungleichmäßig verteilte Konzentrationen werden durch die Mischung ausgeglichen; Ursache sind u.a. die Zugabe von Legierungsmitteln und Schrott oder die Seigerung beim Metallerstarrungsprozeß. Die Mischung erfolgt in makroskopischen Systemen durch das Zusammenwirken von gerichteten Strömungen, Turbulenz und Diffusion. Durch die Strömung erfolgt ein Ausgleich über die Gefäßabmessung. Die mit der Strömung einhergehende Turbulenz vollzieht den Ausgleich in Abmessungen, die klein gegenüber der Gefäßgröße, aber groß gegenüber den molekularen Dimensionen sind. Diffusion schließlich bewirkt den Ausgleich über die molekularen Dimensionen.

Zur Kennzeichnung der Mischgüte dient häufig die Mischzeit. Wenn an einer bestimmten Stelle des Reaktors eine kleine Menge einer Lösung mit einem 'Tracer' zugegeben wird (bei Wasser einem Elektrolyten, bei einer Schmelze einer Menge an radioaktiven Metall), bildet sich an dieser Stelle eine Wolke mit einer angereicherten Konzentration der Tracersubstanz. Bei einer Umlaufströmung, wie z.B. im Reaktorkessel ohne ein- und auströmende Flüssigkeit (Stahlpfanne, Konverter, Torpedopfanne), wird die Wolke von der Strömung mitgenommen und zirkuliert im Reaktor. Dabei dringt der Tracer durch turbulente Diffusion weiter in die Flüssigkeit ein, die Konzentration sinkt und gleicht sich schließlich aus (Bild 8).

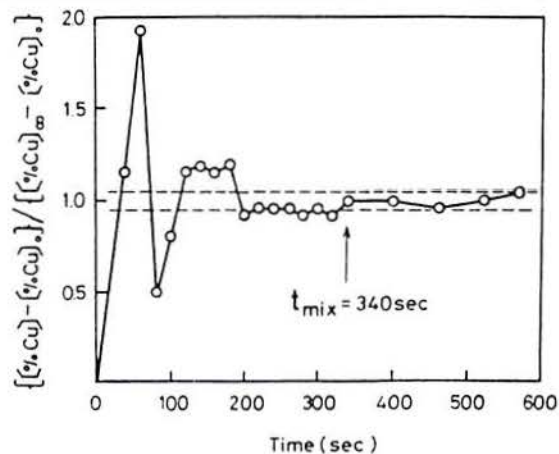


Bild 8: Bestimmung der Mischzeit in der Torpedopfanne mit Kupfer als Tracer /15/

Die Mischzeit ist die Zeit, die benötigt wird, damit die Konzentration des zu vermischenden Stoffes an keiner Stelle des Reaktors um mehr als der Faktor α vom Endwert abweicht. In der Regel wird $\alpha = 0,05$ gesetzt.

Für die mathematische Beschreibung der Vermischung sind verschiedene Modelle entwickelt worden wie z.B. die turbulente Umlaufströmung, das Umlaufmodell, das Tank in Reihe-Modell und die Teilvolumenmodelle.

2.2 Rührleistung

Ergebnisse der Raffinationsreaktionen führen zu der Auffassung, daß zur vollen Nutzung der vorauszusetzenden günstigen thermodynamischen Bedingungen die Rührleistung ein wichtiger Faktor ist. So ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Halbwertzeit und der Rührleistung bei der Entkohlung aus der folgenden Gleichung /16/:

$$t_{1/2} = 5930 \cdot \dot{\epsilon}^{-0,8} \quad (16)$$

$\dot{\epsilon}$ = dissipierte Energiedichte in der Schmelze

Einen Zusammenhang zwischen der Mischzeit und der Rührleistung für ein Wassermodell und für verschiedene Stahlgefäße zeigt die Formel /17/:

$$t_{mix} = 800 \cdot \dot{\epsilon}^{-0,40} \quad (17)$$

Eine andere Korrelation zwischen der Mischzeit und der Rührleistung in Abhängigkeit des in die Schmelze eingeleiteten Gasvolumenstromes wird durch die folgende Gleichung beschrieben /18/:

$$t_{mix} = 71,84 \left(\dot{V}_g \frac{\rho_g}{\bar{\rho}_{g,B}} \right)^{-0,38} \cdot H^{-0,64} \cdot D^2 \quad (18)$$

\dot{V}_g = Gasvolumenstrom

ρ_g = Massendichte des Spülgases

$\bar{\rho}_{g,B}$ = mittlere Massendichte des Gases im Betriebszustand

H = Füllhöhe des Bades

D = Pfannendurchmesser

Die Entschwefelungsrate beim TN-Verfahren ist viermal größer als beim ASEA/SKF-Verfahren, weil die spezifische Rührleistung im ersten Fall größer ist /19/.

Untersuchung zur Kinetik der Entschwefelung von 39,5 t Schmelze durch eine Schlacke zeigten beim Gasrühren bessere Ergebnisse als bei der Benutzung von induktivem Rühren, obwohl die Rührenergiedichte des Gasrührverfahrens niedriger war, offensichtlich spielte der Ort der Energiedissipation eine entscheidende Rolle. Die dissipierte Energie war am oberen Ende der Blasensäule (Metall-Schlacke-Grenze) größer und die Strömung im Bad günstiger. Eine Emulgierung der Schlacke hat stattgefunden. Ähnliche Ergebnisse zeigten Untersuchungen zur Abscheidung von Einschlüssen; im Durchschnitt waren 10% weniger Einschlüsse beim Mischen mit einem senkrecht stehenden als mit einem zylindrischen Induktor zu finden, obwohl die Rührenergiedichte im ersten Fall erheblich niedriger war /20/.

Die gesamte Energie pro Zeiteinheit, die von einem Rührer an eine Schmelze übertragen wird, kann in 'mechanische Energie' (Rührenergie oder dissipierte Energie) und Wärme aufgeteilt werden. Die mechanische Energie wird am Ende, durch Reibung, auch in Wärme umgewandelt. Die Bestimmung der Gesamtenergie, der Rührenergie und der Wärme für eine Schmelze in einer Pfanne mit zylindrischem Induktor wird von Sundberg dargestellt /20/.

Die in der Schmelze dissipierte Leistung P wird durch die nachstehende Gleichung berechnet:

$$P = \bar{f} \cdot A \cdot r \cdot (h, 2\tau) \cdot v \quad (19)$$

\bar{f} = Rührkraft per Flächeneinheit der zylindrischen Wand

A = Konstante (siehe Tabelle 1)

r = Schmelzradius

h = Höhe des Bades

τ = Polteilung (gleich der Hälfte der Rührerhöhe. Nur der kleinste Wert zwischen h und 2τ soll verwendet werden)

v = Geschwindigkeit des Wanderfelds

Die mechanische Rührleistung wird durch die Integration des vektoriellen Produktes aus Volumenkraft und Strömungsgeschwindigkeit über den Radius ermittelt. Da die Volumenkraft von der Geschwindigkeit abhängig ist, ist ein genaues Rechnen kompliziert. Als Ersatz für eine genaue Rechnung schlägt Sundberg vereinfachte Gleichungen für die mechanische Rührleistung P_M und Wärme P_W vor, die durchschnittliche Werte liefern:

$$P_M = \bar{f} \cdot A \cdot r \cdot (h, 2\tau) \cdot 0,5\bar{v} \quad (20)$$

$$P_W = \bar{f} \cdot A \cdot r \cdot (h, 2\tau) \cdot (v - 0,5\bar{v}) \quad (21)$$

mit

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{\bar{f} \cdot B \cdot (h, 2\tau)}{\rho_B \cdot r \cdot C}} \quad (22)$$

\bar{v} = mittlere Strömungsgeschwindigkeit

ρ_B = Baddichte

B, C = Konstanten (siehe Tabelle 1)

Auch andere von diesem Autor berücksichtigte Fälle sind in Tabelle 2 dargestellt.

Induktortyp	Konstanten		
	A	B	C
zylindrisch	2π	12	-
senkrechtstehend (ein Rührer)	α^*	242α	17π
senkrechtstehend (zwei Rührer, einer aufwärts, einer abwärts)	2α	16α	π
senkrechtstehend (zwei Rührer, beide aufwärts)	2α	36α	5π

* α ist ein horizontal liegender Winkel, der die Breite des Induktors umfaßt

Tabelle 1: Mögliche Induktivrührertypen und deren Formelkonstanten

Die Modelle zur Bestimmung der Rührleistung in einer durch Gas gerührten Schmelze sind von Erkeskin et al. /21/ analysiert worden und werden zusammen mit Simulationswerten als Grafik dargestellt (Bild 9).

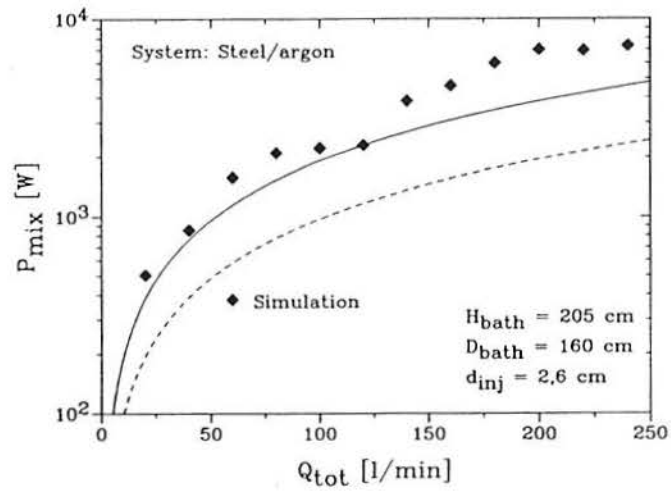


Bild 9: Rührleistung der Gasphase als Funktion des Rührgasflusses /21/

2.3 Badrührmethoden am Beispiel der Entschwefelung

Tabelle 2 zeigt eine Vielzahl von Rührmöglichkeiten. Mehrere davon sind Entschwefelungsverfahren. Dies stellt zugleich die Notwendigkeit und die Schwierigkeiten des Rührens für diesen Raffinationsvorgang dar.

Badrührmethode	Typ	Beispiele	Bemerkungen
Bewegung des Gefäßes	a)Schütteln	Schüttelpfanne MD (Doppelachsen)	nicht mit allen Gefäßformen möglich
	b)Drehen	Drehreaktor Kaldo-Reaktor	
Bewegung von Gasblasen	a)Gas wird eingeleitet	RH TN Gasspülverfahren OBM AOD	Verbrauch von Lanzen, porösen Steinen, Unterbad-düsen und Gasen
	b)Gas entsteht <i>in situ</i>	CO-Sieden Mag-Koks	mit chemischen Reaktionen verbunden
Gasstrahl		LD VOD VODC	mit chemischen Reaktionen verbunden; große Menge an Gasen erforderlich
Turbulenz beim Abstechen		Perrin-Verfahren GGG-Nodularisierung	transitorisch
Fließen zwischen verbundenen Gefäßen		DH PM (Pulsation Mixing)	
Bewegung von mechanischen Teilen		Reinstahl-Quirl KR	Verschleiß von Feuerfestmaterial
elektromagnetische Kräfte		ASEA-SKF-Pfannenofen SEMS-Stranggußrührer	

Tabelle 2: Übliche Badrührmethoden der Metallurgie /22/

Bei den Ein- oder Aufblasverfahren wie z.B. dem LD- oder OBM-Konverter befinden sich die beteiligten Phasen aufgrund der großen aufgebrauchten Gasmengen in einer heftigen Bewegung. Es bildet sich eine Dispersion; bei Erfüllung der thermodynamischen Bedingungen ist der Stoffumsatz hoch. Voraussetzung ist die Teilnahme des Gases an der Reaktion, wobei diese exotherm sein muß.

Für die Elektro Stahl-Verfahren im Lichtbogenofen ist es zur Vermischung mit den Feinungs- und Desoxidationszuschlägen notwendig, die beim Abstich in die Pfanne entstehende starken Turbulenzen auszunutzen. Dies ist eine einfache und starke Rührmethode. Es sind keine

zusätzliche Investitionskosten für die Anlage notwendig; wobei die Ergebnisse z.B. für das Perrin-Verfahren in manchen Fällen als ausreichend anzusehen sind /23/; hierbei fällt der Stahl auf eine in einem anderen Ofen vorbereitete hoch basische Schlacke herunter. Durch die starke Badbewegung wird eine bestimmte Entschwefelung erzielt. Die Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch nur während des Abstechens sinnvoll, da mehrmaliges Umschütten der Schmelze mit großen Energieverlusten verbunden ist.

Am Ende der 50er-Jahre wurde die Gazal-Methode in Frankreich entwickelt, bei der das in der Transportpfanne liegende Metallbad auf dem Weg zwischen Abstich und Abguß durch das Einblasen eines über den porösen Bodenstein eingeleiteten Spülgases in Umlauf versetzt wird. Sein Rührvermögen wurde zunächst zur Entschwefelung von Roheisen und Stahl benutzt /24, 25/. Diese Methode blieb nicht nur bei den Elektro- oder Blasstahlherstellern bekannt. Auch bei der Entschwefelung von Gußeisen hat sie eine weit verbreitete Anwendung gefunden /26, 27/. Für die Elektrostahlroute wurde die Metallurgie beinahe gleichzeitig mit der Entwicklung der Gazal-Methode zur Pfanne umgestellt und somit die dringenden Rührprobleme dieser Route gelöst.

Die Injektionsverfahren nutzen das Gas hauptsächlich als Transportmittel der Reagenzien, was immer noch das größte technische Problem dieser Methoden ist. Bereits in der Mitte der 30er-Jahre wurden Entschwefelungsversuche von Roheisen durch das Einblasen von CaO durchgeführt /28/. Die zuverlässigen Injektionsverfahren, z.B. das TN-Verfahren /29, 30/, treten um die 70er-Jahre auf, ebenfalls mit der Entfernung von Schwefel aus Metallschmelzen als Ziel. Die allgemeine Ausnutzung der Auftriebskraft von eingeleiteten Gasblasen benötigt die Anwendung von Bodenspülsteinen, Düsen, Lanzen oder eine Kombinationen dieser Einrichtungen, was mit großen technologischen und theoretischen Erfordernisse verbunden ist. Zusätzlich sind die Kosten zum Kauf der Gase in Rechnung zu stellen. Trotzdem werden Gasspülverfahren in der Mehrzahl der Fälle für die pfannenmetallurgische Behandlung des Rohstahls auch heute noch eingesetzt.

In den frühen 70er-Jahren kam es in Deutschland (und kurz später in Japan) zur industriellen Anwendungen von mechanischen Rührern spezieller Formgebung, wie der Rheinstahl-Quirl /31, 32/ und andere /33, 7, 34/ für die Entschwefelung von Roheisen, die jedoch den Nachteil haben, daß sie in kurzer Zeit erheblich verschleifen.

Bei der Gefäßbewegung haben sich zwei unterschiedliche Verfahrensweisen entwickelt, zum einen das Drehen und zum anderen das Schütteln. Wegen Schwierigkeiten beim Beherrschen großer Massen konnte sich außerhalb der Entschwefelung von Gußeisen die in Schweden entwickelte Schüttelpfanne /35/ trotz ihrer guten Mischwirkung nicht durchsetzen. Das auch in Schweden entwickelte Kalling-Domnarvet Verfahren (kurz: Kaldo) /36/, eine Art

Drehreaktor mit ~30 UPM für die Behandlung von 8-12 t Roheisen, war zu unpraktisch um sich zu behaupten. Eine Schicht von erstarrtem Eisen bedeckte langsam das Reaktorinnere, so daß er nach 50-60 Behandlungen ausgetauscht werden mußte. Ein Reaktor dieser Art zeigte einen ungenügenden Mischeffekt, wenn man mit weniger als 1% CaO arbeitete. Grund war die Bildung einer dünnen und stillen CaO-Schicht über dem Eisen /37/. Ein horizontal liegender Drehreaktor konnte in den USA wegen seiner größeren Geschwindigkeit das Flüssigeisen gegen die Wände schleudern, wodurch gute Ergebnisse bei Entschwefelungsversuchen erzielt werden konnten, trotzdem konnte sich dieses Verfahren ebenfalls nicht durchsetzen /38/.

Bereits am Anfang der 60er-Jahre sind in Schweden die ersten Induktoren für Pfannen entwickelt worden /39/. Am Anfang der 70er-Jahre wird ein Verfahren zur Entschwefelung einer Stahlschmelze beschrieben, in dem sie durch einen Niederfrequenz-Induktivrührer gerührt wird /40/. Außerdem wurde der Mischvorgang einer flachen linearen Induktionspumpe zum Entschwefeln untersucht. Wegen der Form und Versuchsart wurde diese Einrichtung als elektromagnetische Gegenstromrinne bekannt. Die dosierten Reagenzien wurde am oberen Rinnenende zugeführt und liefen im Gegenstrom mit dem Roheisen abwärts /41/. Diese Methode wurde in der Praxis nicht weiter verwendet.

Zusätzlich können Badbewegungen als Begleiterscheinungen in metallurgischen Prozessen auftreten. So treten z.B. beim Metallbadaufheizen in einem Verteiler durch eine Plasmafackel Strömungen auf, die vom Dichteunterschied zwischen kalte und warme Flüssigkeiten ausgelöst werden. Auch in der Nähe von starken elektromagnetischen Feldern z.B. Lichtbogen oder Tauchelektroden treten Badbewegungen auf, die zum Mischen ausgenutzt werden können.

3. Elektromagnetische Einrichtungen für Flüssigmetalle

Elektromagnetische Einrichtungen können flüssige Metalle aufheizen, in Bewegung setzen oder zum Stillstand bringen. Sie werden u.a. in Stranggußanlagen zur Erzielung einer vorwiegend globulitischen Erstarrungsstruktur verwendet: zum Rühren in der Kokille und in der Sekundärkühlzone. Weiterhin können sie zum Rühren von Stahlschmelzen z.B. im Pfannenofen Verwendung finden.

3.1 Anwendungsgebiete

Generell werden elektromagnetische Einrichtungen für das

- Fördern,
- Rühren, und
- Aufheizen

von flüssigen Metallen angewendet; Rühr- und Heizvorgänge können in derselben Anlage auch gemischt auftreten. Dank der guten elektrischen Leitfähigkeit der metallischen Stoffe (elektronische Leiter) durchfließt Strom sie leicht; dies bedeutet zugleich, daß kein oder kaum ein Effekt durch andere Materialien zu erwarten ist. Ausnahmen sind Flüssigkeiten ionischer Natur, wie z.B. Schlacken und geschmolzene Salze als rein ionische oder gemischte Leiter. Durch diese können Effekte bewirkt werden, allerdings nur bei ausreichend hoher Stromstärke.

Zum Aufheizen wirkt der Joule'sche Effekt; die vom elektrischen Strom geleistete Arbeit in Form von elektronischer Bewegungsenergie wird in Wärme umgewandelt.

Wird ein durchflossener Leiter in ein Magnetfeld eingebracht, wirkt auf ihn eine Kraft (Lorentz'sche Kraft), deren mechanische Kraftdichte F sich aus dem Vektorprodukt zwischen Stromdichte j und magnetischer Induktion B ergibt:

$$F = j \times B. \quad (23)$$

Sie wirkt senkrecht zur Richtung des Stromes und senkrecht zu den magnetischen Feldlinien.

Die Benutzung dieser Kraftdichte ermöglicht das Fördern und das Anhalten von Flüssigmetall oder es im Schwebezustand zuhalten; sowohl das Rühren als auch die Regulierung des Massenstroms kann damit herbeigeführt werden.

3.2 Anordnung elektromagnetischer Einrichtungen

Der elektrische Strom kann entweder durch das Einsetzen einer elektrischen Spannung zwischen zwei Elektroden mit Berührung des Metallbades (direkter Stromdurchgang) oder durch ein veränderliches Magnetfeld erzeugt werden. In Tabelle 1 sind Konduktiv- und danach Induktiveinrichtungen gegenübergestellt.

Art	Einrichtung	Stromtyp	Anwendung
Induktiv	Rinne	Wechselstrom	Fördern
	Pumpe		Fördern durch geschlossene Kanäle
	Dosiereinrichtung		Portionsweise-Zuführung
	Verschlußeinrichtung		Ausflußkontrolle
	Rührer		Badbewegung zum Mischen bzw. Rühren
	Ofen, Glühanlage		Aufheizen (Schmelzen und Wärmebehandlung von Festmetall)
	magnetischer Tiegel		Tiegelfreies-Stranggießen
Konduktiv	Pumpe	Gleichstrom	Fördern
	Rührer	oder	Badbewegung zum Mischen bzw. Rühren
	Verschlußeinrichtung	Wechselstrom	Ausflußkontrolle

Tabelle 1: Elektromagnetische Einrichtungen für Flüssigmetalle /39, 42/

Bei Zuführung über Kontakte unterscheidet man je nach Bauausführung zwischen Wechselstrom- und Gleichstrom-Konduktiveinrichtungen.

3.3 Badbewegung durch die Lorentz'sche Kraft

In der folgenden Beschreibung wird die Kraftwirkung induktiver Einrichtungen betont, da der Reaktor über Induktionsrührer verfügt.

Um Metalle induktiv zu bewegen, benutzt man Linearmotoren. Verschiedene Überlegungen, die für den Asynchronmotor gelten, lassen sich einfach auf die Linearmotoren übertragen; z.B. die elektromagnetischen Wanderfelder, die mit den Feldern des Stators eines Asynchronmotors verwandt sind.

Für den Motor sind am Umfang des Stators Spulen angeordnet, die von einem symmetrischen Drehstromsystem gespeist werden. In dem Luftspalt zwischen Läufer und

Ständer entsteht ein harmonisches mit konstanter Amplitude umlaufendes Drehfeld. Denkt man sich den Ständer an einer Stelle aufgeschnitten und in die Ebene ausgebreitet, so erhält man einen linearen, flachen Induktor oder Linearmotor. Die Funktion des Kurzschlußläufers übernimmt das flüssige Eisen, und anstelle des Luftspaltes der Asynchronmaschine steht die feuerfeste Ausmauerung, die im Vergleich zum Luftspalt groß ist. Aus dem Drehfeld wird ein Wanderfeld, aus dem Drehmoment auf den Kurzschlußläufer eine Kraftwirkung parallel zur Induktorlänge. Die Amplitude der Normalkomponente des Leerlauf-Wanderfeldes ist im Vergleich zur Asynchronmaschine nicht konstant, da der Rückschluß über den magnetisch gut leitenden Rotorkreis fehlt.

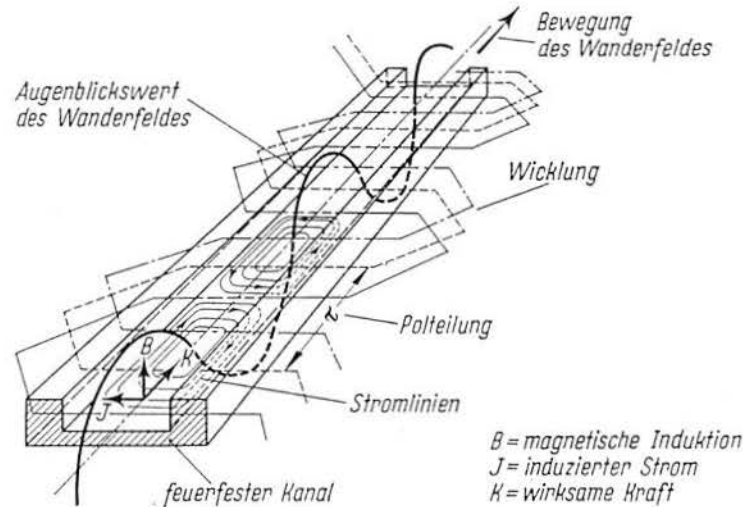


Bild 10: Wirkungsweise der elektromagnetischen Wanderfeldpumpe /41/

Die Wicklung des Induktors kann durch verschiedene geometrische Varianten ausgeführt werden. Die induktiven Fördereinrichtungen besitzen im allgemeinen eine Dreiphasenwicklung, die bei flachen Induktionspumpen und Förderrinnen in der Ebene ausgebreitet und bei zylindrischen Induktionspumpen auf dem Umfang des zylindrischen Kanals angeordnet ist. Das Magnetfeld soll über die gesamte Länge des Induktors einen konstanten Wert zeigen. Um dies zu erreichen, verwendet man abgestufte Wicklungen oder man legt zusätzliche Korrekturspulen in die Nuten der Endpole.

