

LubriGlass GmbH in Zusammenarbeit mit dem  
Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik sowie dem  
Institut für Eisen- und Stahltechnologie der TU Bergakademie Freiberg

**Substitution von fluorhaltigen Gießpulvern durch eine Mischung  
unterschiedlicher glasiger und mineralischer Reststoffe**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt  
gefördert unter dem Az: 32845 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Ing. Mathias Hötzel & Dipl.-Ing. Harald Erler

März 2017

# Projektkennblatt

der

**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>32845</b>	Referat	Fördersumme	<b>116.400 Euro</b>
<b>Antragstitel</b>	Substitution von fluorhaltigen Gießpulvern durch eine Mischung unterschiedlicher glasiger und mineralischer Reststoffe			
<b>Stichworte</b>	Reststoffe, Gießpulver			
<b>Laufzeit</b>	<b>1 Jahr</b>	<b>Projektbeginn</b>	<b>01.02.2016</b>	<b>Projektende</b>
				<b>31.01.2017</b>
<b>Projektphase(n)</b>	<b>1</b>			
<b>Bewilligungsempfänger</b>	LubriGlass GmbH Am Hasenborn 22 09603 Großschirma		Tel	03731393937
			Fax	
			Projektleitung	Mathias Hötzel
			Bearbeiter	
<b>Kooperationspartner</b>	Bergakademie Freiberg Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik Institut für Eisen- und Stahltechnologie 09596 Freiberg			

### *Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens*

Stand der Technik ist der Einsatz fluorhaltiger Gießpulver in der Stahlgussherstellung. Dadurch kommt es zu umweltschädlichen Fluoremissionen in den Stahlwerken. Diese haben Einfluss auf die Wasserkreisläufe, den Arbeitsschutz und die Lebenszeit von Maschinen. Im Projekt sollte deshalb eine Möglichkeit erarbeitet werden, fluorhaltige Gießpulver beim Stahlstrangguss durch ein Gemisch modifizierter Glasreststoffe und mineralischer Reststoffe zu ersetzen. Die neuen Pulver sollen keine umweltgefährdenden Stoffe mehr enthalten und trotzdem die Anforderungsprofile der Stahlindustrie erfüllen. Wichtig sind dabei die Einstellung der notwendigen Viskosität, des Aufschmelzverhaltens und der Kristallisation. Zugleich sollte eine Wirtschaftlichkeitsprüfung durchgeführt und die Markteinführung vorbereitet werden.

### *Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden*

Der im Projektantrag dargelegte Arbeitsplan enthält 7 Arbeitspakete. Arbeitspaket 1-4 wurde von der LubriGlass GmbH bearbeitet und beinhaltete neben der Projektleitung die Marktanalyse, die Reststoffbeschaffung sowie die Wirtschaftlichkeitsanalyse. Arbeitspaket 5-7 wurde vom Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik bearbeitet. In den Arbeitspaketen wurden verfügbare Reststoffe analysiert, Mischungen aus den Reststoffe und Zusatzstoffen hergestellt und diese getestet und weiter optimiert. Das Institut für Stahl- und Eisentechnologie führte dazu in ihrem Gießpulverlabor weitergehende Untersuchungen wie Viskositätsmessung und Messungen zum Kristallisationsverhalten durch.

## *Ergebnisse und Diskussion*

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines fluorfreien Reststoffgemischs, welches als Gießpulver eingesetzt werden kann. Dazu wurden vor allem die Eigenschaften:

- Viskosität
- Aufschmelzverhalten
- Kristallisationsverhalten
- mögliche Wechselwirkung Stahl-Gießpulver

des Pulvers betrachtet. Zur Einstellung dieser Eigenschaften wurden das Mischungsverhältnis der verschiedenen Reststoffe, die Basizität, die Korngrößen sowie der Kohlenstoff – und Flussmittelgehalt variiert. Ansatzpunkte zur Einstellung der Mischung waren industrielle Vergleichsgießpulver, welche von der Saarstahl AG zur Verfügung gestellt worden. Als Reststoffe wurden Glaspulver unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Papieraschen eingesetzt, als Flussmittel wurde Natriumcarbonat und zu Vergleichszwecken Fluor eingesetzt.

Zur Bewertung des Aufschmelzverhaltens wurde als Kenngrößen die Erweichungs-, Sphärisch-, Halbkugel- und die Fließtemperatur genutzt. Die reinen Papierasche-Glaspulver-Mischungen benötigen wesentlich höhere Temperaturen zum aufschmelzen. Durch die notwendige Beimischung von Natriumcarbonat (5-10%) zur Einstellung der Viskosität wird aber ein ähnliches Aufschmelzverhalten wie herkömmliche Gießpulver erreicht. Messungen zeigten zudem, dass ein zusätzlicher Fluoreintrag zur Einstellung der Viskosität nicht unbedingt notwendig ist. Nach der Einstellung des Aufschmelzverhaltens und der Viskosität wurde das Kristallisationsverhalten untersucht. Hier zeigte sich, dass die Gemische nach dem Aufschmelzen nur bei sehr langen Haltezeiten zur Kristallisation neigen. Auch Borosilikatglas-Pulver sind im Gemisch einsetzbar, wobei das eingetragene Bor die Hochtemperaturviskosität weiter senkt. Durch diese zusätzliche Senkung der Viskosität ist dieser Reststoff sehr interessant für die Gießpulverindustrie. Die Einstellung der gewünschten Eigenschaften ist im Projekt erfolgreich durchgeführt worden.

Problematischer war die für die industrielle Anwendung häufig notwendige Granulation. Diese wird vor allem für ein besseres Schüttverhalten und geringere Entmischung und Verstaubung notwendig. Der hohe freie CaO-Anteil in der Papierasche behindert dabei die Sprühgranulation. Bei Mischungen mit Papierasche ist eine Sprühgranulation nicht möglich, weshalb das entwickelte Gießpulver nur in Pulverform oder mittels gröberer Granulation darstellbar ist. Zudem wäre eine gesonderte Lagerung des Pulvers notwendig. Dieser Aufwand ist für die meisten Gießpulverhersteller zu groß. Das im Projekt entwickelte Pulver eignet sich daher nur für Anwendungen, bei denen keine Sprühgranulation notwendig ist.

Für die Anwendung als Rohstoff in der Gießpulverindustrie eignen sich nur die KNS- und Borosilikatglaspulver. Vor allem das Borosilikatglaspulver als Borträger ist dabei für die Gießpulverindustrie interessant. Nach dem Projekt wird eine kommerzielle Nutzung der Glaspulver als Gießpulverrohstoff angestrebt. Bei der Arbeit mit der Papierasche wurde eine mögliche Anwendungsmöglichkeit in der Glasindustrie ausgemacht. Durch die hohen Anteile an Calcium eignet sich die Papierasche als günstiger Glasrohstoff. Vorversuche zeigten zudem eine schmelzbeschleunigende Wirkung im Glasgemenge. Diesbezüglich werden die Kontakte des IKGB genutzt, Testmengen in Antikglas- bzw. Behälterglaswerken bzw. bei der E-Glasherstellung einzusetzen.

## ***Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation***

Die Projektergebnisse wurden mit Imerys, dem weltweit größten Gießpulverproduzenten, diskutiert. Dies wird die Grundlage für die kommerzielle Vermarktung der einzelnen Glaspulversorten. Die Verwendung der Papierasche als Glasrohstoff wird Glasherstellern im direkten Kundenkontakt präsentiert.