Das Magnetfeld des flachen Induktors erzeugt in dem flüssigen Metall Ringströme, wie Bild 10 eine schematische Momentaufnahme zeigt. Die Kraftdichte, die das Metall bewegt bzw. anhält, resultiert aus der Wechselwirkung zwischen der induzierten Stromdichte und der

magnetischen Induktion (Drei-Vektoren-Regel, Bild 10). Die magnetische Induktion und der induzierte Strom ändern periodisch ihre Richtung. Die Kraftdichte, das vektorielle Produkt aus beiden, ändert zwar ihren Betrag, aber nicht die Richtung. Bei Förderrinnen fällt die Kraftdichte zur Wand hin auf Null ab, da bei nichtleitenden Wänden - üblicher Fall bei feuerfesten Ausmauerungen - die y -Komponente des induzierten Stromes, d.h. die Komponente quer zur Förderrichtung, auch an der Wand verschwindet.

Im Induktionstiegelofen treten Badbewegungen auf, selbst wenn es sich um einen einphasigen Ofen handelt d.h. sie werden nicht unbedingt durch Wanderfelder verursacht /43/. Durch die physikalische Aufstellung der beteiligten Faktoren Strom und Magnetfeld entsteht am Umfang der Schmelze eine nach Innen gerichtete radiale Kraftdichte (Drei-Vektoren-Regel), deren resultierender Betrag gleich Null ist. Daraus folgt, daß bei unendlich langem Ofen und einphasiger Speisung die Schmelze von der Tiegelwand abheben könnte und lediglich eine Badkuppe hervorgerufen würde. Ein Badumlauf könnte nicht entstehen. Da aber eine Verformung des elektromagnetischen Feldes eines tatsächlichen Ofens zu den oberen und unteren Spulenenden hin auftritt, wirkt eine immer stärkere Axialkomponente der Kraft auf, während die radiale Feldstärke abnimmt (das Feld streut aus), Bild 11 mit den charakteristischen, bekannten zwei Wirbeln im Metallbad.

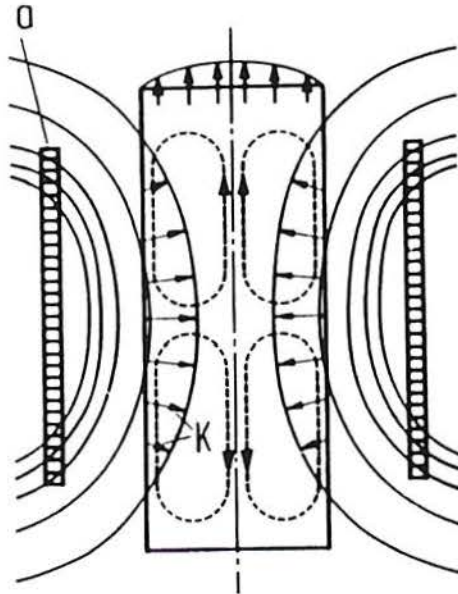


Bild 11:

Gekrümmte Magnetfeldlinien bei endlicher Spule sowie die sich ergebene Kraftkomponente. a = Spule, K = Kraftkomponente /44/

3.4 Einfluß der Arbeitsfrequenz

Die Kraft- und Stromverteilung in einer Schmelze hängt stark von der elektromagnetischen Feldverteilung ab; magnetische Flußlinien induktiver Einrichtungen verlaufen am 'Rand' des Bades (Skin-Effekt) und sind frequenzabhängig. Die Eindringtiefe δ läßt sich durch folgende Formel berechnen:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot f \cdot \sigma \cdot \mu}} \quad (24)$$

f = Arbeitsfrequenz

σ = elektrische Leitfähigkeit

μ = relative magnetische Durchlässigkeit des Metalls

Ihr Wert ist deshalb werkstoffspezifisch; die Eindringtiefe im geschmolzenen Stahl bei einer Arbeitsfrequenz von 50 Hz erreicht ~8 cm /44, 45/. Falls das Medium ferromagnetisch ist, wie z.B. Stahl im festen Zustand, ändert sich dieser Wert außergewöhnlich; das Feld verschwindet allerdings bei einer Entfernung von 3 δ und die Kraft bei 1,5 δ /46/.

Die Stromverdrängung - oder 'Skin-Effekt' - erklärt die Möglichkeit, eine massive Metallmenge (z.B. das Metallbad eines Induktionstiegelofens) aufzuheizen. Da der Strom im Randbereich des Metallbades bleibt, ist die Stromdichte in diesem engen Raum im Vergleich zum Rest des Bades entsprechend hoch und es findet hier der Joule'sche Effekt statt. Je höher die Frequenz, desto höher kann die Leistungsdichte gewählt werden (da geringer Strömungsintensität auftritt) und desto effektiver verläuft der Aufwärmvorgang. Dennoch sind weniger Mischungseffekte zu erwarten, da das Rühren empirisch mit $f^{-1/2}$ variiert. Aus der Beziehung zwischen Ofengeometrie und verschiedenen elektrischen Größen ist deshalb beim Induktionstiegelofenbau ein optimaler Zusammenhang zwischen Arbeitsfrequenz und Ofeninhalt bekannt; aus der von Rowan vorgestellten graphischen Darstellung /47/ läßt sich die folgende Funktion ableiten:

$$\log(f) = -0,606 \log(m) + 4,912 \quad (25)$$

f = Arbeitsfrequenz in Hz ($\log(f) \pm 0,30$)

m = Masse in Pound ($\log(m) \pm 0,52$)

Darüber hinaus zeigt Szekely /48/, daß das Verhältnis zwischen dissipierten Energie für das Rühren und Energiezufuhr für das Heizen proportional zu

$$\frac{v}{f \cdot L} \quad (26)$$

v = eine charakteristische Strömungsgeschwindigkeit

L = eine charakteristische Länge des Ofens

f = Arbeitsfrequenz

steht.

4. Der Reaktor

4.1 Charakteristika

Der Reaktor besitzt folgende Charakteristika:

- Hohe Rühr- bzw. Mischintensität durch elektromagnetisches Rühren,
- Eignung für kontinuierliche oder diskontinuierliche Arbeitsweise,
- einfache Bauweise,
- Behandlung ohne fremde Gase,
- für kleine Betriebe geeignet.

Parallel zu dieser Arbeit wird eine Anlage mit gleichzeitiger Erwärmung entwickelt, der in einer Folgearbeit erörtert wird /49/. Obwohl das Induktivrühren bei anderen Verfahren bereits eingesetzt wird, ist die hier vorgestellte Art und Weise neu. Bis jetzt war das Induktivrühren auf eine relative Bewegung zwischen Bad und Schlacke begrenzt, da sonst eine heftige Überhitzung im Induktionstiegelofen auftritt. Mit diesem neuen Reaktor wird eine intensive Durchmischung des Metallbades bzw. zwischen dem Bad und den zur Behandlung eingesetzten Stoffen erzielt. Sie soll das Einbringen verschiedener Stoffe ins Bad erleichtern, insbesondere wenn es sich um feinkörniges Gut handelt.

Durch die Kombination des Reaktors mit z.B. einem Mittelfrequenztiegelofen kann die Schmelze elektrisch beheizt werden. Der Energieverbrauch endothermer Reaktionen und zum Einschmelzen des Aufgabegutes wird dann nach Bedarf in demselben Verfahrensschritt durch induktives Heizen kompensiert.

Pfannen-Reaktoren mit einem Fassungsvermögen von 0,5 bis 2,0 t sind für kleine oder mittlere Betriebe, z.B. kleine Gießereien, eine passende Baugröße; dies bedeutet keine Kapazitätsbeschränkung für den Reaktor. Ab einer bestimmten Menge wird es jedoch vorteilhaft, eine kontinuierliche Anlage zu bauen.

Die Entfernung gelöster Gase durch Diffusion an die Phasengrenze wird durch die ständige Erneuerung der Oberfläche begünstigt, dadurch kann auf den Einsatz von Spülgasen verzichtet werden. Dies hat zur Folge, daß bei einer Vakuumanlage die Pumpenleistung reduziert werden kann.

4.2 Bauart

Der Aufbau des Reaktors ist in Bild 12 dargestellt. Er ist prinzipiell aus folgenden Komponenten aufgebaut:

- horizontal angeordneter Hohlzylinder (Reaktorraum)
- System von Induktionsrührern (seitlich des Gefäßes angebracht).

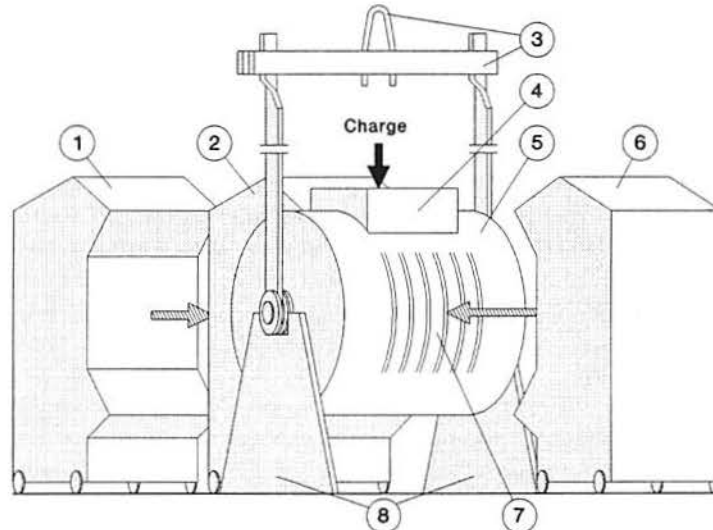


Bild 12: Schematische Darstellung des Reaktors als Pfannen-Reaktor: 1 Induktor (Ruhestellung), 2 Induktor (Arbeitsstellung), 3 Transportarmatur, 4 Chargieröffnung, 5 Reaktorraum, 6 zweiter Induktor, 7 Magnetische Fenster, 8 Reaktorständer

- Reaktorraum

Für den Reaktorraum eignet sich aus folgenden Gründen die Form eines liegenden Hohlzylinders: die Wände müssen gewölbt sein, damit eine Kreistromung im Querschnitt entstehen kann (die Schmelze stellt der Rotor eines Motors dar); die Bauart nach einer Rinne ermöglicht eine kontinuierliche Betriebsweise.

Symmetrisch im Stahlmantel sind 'magnetische Fenster' eingelassen; das sind Gebiete, in denen der Mantel aus Streifen unmagnetischen Metalls aufgebaut ist und die Wandstärke der Ausmauerung geringer ist.

- Rührteil

Das Rühren wird von gleichmäßigen Induktoren geleistet, Bild 13, deren Anzahl vom Anlagentyp abhängig ist. Wenn der Reaktor als Pfanne verwendet wird, sollen sie getrennt gebaut sein, um Probleme mit dem Kühlwasseranschluß der Spulen zu vermeiden.

Jeder Induktor besitzt nur drei Pole, so daß kein konstantes Wanderfeld aufgebaut werden kann. Trotz dieser einfachen Konstruktion erfüllt der Rührer in der Praxis seine Funktion vorschriftsmäßig; er ist leicht zu bauen und zu reparieren, da keine komplizierte Wicklung verwendet wird. Die Pole liegen ca. 45° voneinander entfernt und umfassen somit ein Viertel der Reaktorseite. Der Kern eines Poles hat an der Reaktorseite ein Höhe- zu Breite-Verhältnis von ca. 1:6; die drei Einheiten sind an der Rührerrückseite durch ein Joch verbunden.

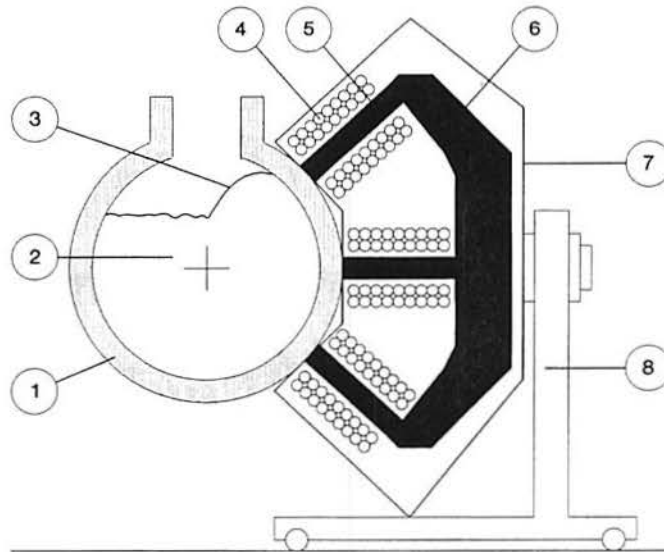


Bild 13: Schematische Darstellung des Induktors (Arbeitsstellung): 1 Reaktorraum, 2 Metallbad, 3 Welle, 4 Spule, 5 Kern, 6 Joch, 7 Armatur, 8 Ständer

- Grundprinzip

Der Grundgedanke des neuen Reaktors liegt darin, metallische Schmelzen mit chemisch aktiven Substanzen, neutralen Stoffen oder Legierungselementen ohne den Einsatz von Spülgas oder eines Rührwerkzeuges nur durch eine elektromagnetisch induzierte Badbewegung zu mischen. Auf komplexe und oft schwer zu kontrollierende und zu bedienende Einblassysteme (Einblasförderer, Dosierungsanlagen, Lanzen, Unterbaddüsen),

Gefäßbewegungssysteme, sowie getauchte Teile im Bad kann deshalb verzichtet werden; der Schlackenangriff auf mechanische Rührwerkzeuge ist ausgeschlossen.

Der Zylinder wird bis zu einer Badspiegelhöhe H , die höchstens 90% und wenigsten 60% des Innendurchmessers D entspricht, mit flüssigem Metall beschickt. Das von der Induktionsspule mit Netzfrequenz aufgebaute elektromagnetische Feld dringt durch die 'Fenster' ein. Das flüssige Metall wird durch die im Reaktor auftretenden elektromagnetischen Kräfte in der Nähe der Induktorenwand gegen die Reaktordecke bewegt und fällt in Richtung der gegenüberliegenden Wand herunter. Es entsteht somit die 'Welle' (Bild 13). In dem Bereich wo die Welle auf das Bad trifft, werden die auf dem Bad schwimmenden oder an diesem Punkt hinzugegebene Zuschläge mit in das flüssige Metall eingezogen. Die aufgebaute Dispersion ist vom makrokinetischen Gesichtspunkt aus übergeordnet.

Am Wellenkamm ist das Bad frei von Schlacke, dadurch besteht Kontakt mit der Reaktoratmosphäre, was einerseits zu unerwünschten Oxidationserscheinungen im Eisenbad und zu thermischen Verlusten führen kann, andererseits aber zum Einbringen von Legierungselemente genutzt werden kann.

- Uno-Version

In Bild 14 ist die Uno-Version des Reaktors mit einseitigem Induktor dargestellt.

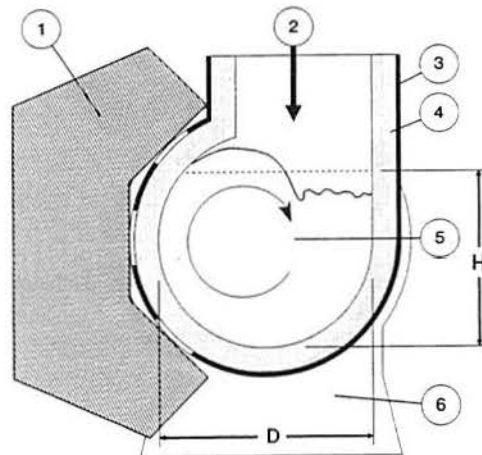


Bild 14: Schematische Darstellung der Uno-Version: 1 Induktor, 2 Chargieröffnung, 3 Stahlmantel, 4 Ausmauerung, 5 Metallbad, 6 Reaktorständer, H = Badspiegel bei ausgeschaltetem Induktor, D = Durchmesser

- Duo-Version

Im Bild 15 ist die Duo-Version schematisch dargestellt. Sie zeichnet sich dadurch aus, daß zwei Induktoren gegenüberliegend am Reaktorraum angeordnet sind. Aufgrund dieses Konstruktionsprinzips werden zwei Wellen im Bad erzeugt, die gegenläufig orientiert, sich entweder treffen oder in langen Reaktoren versetzt auftreten. Der Mischeffekt wird dadurch verstärkt.

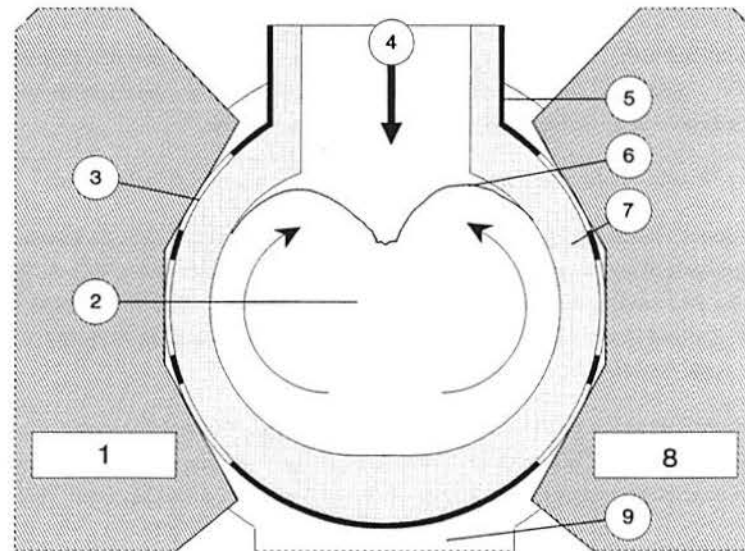


Bild 15: Schematische Darstellung der Duo-Version: 1 erster Induktor, 2 Metallbad, 3 Magnetisches Fenster, 4 Chargieröffnung, 5 Stahlmantel, 6 Badwelle, 7 Ausmauerung, 8 zweiter Induktor, 9 Reaktorständer

4.3 Betriebsweise

Der Reaktor kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich betrieben werden:

- Diskontinuierlicher Betrieb

Wie es in kleineren Gießereien üblich ist, kann der Reaktor chargenweise wie eine Pfanne genutzt werden.

- Kontinuierliches Betreiben

Der kontinuierliche Betrieb des Reaktors bringt im Vergleich zum diskontinuierlichen Vorteile; weniger Stillstandzeiten, geringerer thermischer Energieaufwand und Materialbelastung sowie bessere Steuer- und Automatisierbarkeit.

Weitere Gründe, die für eine kontinuierliche Nutzung des Reaktors sprechen, sind:

Verbesserter Mischvorgang: Das Metall und alle Partikeln bewegen sich auf konzentrischen Kreisbahnen orthogonal zu der Hauptachse des Zylinders. Dies bedeutet, daß an derselben Stelle im Bad entlang der Hauptflußachse, immer das gleiche chemische Potential vorliegt. Dieser Zustand kann nicht durch andere Mischvorgänge erreicht werden, wie z.B. aufsteigende Gasblasen oder Impeller.

Intensivere Fahrweise: Das Gegenstromprinzip ist möglich. Während unmagnetische Phasen z.B. Schlacke, CaC_2 , CaO durch die Schwerkraft abwärts gezogen werden, kann das Metall wie bei einer elektromagnetischen Pumpe schraubenförmig bergauf transportiert werden.

Günstigere Reaktorform: Die zylindrische Form ist dem Metallfluß angepaßt.

4.4 Parameter

Folgende Parameter charakterisieren den Reaktor:

H = Höhe des unbewegten Bades

D = Durchmesser des Zylinders

E = Abstand der Zylinderhälften

L = Länge des Zylinders

β, ϕ = Stellungswinkel der Induktoren

Sie sind in Bild 16 graphisch dargestellt. Desweiteren charakterisiert den Mischer die Anzahl und die Anordnungsweise der Induktoren am Reaktorkörper.

Die Winkel β und ϕ beschreiben die Stellung eines Induktors zum Reaktor. Ist der Winkel $\phi > 0$, fungiert der Reaktor als eine Art magnetische Pumpe, die das flüssige Metall bergauf fördert.

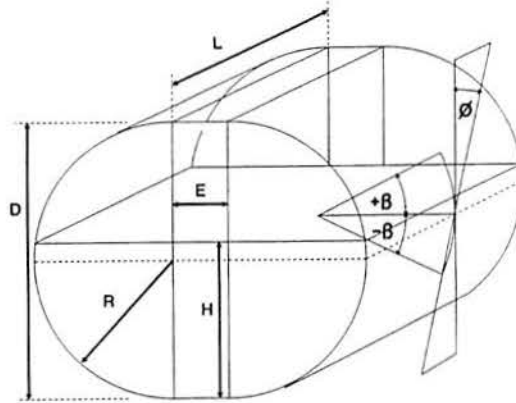


Bild 16: Reaktorparameter: R = Radius, D = Durchmesser, H = Badspiegel bei unbewegtem Bad ($H > R$), E = Abstand zwischen Zylinderhälften, L = Reaktorlänge, die Winkel β und ϕ beschreiben die Induktorstellung

Als dimensionslose Kenngröße wird das Verhältnis H/D angegeben, was den Füllstand charakterisiert.

Die Länge L entspricht der Rührerbreite. Durch Veränderung dieser Größe z.B. mit einem zusätzlichen Induktionsrührer, können die Verweilzeiten an die Bedürfnisse kontinuierlicher Prozesse angepaßt werden, da der Durchmesser des Reaktors hingegen nicht beliebig verändert werden kann.

Eine Kapazitätsänderung des Reaktors, wenn L konstant bleibt, soll über die Größe E erreicht werden. Für einen bestimmten H/D -Wert z.B. $H/D = 0,8$ (Bild 17) wird durch Steigerung der Größe E von 0 auf R , 60% mehr flüssiges Metall chargiert. Es kann umgekehrt, mit derselben Eisenmenge der Füllstand verändert werden. Das H/D -Verhältnis sinkt auf einen Wert von ca. 0,63, wenn die Größe E von 0 auf $0,5R$ erhöht wird.

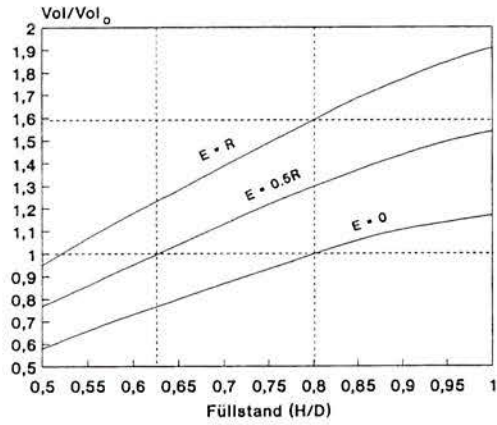


Bild 17: Verhalten der Volumenverhältnisse Vol/Vol_0 als Funktion von H/D für verschiedene E (von 0 bis auf R), Vol = augenblickliches Volumen, Vol_0 = Bezugsvolumen bei $H/D = 0,8$

Das Mischen bei kontinuierlichem Betrieb kann durch folgende Möglichkeiten geändert werden, Bild 18.

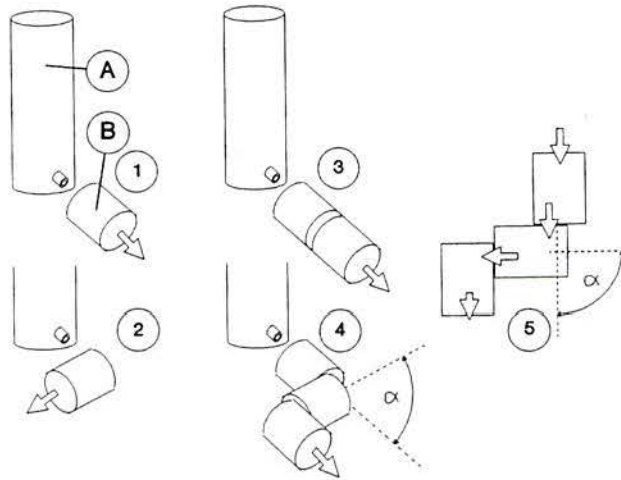


Bild 18: Möglichkeiten des kontinuierlichen Verfahrens: 1 und 2 relative Stellung zwischen Reaktor-Einheit und Metallfluß (A = Schmelzaggregat, B = Reaktor); 3 und 4 Veränderung der Anzahl an Reaktor-Einheiten und die Möglichkeit, die Flußrichtung zu verändern, 5 Eisendurchfluß für Fall 4

- Stellung des Reaktors zur Metallflußachse (Rinne),
- Anzahl Reaktoreinheiten,
- Stellung der Reaktoren zueinander.

Der Winkel α verändert den Materialfluß (tangentiale oder axiale Zuführung) und steigert die Durchmischung.

5. Versuche mit flüssigem Zinn

Für die Umsetzung der bereits beschriebenen Idee in die Praxis, d.h. ein mit Eisen gefüllter Reaktor, vorzubereiten, erfolgten Versuchen mit flüssigem Zinn; sie sollen die Schwierigkeiten der Arbeit mit Fe-Schmelze im Labor vermeiden. Die Simulation von Fe-Schmelze durch Wasser ist bei der Verwendung elektromagnetischer Rührer nicht möglich.

Ziele dieser Versuche sind

- Verwirklichung des Reaktorgrundprinzips,
- Überprüfung der Mischeigenschaften und
- Modellierung eines einfachen numerischen Modells anhand der gefundenen Strömungszustände.

5.1 Versuchseinrichtung

Zunächst wurde geschmolzenes Zinn in einen zylindrischen Uno-Reaktor mit 300 mm Durchmesser und 200 mm Länge und unten liegenden, geraden Induktor eingesetzt.

Nach ersten Ergebnissen mit dem einfachen geraden Induktor wurde der innere Durchmesser des Reaktors auf 650 mm erweitert ($E = 0$, d.h. Rundquerschnitt) und ein gebogener, dem Reaktor angepaßter Induktor, seitlich stehend angebracht. Diese Versuchsanlage wurde mit der Größe eines Prototyp-Reaktors konzipiert, um die künftige in der Praxis auftretenden Strömungserscheinungen nahe zu erzeugen.

Neben der Beheizungseinrichtung (regulierbarer Transformator, Thermoelemente, Heizkörper) des Versuchsreaktors, die das Bad auf 350°C hielt, wurden zu dieser Apparatur ein zweiter Transformator mit Amperemeter, Voltmeter und Wattmeter eingesetzt, um die elektromagnetischen Kräfte zu erzeugen und zu kontrollieren.

Eine interessante Ergänzung der Versuchsanlage war der Einbau eines Pyrex-Glasfensters. Der obere Reaktorteil sowie der Badspiegel konnten dadurch - während des Rührens - beobachtet werden, Bild 19.

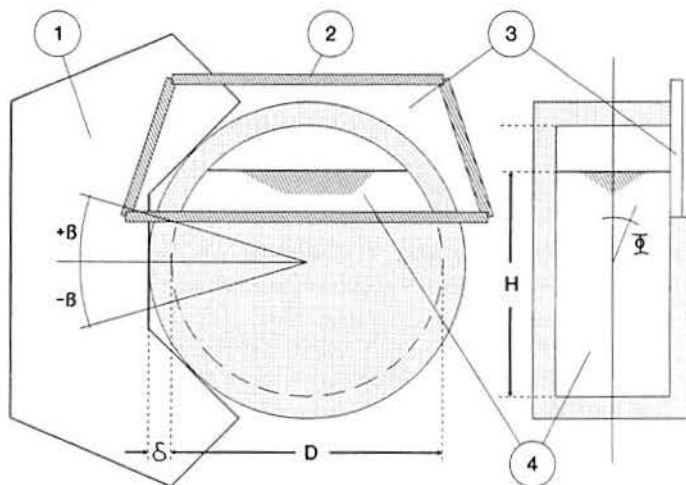


Bild 19: Versuchseinrichtung für Experimente mit flüssigem Zinn. 1 Induktor, 2 Glasarmatur, 3 feuerfestes Glasfenster, 4 Zinnbad

5.2 Versuchsdurchführung

Die folgenden Parameter (siehe Bild 19) wurden in der Versuchsanlage untersucht: Füllstand H/D , Winkel β und ϕ und Abstand δ , sie verursachen verschiedene Wirkungen, die in der Tabelle 4 genannt sind.

Parameter	Bereich	Wirkung
H/D	0,6 — 0,9	Änderung der Badhandlungsweise
β	-15° — 15°	Änderung der Stellung des magnetischen Feldes
ϕ	0° — 10°	seitliche Versetzung der Welle
δ	75 — 100 mm	Entfernung des Magnetfeldes*

* die Auskleidung beträgt bereits 75 mm

Tabelle 4: Parameter der Versuchsanlage und deren Wirkung

Dem Metallbad wurden drei Kilogramm Keramikperlen zugegeben, mit dem Zweck die Fähigkeit der Anlage zum Mischen verschiedener Phasen zu überprüfen.

5.3 Ergebnisse

Die erwartete Welle konnte erzeugt werden; besonders deutlich war der Vorgang in der Anlage mit seitlichem Induktor.

Die Ergebnisse gelten als Vorlage für die folgende Uno-Version des Mischer-Reaktors; es wurde zudem erwartet, daß diese Tendenzen auch auf die Duo-Version übertragen werden können.

Mit der vorhandenen Einrichtung steigt die Wellenhöhe, d.h. die Entfernung zwischen dem augenblicklichen Badspiegel und dem Wellenkamm, wenn δ von 100 mm auf 75 mm abnimmt.

Bei $H/D = 0,8$ konstant, führt das Variieren der Winkel β und ϕ zu einem veränderten Verhalten der Welle. Bei einer Änderung von β allein, wandert etwa der Punkt an dem die Welle auf das Bad trifft, in Richtung Reaktormitte oder umgekehrt, je nachdem ob β positiv oder negativ ist; die Wellenhöhe steigt oder nimmt entsprechend ab. Bei $\beta =$ positiv und hoch wird die Welle ganz in die Höhe erhoben, so daß sich ein Zerreißen des Metallstrahls mit gebildetem 'Metallregen' entsteht. Bei der Änderung des Winkels ϕ - je nach Neigung des Induktors - wird die Wellenfront seitlich versetzt. Bei $\phi = 10^\circ$ stößt die Wellenfront gegen das Glasfenster.

Bei einer Änderung des Füllstands (Winkel β und ϕ gleich Null) ändert sich das Gesamtbadverhalten: je größer er ist, umso mehr bewegt sich die Welle in Richtung der gegenüberliegenden Reaktorwand, bis sie bei $H/D = 0,9$ fast die Wand erreicht. Das Variieren des H/D -Verhältnisses hat weiterhin einen starken Einfluß über das Mischverhalten des Metallbades. Für H/D zwischen 0,6-0,8 folgt die Bewegung von Bad und Blasen mit dem im Bild 20 gezeigten Verhalten. Mit $H/D = 0,8-0,9$ ergeben sich deutlich verschiedene Ergebnisse, siehe Bild 21; bei H/D zwischen 0,8-0,9 'sinkt' das Bad tiefer im Reaktor, d.h. die Entfernung zwischen originalen und augenblicklichen Badspiegel wird größer. Die Wellenhöhe steigt vom 65 auf 100-120 mm und die 'Wellenlänge' (horizontale Entfernung zwischen Wellenkamm und Wellenfuß) ändert sich gleichzeitig von 150 auf 230 mm, wenn der Füllstand von 0,6 auf 0,9 steigt.

Durch die seitlich versetzte Wellenfront wurden die dem Bad zugegebenen Perlen sichtbar (Stoßen der Welle gegen das Glasfenster). Sie tauchten kontinuierlich am Glasfenster auf, was die Fähigkeit der Anlage bestätigt, verschiedenen Phasen homogen zu vermischen.

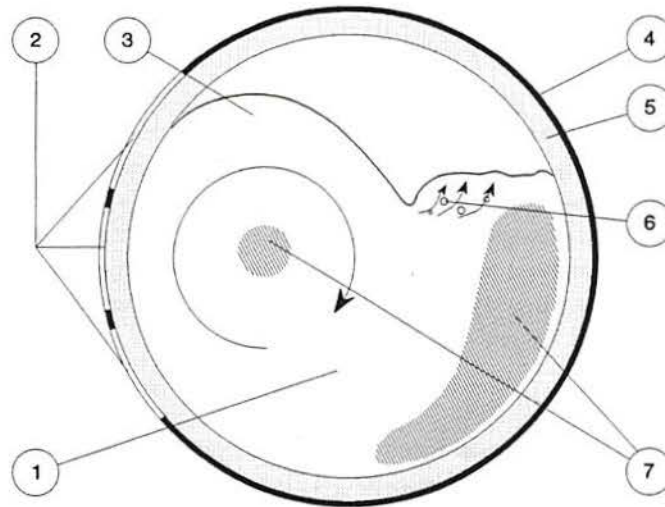


Bild 20: Schematischer Querschnitt der Uno-Version des Reaktors mit flüssigem Zinnbad, $H/D = 0,6-0,8$. 1 Bad, 2 magnetisches Fenster, 3 Welle, 4 Stahlmantel, 5 Ausmauerung, 6 Blasen, 7 Totzonen

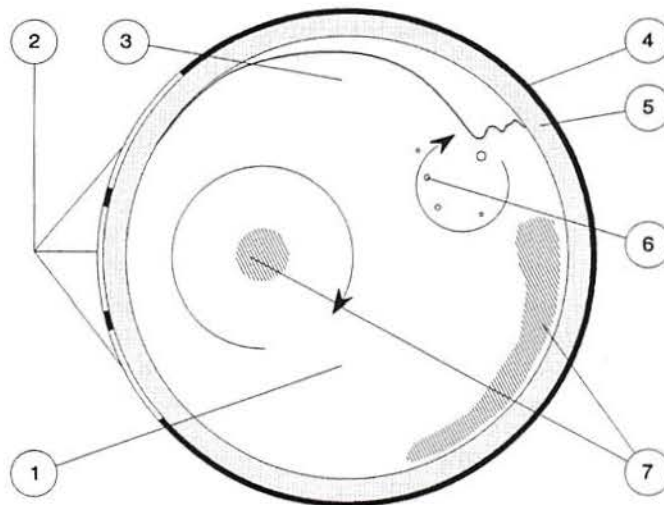


Bild 21: Schematischer Querschnitt der Uno-Version des Reaktors mit flüssigem Zinnbad, $H/D = 0,8-0,9$. 1 Bad, 2 magnetisches Fenster, 3 Welle, 4 Stahlmantel, 5 Ausmauerung, 6 Blasen, 7 Totzonen

5.4 Vordiskussion

- Wandstärke

Die Variable δ wurde eingesetzt, um die verschiedenen Wandstärken der Feuerfestzustellung zu simulieren; sie beeinflusst die Stärke des Magnetfeldes und damit die Mischkraft des Reaktors. Trotz der Abnahme der Wellenhöhe bis $\delta = 100$ mm wurde keine starke Auswirkung festgestellt, die die Anwendung des Reaktors unbrauchbar macht. Für die magnetische Fenster genügt die Größe dieser Wandstärke. (Außerhalb dieser Stelle kann die Ausmauerung dicker sein). Man kann auf Kosten der elektrischen Energie eine dicke Zustellung durch die Erhöhung der Rührerleistung kompensieren.

- Badströmung

Als Ergebnis der Betrachtungen durch das Glasfenster sind in den Bildern 20 und 21 durch Pfeile die wichtigsten Strömungsvorgänge im Zentrum des Reaktors vereinfacht dargestellt. Die durch die Welle eingezogenen Partikel reagieren, lassen sich im Bad einschmelzen oder auflösen. Falls sie der Hauptströmung folgen (große Kreislinie), wird ein höherer Dispersionsgrad erreicht. Dies ist aus kinetischem Gesichtspunkt nützlich: die Austauschfläche zwischen Bad und Reagenzien und die Verweilzeit der Teilchen werden dadurch größer. Nicht alle Partikel können der Hauptströmungslinie folgen. Die Kräfte, die an diesem System wirken und den Weg durch den Reaktor beeinflussen, werden nachfolgend erörtert.

Zwei Faktoren beeinträchtigen diese Vorstellungen:

- Der durch das Glasfenster beobachtete Querschnitt liegt nicht im Reaktorzentrum und
- nur der oberste Teil des Bades ist sichtbar.

Die Strömungen im Bad können kompliziert werden, d.h. sie lassen sich nicht mehr durch ein 2-Dimensionsbild beschreiben, wenn das Verhältnis Länge des Reaktorraums zur Rührerbreite größer als Eins ist. Folgerichtig wurde der Versuchsreaktor gerade so lang wie sein Durchmesser gebaut. Die beobachteten Badströmungserscheinungen sollten im Reaktorzentrum stärker auftreten. Die vermuteten Ereignisse im unteren Teil des Reaktors sollten auf Grund der einfachen Reaktorgeometrie nicht entfernt der Wirklichkeit liegen.

- Steuerung der Welle

Die Steuerung des Bades ist eine Voraussetzung, um das Gegenstromsprinzip zu verwirklichen; sie wurde durch die Änderung des Winkels ϕ durch die Steuerung der Welle erprobt. Die Intensität der Wirkung läßt erwarten, obwohl der Reaktor geschlossen ist und

waagrecht liegt, daß das Metall bergauf gefördert werden kann. Andere Voraussetzungen für das Einsetzen des Gegenstromvorganges sind: thermodynamische Anziehungskraft und chemische Kapazität der extrahierenden Phase.

- Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche

Vermischungs- und Strömungsvorgänge sind eng miteinander gekoppelt; hier spielt die Strömungsgeschwindigkeit an der Badoberfläche eine große Rolle. Sie kann durch ihre Größe und Richtung die Reagenzschicht (Schlacke oder Feststoffe) zerreißen und die Tropfen bzw. Teilchen ins Bad dispergieren.

Die Berechnung der Metallgeschwindigkeiten an der Oberfläche erfolgte aus den im Experiment beobachteten Werten von Wellenhöhe und -länge. Als Resultat wurde festgestellt, daß ein auf dem Wellenkamm liegendes Volumenelement sich wie ein frei fallender Körper bewegt. Als Gründe kann man nennen:

- Abwesenheit von intensiven elektromagnetischen Kräften und
- parabolähnliches Wellenprofil

Nur in der unmittelbaren Nähe des Induktors ist die Lorentz-Kraft groß und parabolische Profile sind typische Erscheinungen dieser Bewegungen. Auf dem Wellenkamm wird die Geschwindigkeit der Volumenelemente nur von der Erdbeschleunigung bestimmt, d.h. die Bewegung ist nicht werkstoffspezifisch und das Modell ist somit auch auf andere Metalle übertragbar.

Für diesen Fall kann man die Bahn der Teilchen im Raum berechnen. Die Übereinstimmung zwischen Wellenprofil und berechneter Bahn bietet die Möglichkeit, die Korrektheit der Rechenmethode zu überprüfen.

Zwei Wellenprofile für die Füllgrade 0,6-0,8 und 0,8-0,9 wurden berechnet und die Strömungsgeschwindigkeiten für diese zwei Grenzfälle in Bild 22 dargestellt. Sie bilden einen Rahmen, innerhalb dessen die wahren Geschwindigkeitswerte liegen sollten.

Zum Vergleich: um in einer mit Schlacke bedeckten Eisenschmelze bei 1550°C eine Geschwindigkeit von 200 cm/s am oberen Ende der Blasensäule durch Rühren mit Argon zu erreichen, wird ein Gasvolumenstrom von 2,7 Nm³/min benötigt /4/.

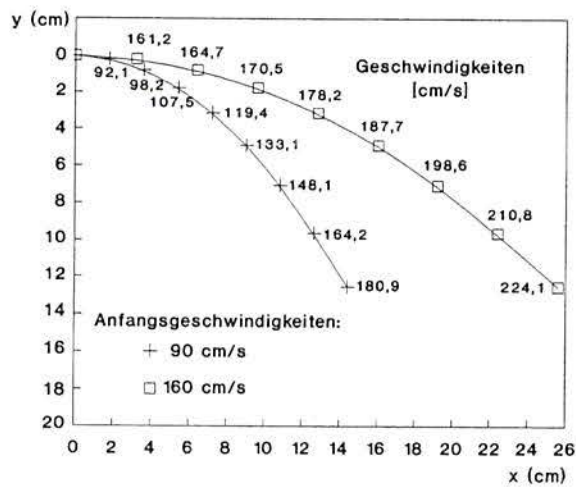


Bild 22: Geschwindigkeiten eines an der Oberfläche liegenden Volumenelementes für zwei verschiedene Anfangswerte

- Einziehen von Teilchen ins Bad

Bei Aufgeben der Keramikperlen auf die Oberfläche des Flüssigzinns wurde beobachtet, daß die Geschwindigkeit am Fuß der Welle ausreichend war, um die Perlen ins Bad einzuziehen.

Das Einziehen von kugelförmigen Teilchen ins Metallbad wird kurz theoretisch erörtert und daran anschließend ein numerisches Beispiel zur Entschwefelung mit Kalk berechnet.

Auf ein Teilchen wirken die Widerstandskraft K_w und die Auftriebskraft K_G . Die Widerstandskraft ist proportional zur Relativgeschwindigkeit zwischen Teilchen und Badströmung und hat die Richtung der vektoriellen Summe von Strömungs- und Teilchengeschwindigkeit. Diese Kraft wird folgendermaßen berechnet:

$$K_w = C_k \cdot \frac{\rho_B}{2} \cdot u^2 \cdot F^2 \quad (27)$$

C_k = ein empirisch ermittelter Faktor, der von der Reynoldszahl abhängig ist

ρ_B = Dichte des Bades

u = Relativgeschwindigkeit

F = die Querschnittsfläche des Teilchens senkrecht zur Strömungsrichtung

Da die Teilchen auf dem Bad schwimmen, ist ihre Relativgeschwindigkeit gleich der Strömungsgeschwindigkeit u an der Oberfläche. Um einen großen Bereich von Strömungsgeschwindigkeiten abzudecken, wurden einige Werte zwischen 25 cm/s und 250 cm/s in logarithmisch gleichen Abständen voneinander ausgewählt.

Die mit $\rho_{Fe} = 6400 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{CaO} = 3400 \text{ kg/m}^3$, $\eta_{Fe} = 0,008 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ und $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ berechneten Reynoldszahlen liegen größtenteils im Übergangsbereich und teilweise im Newtonschen Bereich.

Die Auftriebskraft K_A hängt nur vom Partikeldurchmesser und Dichteunterschied ab:

$$K_A = g \cdot (\rho_B - \rho_P) \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot D_P^3 \quad (28)$$

g = Erdbeschleunigung

ρ_P = Dichte des Teilchen

ρ_B = Dichte des Bades

D_P = Teilchendurchmesser

Für den Durchmesser des Kalkkornes wurden Werte zwischen 2,15 mm und 64,2 μm angenommen, um den möglichen Bereich der Siebanalyse von Kalk abdecken zu können.

Die resultierende Kraft K kann folgendermaßen berechnet werden

$$K = K_W \cdot \cos(\alpha) - K_A \quad (29)$$

α = Differenz von π und Winkel zwischen Widerstandskraft K_W und Auftriebskraft K_A

Bild 23 zeigt, daß für $\alpha = 0$ die Widerstandskraft wesentlich größer ist als die Auftriebskraft; eine Ausnahme ist der Bereich bei niedrigen Geschwindigkeiten und großen Körnern. Die resultierende Kraft K ist immer nach unten gerichtet.

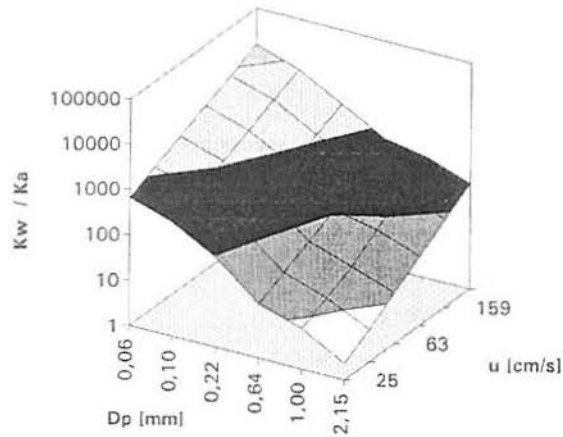


Bild 23: Verhältnis zwischen Widerstands- und Auftriebskraft für ein kugelförmiges CaO-Teilchen im Eisenbad

Der Winkel α zwischen Schwerkraft und Widerstandskraft beträgt ca. 45° ; dies bedeutet, daß die senkrechte Komponente der Widerstandskraft nur etwa 60-70% des Betrages von K_W besitzt. Die Wahrscheinlichkeit, daß Teilchen an der Oberfläche des Bades verbleiben, ist allerdings gering, da die Strömungsgeschwindigkeit am Fuß der Welle am größten ist.

- Teilchen im Bad

Ein anderes Verhalten zeigen die Körner im Bad; durch den Schub nach unten nehmen sie an Geschwindigkeit zu und gleichzeitig sinkt der Wert der anziehenden Kraft K_W . Da sich die Badvolumina um das Gefäß drehen, ändert sich kontinuierlich der Winkel α .

Ein mathematisches Modell des Reaktors wurde erstellt, um den zu erwartenden Verlauf eines Teilchen im Bad darzustellen. Es basiert auf dem Strömungsgeschwindigkeitsfeld im Reaktor und den bereits dargestellten Kräften. Das Geschwindigkeitsfeld wurde durch die Versuche mit flüssigem Zinn gewonnen.

Folgende Charakteristika sind berücksichtigt worden:

- die Hauptströmung verläuft entlang einer elliptischen Bahn, deren Zentrum nicht mit dem Reaktorzentrum übereinstimmt und deren oberer Teil das Wellenprofil bildet,
- das Strömungsgeschwindigkeitsfeld vom Zentrum bis zum Rand der Ellipse und darüberhinaus ist aus parabolischen Funktionen aufgebaut,
- der Wert der Strömungsgeschwindigkeit im Zentrum der Ellipse ist gleich Null, erreicht an ihrem Rand ein Maximum und fällt zur Wand des Reaktors wieder ab,
- die Maximalwerte der Strömungsgeschwindigkeit basieren auf der Geschwindigkeit am Fuß der Welle. Von da an bis auf den tiefsten Punkt im Reaktor nehmen sie allmählich ab. Von unten bis zum Wellenanfang wird ein konstanter Wert angenommen, der so gewählt ist, daß die Rechnung das beobachtete Wellenprofil ergibt.

Das Modell wird benutzt, um das Einmischen bzw. die Bahnen der Partikel im Eisenbad bei einer Temperatur von ca. 1400°C vorauszusagen. Kleine Teilchen (z.B. Kalkkörner) dringen tief ins Bad ein (Bild 24). Größere Teilchen dagegen laufen auf Kreisbahnen, die nicht mehr mit dem Geschwindigkeitsfeld übereinstimmen. Allgemein gilt: je größer der Korndurchmesser, desto kürzer die Laufbahn. Für leichte, große Teilchen (z.B. Gasblasen) ändert sich sogar die Drehrichtung der Bahn (Bild 25). Die Ereignisse auf diesen Bildern sind ähnlich denen, die bereits mit Flüssigzinn beobachtet wurden.

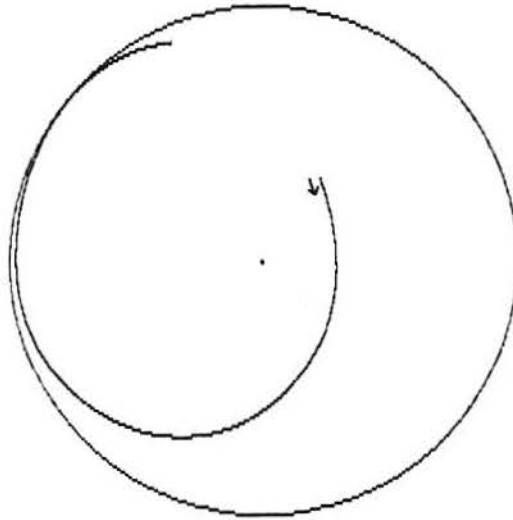


Bild 24: Laufbahn eines Teilchens von 1 mm Durchmesser in einer Eisenschmelze,
 $H/D = 0,8$, $\rho_P = 3400 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{Fe} = 6400 \text{ kg/m}^3$, $\eta_{Fe} = 0,008 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

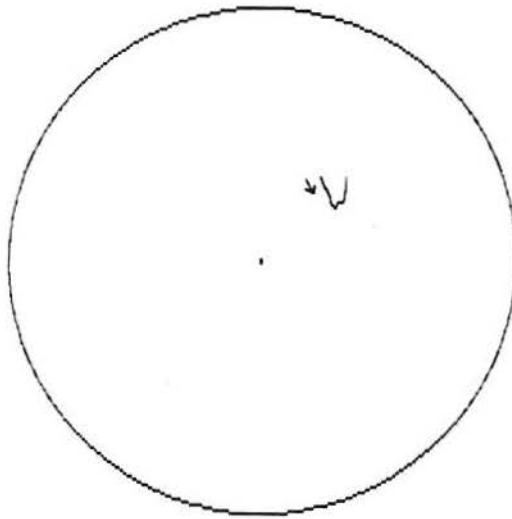


Bild 25: Laufbahn eines Teilchens von 10 mm Durchmesser in einer Eisenschmelze,
 $H/D = 0,8$, $\rho_P = 1,3 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{Fe} = 6400 \text{ kg/m}^3$, $\eta_{Fe} = 0,008 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

6 Vorversuche zu möglichen Anwendungen

Die beschriebenen Experimente wurden durchgeführt, um Hinweise über die Realisierbarkeit des großtechnischen Einsatzes zu erhalten.