### ***Fazit***

Ein fluorfreies Gießpulver, welches außer der Flussmittelzugabe (< 10%) nur Reststoffe beinhaltet, konnte im Projekt hergestellt werden. Es weist vergleichbare Eigenschaften bezüglich der Viskosität und des Aufschmelzverhalten wie herkömmliche Gießpulver auf. Großtechnisch lässt sich das Gießpulver aufgrund der nicht möglichen Sprühgranulierung nur schwierig herstellen und lagern. Die Verwendung als Rohstoff für industrielle Gießpulver ist aber für die glasigen Reststoffe gegeben. Für die Papierasche konnte eine andere Verwendung im Projekt gefunden werden. Als nächster Schritt sollen die aufgebauten Kontakte in der Stahlindustrie genutzt werden, Testpartner für das entwickelte pulverförmige Gießpulver zu finden. Die Glaspulver sollen als Rohstoff für Gießpulver kommerziell vermarktet werden. Weiterführende Arbeiten an einer Anwendung der Papierasche als Rohstoff für die Glasindustrie sind geplant.

## Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern und Tabellen .....	6
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen.....	7
1. Zusammenfassung der Projektergebnisse .....	8
2. Einführung und Motivation.....	9
3. Projektverlauf.....	11
4. Untersuchungsmethoden .....	12
4.1 Chemische Analyse .....	12
4.2 Aufschmelzverhalten .....	12
4.3 Viskosität .....	13
4.4 Kristallisationsverhalten .....	14
5. Marktanalyse: Kosten und Verfügbarkeit herkömmlicher Gießpulver im Vergleich zu Reststoffen.....	15
5.1 Verfügbarkeit von Gießpulver-Rohstoffen und Preisabschätzung.....	15
5.2 Verfügbarkeit Reststoffe.....	17
5.2.1 Glaspulver .....	17
5.2.2 Papieraschen.....	19
5.2.3 Emaille .....	20
5.3 Vergleich herkömmlicher Gießpulver-Reststoffgießpulver .....	20
6. Projektergebnisse .....	22
6.1 Aufschmelzverhalten .....	22
6.2 Viskosität .....	24
6.3 Kristallisation.....	26
6.4 Verarbeitbarkeit/Einsatz als Rohstoff für herkömmliche Gießpulver .....	27
7. Diskussion und Ausblick .....	30
8. Fazit.....	31
9. Anhänge .....	32

## Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abbildung 1 Erhitzungsmikroskop IKGB.....	12
Abbildung 2 Rotationsviskosimeter .....	13
Abbildung 3 Aufbau Rotationsviskosimeter .....	13
Abbildung 4 Aufbau SHTT.....	14
Abbildung 5 Aufbau SHTT am Thermoelement und Messweise .....	15
Abbildung 6 Verschiedene Zusammensetzungen Glaspulver.....	19
Abbildung 7 Viskosität herkömmlicher Gießpulver .....	24
Abbildung 8 Viskositätsverlauf Reststoffgießpulver .....	25
Abbildung 9 Gießpulver Nr. 1 bei 1450°C ohne Kristalle.....	26
Abbildung 10 Grundmischung +25%CaF <sub>2</sub> bei 1065°C.....	27
Abbildung 11 Aschezusammensetzung.....	32
Abbildung 12 Zeitliche Änderung der Zusammensetzung Papierasche .....	33
Tabelle 1 Arbeitspakete.....	11
Tabelle 2 Reststofflieferanten .....	18
Tabelle 3 Vergleich Aufschmelzverhalten Datenblatt-IKGB .....	22
Tabelle 4 Vergleich Aufschmelzverhalten Datenblatt-IEST.....	23
Tabelle 5 Aufschmelzverhalten Grundmischungen .....	23
Tabelle 6 Vergleich Viskosität.....	25
Tabelle 7 XRD-Analyse Papierasche .....	28
Tabelle 8 Zusammensetzung Rest-Emaillé .....	34

## Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

RFA	- Röntgenfluoreszenzanalyse
KNS	- Kalk-Natron-Silikat
XRD	- Röntgendiffraktometrie
SHTT	- Single Hot Thermocouple Technique
KSP	- Keramik Stein Porzellan
IKGB	- Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik
IEST	- Institut für Eisen- und Stahltechnologie

## 1. Zusammenfassung der Projektergebnisse

Ziel des Projektes war es, industrielle Reststoffe zur Herstellung eines möglichst fluorfreien Gießpulver zu nutzen. Die Verwertung der Reststoffe stand dabei im Vordergrund. Das Projekt wurde in Kooperation mit der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt und von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt unter dem Az 32845 gefördert. Das Projekt wurde von der Saarstahl AG, der Stora Enso und Imerys unterstützt. Im Projekt wurden hauptsächlich Mischungen aus Papieraschen und Glaspulvern untersucht, da diese von den anfallenden Mengen die größten Fraktionen der in Frage kommenden Reststoffe darstellten. Kleinere Untersuchungsreihen zu Emailreststoffe wurden, vor allem wegen ihrem Gehalt an Lithium und Bor, zusätzlich durchgeführt. Zur Sicherstellung der Einsatzmöglichkeit musste das neue Pulver vor allem im Aufschmelzverhalten, dem Kristallisationsverhalten und der Hochtemperaturviskosität herkömmlichen Gießpulvern gleichen. Dies ist im Projekt gelungen. Die Einstellung der notwendigen Viskosität war dabei ohne den Einsatz von Fluor oder Lithium möglich. Von den Ergebnissen im Labor kann auf eine Einsatzmöglichkeit in Stahlwerken geschlossen werden.

Problematisch ist aber die Verarbeitung des entwickelten Gießpulvers: Dieses kann aufgrund des freien CaO-Gehaltes der Papieraschen nicht sprühgranuliert werden. Damit ist eine Nutzung nur in gröberer Granulation (Eirich-Mischer/Granulierteller) oder in Pulverform möglich. Eine großindustrielle Herstellung ist aufgrund des freien CaO-Anteils in der Papierasche nicht möglich. Dadurch werden auch die Lagerung (Reaktion mit Wasser), der Transport und der Einsatz (Verstaubung) des entwickelten Gießpulvers eingeschränkt.

Sinnvoller, vor allem für die Verwertung größerer Mengen der Reststoffe, wäre deshalb die Vermarktung der einzelnen Reststoffe als Rohstoffträger für die Gießpulverindustrie. Die Papierasche ist wegen dem freien CaO-Gehalt nicht als Rohstoffträger anwendbar. Die KNS-Glasfraktion ist als Rohstoffträger möglich. Wesentlich interessanter als das KNS-Pulver ist das Borosilikatglaspulver für industrielle Gießpulverhersteller. Hier besteht großes Interesse an einer Nutzung. Im Projekt wurde eine Verwendungsmöglichkeit für die Papierasche außerhalb der Gießpulverthematik gefunden. Angestrebte Schritte nach Projektabschluss ist die Vermarktung der KNS- und Borosilikatglaspulver. Dazu wird die LubriGlass GmbH Verhandlungen mit Gießpulverherstellern, wie zum Beispiel IMERYS aufnehmen. Bezüglich der Papierasche sind Versuche in Antikglas- und Behälterglaswerken und bei der E-Glasherstellung geplant, um dort die Verwendung der Papierasche als Schmelzbeschleuniger zu eruieren. Für das hergestellte Gießpulver wird ein Industrierversuch angestrebt.



## 2. Einführung und Motivation

Das Stranggussverfahren stellt ein Verfahren zur Stahlformgebung dar. Der Stahlstrang wird dabei durch eine wassergekühlte Kokille geführt. Um ein Anhaften des Stahles an der Kokille zu verhindern, wird bei größeren Formaten (ca. 50% der gesamten Stranggussproduktion) Gießpulver eingesetzt. Das Gießpulver schmilzt im Kontakt mit dem heißen Stahl auf und fließt auf Grund der Oszillation der Kokille als schmierende Trennschicht zwischen Kokille und Stahlstrang. Diese Schicht schützt die Stahloberfläche vor Oxidation durch die umgebende Atmosphäre und mechanischer Beschädigung. Dabei hat das Gießpulver Einfluss auf den Wärmetransport aus dem Stahl heraus und ist wichtig für die Erstarrung. Eine Mischung aus Kalkstein und Wollastonit bildet dabei zusammen mit Flussspat die Grundlage für die meisten Gießpulver. Der Großteil der Rohstoffe für Gießpulver wird im Bergbau gewonnen und fein vermahlen eingesetzt. Andere Gießpulverarten, wie sprühgranulierten Schlacken und Flugaschen, haben sich wegen schwankenden chemischen Zusammensetzungen nicht durchgesetzt. Zum Gießpulver wird immer Graphit oder andere Kohlenstoffträger als Aufschmelzschutz zu 4% bis 12% beigemischt. Als Flussmittel zur Einstellung der Viskosität werden fluorhaltige Minerale, meist Flussspat, eingesetzt. Beim Schmelzprozess des Gießpulvers kommt es deshalb zur Entweichung von fluorhaltigen Dämpfen. Diese haben negative Auswirkungen, sowohl auf den Prozess als auch auf die Umwelt. Bei der nachgeschalteten Wasserkühlung der Stahlstränge verbindet sich dieser Dampf mit dem Wasser und es entsteht Fluorwasserstoff, welches naheliegende Maschinen schädigt. Hauptproblem ist dabei das Abdampfen von  $[SiF_6]^{2-}$ , welches ätzend reagiert.

Wichtig für den Einsatz von Gießpulver sind vorrangig das Aufschmelzverhalten, das Kristallisationsverhalten und die Viskosität der Schmelze bei hohen Temperaturen. Diese Eigenschaften könnten, bei geeigneter Mischung, auch durch andere chemisch/mineralogische Zusammensetzung gewährleistet werden. Aus Versuchen am Institut für Eisen- und Stahltechnologie ist bekannt, dass fluorfreie Gießpulver auf Basis von Lithium als Flussmittel möglich sind. Ökonomisch betrachtet muss dabei vor allem auf die Kosten für die Grundmischung, die eingesetzten Fließmittel und notwendigen Bearbeitungsschritte des Pulvers geachtet werden. Dabei bestehen bereits Teile der Grundmischung im industriellen Herstellungsprozess aus Reststoffen, wobei die chemisch/mineralogische Zusammensetzung und Feinheit eine große Rolle spielt. Bei der Verwendung muss aber auch auf Verunreinigung und Schwankungen der Zusammensetzung geachtet werden.

Der jährliche Gießpulververbrauch lässt sich nur grob abschätzen, wobei die Verbräuche pro Tonne Stahl je nach Form und Produktionsstandard stark variieren können. Bei den jährlich circa 20 Mio. Tonnen produzierten Stahl in Deutschland, der im Herstellungsprozess mit Hilfe von Gießpulver hergestellt wird, ergibt sich ein ungefährender Verbrauch von 0,3-0,4 kg Gießpulver pro Tonne Stahl. In Deutschland alleine werden also circa 7.000 Tonnen Gießpulver pro Jahr verbraucht. Der Preis pro Tonne beläuft sich je nach Rohstoffen und Herstellungsart (granuliert, vorgeschmolzen, o.Ä.) auf 600-800 Euro.

In der Industrie fallen jährlich enorme Mengen an Reststoffen an, für die es keine weitere Verwendung mehr gibt und welche deshalb deponiert werden müssen. Darunter fallen Stoffe, die bei Recyclingverfahren nicht weiter verwendet werden können oder z.B. Prozessaschen. Im Falle von feinen Glaspulvern aus der Glasindustrie verhindert vor allem die sehr hohe Feinheit und mögliche Verunreinigungen die Weiterverwendung im Glasherstellungsprozess. Zu deponierende Glaspulver aus der glasverarbeitenden Industrie belaufen sich auf circa 20.000 Tonnen pro Jahr in Deutschland. Papieraschen fallen in großen Mengen in Papierwerken an, eine Verwendungsmöglichkeit als Rohstoffträger wurde bislang noch nicht gefunden. In einem Papierwerk fallen jährlich mehr als 30.000 Tonnen Papierasche an.

Unter Einsatz dieser industriellen Reststoffe sollte im Projekt ein fluorfreies Gießpulver entwickelt werden.

### 3. Projektverlauf

Im Projekt wurde sich an dem bei der Antragstellung erstellten Arbeitsplan orientiert. Im ersten Abschnitt des Projektes wurden ein Anforderungsprofil für Gießpulver erstellt und herkömmliche Gießpulver untersucht. Die LubriGlass GmbH sammelte Informationen ein, wo, in welchen Mengen und mit welchen Eigenschaften einzelne Reststoffe beschaffbar sind. Konzentriert wurde sich auf Kalk-Natron-Silikatglasschlämmen, Borosilikatglaspulver und Papieraschen. Aus dem Pool an Reststoffen wurden diejenigen herausgesucht, bei denen große Mengen abrufbar und deren Nutzung den größten Projekterfolg von der Zusammensetzung und dem Handling versprach. Zum Beispiel wurden Reststoffe mit möglicherweise störenden Fällungsmitteln vorerst nicht untersucht. Die beschafften Reststoffe wurden auf ihre Eigenschaften (Feinheit, Aufschmelzverhalten, Viskosität) untersucht und anhand der Ergebnisse zielführende Probemischungen erstellt. Die Probemischungen wurden danach optimiert auf das Anforderungsprofil. Eine Wirtschaftlichkeitsanalyse wurde durch die LubriGlass GmbH durchgeführt und größere Mengen Gießpulver für einen möglichen Industrierversuch hergestellt.

**Tabelle 1 Arbeitspakete**

Bearbeiter	AP
Dipl.-Ing. Hötzel	1. Projektleitung
	2. Marktanalyse
	3. Reststoffbeschaffung und Analyse
	4. Wirtschaftlichkeitsanalyse
Dipl.-Ing. Erler	5. Reststoffanalyse
	6. Reststoffanpassung
	7. Optimierung/Test

## 4. Untersuchungsmethoden

Zu den meisten Reststoffen sind grundlegende Eigenschaften und Zusammensetzungen bereits aus Arbeiten des IKGBs und des IEST bekannt. Zu herkömmlichen Gießpulvern waren Datenblätter vorhanden. Zur Bestimmung der im Projekt wichtigen Eigenschaften wurden folgende Untersuchungsmethoden angewandt:

### 4.1 Chemische Analyse

Von den einzelnen Reststoffproben wurden chemische Analysen durchgeführt. Für Glaspulverproben kann grundsätzlich von der Entstehungsgeschichte auf die chemische Zusammensetzung geschlossen werden. Es erfolgten zur Prüfung RFA-Analysen der Glaspulver. Bei der Papierasche wurde mithilfe der XRD Analysen angefertigt.

### 4.2 Aufschmelzverhalten

Das Aufschmelzverhalten kann mittels Erhitzungsmikroskopen erfasst werden. Dazu wird vorher der Kohlenstoffanteil aus den Proben herausgebrannt, da er die Analyse erschweren würde. Danach wird die in Zylinderform gepresste Probe auf einem keramischen Untergrund langsam erwärmt, während von der Seite eine Kamera die Form des Probekörpers aufzeichnet. Zur Bewertung des Aufschmelzverhaltens wurde als Kenngrößen die Erweichungs-, Sphärisch-, Halbkugel- und die Fließtemperatur genutzt, welche anhand der Probengeometrie bestimmt werden. Abbildung 1 zeigt das am IKGB genutzte Erhitzungsmikroskop. Am IEST wurden die anfänglich mit sehr kleinen Probekörpern durchgeführten Versuche mit größeren Probekörpern wiederholt.