6.1 Mg-Behandlung von Gußeisen-Schmelzen

Ziel der ersten Versuchsreihe war das Behandeln einer Gußeisenschmelze; hierbei wird eine Änderung der Zusammensetzung des Eisens durch Zugabe von festem Magnesium erwartet, bis sich ein Magnesiumgehalt von 0,04-0,06% einstellt. Durch die Behandlung soll die Graphitmorphologie im erstarrten Gußeisen vom Lamellengraphit zum Kugelgraphit verändert werden; dies wird durch die Erhöhung der Oberflächenspannung des flüssigen Eisens durch Magnesium verursacht.

Kugelgraphitgußeisen hat ähnliche gute Gießeigenschaften wie Graugußeisen, weist aber auf Grund des Gefüges der Matrix stahlähnliche mechanische Eigenschaften auf.

- Einführung

Seit der Entdeckung des Kugelgraphitgußeisens wurde die Eisenbehandlung intensiv erforscht, da metallisches Magnesium sehr leicht ist und sich nur gering im Eisen löst; es siedet bei 1107°C und reagiert heftig sowohl mit dem Sauerstoff der Luft, als auch mit dem Sauerstoff und dem Schwefel im Eisen. Um diese Probleme zu überwinden, wurden neue Behandlungsmethoden und -mittel erforscht; die Dichte des Behandlungsmittels konnte durch die Entwicklung von Vorlegierungen größtenteils mit den Elementen Nickel und Silizium erhöht werden. Die Vergasungsintensität des Magnesiums wurde mit dem hydrostatischen Druck des Flüssigmetalls oder dem eines Gases beeinflusst.

Auf diese Weise sind verschiedene Verfahren entstanden, der Fischer-Konverter, die Tauchglocke und die Druckkammer. Es wird versucht, die Funktion anderer Reaktoren durch die intensive Badbewegung des Reaktors zu ersetzen. Die Grundidee besteht darin, die starke Badströmung auszunutzen, um das körnige Magnesium bzw. Mg-Vorlegierung ohne weitere Hilfsmittel ins Bad einzuziehen (Bild 26). In diesem Zustand kann sich das Magnesium im Bad lösen (Reaktion 1), anstatt an der Badoberfläche zu verdampfen und zu verbrennen. Aufgrund seines großen Partialdrucks bei den hohen Gießtemperaturen gelingt es dem Magnesium trotzdem, das Bad zu verlassen (Reaktion 2). In der Luft brennt es dann mit heller Flamme (Reaktion 3). Magnesium hat den Vorteil, daß es gleichzeitig entschwefelt und desoxidiert (Reaktionen 4 und 5).

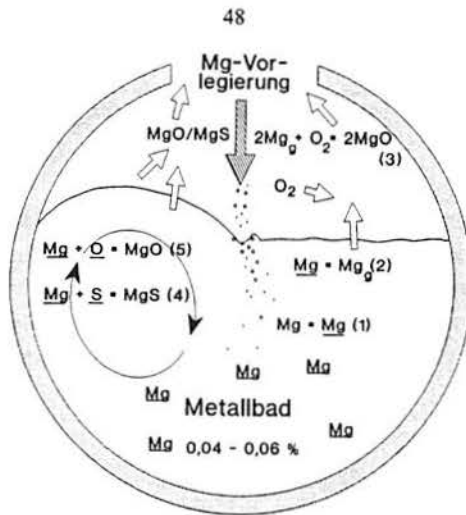


Bild 26: Schema der Vorgänge bei der Behandlung von Gußeisen mit Mg-Vorlegierung in der Uno-Version des Mischer-Reaktors

Nach der Behandlung wird der Reaktor als Krangleißpfanne verwendet - Bild 27 -, so wird ein Abgießen direkt aus dem Behandlungsreaktor möglich.

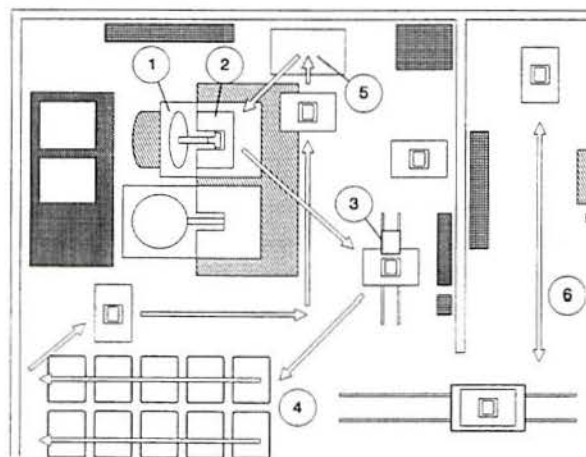


Bild 27: Schematische Anwendung des Mischer-Reaktors in einer Kugelgraphitgußeisen-Gießerei. 1 Induktionstiegelofen, 2 Mischer-Reaktor, 3 Induktionrührer, 4 Gießhalle, 5 Schlacke-Behälter, 6 Wartungshalle

Folgende Produktionsschritte sind denkbar

- Abgießen des Basiseisens direkt in den Mischer-Reaktor,
- Transport des Reaktors an den vorgesehenen Standort,
- Induktionsrührer in Arbeitsstellung bringen,
- Behandlung,
- Entfernen des Induktionsrührers und Transport des Mischer-Reaktors zur Gießhalle,
- Impfen während des Gießens,
- Entfernen der Schlacke.

- Materialien

Es wurde Eisen mit folgender Zusammensetzung eingesetzt: 3,4-3,6% C; 1,45-1,60% Si; 0,010-0,012% S; 0,0030-0,0045% Mg. Vorlegierungen: 5-10% Mg und ~50% Si, und reines Magnesium. Die verwendeten Körnungen variierten von 0,5 bis 30 mm.

- Apparatur und Versuchsmethode

Die Uno-Version des Mischer-Reaktors sollte klären, ob die Gießereiindustrie bereits mit dieser einfachen Version arbeiten kann.

Hiermit wurden ca. 400 kg Eisen behandelt und anschließend geimpft. Die Temperatur wurde kurz vor der Vorlegierungszugabe, am Anfang und am Ende des Gießens gemessen.

Es fand keine Gasprobenentnahme statt, da die entstandenen Stäube überwiegend MgO enthalten. Nur das Eisenbad wurde chemisch analysiert: zwei verschiedene Gußeisenproben (Sandform und Kokille) werden am Anfang und Ende des Gießens entnommen. Die erste soll nachweisen, welcher Nodularisierungsgrad erreicht worden ist, und die zweite, ob dieser Zustand sich bis zum Ende der Zeitspanne zwischen Behandlung und zuletzt gegossenem Gußstück hält. Mit den abgeschreckten Eisenproben wurden chemische Analysen durchgeführt. Weitere geschliffene Proben aus Gußstücken wurden für eine mikroskopische Untersuchung zum Überprüfen der Gefüge- und Graphitmorphologie vorbereitet.

- Ergebnisse

Die durchschnittliche chemische Analyse des Eisens beim Endgießen ergab die folgende Konzentrationsbereiche: 3,5-3,7% C; 2,60-2,80% Si; 0,008-0,015% S.

Die Mg-Konzentration im Eisen 10 bzw. 20 Minuten nach der Behandlung gemessen ist nahezu konstant und liegt bei durchschnittlich 0,055%. Die Anzahl an Sphäroliten beträgt nach 10 Minuten 160-170 Nodulen/mm².

Die Temperaturkurve zeigt nach 2-3 Minuten eine beinahe konstante Abnahme von ca. 4-5°C/min, siehe Bild 28.

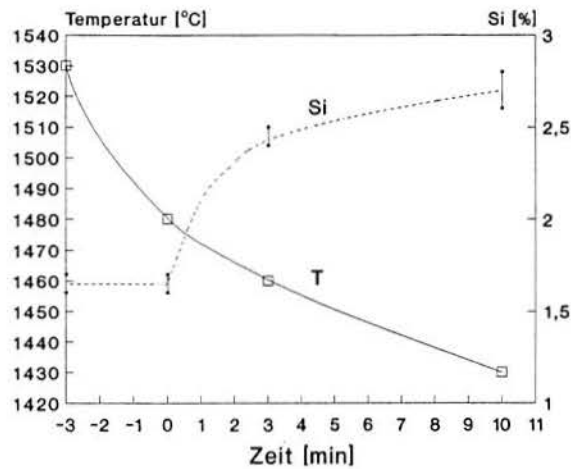


Bild 28: Eisentemperatur und Si-Konzentration als Funktion der Behandlungsdauer bei der Uno-Version. Die Zeitmarke Null kennzeichnet den Beginn der Eisenbehandlung.

6. 1. 1 Vordiskussion der Mg-Behandlung von Gußeisen-Schmelzen

Tastversuche mit reinem Magnesium zur Einsparung der Vorlegierungskosten mußten frühzeitig aufgegeben werden, da kein Kugelgraphitgußeisen produziert werden konnte, das 100% Sphäroliten besaß; Magnesiumgehalte von nur 0,02-0,04% wurden analysiert. Es zeigte sich außerordentlich starke Flammen- und Rauchenentwicklung. Danach wurde eine Vorlegierung eingesetzt und Korngröße und Rührzeit geändert. Gleichzeitig wurde die Geometrie der Anlage verbessert: bisher wurde das Eisen gegen eine senkrechtstehende Reaktorwand gefördert, was einen ungünstigen Strömungswirbel zur Folge hatte. Ferner wurde ein klappbarer Deckel eingebaut und der Impfprozeß von der Pflanze zum Gießstrahl verschoben, da sonst die Pflanze sauber entschlackt sein mußte, bevor das Impfen stattfinden kann.

Es konnte gezeigt werden, daß die Herstellung von Kugelgraphitgußeisen mit dem Reaktor möglich ist; es muß aber noch eine weitere Optimierung erfolgen.

Das Eisen wird in einem Induktionsringofen aufgeschmolzen, der ca. 25 m von der Gießstrecke der Formanlage entfernt liegt. Üblicherweise werden Gießeinrichtungen mittels Pfannen gespeist, die zum Behandlungsplatz durch Gabelstapler transportiert werden. Der Eisentransport mit Pfannen ist mit dem Reaktor-Verfahren nicht nötig, da er mobil und klein ist. Die Pfannen-Reaktoren selbst werden unmittelbar am Ofen gefüllt. Dadurch wird ein unnötiger Temperaturverlust beim Pfannenumfüllen vermieden und das Eisen im Ofen braucht nur bis zu einer vergleichbaren niedrigen Temperatur von ca. 1530°C aufgeheizt werden.

Ein Zyklus beginnt, wenn ein mit Eisen gefüllter Reaktor zunächst an eine Hängebahn gekoppelt wird. Dort bleibt er hängen bis er abgegossen ist und zum Anfangspunkt zurückkommt. Inzwischen wird ein zweiter Pfannen-Reaktor zur Behandlung zur Hängebahn transportiert und an diese gekoppelt. Der Gabelstapler nimmt auf der Rückreise den vorhergehenden entleerten Reaktor zum Ofen zurück. Hierdurch wird die Kontinuität des Gießvorgangs sichergestellt. Kurz vor der Behandlung hat das Eisen eine Temperatur von 1450-1480°C.

Die Mg-Behandlung erfolgt im Behandlungsstand an der Hängebahn. Der Induktor wird zur Pfanne geschoben. Die Vorlegierungszugabe erfolgt unter Schutzatmosphäre beim Eisenrühren; unter dem Pfannendeckel werden 25 l/min Stickstoff eingeleitet. Diese Maßnahme verhindert, daß die freie Oberfläche des Bades vom Luftsauerstoff angegriffen wird. Trotzdem tritt wie bei fast allen anderen Verfahren immer noch ein geringer Magnesiumabbrand auf. Die gesamte Behandlung dauert etwa eine Minute, wobei davon 20 Sekunden für die Zugabe der Vorlegierung verwendet wird. Die starke Badbewegung erlaubt das Einziehen und das gleichmäßige Verteilen der Vorlegierungskörner im Bad.

Nachdem verschiedene Behandlungsmittel und Korngrößen erprobt wurden, erwies sich der Einsatz einer Vorlegierung mit 4,8% Mg und 45% Si und einer Korngröße zwischen 0,5 und 4 mm als vorteilhaft. Das Behandlungsmittel wurde zu 2,1% dem Eisen zugegeben.

Das Impfmittel wird nach der Mg-Behandlung, beim Gießen, in den einlaufenden Gießstrahl durchgeführt. Zum Flüssigeisen werden etwa 0,2-0,3% an Impfmittel in die Form zugegeben. Die Eisentemperatur beträgt am Ende des Gießens ca. 1430°C. Ein Abklingeffekt des Impfmittels ist in dieser Impfungsart von geringer Bedeutung.

Der Magnesiumgehalt im Eisen nach 10 bzw. 20 Minuten von 0,055% zeigt, daß in den Versuchen eine Magnesium-Ausbeute von ca. 50% erzielt wurde und gleichzeitig kein großer Nachlaßeffekt eintritt. Die Mg-Konzentration im Eisen bleibt in der Erstarrungsphase

konstant. Dieser erzielten Magnesium-Ausbeute von 50% steht eine Magnesium-Ausbringung zwischen 30 und 60% in herkömmlichen Verfahren gegenüber.

Der Temperaturverlust während der Behandlung (Bild 28) ist als nicht kritisch anzusehen; die Endtemperatur im Eisen ist ausreichend hoch genug, um das Eisen zu vergießen. Die Ofentemperatur von nur 1530°C, die das einmalige Befüllen des Pfannen-Reaktors ermöglicht, ist vom wirtschaftlichen Standpunkt aus von Bedeutung.

Da das Flüssigisengewicht pro Form bei ca. 20 kg liegt, können mit dem Pfannenvermögen von ca. 400 kg rund 20 Kästen pro Pfanne gegossen werden. In den Versuchen sind Gießzeiten von höchstens 10 Minuten erzielt worden, so daß sich eine Mindestgießstreckengeschwindigkeit von ca. 2 Kasten/min ergab.

6.2 Einschmelzen von Feinanteilen

Diese Anwendungstechnik wird in verschiedenen Metallindustriebranchen benötigt, wie z.B. beim Einschmelzen von Eisenschwammfeinanteilen oder vorreduziertem Erz als Werkstoffrecycling und bei der Verschlackung von Hüttenreststoffen zur Verbesserung der chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Im Produktionsprozeß soll die Anlage später kontinuierlich arbeiten, damit sich ein günstiger Massenfluß einstellen kann; auch soll eine Wärmequelle vorhanden sein, um die Einschmelz- und eventuell Reaktionswärmen bereitzustellen.

- Materialien

Zwei verschiedene Feinanteile wurden hierbei eingesetzt:

- Eisenschwammfeinanteil und
- vorreduzierter Fe-Mn-Legierungsstaub.

Die Mengen an Eisenschwammfeinanteil betragen 7,9 kg, die an Fe-Mn70-Feinanteil 15 kg bei einer Eisenschmelze von 1000 kg und einer Rührzeit von ~5 Minuten.

Der Eisenschwammfeinanteil wies folgende chemische Zusammensetzung auf: 87,38% Fe_{met}; 7,15% FeO; 1,07% SiO₂; 0,49% Al₂O₃ und 1,80% C; der Metallisierungsgrad betrug 94%. Der noch vorhandene Oxidanteil wird durch die Anwesenheit von Reduktionsmitteln im Bad (Si, C und Al) reduziert.

Die Fe-Mn-Legierung besteht aus: 69,0% Mn; 6,5% C; 3,0% Si und 0,22% P. Der Rest besteht aus metallischen Eisen. Bei dieser Legierung handelte sich um einen Feinanteil, der bei der Herstellung einer Fe-Mn-Legierung mit 70 % Mn im Elektroreduktionsofen entsteht.

Apparatur und Versuchsmethode

Zum Einschmelzen von Feinanteilen wurde die Duo-Version des Reaktors angewandt. Der Staub wird mit einem großen Löffel dem Eisenbad derart zugegeben, daß die Gesamtstaubmenge bereits nach 3 Minuten in das Bad eingerührt ist. Während der Staubzugabe wird oberhalb der Chargieröffnung das entstehende Gas mittels einer Pumpe mit Glasfiltermatte sorgfältig abgesaugt. Das Saugrohrende wird im Abstand von 15-20 cm über die Chargieröffnung gehalten; das Filtermaterial, die Schlacke und das Bad werden chemisch analysiert.

- Versuchsergebnisse

Eisenschwammfeinanteil: Temperaturverlust 72°C; Austragstaub: 2,26% Fe, 49,39% Zn; Schlacke: 1,37% ZnO, 3,7% Fe; Zink vom Bad 25 g (Zn aus anderen Versuchsreihen). Fe-Mn-Legierungsstaub: Temperaturverlust: 73°C; Austragstaub: 6,41% Mn, 51,9% Zn; Schlacke: 17,94% MnO; verdampfes Zink 142,9 g.

6. 2. 1 Vordiskussion des Einschmelzens von Eisenschwammfeinanteil

Eine Massenbilanz konnte nicht erstellt werden, um den Übergang von im Staub enthaltenen Eisen in das Bad zu ermitteln. Durch die Analysen der Schlacke und Bad sollte diese Aufgabe gelöst werden.

Der Austragstaub enthielt 50% Zink, das während des Rührens abdampfte oder als Reduktionsmittel für die Oxyde fungierte, und aus einem geringen Anteil an Eisen. Diese Zusammensetzung zeigt sich auch in der weißen Farbe des Staubes. Die Badanalyse zeigte, daß 25 g Zink in die Gasphase übergegangen sind. Somit konnte eine Austragstaubmenge von ~50 g errechnet und ein geringer Eintragstaubverlust belegt werden, da der Fe-Anteil im Austragstaub mit 2,26% gering ist. Die Schlacke könnte als Quelle oder als Absorbtionsmittel für das Zink fungieren; im letzteren Fall würde die Austragstaubmenge kleiner und zugleich irrelevant, im ersten jedoch größer und wichtiger. Wenn die Austragstaubmenge 1 kg Staub betragen würde, wäre lediglich eine Eisenmenge von 23 g enthalten; dies stellt im Vergleich zur Zugabemenge von 7 kg Eisen im Eisenschwammfeingut ($Fe_{tot} > 90\%$) einen geringen Anteil dar. Somit ist der Eintragstaubverlust in die Gasphase bedeutungslos.

Die Schlackenanalyse zeigte ebenfalls einen kleinen Fe-Anteil von 3,7%. Die Endreduktion der Oxyde im Staub ist allerdings schwer zu beurteilen, da aus der chemischen Analyse der Schlacke nicht hervorgeht, ob dieses Element vom Bad oder vom Staub stammt.

Diese Resultate weisen darauf hin, daß das Einschmelzen von Eisenschwammfeingut mit dem Reaktor - trotz der kleinen eingesetzten Mengen - möglich ist. Mögliche Konkurrenzverfahren sind: die Heißbrikettierung von Eisenschwamm und andere Agglomerationsverfahren. Die Energie zum Einschmelzen soll bei diesem Vergleich nicht einbezogen werden, da diese im Vergleich zu anderen Verfahren gleich ist. Die Arbeit mit dem Reaktor ist jedoch weniger aufwendig.

6. 2. 2 Vordiskussion des Einschmelzen von Fe-Mn-Legierungsstaub

Nach der chemischen Analyse des Bades sind 9,54 kg von ursprünglich 10,35 kg Mangan im Eintragstaub ins Bad übergegangen. Die Analyse des Zinks im Austragstaub gibt hier wieder Hinweise über die Gesamtmenge an Staub aus dem Reaktor. Da 142,9 g Zn vom Bad in die Gasphase und lediglich nur 0,043% Zn in der Schlacke wieder zu finden sind, kann daraus gefolgert werden, daß das Zink überwiegend im Austragstaub vorliegen muß. Der Anteil am Zn im Austragstaub beträgt ca. 52%; somit ergibt sich eine Austragstaubmenge von ca. 0,28 kg. In dieser Menge sind 0,02 kg Mangan enthalten; somit ergibt sich in der Schlacke eine Manganmenge von 0,8 kg.

Es kann somit vorausgesetzt werden, daß mindestens 90% des Mangans ins Bad übergegangen sind; vermutlich ist dieses Ausbringen auch für das Feingut gültig. Merkwürdig ist jedoch der große Si- und C-Abbrandes. Der Grund kann im Oxydationszustand des Feingutes liegen. Eine Behandlung der Schlacke sollte durchgeführt werden, um den MnO-Anteil zu verringern. Bedeutsam ist, daß sehr wenig Eintragstaub aus dem Reaktor mit dem Austragstaub ausgetragen wurde.

6. 3 Zn-Anreicherung

Ziel der dritten Versuchsreihe war die Voruntersuchung der Wechselwirkung zwischen Staub und Schmelze, um eine oder mehrere Komponenten aus dem Staub zu extrahieren; das Bad wirkt hier gleichzeitig als Wärme- und Reagenzträger und auch als extrahierende Phase. Als Beispiel kann die Gewinnung von Chrom und Nickel aus Hüttenstäuben genannt werden /49/.

Unter dem Begriff 'Zn-Anreicherung' wird die Gewinnung des Zinks aus einem Hüttenstaub mit der Produktion eines neuen ZnO-reichen Austragstaubs verstanden; dies ist unproblematischer als die direkte Produktion von metallischen Zink. Der Austragstaub soll bei industriellen Zinkproduzenten weiterverarbeitet werden.

Die Zn-Anreicherung verläuft über eine Reduktion des Zn-Oxydes. Der vorwiegend aus Metalloxyden bestehende Eintragstaub soll durch die Schmelze aufgeheizt und reduziert werden. Die Elemente gehen entweder als Metaldampf mit CO und CO₂ in die Gasphase über und somit in den Austragstaub (als Oxide), in das eisenreiche Metallbad, in die Schlackenphase oder in den Pb-reichen Sumpf über.

Die Wärme der Reduktionsreaktionen für eine bestimmte Badtemperatur kann durch eine Wärmebilanz mit der eingegebenen Staubzusammensetzung ermittelt werden. Um die Reaktionswärme und Wärmeverlust zuführen zu können, ist es erforderlich, daß bei dem großtechnischen kontinuierlichen Einsatz dieses Verfahrens eine Wärmequelle im Reaktor vorhanden ist. Das Reduktionspotential der Schmelze sowie die Viskosität der Schlacke müssen durch kontinuierliche Zugabe geeigneter Mittel aufrechterhalten werden.

Materialien

Die chemische Analyse des Eintragstaubes ist in der Tabelle 5 zu sehen. Die Zuschlagmaterialien sind: Holzkohlengruß (0,5-1 mm), Koksgruß (0-4 mm) und SiO₂ (0-1 mm).

Element	Durchschnittwert [%]	Molekül, Element	Anteil [%]
Zn	32,40	ZnO	29,83
Fe	30,60	Fe ₂ O ₃	32,32
Ca	9,64	CaO	9,97
Mg	4,68	MgO	5,74
Pb	4,12	PbO	3,28
Cl	3,20	Cl	2,37
Si	2,39	SiO ₂	3,78
K	2,45	K ₂ O	1,81
Al	0,55	Al ₂ O ₃	0,77

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung des Eintragstaubs

Apparatur und Versuchsmethode

In diesen Versuchen wird die Duo-Version des Reaktors aufgrund der intensiv erforderlichen Durchmischung eingesetzt.

Oberhalb der Einfüllöffnung des Reaktorgefäßes wird eine Staubabsaugungsanlage installiert. Das staubhaltige Gas wird in einer Gasreinigungsanlage gereinigt bevor das Abgas in die Atmosphäre geleitet wird.