Abbildung 1 Erhitzungsmikroskop IKGB

### 4.3 Viskosität

Der Temperatur-Viskositätsverlauf wurde im Hochtemperaturviskosimeter (Abbildung 2) des IEST bestimmt. Die präparierte Probe, etwa 30 Gramm, wird in dem Hochtemperaturviskosimeter aufgeschmolzen und dann bei definierten Abkühlraten die Viskosität bei einer Umdrehung von  $15 \text{ min}^{-1}$  gemessen. Abbildung 3 zeigt den Aufbau des Rotationsviskosimeters.



Abbildung 2 Rotationsviskosimeter

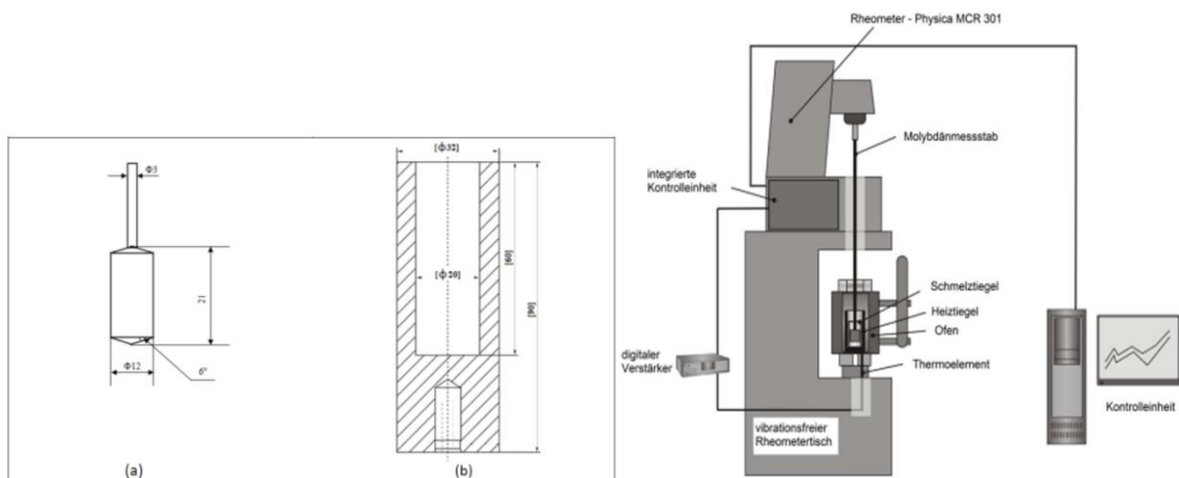


Abbildung 3 Aufbau Rotationsviskosimeter

#### 4.4 Kristallisationsverhalten

Das Kristallisationsverhalten wurde mittels der Single Hot Thermocouple Technique (kurz SHTT) gemessen. Dabei wird auf einem beheizbarem Thermoelemente die Gießpulverprobe erwärmt und die Temperatur gemessen. Dies erfolgt in Wellen, das heißt 1/120 Sekunde wird die Probe erwärmt, 1/120 Sekunde wird die Temperatur erfasst. Abbildung 4 und Abbildung 5 zeigen den Aufbau und das Messprinzip. Das angewandte Messprinzip erlaubt eine genaue Temperaturfassung an der Probe. Die Probe kann mehrfach durch verschiedene Aufheiz- und Abkühlkurven gefahren werden und über eine Kamera wird das Aufschmelzen und Kristallisationsverhalten erfasst. Eine Kristallisation erkennt man üblicherweise an einer Eintrübung der glasigen Probe im Durchlicht.

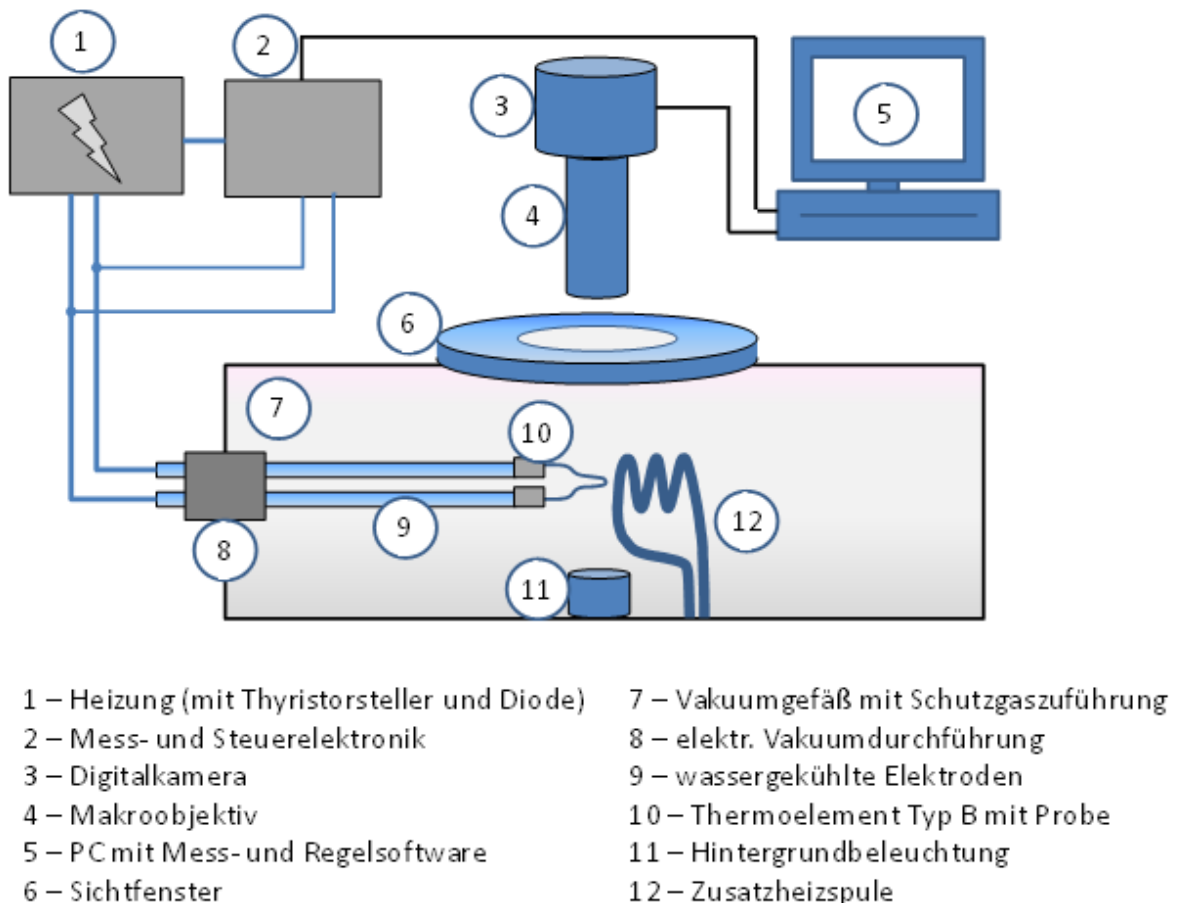


Abbildung 4 Aufbau SHTT

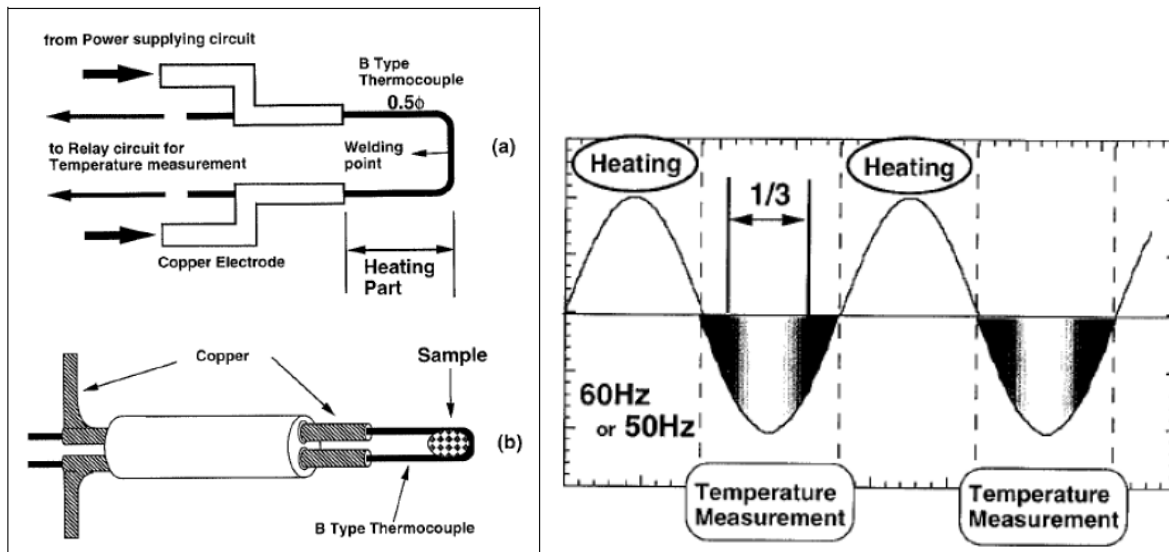


Abbildung 5 Aufbau SHTT am Thermoelement und Messweise

## 5. Marktanalyse: Kosten und Verfügbarkeit herkömmlicher Gießpulver im Vergleich zu Reststoffen

### 5.1 Verfügbarkeit von Gießpulver-Rohstoffen und Preisabschätzung

Das Problemfeld bei der Bereitstellung von Gießpulver ist die notwendige Konstanz der chem. und mineralogischen Zusammensetzung der genutzten Rohstoffe. Im Stahlgusswesen müssen die Gießpulver genau auf den Anwendungsfall angepasst werden, was eine große Vielzahl an verschiedenen Gießpulvern auf dem Markt bedingt, aber auch den Zwang, dass geforderte Eigenschaften eines Gießpulvers durch alle Chargen gleich bleiben. Eine Veränderung der Schmelztemperaturen oder der Hochtemperaturviskosität ist auszuschließen. Anzumerken ist, dass aber bereits kleinste Änderungen der Zusammensetzung, sei es mineralogisch oder chemisch, die Hochtemperatureigenschaften, z.B. durch Bildung von Eutektika, stark verändern. Da herkömmliche Gießpulverrohstoffe nicht selten und aus Steinbrüchen oder Bergbau bezogen werden können ist die Verfügbarkeit der einzelnen Rohstoffe nicht problematisch. Auszuschließen ist aber nicht die chem. und mineralogische Veränderung des Rohstoffes, selbst wenn diese aus demselben Steinbruch oder Bergbau bezogen werden. Im Querschnitt eines Steinbruchs verändert sich der abgebaute Rohstoff meist deutlich, was bei gleicher Rezeptur andere Hochtemperatureigenschaften eines daraus hergestellten Gießpulvers mit sich bringt. Zum Beispiel ist Kalkstein häufig mit Ton, Schluff oder Quarzsand verunreinigt oder besitzt, je nach Abbau im Steinbruch, zwar einen gleichen



Chemismus, aber eine andere Modifikation. Diese Problematik bedingt eine ständige Rezepturanpassung und Rohstoffeingangskontrolle.

Laut Imerys werden auch bereits größere Mengen an Reststoffen in der Produktion von Gießpulvern eingesetzt. Bis zu 20% des Gießpulvers können zum Beispiel aus der KSP-Fraktion des Behälterglasrecyclings bestehen. Hierbei stellt vor allem die mangelnde Feinheit ein großes Problem dar, da im Falle von Imerys alle Rohstoffe bereits gemahlen zugekauft werden müssen. Reststoffe müssen zur Einsatzfähigkeit deshalb meist vorher zusätzlich aufbereitet werden. Die einsetzbaren Mengen richten sich auch nach der chemischen Zusammensetzung, den Verunreinigungen und den gewünschten Endeneigenschaften.

Die Preise von Gießpulvern schwanken stark nach eingesetzten Rohstoffen, Verarbeitung und Anforderungen. Als Mischprodukt aus versch. Rohstoffen lässt sich der Preis pro Tonne Gießpulver nur grob abschätzen, da jeder Anwendungsfall eine andere Mischung bedingt. Einen hohen Kostenanteil machen der Kohlenstoffträger und die notwendigen Verarbeitungsschritte aus. Muss der Rohstoff nach dem Vermischen noch granuliert werden steigen die Herstellungskosten, ein Vorschmelzen oder Fritten machen das Gießpulver nochmals wesentlich teurer. Ausgehend von bisherigen Recherchen liegen Gießpulver bei circa 600-800 Euro pro Tonne. Dort ist aber bereits der Gewinnanteil der Hersteller mit eingerechnet. Da Gießpulver aus Rohstoffen hergestellt werden, lässt sich anhand der üblichen Handelspreise abschätzen was die größten Kostenpunkte sind. So kosten die Grundbausteine herkömmlicher Gießpulver wie Kalkstein circa 65 €/t, ungebrannter Dolomit 30€/t, gebrannter Dolomit >100 €/t und Wollastonit 100-260 €/t. Den größten Kostenpunkt stellt Graphitpulver mit Weltmarktpreisen zwischen 1600-1800€/t (sehr fein: Af96/97=2500€/t) dar. Den Recherchen nach können aber auch andere und damit günstigere Kohlenstoffträger eingesetzt werden.

Wenn man die Durchschnittsrohstoffkosten der einfachen Rohstoffe eines Gießpulvers bei ~100€/t ansetzt, spielt für die reinen Rohstoffkosten vor allem der Graphitanteil eine große Rolle. Bei circa 7-9% Kohlenstoffzugabe ergibt sich, ohne das weitere Verarbeitungsschritte dazugerechnet sind, bereits reine Pulverkosten von 220€/t. Hinzu kommt noch der angestrebte Fluorgehalt, der meistens mit Flussspat realisiert wird. Der Preis für Flussspat konnte nur für Kleinmengen recherchiert werden und lag bei 998 €/t. Bei größeren Bestellmengen wird der Preis deutlich niedriger sein. Dazu muss noch Mahlaufwand, Mischaufwand und Processing gerechnet werden und, je nach Anwendungsfall, die Granulation oder gar ein notwendiges Vorschmelzen.