Falls eine Zugabe von weiterem Material nötig ist, wird dieses zuvor mit dem Eintragstaub vermischt. Entgegen der zukünftigen Verfahrenweise erfolgt die Staubzugabe hier chargenweise; das Material wird in zwei Teilmengen und mittels zwei Schüttelrinnen manuell in die Schmelze nacheinander eingerührt.

Die Schmelze wird über die gesamte Versuchszeit gerührt. Die Analyse der Schmelze erfolgt vor der Zugabe von Eintragstaub und am Ende; beim letzten Versuch wird in Abständen von 5 Minuten eine Probe gezogen. Die Probenahme-Methode ist gleich der in den Versuchen zum Einschmelzen von Feinanteilen. Das Filtermaterial, die Schlacke und das Bad werden chemisch analysiert. Die Temperatur der Schmelze wird unmittelbar vor der Zugabe und am Ende des Versuches nach der letzten Probenahme des Bades gemessen.

Nach Beendigung eines jeden Versuches wird das Eisen wieder zum Induktionstiegelofen transportiert, aufgeheizt und für einen neuen Versuch bereitgestellt.

Je nach Versuch sind die folgende Versuchsparameter zu beobachten, Tabelle 6.

Versuch Nr.:	I	II	III	IV	V	VI
Eisenmenge [Kg]	900	900	900	900	900	900
Staubmenge [Kg]	15	10	10	10	10	10
Rührzeit [min]	15	15	15	15	15	15
Zuschlag	-	-	-	H.-kohle	Koksgruß	SiO ₂
"-Menge [Kg]				1	1	0,5

Tabelle 6: Versuchsparameter

Ergebnisse

Die Ergebnisse werden in den folgenden Tabellen 7, 8, 9, 10 und 11 gegeben.

Versuch Nr.:	I	II	III	IV	V	VI
T-Anfang [°C]	1503	1478	1496	1472	1485	1528
T-Ende [°C]	1392	1372	1386	1390	1386	1383
nach t [min]	~16	~15	~15	~15	~15	~21
ΔT [°C]	111	106	110	82	99	145

Tabelle 7: Temperaturänderung

Versuch Nr.:	I		II		III	
Analyse:	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende
% Zn	0,00429	0,22000	0,00471	0,13600	0,0436	0,1590
% Pb	0,00147	0,00832	0,0008	0,0049	0,00185	0,00481
% Si	1,070	0,830	0,493	0,354	0,364	0,206
% Al	0,00782	0,00504	0,0206	0,00482	0,00533	0,00417
% C	3,84	3,94	3,93	3,93	3,85	3,83

Tabelle 8: Chemische Analyse der Schmelze, Zn-Anreicherung, Versuche I bis III

Versuch Nr.:	IV		V		VI	
Analyse:	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende
% Zn	0,0564	0,1270	0,0446	0,1270	0,0409	0,0618
% Pb	0,00204	0,00382	0,00178	0,00491	0,00228	0,00341
% Si	0,230	0,143	0,134	0,073	0,0353	0,0137
% Al	0,00486	0,00395	0,00441	0,00433	0,01250	0,00209
% C	3,84	3,84	3,78	3,81	3,68	3,61

Tabelle 9: Chemische Analyse der Schmelze, Zn-Anreicherung, Versuche IV bis VI

Versuch Nr.:	I	II	III	IV	V	VI
% Zn	0,076	0,031	0,251	2,164	4,958	1,383
% Pb	<0,001	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	0,024
% Si	19,42	20,20	18,8	18,7	13,10	10,75
% Ca	22,17	15,35	12,91	13,81	11,54	15,91
% Al	6,96	8,64	11,29	8,17	6,78	9,99
% K	0,105	0,350	0,340	0,360	0,290	0,194
% Fe	0,853	1,818	1,006	1,759	8,889	8,190

Tabelle 10: Chemische Analyse der Schlacke

Versuch Nr.:	I	II	III	IV	V	VI
% Zn	68,20	63,70	62,000	72,20	73,00	65,1
% Pb	5,64	5,34	3,94	4,08	3,75	6,30
% K	3,47	3,27	1,29	1,19	1,74	3,07
% Na	0,83	0,97	0,49	0,43	0,61	1,05
% Fe	0,31	1,02	6,22	2,50	1,77	0,459

Tabelle 11: Chemische Analyse des Austragstaubs

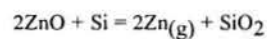
6.3.1 Vordiskussion der Zn-Anreicherung

Im Gegensatz zu der Versuchsreihe mit Feinanteilen wurde nur 900 kg Eisen eingesetzt, da die Schlackenmenge im Reaktor größer ist und dies zu einer Verschlechterung der Rührwirkung führen kann.

In dieser Erörterung werden die ersten Vorversuche zur Zn-Anreicherung diskutiert; sie werden in der Folgearbeit von Suharno /50/ intensiv untersucht.

Beim Einbringen des Eintragsstaubes war eine starke, weiße Staubentwicklung zu verzeichnen, gefolgt von einer hellen Flamme direkt über der Chargierungsöffnung. Sie entspricht der Oxydation des im Gas enthaltenen Zn- und Pb-Dampfes; dies belastete das vorhandene Absaugsystem über. Ab Versuch Nr. II wurde die Eintragstaubmenge auf 10 kg verringert und ein neuer Absaugtrichter und eine neue Einfüllöffnung eingebaut.

Bei einem Vergleich der in Tabelle 8 enthaltenen Eisenbadanalysedaten von Anfang und Ende des Versuchs Nr. I ist neben einer Siliziumabnahme eine deutliche Aufzinkung der Eisenschmelze zum Ende des Versuchs festzustellen. Auch der Bleigehalt ist beinahe auf das 6-fache angestiegen. Es ist zu entnehmen, daß die Zn-Anreicherung mit Abnahme des Siliziums abläuft:



Wie aus dem Vergleich der Analysen des eingesetzten Eintragstaubs (Tabelle 5) und des gebildeten Austragstaubs (Tabelle 11) hervorgeht, hat sich der Zinkgehalt im Sekundärstaub verdoppelt und beträgt im Austragstaub - als Oxyd umgerechnet - ca. 85%. Gleichzeitig zeigt die Schlackenanalyse, daß nur eine unbedeutende Menge an Zinkoxid in die Schlacke übergegangen ist. Der geringe Fe-Gehalt von 0,31% im Austragstaubs seinerseits bedeutet, daß der Eintragstaub nicht durch ein Carry Over in die Gasphase übergegangen ist. Diese drei Erscheinungen beschreiben die Möglichkeit des Einsatzes des Reaktors für die Zn-Anreicherung von Hüttenstäuben.

Die gleiche Tendenz zeigt sich in den anderen Versuchen. Die neue Einfüllöffnung erwies sich nicht so günstig für die Zugabe; 6,22% Fe im Austragstaub sind beim Versuch Nr. III ein Beweis dafür.

Mit Hilfe einer Massenbilanz für den Versuch Nr. I, Bild 29, kann bewiesen werden, daß die Elemente Pb und K überwiegend in die Gasphase übergehen, Bild 30.

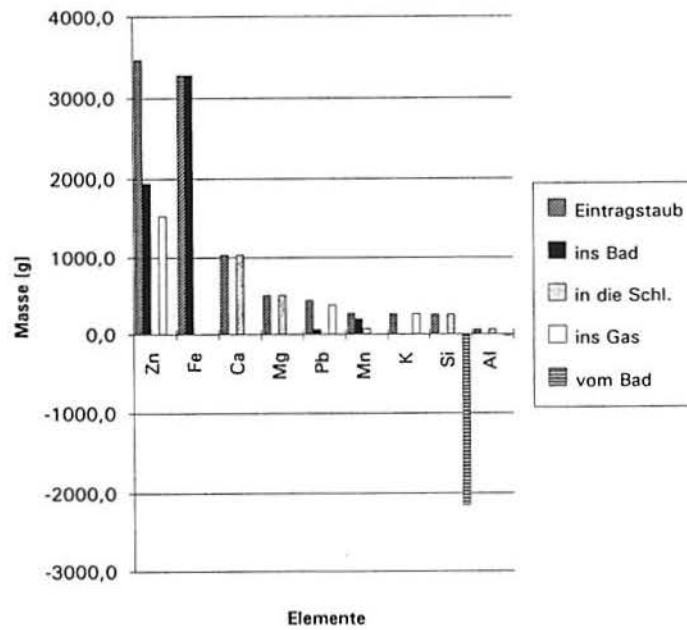


Bild 29: Massenbilanz für den Versuch Nr. I

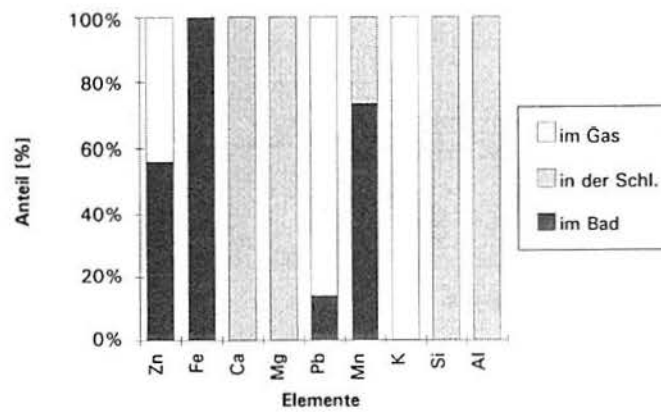


Bild 30: Verteilung verschiedener Elemente in Versuch Nr. I

Ähnliche Massenbilanzen für die mit abnehmendem Si-Anfangsgehalt durchgeführte Versuche Nr. II bis V (Bild 31) zeigen, daß der Anteil nicht reduzierter Oxyde in der Schlacke steigt.

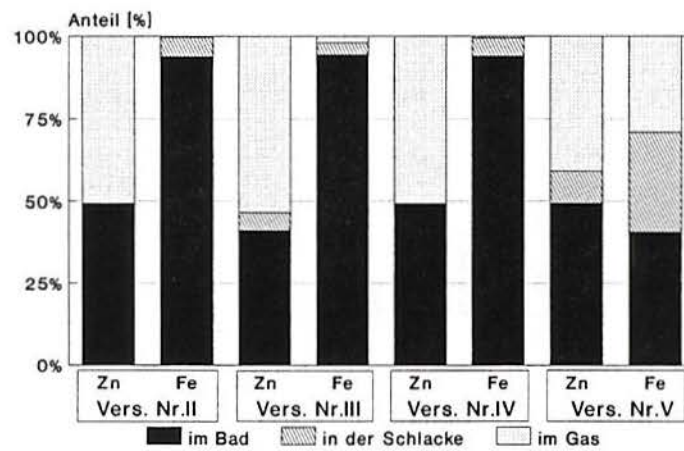


Bild 31: Verteilung der Elemente Zn und Fe in den Versuche Nr. II bis V

Bild 32 zeigt den Anreicherungsgrad.

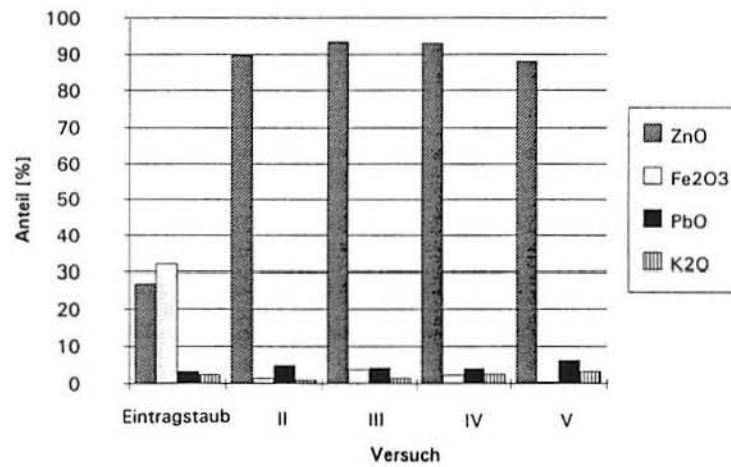


Bild 32: Verteilung einiger Oxide in Austragstäuben der Versuche Nr. II bis V

Versuch Nr. VI wurde mit geringerem Ausgangssiliziumgehalt (0,0353% Si) durchgeführt, um eine Reduktion der Stauboxyde über Kohlenstoff zu untersuchen. Mit 81% ZnO im Austragstaub ist eine derartige Reduktion zum Teil möglich. Bild 33 zeigt die Kohlenstoffabnahme auf das Schmelzgewicht bezogen als Funktion der Zeit (Versuch Nr. VI). Theoretisch konnten damit 840 g Sauerstoff von ~2,5 kg im Eintragsstaub abgebunden werden. Durch eine Siliziumabnahme können zusätzlich 220 g Sauerstoff entnommen werden. Die Zn- und Fe-Gehalte der Schlacke (Tabelle 10) zeigen, daß dies unzureichend ist.

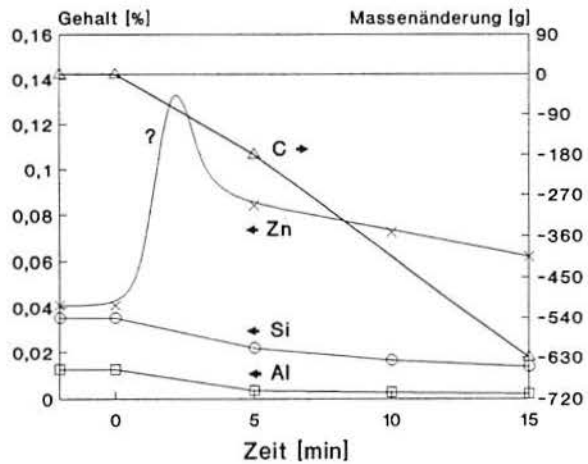


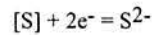
Bild 33: Änderung der Konzentration und Menge einiger Elemente als Funktion der Zeit beim Versuch Nr. VI

7. Versuche zur Entschwefelung

7.1 Einführung

- Thermodynamik

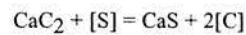
Bei der Entfernung des Schwefels vom flüssigen Eisen kann dieser als Sulfid abgebunden werden:



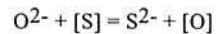
Bei der Entschwefelung handelt es sich somit um eine Reduktion.

Die Anwesenheit eines Reduktionsmittels (Elektronendonator) sowie die Funktion des Kations, das den Schwefel abbindet und ihn in eine andere Phase außerhalb des metallischen Eisens überführt ist von entscheidender Bedeutung.

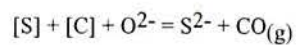
Als Kation wird häufig das Kalzium Ca^{2+} eingesetzt. Das Ca^{2+} -Ion kann in einer Schlacke gelöst oder in einer festen Kalziumverbindung, z.B. CaC_2 , gebunden sein:



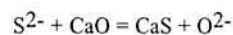
Anstelle des Karbidions kann ebenso ein O^{2-} als Elektronendonator verwendet werden:



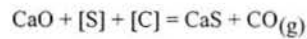
Der nach der Elektronenabgabe entstehende elementare Sauerstoff löst sich im Eisen auf und bremst den weiteren Ablauf der Reaktion; deshalb bindet man ihn während der Entschwefelung mit einem Desoxidationsmittel ab. Bei der Entschwefelung von Roh- oder Gußeisen mit CaO sind immer Kohlenstoff und Silizium vorhanden. Der Kohlenstoff wirkt als Desoxidationsmittel und Silizium beeinflusst lediglich die Aktivität des Schwefels im Eisen /51/. Die entstehende Produkte sind $CO_{(g)}$ und CaS; mit festem Kalk schlägt sich das Kalziumsulfid auf der Oberfläche des CaO nieder, so daß im Laufe der Zeit das CaO räumlich von der Berührung mit der Eisenschmelze getrennt wird. Die Reaktion läuft in Form zweier räumlich getrennter Teilreaktionen weiter indem Sauerstoff- und Schwefelionen in die aufgewachsene Sulfidschicht diffundieren:



und



Die erste findet an der Phasengrenze Sulfid-Schmelze, die zweite an der Phasengrenze CaO-Sulfid statt. Im Sulfid diffundieren S^{2-} von außen nach innen und O^{2-} von innen nach außen /4/. Die Teilreaktionen zusammen ergeben die Gesamtreaktion der Entschwefelung mit festem Kalk:



mit ($a_C = 1$, $p_{CO} = \text{konst.}$)

$$K = \frac{a_{CaS}}{a_{CaO} \cdot [aS]} \quad (30)$$

Wegen der geringen gegenseitigen Löslichkeit zwischen CaO und CaS können die Aktivitäten von CaO und CaS gleich Eins gesehen werden. Daraus ergeben sich für Roheisen niedrige [%S] Werte, die weit unter denen, die heute in der Gießerei- und Stahlindustrie technologisch erreichbar sind, liegen (Tabelle 12).

Temperatur [°C]	K	[%Si]	[aS]	f[S]	[%S]	Schrifttum
1500	$5,55 \cdot 10^2$	0,3	0,0033	5	0,0007	4
1350	-	0,5	-	3,7	0,0000227	52
1350	$6,38 \cdot 10^3$	0,65	-	-	0,000021	53
1300	$5,38 \cdot 10^3$	0,5	0,00026	5	0,000052	4

Tabelle 12: Schwefelgleichgewichtswerte /4, 52, 53/

- Kinetik

Die Entfernung von Schwefel wird durch das folgende Modell beschrieben.

Die zeitliche Änderung der Konzentration eines Stoffs in der Metallphase (Phase I) und sein Übergang in die Extraktionsphase (Phase II) ist mit der Stoffstromdichte

$$j = \frac{\left(c^I - \frac{c^{II}}{K} \right)}{1/\beta_{tot}} \quad (31)$$

$c^{I,II}$ = Konzentration des zu extrahierenden Stoffs in der Phase I bzw. II

K = Gleichgewichtsverteilungszahl

β_{tot} = Gesamtstoffübergangskoeffizient

durch

$$-\frac{dc^I}{dt} = \frac{F}{V^I} j \quad (32)$$

F = Austauschfläche zwischen beiden Phasen

V^I = Volumen der Metallphase

verknüpft.

Im Reaktor befinden sich das Extraktionsmittel und die Metallphase im permanenten Phasenkontakt. Da die Konzentration des Stoffes in der extrahierenden Phase zu Beginn gleich Null ist, lautet die Massenbilanz zwischen beiden Phasen

$$V^I c_o^I = V^I c^I + V^{II} c^{II}$$

V^{II} = Volumen der Extraktionsphase

Der Index o bezeichnet die Anfangskonzentration

Für nichtemulgierte Systeme wird die dimensionslose Konzentration des Stoffes in der Phase I, nach einer mathematischen Analyse durch

$$\frac{c^I}{c_o^I} = \frac{1 + KY \cdot \exp[-(1 + 1/KY) \cdot \varphi]}{1 + KY} \quad (33)$$

$$Y = V^{II}/V^I$$

$$\varphi = (bF/V^I)t = kt$$

t = Zeit

beschrieben /4/. Das Produkt KY wird als relative Kapazität der extrahierenden Phase bezeichnet; es drückt den Einfluß des thermodynamischen Gleichgewichts (K enthält Gleichgewichtswerte) und der Stoffbilanz (durch das Volumen der Extraktionsphase) aus. Die Größe φ kennzeichnet das kinetische Verhalten des Systems (φ enthält die Variable Zeit und die Zeitkonstante k) und erhält den Namen Umsatzzahl. Sowohl φ als auch KY sind dimensionslos. Da für die Entschwefelung [%S] im Gleichgewicht mit Kalk sehr klein ist, kann die Gleichung (33) als ein Spezialfall gesehen werden, der für den permanenten Phasenkontakt mit Emulgierung des extrahierenden Stoffes in der Metallschmelze verwendet wird, hierbei ist F gleich der Gesamtoberfläche aller im Metallbad dispergierten Teilchen. Das starke Rühren hat, im Vergleich zum permanenten Phasenkontakt ohne Emulgierung, die Aufgabe, eine größere Reaktionsoberfläche zu schaffen. Dies ist zulässig, solange die Oberfläche der angewachsenen CaS-Schicht im Gleichgewicht mit dem CaO steht.

Ist die Kapazität der extrahierenden Phase unendlich, ergibt sich aus Gleichung (33):

$$\frac{c^I}{c_0^I} = \exp(-\phi) \quad (34)$$

Die dimensionslose Konzentration erreicht einen konstanten Endwert. Dieser ist durch den Wert der relativen Extraktionskapazität KY bestimmt. Da für das Erreichen des Gleichgewichts $\phi = \infty$ gilt, ergibt sich für diesen Fall:

$$\frac{c^I}{c_0^I} = \frac{1}{(1+KY)} \quad (35)$$

- Entschwefelungsmittel

Die übliche Entschwefelungsmittel der Eisenhüttenindustrie sind in Tabelle 13 dargestellt.

Reagenz	Wissenschaft	Technik	Wirtschaft	Arbeitsbedingung
CaC ₂	schnell, exotherm	gut, sogar mit einfachen Rührmethoden gut	teuer; Produktdeponie problematisch	Explosionsgefahr
Mg-CaC ₂	schnell	komplex wegen Injektionsanlage, sehr anpassungsfähig für verschied. S-Endwerte	geringer Restproduktmenge (1/3 von CaC ₂)	(siehe CaC ₂ und Mg-Koks)
Mg-Koks	schnell	Probleme wegen kleiner Dichte, pyrophor, Rühren durch Gasentwicklung	teuer	Brandgefahr; Rauchentwicklung
Na ₂ CO ₃	schnell; endotherm	ausmauerungs-schädlich, ungenaue Ergebnisse, Gasentwicklung	-	hautschädlich; Brandgefahr durch CO-Flamme
CaO	langsam	Agglomerations-tendenz	billig; große Restproduktmenge	hautschädlich
CaO-CaF ₂	so schnell wie mit CaC ₂		teurer als reines CaO (Siehe CaO)	gesundheits-schädlich durch F ₂

Tabelle 2: Zusammenfassung der Charakteristika verschiedener Entschwefelungsmittel /22, 54, 55, 56/

In der Eisen- und Stahlherstellung finden CaO, CaC₂ und Mg zur Entschwefelung Verwendung. CaC₂ wird besonders in der Gießereiindustrie eingesetzt. Da der Reaktor wegen seiner Größe, möglichen Fahrweise und Eisenmenge sofort in dieser Industrie Anwendung finden kann, wird dieser Fall hier erörtert.

CaC₂ besitzt folgende Vorteile:

- schnelle Reaktionsrate,
- festes Endprodukt (einfach von Flüssigmetall zu trennen),
- exotherme Entschwefelungsreaktion,
- großer Erfahrungsschatz vorhanden,
- kein großes Versorgungsproblem

und Nachteile:

- Explosionsgefahr,
- Schlacke kann Deponie-Probleme bereiten,
- teuer.

Die Explosionsgefahr entsteht aus der Entwicklung von C₂H₂ durch die Reaktion mit Wasser, daß z.B. aus der Luftfeuchtigkeit stammt /57/. Die entwickelte Schlacke ist wegen CaC₂-Rückstände schwer deponierbar, da bis 5-10%-CaC₂ noch im entstehenden Restprodukt gefunden werden können.

CaO besitzt folgende Vorteile:

- billig,
- festes Endprodukt,
- CaCO₃-Vorräte sind auf der Erde gut verteilt

und Nachteile

- langsame Reaktionsrate,
- Tendenz zur Agglomeration,
- Inertisierung durch Wasser.

Um die schwache Reaktionsgeschwindigkeit des Kalks zu übertreffen, wurden verschiedene Zuschlagmittel erforscht. Die Entschwefelung mit CaO-CaF₂-Gemischen sollen so effektiv wie mit Kalziumkarbid sein /54/, jedoch wird die Wirkung nur unter starker Überwachung der Eisentemperatur, CaO-Korngröße und CaF₂-Konzentration erreicht /55/.

7.2 Materialien und Versuchsaufbau

Eingesetzt wurden Entschwefelungsmittel auf Kalkbasis, da durch bessere makrokinetische Bedingungen im Reaktor langsame Entschwefelungsraten überwunden werden sollen.