## 5.2 Verfügbarkeit Reststoffe

### 5.2.1 Glaspulver

Glaspulver fallen in glasverarbeitenden Betrieben in unterschiedlichen Güten an. Unterschieden werden kann Glaspulver aus dem Recycling und aus der Verarbeitung von Glas. Größter Restglasposten stellt dabei die KSP-Fraktion des Behälterglasrecyclings dar. Diese Fraktion macht circa 65.000 to pro Jahr aus, die größtenteils deponiert werden muss, da die Verunreinigungen eine Wiederverwendung im Glasschmelzprozess verhindert. Die Fraktion enthält meist noch einen hohen Anteil an Glasscherben, die im Trennverfahren nicht von den eigentlich störenden Verunreinigungen getrennt werden konnten. Teile dieser KSP-Fraktion werden, nach Informationen von Imerys, bereits teilweise zur Gießpulverherstellung eingesetzt. Problematisch sind aber hier insbesondere Verunreinigungen mit organischen, keramischen und metallischen Materialien und zudem muss dieses Material, bevor es bei Imerys verarbeitet werden kann, extern aufgemahlen werden. Zugleich werden die Trennverfahren beim Recycling von Behälterglas immer besser, was dazu führt, dass die, nach Abzug der in der Behälterglaswerken wiederverwendbaren Glasfraktionen, bislang übrig bleibende KSP-Fractionen mengentechnisch rückläufig und immer stärker verschmutzt sind. Aus Erfahrungen des im Projekt involvierten IKGB ist bekannt, dass der größte Teil der KSP-Fraktion dem Anforderungsprofil eines Gießpulvers nicht genügt. Durch die notwendige Mahlung und zusätzliche Trennung ist der verwertbare Teil der KSP-Fraktion gering und teuer. Da bereits teilweise in Verwertung befindlich wurde die Untersuchung einer KSP-Fraktion im Projekt nicht vorgenommen.

Mit circa 20.000 to pro Jahr fallen in Deutschland zusätzlich Glaspulver aus der verarbeitenden Glasindustrie an. Größere Mengen entstehen dabei vor allem bei notwendigen Schleifprozessen. Bei der notwendigen Wasserreinigung wird das feingemahlene Glaspulver aufgefangen und abgesetzt. Dies erleichtert die Trennung in einzelnen Betrieben zu sonstigen Abfällen, wodurch diese Reststoffe nur gering verschmutzt sind. Größtenteils handelt es sich bei möglichen Verunreinigungen um Schleifmittelrückstände (z.B. Korund) und als organische Verunreinigung evtl. eingesetzte Fällungsmittel aus der Wasserreinigung. Das Material wird größtenteils deponiert. Problematisch für den Wiedereinsatz im Glasherstellungsprozess ist vor allem die hohe Feinheit. Während grobe Eigenscherven fast immer in der Industrie wieder eingesetzt werden führt das zu feine Pulver zu Problemen im Schmelzprozess. Auch der Umstand, dass dieser Reststoff nicht in glasherstellenden, sondern in glasverarbeitenden Betrieben anfällt, verhindert eine einheitliche Wiederverwertung. Nutzt

ein glasverarbeitendes Unternehmen zum Beispiel im Schleifprozess teilweise Float- und teilweise Walzglas, so wäre die Endzusammensetzung des Glaspulvers aus der Wasserreinigung weder für eine Float-, noch für ein Walzglaswerk einsetzbar. Gesamt ist die chemische Zusammensetzung für einen Reststoff aber sehr stabil einschätzbar und die Schwankungen wesentlich geringer als bei einer KSP-Fraktion. Zusätzlich zum Kalk-Natron-Glas ist im Bereich der glasverarbeitenden Industrie teilweise auch Glaspulver aus Borosilikatglas und Kieselglas möglich. Für Kieselglaspulver gibt es bereits mögliche Endverwendungen und das Aufkommen ist zudem sehr gering. Borosilikatglaspulver wird wie KNS-Glaspulver deponiert, mengentechnisch fallen aber weitaus geringere Pulvermengen an. Interessant wären für die Gießpulverherstellung die hohen Borgehalte des Pulvers. Anbei eine kleine Auswahl an Glaspulverproduzenten in Deutschland (Tabelle 2).

**Tabelle 2 Reststofflieferanten**

<b>Betrieb</b>	<b>Art des Reststoffs</b>
Euroglas GmbH	Schleifschlamm Kalk-Natron-Silikatglas
KINON-Spiegel Wilsdruff GmbH	Gepresste Schleifrückstände Kalk-Natron-Silikatglas
Dreibla Glastechnik	Schleifschlamm Kalk-Natron-Silikatglas
Tech. Glaswerke Ilmenau GmbH (insolvent)	Schleifschlamm und Scherben Borosilikatglas
P-D Glasseiden GmbH	Ausschuss Glasfasern
Glasbiegerei Pfaltz	Scherben und Schleifschlamm Kalk-Natron-Silikatglas
QGT Quarzglasstechnik GmbH	Scherben und Schleifschlamm Quarzglas
UVR-FIA GmbH	Klassierte Glasreststoffe

Von einer Vielzahl an Glaspulvern ist durch Vorarbeiten des IKGBs bereits die Zusammensetzung bekannt. Die RFA (Abbildung 6) der Reststoffe zeigen die typischen Glaszusammensetzungen von Kalk-Natron-Silikatglas (KNS) (R1-R4, R10 und R13), Kieselglas (R11, R12) und Borosilikatglas (R5-R7).

Reststoff	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	FeO	ZrO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R1	73,4	12,5	8,17	4,43	0,89	*	*	*	
R2	71,8	10,1	9,80	4,01	3,19	*	0,51	*	
R3	73,0	9,90	7,44	4,16	4,09	*	0,70	*	
R4	73,9	11,6	8,76	4,32	0,60	*	*	*	
R5	87,7	5,30	*	*	4,34	1,26	*	1,00	*
R6	84,5	3,24	*	*	2,07	0,68	*	*	9,02
R7	83,3	4,68	*	*	4,04	1,31	0,50	1,08	6,05
R8	50,4	*	23,3	0,77	11,7	0,51	2,25	*	
R9	52,8	*	24,0	0,78	12,3	0,53	0,71	*	
R10	73,4	12,2	8,91	4,17	*	*	0,50	*	
R11	98,5	*	*	*	*	*	0,67	*	
R12	96,4	*	*	*	*	*	*	2,50	
R13	73,3	11,4	10,2	2,19	1,39	0,66	*	*	

Abbildung 6 Verschiedene Zusammensetzungen Glaspulver

## 5.2.2 Papieraschen

Die Nutzbarkeit von Papieraschen kann nur für jedes Werk einzeln vorausgesagt werden. Papieraschen unterscheiden sich je nach Werk wesentlich stärker als Glaspulver in der chemischen Zusammensetzung und weisen stärkere Schwankungen über das Jahr auf, was direkt aus dem Verbrennungsprozess resultiert. Während einige Werke nur Altpapier verbrennen um die Trocknung des frischen Papiers zu bewerkstelligen, verbrennen einige Werke zusätzlich noch Sekundärbrennstoffe. Letzteres führt zu einer wesentlich anderen Zusammensetzung der Papierasche und birgt Verunreinigungspotential. Im Projekt wurde sich deshalb auf Papierasche der Stora Enso in Eilenburg konzentriert, da dort nur Altpapier verbrannt wird und eine hohe chem. Konstanz vorlag. Die jährlich anfallende Menge Papierasche übersteigt bereits bzgl. diesem einem Werk die Menge des anfallenden Glaspulvers in Deutschland und liegt bei circa 30.000 to/Jahr. Abbildung 11 im Anhang zeigt die übliche Zusammensetzung der Papierasche. Die Schwankung der chemischen Zusammensetzung kann Abbildung 12 im Anhang entnommen werden.

### 5.2.3 Emaille

In der Emaille-Herstellung entstehen pulverförmige Reststoffe, die der Emaille-Zusammensetzung ähnlich sind. Tabelle 8 im Anhang zeigt ungefähre Zusammensetzungen. Das Aufkommen der Rest-Emaille ist im Vergleich zu Papierasche oder Glaspulvern wesentlich geringer und liegt bei circa 240 to/Jahr in Deutschland, muss aber genauso deponiert werden. Dafür beinhaltet das Pulver größere Mengen an Fluor, Bor und teilweise auch Lithium, würde also als starkes Fließmittel in Gießpulvern wirken. Dementsprechend wird Rest-Emaille auch nicht als Hauptbestandteil betrachtet, sondern könnte in einem größtenteils aus Reststoffen bestehendem Gießpulver als Fließmittel zum Einsatz kommen.