Entschwefelungsversuche wurden zunächst mit einer Uno-Version und einem Basiseisen folgender chemischen Zusammensetzung diskontinuierlich durchgeführt: 2,67% C; 1,80% Si; 0,12% Mn; 0,022% S und 0,06% P. Der Reaktor weist ein Fassungsvermögen von 500 kg, 490 mm Durchmesser, $E = 0$ und ein H/D -Verhältnis = 0,8 auf.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit der Duo-Version, die ein 1000 kg-Fassungsvermögen aufweist, durchgeführt. Dabei hatte das Eisen die folgende Zusammensetzung: 3,70% C; 1,51% Si; 0,23% Mn; 0,035% S und 0,045% P. Die Abmessungen des Reaktors lauten: 530 mm Durchmesser, $E = 100$ mm und ein H/D -Verhältnis = 0,8.

Für beide Einrichtungen wurde die gleiche Induktorenart angewendet. Jeder Induktor verfügt über eine elektrische Leistung von höchstens 50 kW und wird mit 1,5-2 m³ Wasser pro Stunde gekühlt.

Als Entschwefelungsmittel für die Versuche in der Uno-Version wird Kalk mit 10, 12, 16 und 20 kg pro Tonne Eisen angewendet. Außerdem werden Versuche mit Mischungen von 10 kg CaO mit 0,4 kg Na₂CO₃ (<1mm, entstaubt) sowie mit 0,5 kg CaF₂ (95% CaF₂, < 200 Mesh) durchgeführt. In der Duo-Version wurde ausschließlich Kalk (5, 10, 15 und 20 kg/t) eingesetzt. Die Korngrößenverteilung des Kalks ist in Bild 29 und seine chemische Zusammensetzung, CO₂ und Feuerverlust in der Tabelle 14 dargestellt.

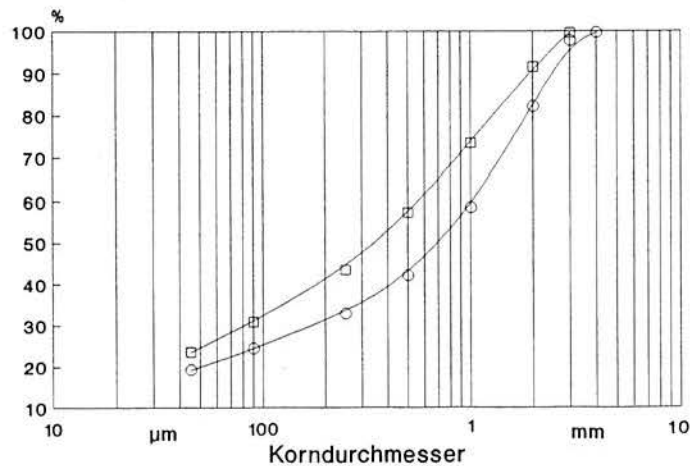


Bild 29: Korngrößenverteilung des Kalks, ○ = Uno-; □ = Duo-Version

Im Voraus wird 5% Holzkohle (0,5-1 mm) mit dem Entschwefelungsmitteln vollständig gemischt, um eine reduzierende Atmosphäre zu garantieren.

Komponente	'Uno' [%]	'Duo' [%]
CaO	95,5	94,5
SiO ₂	1,03	1,0
MgO	1,55	1,68
Al ₂ O ₃	0,28	0,29
Fe ₂ O ₃	0,52	0,53
S	0,124	0,103
CO ₂	0,59	1,26
Feuerverlust	0,72	2,09

Tabelle 14: Analyse des Kalks, Versuche mit den 'Uno' und 'Duo'-Versionen des Reaktors

7.3 Versuchsdurchführung

In einem Induktionstiegelofen wird vorgeschmolzenes Eisen bis auf eine Temperatur von 1550°C aufgeheizt und anschließend unmittelbar in die Reaktorpfanne abgestochen. Nach dem Abschlacken (falls nötig) wird der Pfannenreaktor in die Arbeitsstellung gesetzt und der Induktionsrührer angebracht.

Der niedrige Anfangsgehalt an Schwefel im Eisen wird mit Hilfe einer 30%S-Ferrolegierung als Zugabe in den Induktionstiegelofen angehoben. Die Schwefelanfangswerte liegen im Bereich von 0,04 bis 0,08%S.

Spektroskopische Proben der Schmelze werden während des Versuches nach der Entschwefelungsmittelzugabe alle zwei Minute entnommen, um den Gehalt an Schwefel, Kohlenstoff und Silizium zu untersuchen. Zusätzlich wird eine Probe bei jedem Versuch vor der Zugabe genommen.

Die Schmelztemperatur wird in regelmäßigen Abständen während des Versuches gemessen.

Nach der Behandlung kommt das Eisen frei von schwefelhaltiger Schlacke zurück in den Induktionstiegelofen. Im Ofen werden wieder neue Schwefelanalysen und ggf. Korrekturen durchgeführt werden.

7.4 Ergebnisse

- Uno-Version

Der Schwefelgehalt der Schmelze ist in Bild 30 und der Temperaturverlauf in Bild 31 als Funktion der Zeit dargestellt.

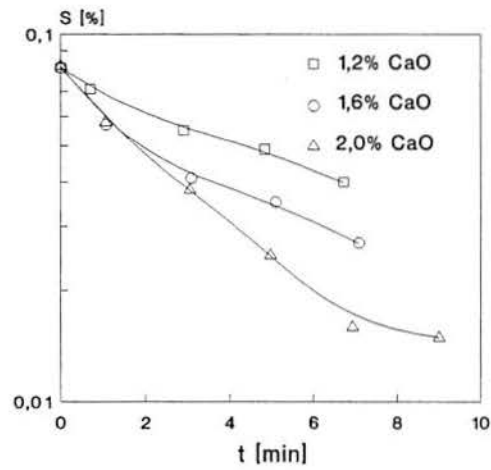


Bild 30: Änderung des S-Gehaltes im Eisen als Funktion der Zeit, Uno-Version

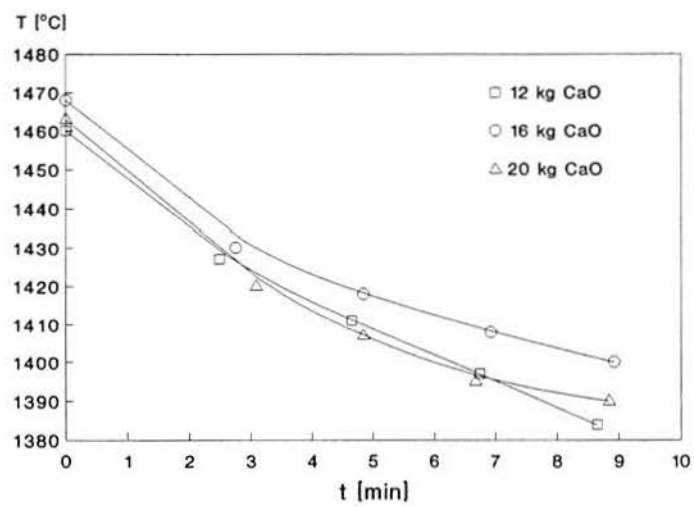


Bild 31: Temperaturverlauf des Eisens als Funktion der Zeit, Uno-Version

Bild 32 zeigt den Schwefelgehalt der Schmelze für die Versuche mit Gemischen.

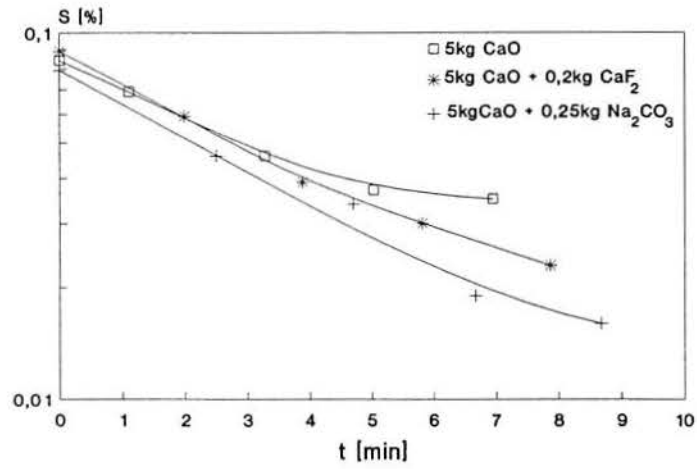


Bild 32: Änderung des S-Gehaltes im Eisen als Funktion der Zeit, Gemische-Zugabe, Uno-Version

- Duo-Version

Der Schwefelgehalt der Schmelze ist in Bild 33 und die Temperaturänderung in Bild 34 dargestellt.

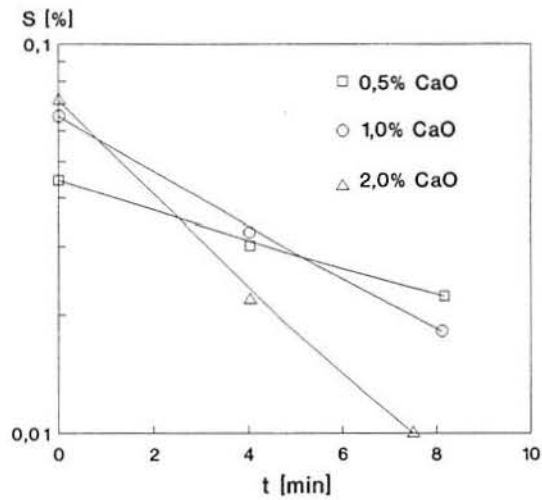


Bild 33: Änderung des S-Gehaltes im Eisen als Funktion der Zeit, Duo-Version

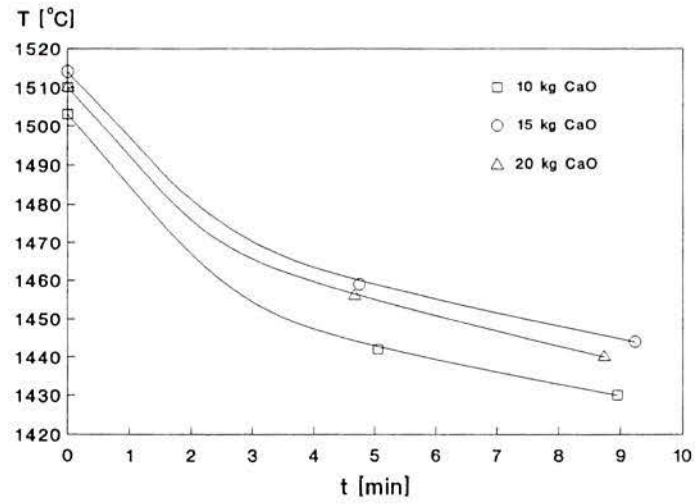


Bild 34: Temperaturverlauf des Eisens als Funktion der Zeit, Duo-Version

Neben dem starken Schwefelabnahme waren für beide Versionen Tendenzen für eine Kohlenstoffzunahme und eine Siliziumabnahme im Bad erkennbar.

7.5 Vordiskussion

- Uno-Version

Der Einfluß der Kalkmenge auf die Entschwefelung des Basiseisens in der Uno-Version kann wie folgt beschrieben werden. Bei einer Anfangskonzentration von ca. 0,08% S und einer Reaktionszeit von 7 Minuten (Bild 30) ist das Entschwefelungsvermögen der extrahierenden Phase mit weniger als 20 kg/t nicht ausreichend. Mit dieser Kalkmenge wird ein Entschwefelungsgrad von ~80% erreicht; damit kann eine Anlage im industriellen Maßstab betrieben werden. Eisen mit einer Schwefelkonzentration größer als 0,08 % sollte nicht entschwefelt werden, um niedrige S-Endkonzentrationen im Bad zu garantieren. Mit 2% Entschwefelungsmittel ist bereits die Grenze der betrieblich üblichen Reagenzmenge erreicht. Deshalb wurde dieser Wert in den Versuchsreihen nicht weiter gesteigert.

Die Experimente zeigten einen Temperaturverlust von 70-90°C in einem Zeitraum von ca. 8-9 min; dies ist auf die dünne Ausmauerungsstärke der Versuchsanlage zurückzuführen. Der konstante Temperaturabfall von ca. 14°C/min in der ersten Hälfte des Versuches ist unabhängig von der benutzten Kalkmenge. Die niedrige Endtemperatur beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit und verschlechtert die Diffusionsbedingungen.

Es wurde eine dimensionslose Konzentration $\frac{\%S}{\%S_0}$ für die Versuche mit festgelegter Kalkmenge von 20 kg/t errechnet; sie ist in Bild 35 als Funktion der Zeit dargestellt.

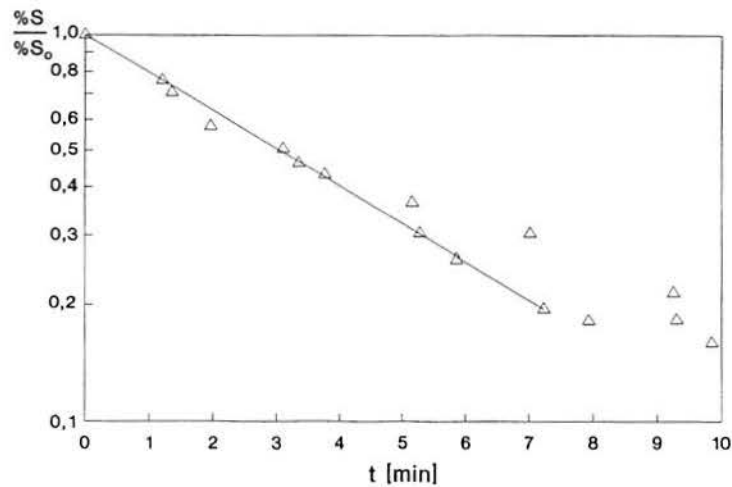


Bild 35: Dimensionlose Konzentration an Schwefel, 20 kg Kalk/ t, Uno-Version

Die Tangente zeigt die Linie, die der unendlichen Kapazität der Reagenz entsprechen soll; eine Abweichung der Punkte nach ca. 7-8 Minuten bedeutet, daß sie sich nicht durch die Gleichung (34) unendlich beschreiben lassen. Die anwendbare Entschwefelungsfähigkeit des Kalks wird allmählich erschöpft. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Reaktion kann ermittelt werden, da in den ersten Minuten eine gute Anpaßung zwischen der Tangente und Versuchspunkten besteht. Sie beträgt $t_{1/2} = 3,1$ min und die Zeitkonstante k ist $0,23 \text{ min}^{-1}$.

Daraus kann die Umsatzzahl φ berechnet werden. Mit Hilfe der Darstellung der gemessenen $\%S/\%S_0$ -Verhältnisse (gleich den C/C_0) als Funktion von φ (Bild 36) können die Entschwefelungskapazitäten der verschiedenen Kalkmengen unter Verwendung des kinetischen Modells für permanenten Phasenkontakt (Seite 64) ermittelt werden. Den Mengen 12, 16 und 20 kg CaO/t entsprechen die Kapazitäten von ca. 1, 3,5 und <50 . Nachfolgend werden die theoretisch höchsten Entschwefelungsgrade vorgestellt, nach Gleichung 35 sind sie 50%, 78% und $<98\%$ - die dafür benötigten Zeiten sind jedoch für industrielle Anwendungen zu hoch.

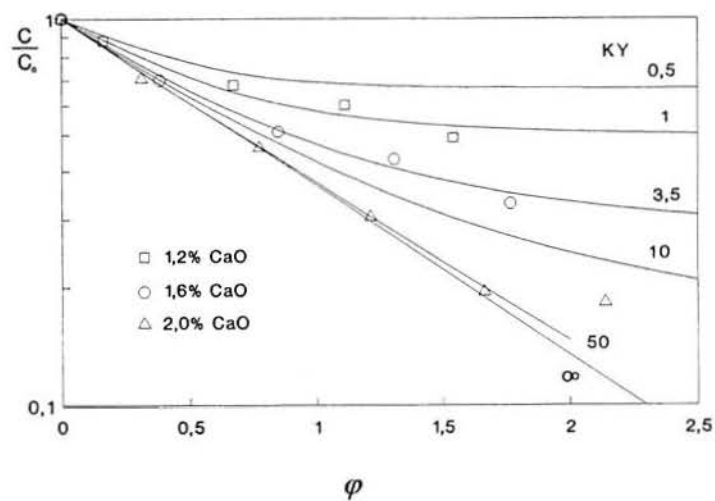


Bild 36: Dimensionlose Konzentration an Schwefel im Eisens als Funktion von φ , Uno-Version

Der Entschwefelungsgrad kann mit kleinen Mengen an Zuschlägen stark verändert werden (Bild 32). Mit 0,25 kg Na_2CO_3 und 5 kg Kalk pro Tonne Eisen wurde ein S-Endwert erreicht, der größer ist als der für reines CaO. Bei der Wahl zwischen einer größeren CaO-Menge und der Verwendung von Zuschlägen müssen zusätzliche Faktoren wie

Entschwefelungskosten, Deponieprobleme und Belastung der Arbeitsbedingungen berücksichtigt werden.

- Duo-Version

Der Einfluß der Kalkmenge auf die Entschwefelung des Basiseisens in der Duo-Version des Reaktors (Bild 33) zeigt, daß mit einem S-Anfangsgehalt von ca 0,07% im Eisen und mit 10 kg/t bzw. 20 kg/t Kalk innerhalb von 8 Minuten Reaktionszeit betrieblich gerechte S-Endgehalte erreicht werden.

Für die Kalkmengen 10, 15 und 20 kg/t wurde die dimensionlose Konzentration $\%S/\%S_0$ errechnet; sie ist als Funktion der Zeit in Bild 37 dargestellt. Ab 15 kg/t Kalk und innerhalb von 8 Minuten Reaktionszeit waren die Entschwefelungsgrade größer als 85%. Wiederum wurde hier die Tangente eingezeichnet. Zwischen 4 und 8 min Reaktionszeit weicht sie ebenso von der 20 kg/t Kurve ab. Die Anpaßung zwischen der Tangente und der Kurve ist in den ersten Minuten ähnlich wie bei der Uno-Version. Die Halbwertszeit wurde auf 2,4 min berechnet und weist damit für die Entschwefelung mit Kalk in der Duo-Version des Reaktors einen k -Wert von $0,29 \text{ min}^{-1}$ auf.

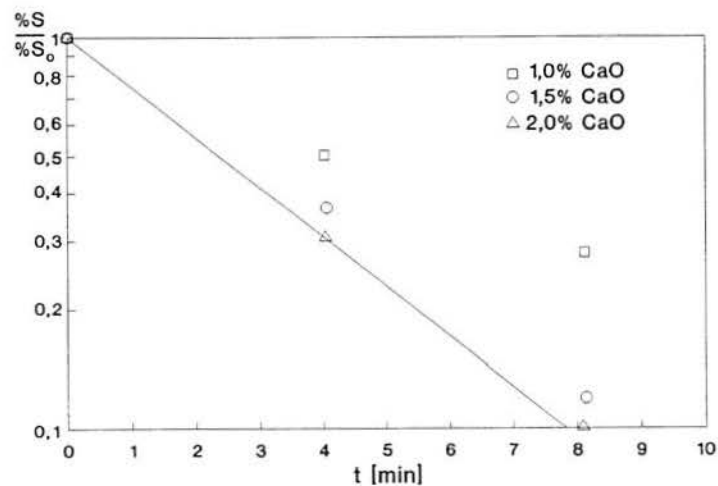


Bild 37: Dimensionlose Konzentration an Schwefel im Eisens als Funktion der Zeit, Duo-Version

Die entsprechenden Kapazitätswerte (Bild 38) für 10, 15 und 20 kg/t Kalk sind <1, ~3,5 und >50 und somit besser als die der Uno-Version.

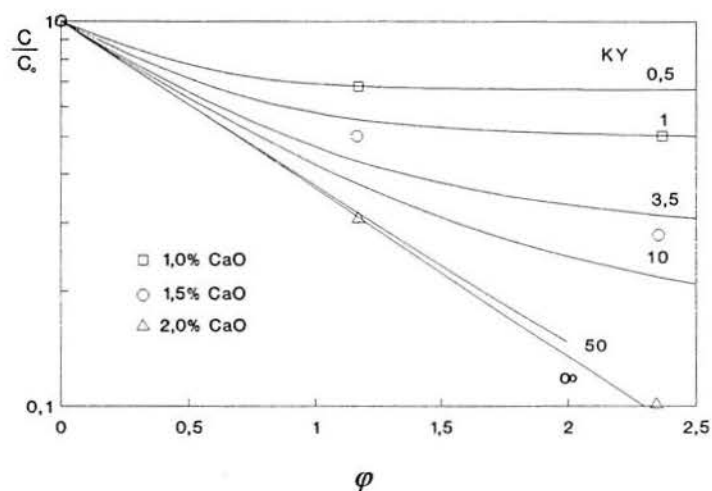


Bild 38: Dimensionlose Konzentration an Schwefel im Eisens als Funktion von φ , Duo-Version

Für die Entschwefelungskinetik beider Versionen sind dann hohe Kapazitätswerte - d.h. große Mengen an CaO - und hohe Umsatzzahlen - d.h. eine große Austauschfläche zwischen Extraktions- und Metallphase und ein großer Stoffübergangskoeffizient - besonders nützlich.

Die mittlere Anfangstemperatur lag bei 1510°C und im Vergleich mit der Uno-Version ca. 40-50°C höher (Bild 34); der Wärmekapazität der Schmelze ist zweimal größer als bei der Uno-Version und kann die Ausmauerung ohne großen Temperaturverlust erwärmen. Der Temperaturverlust während des Versuches betrug immerhin nach 8-9 min ca. 70°C; der Temperaturabfall von ca. 12°C/min blieb unabhängig von der verwendeten Kalkmenge. Dies steht als Folge der chemischen Zusammensetzung der Ausmauerung, die aus vergleichbarem hoch wärmeleitendem Al_2O_3 besteht, und seiner dünnen Wandstärke.

Für beide Versionen liegen die gemessenen Versuchs- und Halbwertzeiten für die Entschwefelung mit Kalk in einer ähnlichen Größenordnung vor wie die Werte aus der Literatur (Tabellen 15 und 16). Einige CaC_2 -Ergebnisse ergänzen die Vielzahl der Möglichkeiten und wurden ebenfalls aufgenommen.

Reagenz	Menge [%]+[Kg] ¹⁾	S-Änderung		$\Delta\text{S}/\text{So}$ [%]	Verfahren	Behandlungs- zeit [min]	ΔT ²⁾ [°C]
		%So	%S				
<i>Elektromagnetische Kräfte</i>							
CaO	2	0,08	0,015	81	Uno-Version	7-8	70-90
CaO+CaF ₂	1+0,4	0,09	0,02	78	"	8	40
CaO+Na ₂ CO ₃	1+0,5	0,08	0,015	81	"	8-9	40
CaO	2	0,08	0,007	91	Duo-Version	8	70
<i>Mechanische Bewegung von Gefäß: Drehen</i>							
CaO	2	0,10	0,005	95	Kalling-Domnarvet	15-30	
CaO	1,6	0,06	0,010	83	"	8-10	
Na ₂ CO ₃	1-2	0,11	0,02	82	Schleudernreaktor	10-20[sec] ³⁾	25-42
<i>Mechanische Bewegung von Gefäß: Schütteln</i>							
CaO	1,5-2	0,10	0,010	90	Schüttelpfanne	10-15	
CaO+CaF ₂	1,6+20	0,085	0,005	94	"	15	
CaC ₂	0,50	0,075	0,012	84	"	10	28-44
CaC ₂	0,5	0,057	0,01	82	DM-Schüttelpfanne	2	
<i>Mechanische Bewegung von Teilen</i>							
CaC ₂	0,5-0,75	0,07	0,005	93	Hohl-Quirl	4	
CaC ₂	0,66	0,08	0,009	89	Rheinstahl-Quirl	4	
CaC ₂	0,15	0,022	0,003	86	KR-Quirl	5	
<i>Reagenz-Injektion</i>							
CaO	2	0,10	0,006	94	Wahl (Bodeninj. + N ₂)	3	
<i>Gas-Injektion</i>							
CaC ₂	1	0,10	0,01	90	Volianik; Lanze, N ₂ -Inj.	3-4	
CaC ₂	0,75	0,10	0,01	90	Poröser Stein, N ₂ -Inj.	3-4	
CaC ₂	0,22	0,10	0,01	90	'Dwell ladle', N ₂ -Inj.	8 ³⁾	

1) Kg Zuschlag je 10 Kg/t CaO

2) Temperaturverlust während der Behandlung

3) Verweilzeit (kontinuierliches Verfahren)

Tabelle 15: Behandlungszeiten einiger Guß- und Roheisenentschwefelungsverfahren sowie der Uno- bzw. Duo-Version des Reaktors /22, 58, 59/

Reagenz	Menge	S ₀	C	Si	Rührmethode	t½	Liter.
	Fe [t]	[%]	[%]	[%]		[min]	
<i>Gas-Injektion</i>							
CaO	300	0,04	4,3	0,5	Lanze	~19*	60
CaC ₂ +15%CaCO ₃	"	"	"	"	"	~11*	"
CaO	1	0,09	3,7	-	Lanze, CH ₄	~8*	33
CaO+CH ₄	165	0,1	-	-	Impeller	6,93**	"
<i>Reagenz-Injektion</i>							
CaO-Mg-Inj. (0,1kg/min)+Al	0,4	0,03	4,1	0,7	Lanze, N ₂ (82 /min)	2,5**	61
CaO-Mg-Inj. (0,04kg/min)+Al	0,4	"	"	"	Lanze, N ₂ (80 /min)	7,2**	"
CaO-Mg-Inj. (0,1kg/min)	0,4	"	"	"	Lanze, N ₂ (82 /min)	12,7**	"
CaC ₂ (0.1kg/min)	0,4	0,05	"	"	Lanze, N ₂ (35 /min)	13,3**	"
<i>Mechanische Bewegung von Teilen</i>							
CaO+Na ₂ CO ₃ + Koks	5-8	-	-	-	Quirl	~4*	62
<i>Mechanische Bewegung vom Gefäß: Drehen</i>							
CaO	-	-	-	-	Drehreaktor	~4*	63
CaO+Koks	6	0,06	3,6	1,14	Drehreaktor, 40 UPM	~2*	64
<i>Elektromagnetische Kräfte</i>							
CaO+Holzkohle	0,5	0,08	2,7	1,8	Uno-Version	3,1	-
CaO+Holzkohle	1	0,08	3,7	1,5	Duo-Version	2,4	-

* Berechnung aus Grafik.