### 5.3 Vergleich herkömmlicher Gießpulver-Reststoffgießpulver

Als Vergleichspunkte zwischen herkömmlichen Gießpulvern und dem angestrebten Reststoffgießpulver kann die Rohstoffkosten und die notwendigen Verarbeitungsschritte genutzt werden. Alle drei im Projekt betrachteten Reststoffgruppen haben den Vorteil, dass diese bislang kostenpflichtig deponiert werden müssen. Während die Rohstoffe herkömmlicher Gießpulver im Bergbau gewonnen werden und aufgemahlen werden müssen, liegen die Reststoffbestandteile bereits pulverförmig vor. Laut Imerys reicht die Feinheit der Reststoffproben teilweise noch nicht aus, aber auch bei einer eventuell noch notwendigen Mahlung dürften die reinen Rohstoffkosten des Reststoffgießpulvers wesentlich geringer als bei herkömmlichen Gießpulvern sein. Gleich bleibt der Einsatz von Graphitpulvern sowohl bei Reststoffgießpulvern als auch bei herkömmlichen Gießpulvern. Flussspat soll nicht mehr als Fließmittel im Reststoffgießpulver eingesetzt werden, dafür müssten aber andere genutzt werden (z.B. Soda), was bezüglich den Kosten wahrscheinlich keinen Vorteil bringen würde. Lässt sich das Emaille Restpulver als Fließmittel im Reststoffgießpulver einsetzen, würden dadurch Kosten reduziert werden.

Dazu kommen noch Verarbeitungsschritte, d.h. Klassieren, Trocknen, Mischprozess, Desagglomerieren, Granulieren, Vorschmelzen o.Ä., die Verpackung, Marketing, Transport und Gewinnmarge des Unternehmens. Hier lässt sich der Kostenfaktor nur abschätzen. Während bei Rohstoffe aus dem Bergbau die Mahlung größerer Kostenfaktor ist, müsste im Nutzungsfall der Reststoffe geprüft werden ob dies bei Glaspulvern oder der Papierasche notwendig ist. Die angestrebten genutzten Aschen sind bereits sehr feinkörnig und können dem Verbrennungsprozess bereits trocken entnommen werden. Bei den glasigen Reststoffen steht eher die Trocknung und Desagglomeration im Vordergrund. Kosten dafür sind stark mengenabhängig, wobei eine eigene Anlage die Kosten enorm senkt. Bei einem

Aufbereitungsunternehmen kosten Aufbereitungen von Kleinmengen um die 3000 €/to, was wesentlich zu teuer wäre. Die benötigte Energiemenge bei einer Trocknung in industriellen Trocknungsanlagen liegt dagegen bei 0,85 kWh pro kg/H<sub>2</sub>O. Bei einer angenommenen Feuchte von 10% vom Glasschlamm entspricht dies Kosten pro Tonne von 85 kWh, also umgerechnet weniger als 30 Euro pro Tonne. Durch den hohen Feinanteil ist vom Endprodukt eine Granulation notwendig. Im Projekt war deshalb zu klären, ob eine Trocknung wirklich zwingend notwendig ist oder die Feuchtigkeit gleich zur Granulation genutzt wird. Gesamt dürften die Kosten für die Verarbeitung der Reststoffe gleich oder höher als bei herkömmlichen Gießpulvern sein. Während die Papierasche in großen Mengen in einem Werk anfallen und damit die Transporte gebündelt werden könnten, müssten Glaspulver zudem einzeln aus verschiedenen Werken zusammengetragen werden. Dies bedingt auch gesteigerte Kontrolle und Klassifizierung der einzelnen Glaspulver/Werk für eine stabile Produktion.

Zusammenfassend kann nach dem momentanen Stand nicht von wirtschaftlichen Einsparungen bei der Herstellung von Reststoffgießpulvern ausgegangen werden. Vorteile ergeben sich aber zum Beispiel bei der Vermeidung von Fluoremissionen, die negativen Einfluss auf die Lebenszeit der umstehenden Maschinen im Stahlwerk hat und die Schonung von wertvollen Ressourcen durch die Verwendung von Deponiegütern. Fluorfreie Gießpulver sind bislang nur mit dem Einsatz von Lithium möglich, welches als Rohstoff für die Gießpulverherstellung unwirtschaftlich ist.

## 6. Projektergebnisse

Grundlegende Schwierigkeit bei allen nachfolgenden Vergleichen mit dem Reststoffgießpulver ist, dass bereits die herkömmlichen Gießpulver stark schwankende chem. Zusammensetzungen und resultierend auch Eigenschaften aufweisen. Dies spiegelt sich in breiten Angabebereichen von der chemischen Zusammensetzung bis zu Erweichungspunktangaben von 1110-1170°C bereits in den Datenblättern herkömmlicher Gießpulver wieder. Dieser Umstand macht eine genaue Bewertung und ein Vergleich verschiedener Gießpulver schwierig. Auch kommt es stark auf das spätere Anwendungsgebiet an, niedrige Hochtemperaturviskositäten werden bei hohen Zuggeschwindigkeiten benötigt, was zum Beispiel das Anwendungsgebiet des herkömmlichen Gießpulver Nr. 3 ist. Bei niedrigeren Zuggeschwindigkeiten kommen andere Gießpulver zum Einsatz. Auch die Kristallisationsanforderung an das Gießpulver kann unterschiedlich sein, so wird teilweise geringe Kristallisation benötigt, teilweise zur Erstarrungsreglung auch schnell kristallisierende Gießpulver eingesetzt.

### 6.1 Aufschmelzverhalten

Zur Bewertung der Messmethodik wurden bekannte herkömmliche Gießpulver anhand der Datenblätter und Versuchen am IKGB bzw. dem IEST verglichen (Tabelle 3 und Tabelle 4). Das IKGB nutzt ein Erhitzungsmikroskop mit sehr kleinen Probenmengen. Das IEST nutzt Erhitzungsmikroskope mit wesentlich größeren Probenmengen. Die gemessenen Werte hängen stark vom vorherigen Ausbrand der Probenmenge, der Temperaturkurven und der jeweiligen Auswertesoftware und Messparameter ab. Wie man den Tabellen entnehmen kann, sind direkt vergleichbar nur Proben, die im selben Messapparat gemessen worden sind. Teilweise kann auch nur eine Tendenz festgestellt werden.

Tabelle 3 Vergleich Aufschmelzverhalten Datenblatt-IKGB

Aufschmelzverhalten	Nr. 2-Datenblatt	Nr.2 -IKGB	Nr.3-Datenblatt	Nr. 3-IKGB	Nr. 1-Datenblatt	Nr. 1-IKGB
Erweichungstemperatur °C	1110-1170	1152	1170-1230	1237	1075-1135	1123
Fließtemperatur °C	1130-1190	-	1190-1250	1258	1125-1185	1185

**Tabelle 4 Vergleich Aufschmelzverhalten Datenblatt-IEST**

Aufschmelzverhalten	Nr. 2-Datenblatt	Nr. 2-IEST	Nr. 3-Datenblatt	Nr. 3-IEST	Nr. 1-Datenblatt	Nr. 1-IEST
Erweichungstemperatur °C	1110-1170	1175	1170-1230	1110	1075-1135	987
Fließtemperatur °C	1130-1190	1201	1190-1250	1204	1125-1185	1250

Ausgehend von den Daten der Rohstoffe und groben Mischungen wurden Versuche mit steigenden Fließmittelgehalten unternommen (Tabelle 5). Dabei wurde sich auf steigende Natriumcarbonat- und Fluorgehalten konzentriert.