** Als Zeitkonstante angegeben.

Tabelle 16: Halbwertzeiten einiger Labor- und Industrie-Entschwefelungsanlagen sowie der Uno- bzw. Duo-Version des Reaktors /60, 61, 62, 63, 64/

Die kürzere Halbwertzeit der Duo- Version kann auf die größere Rührwirkung und auf die höhere Anfangstemperatur im Reaktor zurückgeführt werden.

Um 10-15°C wärmte sich das Kühlwasser im Induktor auf; bis 25 kW werden dadurch mit dem Kühlwasser pro Induktor entfernt. Bei einer elektrischen Leistung von 50 kW werden somit ~50% der Induktorenleistung entzogen.

8. Gesamtdiskussion

Ein klassischer Weg zum Einbringen pulverförmiger oder granulierter Stoffe in Metallbädern besteht darin, die Stoffe in einem Gasstrom zu suspendieren und mittels einer Lanze in das Bad einzublasen. Während des Einblasens kann ein Teil der Suspension durch den Gasstrom wieder ausgetragen werden. Die Folge ist eine Herabsetzung des Wirkungsgrades des Verfahrens. Für die Aufbereitung von Hüttenstäuben bzw. die Trennung von Zink und Blei ist es vorteilhaft ohne Trägergas zu arbeiten, um große Abgasreinigungsanlagen zu vermeiden.

Die Verwendung von induktiven Mischkräften im Reaktor, die das Metallbad rühren, bietet diese Möglichkeit. Er kann in vielen Bereichen der Hüttenindustrie, insbesondere in der Sekundärmetallurgie angewendet werden. Im Reaktor sind das Einmischen von Feingütern zum Einschmelzen, Zurückgewinnen von Wertstoffen, Verglasen von Rückständen, Legieren, die Gußeisenbehandlung und sekundärmetallurgische Behandlungen möglich /65, 66, 67/.

- Der Reaktor

In den vorherigen Kapiteln 'Rühren und Mischen' und 'Elektromagnetische Einrichtungen für Flüssigmetalle', wurde die Konzeption des Reaktors ausführlich behandelt. Desweiteren wurden die Varianten und Optimierungsmöglichkeiten des Verfahrens beschrieben. Es sind grundsätzlich zwei Versionen des Reaktors zu unterscheiden: die Uno-Version, die mit einem und die Duo-Version, die mit zwei Induktoren arbeitet.

- Versuche mit flüssigem Zinn

Für die Umsetzung dieser Idee in der Praxis dienten die Versuche mit flüssigem Zinn in einer Uno-Version des Reaktors, die im Kapitel 5 dargelegt und erörtert wurden; wichtige Eigenschaften des Reaktors sind u.a.:

Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche:

Für das Dispergieren von Schlackentropfen oder festen Teilchen im Bad spielt die Höhe, Richtung und Ort der Maximalströmungsgeschwindigkeit im Metallbad eine große Rolle.

Für den einphasigen Netzfrequenz-Induktionstiegelofen liegt die Maximalgeschwindigkeit (nach oben gerichtet) in der Tiegelachse etwa auf Höhe des oberen Wirbelpunktes. Bei höheren Frequenzen verlagern sich die Kräfte immer mehr in den Randbereich der Schmelze und bewirken ein lokales Ansteigen der Strömungsgeschwindigkeit. Für Frequenzen höher als 500 Hz liegt die Maximalgeschwindigkeit (nach unten gerichtet) in der Tiegelrandzone.

Diese Bereiche sind für eine Emulgierung der Reagenzschicht ungeeignet, da sie tief im Bad liegen.

Simulationsberechnungen zeigen, daß die Höchstgeschwindigkeitswerte für 50 Hz (2 t Ofen) bei 45-50 cm/s liegen. Bei 500 Hz sinkt der Wert auf 20 cm/s. Gemessene Oberflächengeschwindigkeitswerte liegen zwischen 15-60 cm/s für 50 Hz, (345 kW), zwischen 20-40 cm/s (580 kW) und zwischen 10-30 cm/s (257 kW) für 150 Hz /43/.

Beim zentrischen Gaseinblasen strömt die Metallschmelze in der oberen Hälfte des Bades schnell, während in dem unteren Bereich, mit der Ausnahme der Pfannenachse, sehr geringe Strömungsgeschwindigkeit vorhanden sind (Totzone). Die Maximalströmungsgeschwindigkeit für zentrisches Einblasen liegt in der Pfannenachse, zeigt von unten bis oben den gleichen Wert und ist von der Gasstrommenge abhängig. Die Radialgeschwindigkeiten im Pfannenzentrum ($r/R = 0$) dagegen zeigen Werte gleich Null und erreichen bei $r/R = 0,6$ ein Maximum; die Strömungsgeschwindigkeitswerte der Behälterachse liegen höher als die maximalen Radialgeschwindigkeitswerte /68/.

Für einen Gasstrom von $500 \text{ Ndm}^3/\text{min}$ wurde eine Maximalströmungsgeschwindigkeit von $\sim 80 \text{ cm/s}$ berechnet. Die gemessenen Oberflächengeschwindigkeitswerte für eine Stahlpfanne mit 60 t Kapazität und Spülgas Argon liegen zwischen 10-40 cm/s bei r/R zwischen 0,25 und 0,75 und einem Gasstrom von 30 bis $460 \text{ Ndm}^3/\text{min}$ /69/.

Der Reaktor besitzt im Vergleich zum Induktionstiegelofen und zur mit gasgerührten Pfanne seine größte Strömungsgeschwindigkeit am Abreißpunkt der Reagenzschicht. Berechnungen nach dem im Kapitel 5 diskutierten Modell zeigen, daß die Strömungsgeschwindigkeiten zwischen ~ 150 und $\sim 220 \text{ cm/s}$ liegen. Bei größeren Reaktoren unter gleichen H/D -Verhältnissen stellen sich höheren Geschwindigkeiten ein, da die Wellenhöhe größer wird.

Einziehen von Teilchen ins Bad:

Die kritische Strömungsgeschwindigkeit des Metallbades ist vom Kosinus α ($\alpha =$ Winkel zwischen der Richtung der Grenzflächenkraft und der Vertikalen) proportional abhängig. Ein Teilchen wird leichter in das Bad eingezogen, wenn α groß ist. Dies ist der Fall wenn die Strömung parallel zur Metall-Schlacke-Oberfläche fließt. Zusätzlich beeinflusst die Auftriebskraft den Verlauf des Schlackentropfens; sie zieht die Tropfen nach oben und verursacht ein Abscheiden in die Toppfanne. Die Tropfen werden deshalb vorzeitig abgeschieden, wenn sie horizontale Bahnen laufen. Bei kleinem α dagegen, die emulgierten Tropfen wandern vorwiegend durch die Umlaufströmung in tiefere Bereiche der Schmelze. Dadurch begünstigt ein kleiner α -Wert zum einen den Emulgierungsgrad und zum anderen die

Verweilzeit des Schlackenteilchens. Dies ist u.a. der Fall beim Umfüllen der Pfanne, beim Ofenabstechen und beim induktiven Rühren im Reaktor.

Teilchen im Bad:

Die Form eines Gefäßes hat bei heterogenen Reaktionen zwischen Metallbad und Schlacke oder festen Reagenzien einen Einfluß. Bei der Entschwefelung von Roheisen, die bisher vornehmlich in der Torpedopfanne durchgeführt wurde, war eine intensive Mischung erforderlich. Dies konnte in der Torpedopfanne nur ungenügend realisiert werden, weshalb sie als Entschwefelungsreaktor von der Transportpfanne abgelöst wurde /70, 71/.

Die Form des Reaktors ist im Vergleich mit einer Transportpfanne oder einer Torpedopfanne weniger auf die Zwischenlagerung und den Transport vom flüssigen Metall als auf Mischvermögen hin optimiert. Der runde Querschnitt des Reaktors entspricht der Hauptströmungslinie des gerührten Bades. Diese Form des Reaktors bewirkt, daß die Teilchen mit der Strömung tief ins Bad eingezogen werden. Dadurch wird gleichzeitig ein großer Emulgierungsgrad und eine große Verweilzeit begünstigt; sie sind wichtige Faktoren der Makrokinetik.

Bei einer Vergrößerung der Kapazität des Reaktors soll seine Form erhalten bleiben. E (Abstand zwischen Zylinderhälften) soll dabei kleiner als R (Reaktorradius) sein.

Steuerung der Welle:

Bei den Versuchen mit Zinn wurde die Möglichkeit des Gegenstromverfahrens bei einer Steuerung der Welle erörtert. Es läßt sich mit einer unendlichen Anzahl kleiner Rührkessel beschreiben; in der Praxis wird es jedoch nicht verwirklicht. So wurde bei Versuchen mit der Gegenstromrinne festgestellt, daß der rückströmende Anteil des Eisens mit der Schlacke im Gleichstrom reagiert /72/. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß das Wanderfeld und die Strömung parallel zueinander liegen. In der Versuchsreihe mit flüssigem Zinn konnte lediglich durch eine Steuerung der Welle das Gegenstromprinzip simuliert werden; allerdings sind bei dem Reaktor für das Gegenstromprinzip geeignete Eigenschaften erkennbar. Der induzierte Stromfluß im Bad und die Mischrichtung liegen in einem Winkel von rund 90° zueinander. Die oben angesprochene Problematik des Gegenstromverfahrens kann hier vernachlässigt werden. Zusätzlich sind die Verweilzeiten im Reaktor länger; dies hat für vergleichbare Kapazitäten der Reagenzien einen besseren Ausnutzungsgrad als Folge und stellt für Reagenzien mit kleineren Kapazitäten bessere Bedingungen dar. Der Reaktor benötigt deswegen keine hoch reaktiven Mittel wie z.B. Soda-Schlacke, die bei der Entschwefelung mit der elektromagnetischen Gegenstromrinne erforderlich sind /41/.

- Vorversuche zu möglichen Anwendungen

Nach den Versuchen mit flüssigem Zinn wurden zwei neue Anlagen des Reaktors gebaut, die erste in der Uno-Version mit nur einem und die zweite in der Duo-Version mit zwei Induktoren; sie sollten die Arbeit mit flüssigen Eisenschmelzen erlauben und die unterschiedlichen Ziele der Versuchsreihe zu möglichen Anwendungen verwirklichen.

Die Größe der hier benutzten Versuchsanlagen ist für die verschiedenen großtechnischen Einsätze unterschiedlich anzusehen. Für die Anwendung als Kugelgraphitgußeisen-Behandlungsreaktor ist die vorgestellte Größe für kleine Gießereien bereits einsetzbar. Dies gilt auch für das chargenweise Einschmelzen kleiner Mengen an Schleifstaub oder Legierungsfeingut. Die Wärme für die endothermen Vorgänge soll durch eine Überhitzung des Bades vor dem Chargieren geleistet werden. Für die Aufbereitung von Hüttenstäuben ist eine Wärmezufuhr im Reaktor erforderlich. Dies kann durch das Anflanschen eines Induktionstiegelofens an den Reaktor erfolgen. Hierdurch erhöht sich wiederum die im Reaktor befindliche Eisenmenge. Auch muß der Durchmesser des Ofens dem des Reaktors angepaßt werden.

Diese drei möglichen Anwendungen des Reaktors werden hier weiter verdeutlicht:

Mg-Behandlung von Gußeisen-Schmelzen:

Durch die Behandlung von Gußeisen-Schmelzen mit Magnesium wird Graphit kugelförmig ausgeschieden. Hierdurch verbessern sich im Gegensatz zu Gußeisen mit lamellarem Graphit die Werkstoffeigenschaften.

Die Behandlungsversuche wurden vordiskutiert. In diesen zeigte sich, daß die Zugabe von reinem Magnesium nicht zur vollständigen Nodularisierung führt. Dies konnte erst nach einem Umbau des Reaktors und durch die Zugabe einer Magnesiumvorlegierung erreicht werden.

Zudem wurde für die Mg-Behandlung des Gußeisens ein Ablaufplan entwickelt: Anstatt eine Transportpfanne einzusetzen wird der Reaktor unmittelbar am Ofen gefüllt; ein Temperaturverlust beim Umfüllen wird dadurch vermieden. Danach erfolgt die Behandlung im Behandlungsstand durch die Zugabe von 2,1% Behandlungsmittel mit ~5% Magnesium unter Erzeugung einer Stickstoffatmosphäre im Reaktor beim gleichzeitigen Rühren. Dadurch stellte sich ein Magnesiumgehalt im Eisen von ca. 0,055%, was zu einem Nodularisierungsgrad von 100% führte. Mit 160-170 Nodulen/mm² ist das produzierte Kugelgraphitgußeisen mit dem in anderen Gießereien erzeugten vergleichbar.

Weitere Möglichkeiten zur Mg-Behandlung von Gußeisen im Vergleich zum Einsatz des Reaktors soll nachfolgend kurz diskutiert werden /58, 73, 74, 75, 76/:

- Wie beim Draht-Verfahren kann die Eisenbehandlung im Reaktor in jedem beliebigen Platz des Werkes geschehen; das Draht-Verfahren zeigt allerdings die höchsten Behandlungskosten aller Verfahren.
- Durch die Reinmagnesiumverfahren wie PAM- und Fischer-Konverter-Verfahren wird der Gehalt der in der Schmelze vorhandenen Elemente wie Silizium und Nickel nicht durch die zwangsläufig in den Legierungen enthaltenen erhöht; hierdurch können im Gegenteil zum Reaktor beim Erschmelzen von Gußeisen Rohstoffe mit höheren Ni- oder Si-Gehalten eingesetzt werden.
- Bei den Autoklavenverfahren ist die Behandlungspfanne völlig vom Arbeitsraum abgetrennt; hierdurch kommt es zu keiner Staubemission.
- Obwohl auch mit anderen Verfahren das gleichzeitige Legieren möglich ist; erlaubt der Reaktor zudem eine vollständige und schnelle Homogenisierung des Metalls.
- Im Gegensatz zum Reaktor-Verfahren müssen bei anderen Verfahren Vorkehrungen getroffen werden; z.B. bei der Tauchglocke sowie beim Fischer-Konverter der Einsatz des Magnesiums und die Reparatur der beweglichen Teile.
- Im Gegensatz zu einigen anderen Verfahren wird beim Reaktor-Verfahren das Transportgefäß zwischen Ofen und Gießkasten als Reaktor verwendet.

Einschmelzen von Feinanteilen:

Der Reaktor bietet die Möglichkeit des Einschmelzens von Feinanteilen. Hierzu wurden Versuche mit der Duo-Version durchgeführt; die bereits vordiskutiert wurden. Mit Eisenschwammfeinanteil und Fe-Mn-Legierungsstaub wurde festgestellt, daß diese Stoffe fast vollständig in metallischer Form in das Bad überführt werden konnten. Mindestens 90% des Mangans sind ins Bad gegangen und die Ausbeute beim Einschmelzen von Eisenschwammfeinanteil war sogar größer.

Wahlweise kann man Schleifstaub oder Legierungsstaub in die Ausgußrinne eines Schmelzers einbringen, bzw. auf den Boden einer Pfanne vor dem Abstechen gelegt werden. Es gibt jedoch keine Garantie, daß Endreduktionsvorgänge bei oxidierten Materialien vollständig ablaufen werden und die theoretische, im Voraus berechnete, Zusammensetzung des flüssigen Metalls erreicht wird.

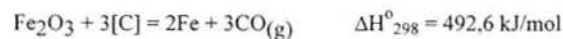
Das Einschmelzen von staubförmigem Eisenschwamm ist ein Problem anderer Art, besonders wenn Eisenschwamm bereits pulverförmig hergestellt wird. Schwierigkeiten, wie z.B. die Rückoxidation in der Ofenatmosphäre können auch durch eine Brikettierung und das Einschmelzen dieser Briketts in einem Herdofen überwunden werden /77/.

Zn-Anreicherung:

Auch bei den Versuchen zur Zn-Anreicherung wurde die Duo-Version des Reaktors eingesetzt. Da in den Versuchen mit flüssigem Zinn dieser Reaktortyp nicht vorhanden war, galten sie - zusammen mit den Versuchen zum Einschmelzen von Feingütern - als Test für diese neue Version des Reaktors.

Die Ergebnisse der Zn-Anreicherung wurden bereits vordiskutiert. Ein Zn-Anreicherungsgrad von ca. 90% für die Mehrzahl der durchgeführten Versuche ordnet den großtechnischen Einsatz des Eisenbades für die Entsorgung von Hüttenstäuben als erfolgversprechend ein. Die Benutzung eines Metallbad zu diesem Zweck ist nicht üblich; es wurde nicht in einer von Barcza und Nelson durchgeführten umfangreichen Literatur-Recherche der technologischen Möglichkeiten zitiert /78/.

Die Zn-Anreicherung ist jedoch nicht durch die angestrebte Reduktion mit Kohlenstoff erreicht worden. Dieses Verhalten scheint im Widerspruch zu den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten zu sein. Bei 1600°C und ab ca. 0,3% ist das Desoxidationsvermögen von im Eisenbad gelöstem Kohlenstoff größer als von Silizium /79/. Die Aktivität von SiO₂ in der Schlacke kann allerdings diese Vorstellung ändern: bei verminderten SiO₂-Aktivitäten nimmt das Desoxidationsvermögen von Silizium drastisch zu /23/. Entscheidende Ergebnisse sollen mit Versuchen im kontinuierlichen Reaktor erreicht werden. Für die Reduktion der im Reaktor enthaltenen Stäube, mit der im Kapitel 6 vorgestellten Zusammensetzung, über Kohlenstoff werden ca. 1100 kWh pro Tonne Staub benötigt. Wird der Energieanteil der Reduktion des Eisenoxides - 2008 mol oder 322 kg - nicht betrachtet, sinkt der obige Wert auf 672 kWh:



Die Wärme wird für die Reduktion des Zinkoxids zu 32%, die Reduktion des Eisenoxids zu 22% benutzt. Beim Verlassen des Reaktors werden diesem durch CO 12%, und durch Eisen plus Schlacke nochmals 12% entzogen. Produziert werden: 239 kg Zn, 248 kg Eisenbad, 277 kg Schlacke und 236 Nm³ CO pro Tonne Staub.

Das Tectronics-Plasma-Verfahren benötigt für 1-1,3 t/h Staub (30/35% ZnO/Zn) einen durchschnittlichen Energieverbrauch von 1.2 MWh bei einem Ausnutzungsgrad von >80%. Die Schlackenmenge beträgt 300 kg/t; das Austraggasvolumen 420 Nm³/t. Das eingesetzte Zinkoxid kann zu 60-70% elementar im Kondensator abgeschieden werden /80/.

- Versuche zur Entschwefelung

Hier wurden die Uno- sowie die Duo-Version des Reaktors angewendet. Bekannt ist die gute kinetische Leistung des Kalziumkarbides bei der Entschwefelung /22/. Der Einsatz dieses Stoffes führt aber zu gefährlichen Situationen am Arbeitsplatz und bereitet nach der Entschwefelung bei der Deponierung Probleme. Die Vorgabe bei den Entschwefelungsversuchen war somit, nur mit billigen und umweltfreundlichen Entschwefelungsmitteln auf Kalkbasis zu arbeiten und die mangelhafte Makrokinetik des Kalks grundsätzlich mit Hilfe des Reaktors zu verbessern. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe wurden bereits vordiskutiert.

Die Uno-Version zeigte, daß es vorstellbar ist, die Entschwefelung mit CaO als Entschwefelungsmittel als ersten Schritt kurz vor der Behandlung des Gußeisens mit Magnesium in derselben Pfanne durchzuführen. Mit 2% Kalk wurde innerhalb von 7 min ein Entschwefelungsgrad von 80% realisiert. In diesem Fall würde die teure Mg-Legierung nicht mit dem im Bad gelösten Schwefel vernichtet; die Wärmeverluste durch die Pfanne und für die Aufwärmung des Kalks sollte durch eine Überhitzung des Bades geleistet werden.

Begrenzte Zuschläge von Soda oder Flußspat können allerdings bei hohem S-Anfangsgehalt behilflich sein. Schon durch einen 5%-igen Sodazuschlag konnte ein Sprung im Entschwefelungsgrad mit der Uno-Version des Reaktors nach 7 min von ~55% auf ~75% festgestellt werden. Soda ist bekanntlich ein wirkungsvolles Entschwefelungsmittel /22/. Bei der Zugabe von 4% Flußspat sind die Ergebnisse von Katz und Landefeld /54, 55/ bestätigt worden; auch hier ist der Entschwefelungsgrad von ~55% auf ~75% gestiegen. Das Angriffspotential dieser Zuschläge auf die Zustellung des Reaktors sind jedoch nicht untersucht worden.

Die Duo-Version zeigte mit 2% reinem Kalk nach 7 min Rührzeit einen Entschwefelungsgrad von ~85%. Dies bedeutet, daß sowohl die Duo-, als auch die Uno-Version bei der Entschwefelung von kleinen Eisenmengen (bis ca. 2 Tonnen) angewendet werden können.

Über die Halbwertzeiten der zwei Versionen des Reaktors ist es möglich, die Eigenschaften beider Anlagen zu vergleichen. Da die Halbwertzeiten bei 3,1 und 2,4 min für die Uno- bzw. Duo-Version liegen, wird ein gewünschter Entschwefelungsgrad im flüssigen Eisen mit der Duo-Version ca. 20% schneller erreicht. Zur Halbierung des S-Gehaltes bei einer Kapazität von 1000 kg bei der Duo-Version und 500 kg bei der Uno-Version ist der Durchsatz der Duo-Version mit 417 kg/min ca. 160% größer als der Durchsatz der Uno-Version.

Mit den bereits im Kapitel 7 errechneten Zeitkonstanten lassen sich die Gesamtstoffübergangskoeffizienten β_{tot} für die Entschwefelung mit Kalk im Reaktor durch das Modell für Metall und Reagenz im permanenten Phasenkontakt durch

$$\beta_{tot} = \frac{k \cdot V^I}{F} \quad (36)$$

ermitteln.

Die unbekante Grenzfläche F ist annäherungsweise gleich der Gesamtfläche der Kalkkörner einzusetzen. Hierbei wird das Korngrößenspektrum durch ein fiktives mit gleich großen Teilchen ersetzt. Deren Durchmesser wird so gewählt, daß die Gesamtfläche beider Körnerverteilungen übereinstimmt /81/. Nach dieser Methode ist die Gesamtfläche für die Uno-Version 70 m^2 und für die Duo-Version 57 m^2 .

Man erhält für die Uno-Version $\beta_{tot} = 0,8 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ und für die Duo-Version $\beta_{tot} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$. Im Vergleich mit der Entschwefelung durch eine Schlacke /11, 82/ bzw. durch Kalk /7/ sind diese Werte allerdings sehr niedrig. Die in die Gleichung 36 eingehenden Variablen sind bis auf die Fläche als verläßlich zu betrachten. Die angesprochene Abweichung erklärt sich damit, daß die Kalk-Eisenbad-Grenzfläche tatsächlich kleiner ist als die gerechnete. Eine Tendenz der Kalkkörner zur Agglomeration wurde bei den Entschwefelungsversuchen beobachtet: der Kalk bildete kleine Agglomerate, die kurz nach der Behandlung ca. 3 bis 10 mm Durchmesser zeigten. Über eine ähnliche Erscheinung wird für feine Kalkkörner (Durchmesser kleiner als 0,5 mm) im Schrifttum bei der Entschwefelung von Roheisen mit Kalk berichtet /83/.

9. Zusammenfassung

Für die Erhöhung der Qualität der Stahl- und Eisenerzeugnisse werden Schmelze mit aktiven Mitteln behandelt, die überwiegend in flüssigem oder festem (pulverförmig oder granuliert) Zustand dem Metallbad zugegeben und mit ihm vermischt werden sollen. Beim Mischen kommt es zum u.a. Verlust von Feingütern und zu schlechten Arbeitsbedingungen. Aus diesen Gründen wurde ein Reaktor konzipiert, der ohne Fördergas, Rührwerk oder Gefäßbewegung das Einmischen von Feingütern mit Schmelzen verbessert; seine Mischwirkung beruht auf induktiven Kräften und einer günstiger Geometrie. Er ist somit geeignet für den Einsatz in Verfahren der Sekundärmetallurgie.

Es wurden zwei Versionen des Reaktors konzipiert: die Uno mit einem Induktor und die Duo-Version mit zwei Induktoren. Eine Anlage mit gleichzeitiger Erwärmung befindet sich weiterhin in der Entwicklung.

Zu Beginn dieser Arbeit wird die Bedeutung des Rührens für die Metallurgie beschrieben. Besondere Beachtung gilt dem Einfluß des Rührens auf die Transportvorgänge in den beteiligten Phasen. Es werden Beispiele von Interphasen- und Intraphasenprozessen gegeben. Die dissipierte Energie, ihr Zusammenhang mit Halbwertszeit und Mischzeit und die unterschiedlichen Rührmöglichkeiten unter besonderer Berücksichtigung der Entschwefelung werden anschließend erörtert.

Es folgt eine Beschreibung der verschiedenen elektromagnetischen Einrichtungen. Hierbei werden die Lorentz'sche Kraft und der Einfluß der Arbeitsfrequenz betont.

Der Reaktor, seine Charakteristika, Versionen und Parameter werden dargestellt.

Eine Reihe von Versuchen wird beschrieben, die Hinweise über die Realisierbarkeit des großtechnischen Einsatzes geben sollen:

Für die Herstellung von Kugelgraphitgußeisen wird ein Mg-Behandlungsverfahren vorgestellt; es zeigte sich hier ein geringer Temperaturverlust der Schmelze vom Ofen bis zum Gießen, kurze Behandlungszeit, gutes Mg-Ausbringen und hohe Homogenität des Bades.

Eine weitere Möglichkeit liegt in Einschmelzen von Feinanteilen wie Eisenschwammfeinanteil und Fe-Mn-Legierungsstaub; die Ergebnisse deuten darauf hin, daß eine Ausbeute größer als 90% mit geringem Aufwand möglich ist.

Die letzte Versuchsreihe zur möglichen Anwendungen stellt die Zn-Anreicherung von Hüttenstäuben dar. Beim Einrühren und Vermischen von Stäuben mit dem Eisenbad wird das Zinkoxid durch den Silizium und teilweise durch den Kohlenstoff des Bades reduziert. Zink,

Pb und CO verlassen der Reaktor und verbrennen in der Luft. Die hoch sauerstoffaffinen Oxide werden verschlackt. Ergebnisse dieser Versuche zeigten ein Zn-Anreicherungsgrad um 90%. Die Verarbeitung von Industriestäuben im großtechnischen, kontinuierlichen Betrieb macht eine zusätzliche Energiezufuhr erforderlich.

Die Sekundärmetallurgie wird besonders mit dem Thema Entschwefelung in Verbindung gebracht. Versuche mit den zwei Versionen des Reaktors und Entschwefelungsmittel auf Kalkbasis werden geschildert. Im Gegensatz zur Uno-Version, wurden für die Duo-Version kleinere Halbwertzeiten gemessen; mit diesem Reaktortyp wird ein gewünschter Entschwefelungsgrad ca. 20% schneller erreicht. Beide Versionen zeigen nach sieben Minuten Behandlungszeit einen Entschwefelungsgrad >80%. Außerdem wurde deutlich demonstriert, daß es möglich ist, die Makrokinetik des Verfahrens mit kleinen Zuschlagmengen anderer Reagenzien wie Soda zu beeinflussen.

10. Literaturverzeichnis

- /1/ Metz, P.:
Verfahren zum Behandeln von Metallschmelzen und Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens
Europäisches Patent Nr. EP-B1 0 252 308, Anmeldetag: 6.6.87
Patentinhaber: Küttner GmbH & Co. KG
- /2/ El Gammal, T.:
Grenzschicht - Konzept
Kinetik metallurgischer Vorgänge bei der Stahlherstellung
Dahl, W.; Lange, K.L.; Papamantellos, D.; (Hergg.); 12.-14. Okt. 1970, Aachen S.91-101, Stahleisen, Düsseldorf, 1972
- /3/ Oeters, F.:
Zur Kinetik des Frischens unter besonderer Berücksichtigung des Sauerstoffaufblas-Verfahrens
Arch. Eisenhüttenwes. 33 (1966) Nr.3, S.209-19
- /4/ Oeters, F.:
Metallurgie der Stahlherstellung
Springer-Stahleisen, Berlin-Düsseldorf, 1989
- /5/ Pehlke, R.D.:
Einfluß des Rührens in metallurgischen Systemen
Kinetik metallurgischer Vorgänge bei der Stahlherstellung,
Dahl, W.; Lange, K.L.; Papamantellos, D.; (Hergg.); 12.-14. Okt. 1970, Aachen S.177-87, Stahleisen, Düsseldorf, 1972
- /6/ Fix, W.; Trömel, G.; Müller-Stock, H.W.:
Untersuchung zum Ablauf Entschwefelungsreaktion zwischen kohlenstofffreiem Eisen und $\text{FeO}_n\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacken bei 1600° C
Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970) S.939-45
- /7/ Oeters, F.; Strohmenger, P.; Pluschkell, W.:
Kinetik der Entschwefelung von Roheisenschmelzen mit Kalk und Erdgas
Arch. Eisenhüttenwes. 44 (1973) Nr.10, S.727-33

- /8/ Thoi,T.Do; El Gammal,T.; Prothmann,B.:
Einfluß des Mischens auf die Abscheidung von Einschlüssen
6. Aachener Stahlkolloquium, 12.-13. Juni 1990
S.4.6/1-7, RWTH, Aachen, 1990
- /9/ Oeters,F.:
Kinetik der Prozeßschritte bei der Stahlherstellung
Steel Research 60 (1989) Nr.11, S.485-95
- /10/ Lange,K.W.:
Disperse Systeme und Stofftransport
Kinetik metallurgischer Vorgänge bei der Stahlherstellung
Dahl,W.; Lange,K.W.; Papamantellos,D. (Hergs.); 12.-14. Okt. 1970, Aachen
S.359-75, Stahleisen, Düsseldorf; 1972
- /11/ Deng,J.; Oeters,F.:
Mass Transfer of Sulfur from Liquid Iron into
Lime-saturated CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂-Slags
Steel Research 61 (1990) Nr.10, S.438-48
- /12/ Wei,T.; Oeters,F.:
A Model Test for Emulsion in Gas-Stirred Ladles
Steel Research, 63 (1992) Nr.2, S.60-8
- /13/ Mietz,J.; Schneider,S.; Oeters,F.:
Emulsification and Mass Transfer in Ladle Metallurgy
Steel Research 62 (1991) Nr.1, S.10-5
- /14/ Szekely,J.; Themelis,N.J.:
Rate Phenomena in Process Metallurgy
Wiley-Interscience, New York, 1971
- /15/ Haida,O.; Emi,T.; Yamada,S.; Sudo,F.:
Injektion of Lime base Powder Mixtures to Desulfurize Hot Metal in Torpedo-Cars
Scaninject II, 12.-13. Juni 1980, Lulea
Bericht Nr.20, Jernkontoret (Hergg.)
- /16/ Löscher,W.; Fix,W.; Wiemer,H.-E.:
Zur Vorentphosphorung von Roheisen in Pfanne und Konverter
Stahl und Eisen 105 (1985) Nr.10, S.581-7

- /17/ Nakanishi,K.; Fujii,T.; Szekeley,J.:
Possible Relationship Between Energy Dissipation and Agitation
in Steel Processing Operations
Ironmaking Steelmaking 2 (1975) S.193-7
- /18/ Neifer,M.; Rödl,S.; Sucker,D.:
Modellversuche und Simulationsrechnungen zur Strömung und Vermischung
in gasgerührten Pfannen
Stahl und Eisen 112 (1992) Nr.9, S.105-9
- /19/ Turkdogan,E.T.:
Ladle Deoxidation, Desulphurisation and Inclusions in Steel - Part 2: Observations
in Practice
Arch. Eisenhüttenwes. 54 (1983) Nr.2, S.45-52
- /20/ Sundberg,Y.:
Mechanical Stirring Power in Molten Metal in Ladles Obtained by Induction
Stirring and Gas Blowing
Scand. J. of Metallurgy 7 (1978) S.81-7
- /21/ Erkeskin,K.T.; Friedrichs,H.A.; Dahl,W.; Lange,K.W.:
Simulation of Gas Dispersion in a Metallurgical Bubble Reactor
Steel Research 64 (1993) Nr.12, S.581-7
- /22/ Wilson,W.G.; McLean,A.:
Desulfurization of Iron and Steel and Sulfide Shape Control
AIME, Warrendale, 1980
- /23/ Rosenqvist,T.:
Principles of Extractive Metallurgy
McGraw-Hill, New York, 1974
- /24/ Anonym:
Gazal for Iron Desulfurization
Journal of Metals 12 (1960) März, S.231
- /25/ Spire,E.:
Electric Furnace Steel Conference
S.75-84, Tagungsband Nr. 9, AIME, Warrendale 1951

- /26/ Scholl,S.:
Method for Continuous Desulfurizing and Recarbonizing
by use of the Gazal Porous Plug Method
AFS Transactions 76 (1968) S.123-6
- /27/ McGlothlin,G.:
Continuous Desulfurization of Iron in High-Production
Foudries by the Porous Plug Process
AFS Transactions 85 (1977) S.5-8
- /28/ Trentini,B.; Wahl,L.; Allard,M.:
An Efficient Method of Desulfurizing Liquid Pig
Transactions AIME 9 (1957) Nr.9, S.1133-9
- /29/ Rommerswinkel,H.-W.:
Untersuchung zum Ablauf der Desoxydation und Entschwefelung
beim Einblasen von Kalziumkarbid in Stahlschmelzen
Dr.-Ing.-Dissertation, RWTH, Aachen, 1973
Förster,E.; Klapdar,W.; Richter,H.; Rommerswinkel,H.-W.; Spetzler,E.; Wendorff,J.:
Desoxidation und Entschwefelung durch Einblasen von Calciumverbindungen
in Stahlschmelzen und ihre Auswirkungen auf die mechanischen
Eigenschaften an Grobblechen
Stahl und Eisen 94 (1974) Nr.11, S.474-502
- /30/ Gruner,H.; Bardenheuer,F.; Rommerswinkel,H.-W.; Schulte,H.:
Entschwefelung des Stahles im Anschluß an den Erschmelzungsprozeß
Stahl und Eisen 96 (1976) Nr.20, S.960-4
- /31/ Schulz,H.-P.; Mandel,J.; Gerling,H.-W.:
Die Nachentschwefelung von Roheisen mit einem Vollkörperrührer
in der Abstichrinne des Hochofens
Stahl und Eisen (1971) Nr.4, S.165-172
- /32/ Haverkamp,K.D.; Schulz,H.-P.; Mandel,J.:
The Desulfurization of Pig Iron Using the Rheinstahlstirrer for the Production
of BOF-Steel Grades Low in Sulfur
Symposium on External Desulphurisation of Hot Metal, Hamilton, Mai 1975
S.14.1-14.15; Lu,W.K. (Hergg.)

- /33/ Nölle,U.; Pückoff,U.; Strohmenger,P.:
Behandlung von Roheisen mit Kalk und Erdgas zum Einstellen niedriger
Schwefel- und Stickstoffgehalte
Stahl und Eisen (1972) Nr.22, S.1085-93
- /34/ Kanbara,K.; Nisugi,S.; Shiraishi,O.; Hatakeyama,T.:
Ein Entschwefelungsverfahren mit Impeller
Tetsu-to-Hagane 58 (1972) Nr.4, S.S-34
- /35/ Ekertop,S.:
The Mixing Ladle, a New Metallurgical Tool
Journal of Metals (1960) Januar, S.44-8
- /36/ Fornander,S.:
Kalling-Domnarfvet Process at Surahammar Works
Journal of metals (1951) September, S.739-41
- /37/ Kalling,B.; Danielsson,C.; Dragge,O.:
Desulphurization of Pig Iron with Pulverized Lime
Journal of Metals, (1951) September, S.732-8
- /38/ Anonym:
Rotary Reactor Desulfurizes and Desiliconizes
Journal of Metals (1960) März, S.232-3
- /39/ Garnier,M.:
Electromagnetic Processing of Liquid Materials in Europe
ISIJ International 30 (1990) Nr.1, S.1-7
- /40/ Grevillius,N.F.; Carlsson,L.-E.; Hellner,L.:
Das Bofors-Entschwefelungsverfahren
Stahl und Eisen 91 (1971) Nr.3, S.151-54
- /41/ Schenck,H.; Steinmetz,E.; Kuhn,J.:
Stoffumsatz zwischen Thomasroheisen und Sodaschlacke bei der Entschwefelung
auf einer elektromagnetischen Gegenstromrinne
Stahl und Eisen 89 (1969) Nr.22, S.1185-90
- /42/ Husmann,S.:
Elektromagnetische Förder- und Verschlusseinrichtungen für Eisenhüttenprozesse
Dr.-Ing.-Dissertation, RWTH, Aachen, 1969

- /43/ Leurs,L.:
Untersuchungen über die Strömungsgeschwindigkeit und die Temperaturverteilung in
Induktionstiegelöfen
Dr.-Ing.-Dissertation, RWTH, Aachen, 1988
- /44/ Neumann,F.:
Technologie des Schmelzens für Eisen und Stahlguß
Carl Hanser, München, 1981
- /45/ Block,F.R.:
Experimental Measuring Techniques in Continuous Casting
Metallurgical Applications of Magnetohydrodynamics
Sitzungsband, 6.-10. September, Cambridge
S.136-42, Moffatt,H.K.; Proctor,M.R.E. (Hergg.), London, 1984
- /46/ Lavers,J.D.; Biringer,P.P. in:
The Influence of System Geometry on the Electromagnetic Stirring Forces
in Crucible Induction Melting Furnaces
Metallurgical Applications of Magnetohydrodynamics
S.62-78, Sitzungband, 6.-10. September, Cambridge
Moffatt,H.K.; Proctor,M.R.E. (Hergg.), London, 1984
- /47/ Rowan,H.M.:
A new Frequency Selection Chart for Coreless Induction Furnaces
Foundry Management & Technology April 1987
- /48/ Szekely,J.:
Fluid Flow Phenomena in Metals Processing
Academic Press, London, 1979
- /49/ Dönges,J.:
Dr.-Ing. Dissertation, RWTH-Aachen, demnächst
- /50/ Suharno,B.:
Dr.-Ing. Dissertation, RWTH-Aachen, demnächst
- /51/ El Gammal,T.:
Das Schwefelgleichgewicht zwischen flüssigem kohlenstoffgesättigtem Eisen
und Kalk-Kieselsäure-Schlacken
Dr.-Ing. Dissertation, RWTH-Aachen
Stahleisen, Düsseldorf, 1960

- /52/ Schürmann,E.; Delhey,H.-M.:
Thermodynamics of Desulphurization Reactions During the Treatment of Hot Metal
with Calcium and Calcium Compounds
Steel Research 61 (1990) Nr. 2, S.64-71
- /53/ Nikisch,S; Schultz,F.; Kruschke,E.; Lychatz,B.:
Pig Iron Desulphurization by Means of Lime-Mg Mixtures
I.EOSC, 21.-23. Juni 1993, Düsseldorf
S.305-6, VDEh, Düsseldorf, 1993
- /54/ Katz,S.; Landefeld,C.F.:
Plant Studies of Continuous Desulfurization With CaO-CaF₂-C
AFS Transactions 93 (1985) S.215-28
- /55/ Katz,S.; Landefeld,C.F.:
Critical Properties of CaO-CaF₂ for Desulfurization of Liquid Iron
AFS Transactions 97 (1989) S.165-72
- /56/ Baijal,A.D.; Harvey,J.W.:
The Development of Process Routes for Strip Product Qualities at the New Plant
of Tata Iron and Steel using the British Steel Technical and Economic Model
I.EOSC, 21.-23. Juni 1993, Düsseldorf
S.34-40, VDEh, Düsseldorf, 1993
- /57/ Anonym:
Technische Regeln für Acetylenanlagen und Kalziumkarbidlager-TRAC-301
TÜV, Essen
- /58/ Clow,S.C.:
The Effect and Control of Sulfur in Iron
AFS Transactions 87 (1979) S.401-10
- /59/ Gilchrist,J.D.:
Extraction Metallurgy
Pergamon, 3. Ausg., Oxford, 1989
- /60/ Dehlhey,H.-H.; Schürmann,E.; Fix,W; Fiege,L.:
Behandlung des Roheisens mit Kalk und Calciumcarbid
nach dem Tauchlanzenverfahren
Stahl und Eisen 109 (1989) Nr.24, S.1207-9

- /61/ Irons,G.A.; Celik,C.:
Comparison of Iron Desulphurisation Using Calcium Carbide
and Lime-Magnesium Mixtures
Ironmaking and Steelmaking 19 (1992) Nr.2, S.136-44
- /62/ Anonym:
Entschwefelung im Rheinstahl-Quirl
Firmenschrift, Rheinstahl Eco GmbH, 1968
- /63/ Kalling,B.; Eketorp,S.:
Desulphurization of Pig Iron with Solid Lime
Blast Furnace and Steel Plant (1957) S.494
- /64/ Bading,W.:
Entschwefelung von Roheisen mit Kalkstaub
Stahl und Eisen 71 (1951) Nr. 26, S.1440-2
- /65/ Gudenau,H.W.; Heck,N.C.; Rachner,H.-G.; Schneider,W.-D.; Metz,P.:
A New Reactor for the Ironmaking and Foundry Industries
Metallurgical Plant and Technology International (1993) Nr.2, S.50-54
- /66/ Gudenau,H.W.; Heck,N.C.; Rachner,H.-G.; Knudsen,A.-N.; Metz,P.:
Der HTM - High Turbulence Mixer - ein neuer Reaktor für die Stahl-
und Gießereiindustrie
Stahl und Eisen 113 (1993) Nr.7, S.89-92
- /67/ Gudenau,H.W.; Heck,N.C.; Rachner,H.-G.; Knudsen,A.-N.; Metz,P.:
Desulfurization of Iron with the High-Turbulence Mixer Reactor (HTM)
using an Environmental Friendly Reagent
Casting Plant + Technology (1994) Nr.1, S.16-21
- /68/ Yonkung, X.; Oeters,F.:
Experimental Studies on the Flow Velocity of Molten Metals
in a Ladle Model at Centric gas Blowing
Steel Research 63 (1992) Nr.3, S.93-104
- /69/ Hsiao,T.; Lehner,T.; Kjellberg,B.:
Fluid Flow in Ladles - Experimental Results
Scandinavian Journal of Metall. 9 (1980) S.105-10

- /70/ Haida,O.; Brimacombe,J.K.:
Physical-Model Study of Solute Inhomogeneity in Injection Refining Processes
Scaninject III, Lulea, June 1993
Bericht Nr.5, S.5.1-17
- /71/ Carlsson,G.; Wei,T.X.; Brämning,M.:
Influence of Lance Design on Fluid Flow in Torpedo Cars
Ironmak. Steelmaking 11 (1984) Nr.2, S.95-100
- /72/ Steinmetz,E.; Kuhn,J.:
Gleichstrom, Gegenstrom, Transitorik -
Theoretische Grundlagen der kontinuierlichen Stahlerzeugung
Kinetik metallurgischer Vorgänge bei der Stahlherstellung,
Dahl,W.; Lange,K.L.; Papamantellos,D.; (Hergg.); 12.-14. Okt. 1970, Aachen
S.161-76, Stahleisen, Düsseldorf, 1972
- /73/ Heinrichs,W.:
Magnesium Treatments of Gray Iron Melts to Produce Ductile Iron
AFS Transactions 70 (1962) S.1121-4
- /74/ Levi,W.W.:
Special Treating Ladle for Ductile Iron
AFS Transactions 70 (1962) S.1125-9
- /75/ Henderson,H.E.:
Improvements in Production of Ductile Iron
AFS Transactions 70 (1962) S.1133-9
- /76/ Anonym:
Sferoklav - Kugelgraphiteisen mit Reinmagnesium
Firmenschrift, Industriebau Gesellschaft mbH & Co.KG
- /77/ Germershausen,T.:
Erzeugung und Verarbeitung von feinkörnigem Eisenschwamm
Dr.-Ing. Dissertation, RWTH-Aachen, 1992
- /78/ Barcza,N.A.; Nelson,L.R.:
Technology for Treatment of Steel-Plant Dusts
World Steel Review (1991) Startnummer, S.134-44

- /79/ Turkdogan,E.T.:
Ladle Deoxidation, Desulphurisation and Inclusions in Steel - Part 1: Fundamentals
Archiv Eisenhüttenwes. 54 (1983) Nr.1, S.1-10
- /80/ Chapman,C.D.; Cowx,P.M.:
Treatment of EAF Dust by the Tetronics Plasma Process
Steel Times (1991) Juni, S.301-4
- /81/ Lange,K.W.:
Disperse Systeme und Stofftransport
Kinetik metallurgischer Vorgänge bei der Stahlherstellung,
Dahl,W.; Lange,K.L.; Papamantellos,D.; (Hergg.); 12.-14. Okt. 1970, Aachen
S.359-75, Stahleisen, Düsseldorf, 1972
- /82/ Deo,B.; Grieveson,P.:
Kinetics of Desulphurisation of Molten Pig Iron
Steel Research 57 (1986) Nr.10 S.514-19
- /83/ Ohya,T.; Kodama,F.; Matsunaga,H.; Motoyoshi,M.; Higashiguchi,M.:
Desulfurization of Hot Metal with Burnt Lime, in:
Wilson,W.G.; McLean,A.
Desulfurization of Iron and Steel and Sulfide Shape Control
S.90-8, AIME, Warrendale, 1980

Lebenslauf

Name	Nestor Cezar Heck	
Personalien	geboren am 15.11.53 in Getulio Vargas-RS Staatsangehörigkeit: Brasilianer	
Familienstand	verheiratet mit Rosaura Carvalho Heck, geb. Araujo Kinder: Rodrigo, Guilherme und Vicente	
Schulbildung	1961-1969	I: Kath. Schule in Getulio Vargas-RS
	1970-1972	II: Gymnasium in Santa Maria-RS
Studium	1974-1978	Studium der Metallurgie an der Bundesuniversität UFRGS, Porto Alegre-RS, Brasilien
Magister	1979-1981	Mestre em Engenharia Metalúrgica, PPGEMM/UFRGS
Berufl. Tätigkeit	1978	stud. Hilfskraft am Korrosionslabor, UFRGS
	1980	6 Mon. Stipendiat der KFA-Jülich beim MPI für Eisenforschung, Düsseldorf.
	1981-1982	Feldingenieur bei SWS (Schlumberger Wireline Services) in Argentinien und Venezuela
	1983-1984	Wiss. Angestellter an der UFRGS
	seit 1985	Dozent an der UFRGS
	seit 1.10.91	Doktorand am Institut für Eisenhüttenkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen als Stipendiat von CNPq