**Tabelle 5 Aufschmelzverhalten Grundmischungen**

	in °C	Erweichungstemperatur	Sphärischtemperatur	Halbkugeltemperatur	Fließtemperatur
Reststoffe	Borosilikatglaspulver	838	957	1207	-
	KNS-Pulver	786	991	1016	-
	Papierasche	-	-	-	-
Grundmischung ohne Fließmittel	PA+KNS (35-65)	1156	-	1188	1215
	Boro+PA (50-50)	1154	-	-	-
	PA+KNS+Boro(50-22,5-22,5)	1137	-	1201	1235
	KNS+PA (50-50)	1234	-	-	-
PA-KNS 50-50 mit steigendem Soda-Gehalt	5% Carbonat	786	969	1014	1156
	8,3% Carbonat	740	939	966	1041
	10% Carbonat	667	933	964	1028
Vergleichsgießpulver	Nr. 3	1110	1171	1203	1204
	Nr. 2	1175	1190	1198	1201
	Nr. 1	987	1156	1180	1250
mit Fluor	5% CaF <sub>2</sub> +5% Carbonat	853	1147	1173	1209
	10% CaF <sub>2</sub> +5% Carbonat	786	1096	1127	1146
	10% CaF <sub>2</sub>	750	1158	1223	1225

Die reinen Reststoffe verhalten sich wie erwartet. Erkennbar sind die einfachen Mischungen zwischen den Reststoffen im Vergleich zu herkömmlichen Gießpulvern später aufschmelzend. Der Bereich der Grundmischung zwischen 50-50 bis 65-35 KNS zu PA wurde anhand der chemischen Zusammensetzung und Basizität genutzt. Mit steigendem Soda-Gehalt sinken die Erweichungstemperaturen deutlich. Der Einfluss auf die Halbkugel- und Fließtemperatur ist bei Sodazugabe geringer, diese fällt aber trotzdem signifikant. Dieselbe Wirkung auf die Erweichungstemperatur kann auch bei der Beimengung von borhaltigem Glaspulver beobachtet werden, obwohl die Erweichungstemperatur des Borosilikatglas höher als bei KNS-Glas ist. Tendenziell erscheint die Einstellung des Aufschmelzverhaltens über die eingebrachte Soda mit einer Grundmischung aus KNS-Glaspulver und Papierasche für sehr praktikabel. Aus Erfahrungen des IEST sollte der Soda-Gehalt aber nicht zu hoch gewählt werden, damit es nicht zu Kristallisationsproblemen kommt. Hohe Gehalte führen auch, wie der Versuchsreihe mit Soda zu entnehmen ist, zu sehr niedrigen Erweichungstemperaturen.

Vergleichsweise wurde Fluor in die Reststoffmischung eingebracht. Entgegen dem Natriumcarbonat weist Fluor eher einen geringen Einfluss auf die Erweichungstemperatur auf. Dafür wird vor allem die Temperaturdifferenz zwischen Sphärisch-Temperatur und Fließtemperatur wesentlich geringer. Eine Aufschmelzeinstellung über Fluor erscheint bei Reststoffgießpulvern weder ökologisch noch von den Ergebnissen her praktikabel.

Praktisch wird über den Kohlenstoffanteil auch das Aufschmelzen in der Kokille gesteuert, wobei der Kohlenstoffanteil zugleich als Oxidationsschutz dient. Da der Kohlenstoff bei den Erhitzungsmikroskop-Versuchen und bei allen nachfolgenden Versuchen störend ist, kann sich bzgl. des notwendigen Anteils im Reststoffgießpulver nur auf empirische Erfahrungswerte gestützt werden.

## 6.2 Viskosität

Zuerst wurden die Viskositätskurven der herkömmlichen Gießpulver aufgenommen.

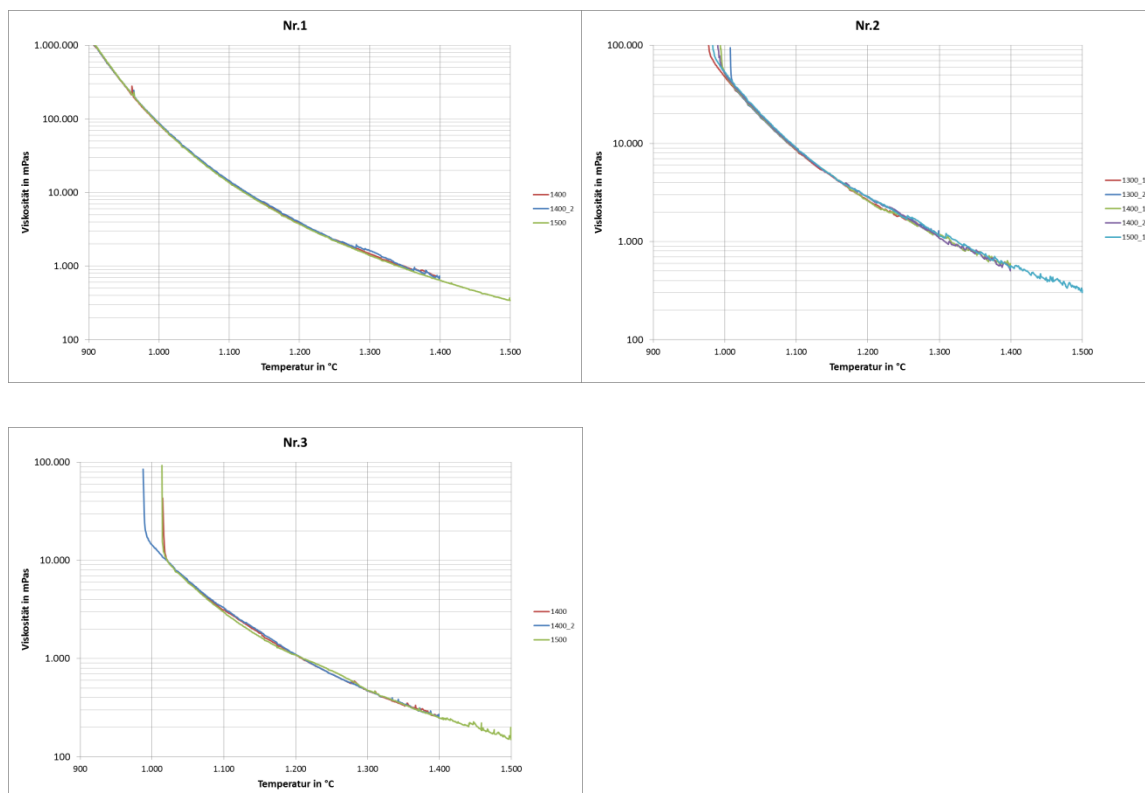


Abbildung 7 Viskosität herkömmlicher Gießpulver

Deutlich erkennbar ist der Unterschied in den Viskositätsbereichen, obwohl alle drei Gießpulver im selben Stahlwerk zum Einsatz kommen. Ziel im Projekt war es, Mischungen mit Soda im Bereich des ersten Gießpulvers zu finden. Sehr dünnflüssige Viskositätsbereiche wie bei Nr. 3 sollten zum Aufzeigen der Machbarkeit mit Fluorbeimengung realisiert werden. Sehr hohe Sodagehalte, obwohl zur Senkung der Viskosität praktikabel, sollten zur



Vermeidung späterer Kristallisationsprobleme nicht genutzt werden. Abbildung 8 zeigt die Viskositätsverläufe bei steigenden Soda- bzw. Fluorgehalten.

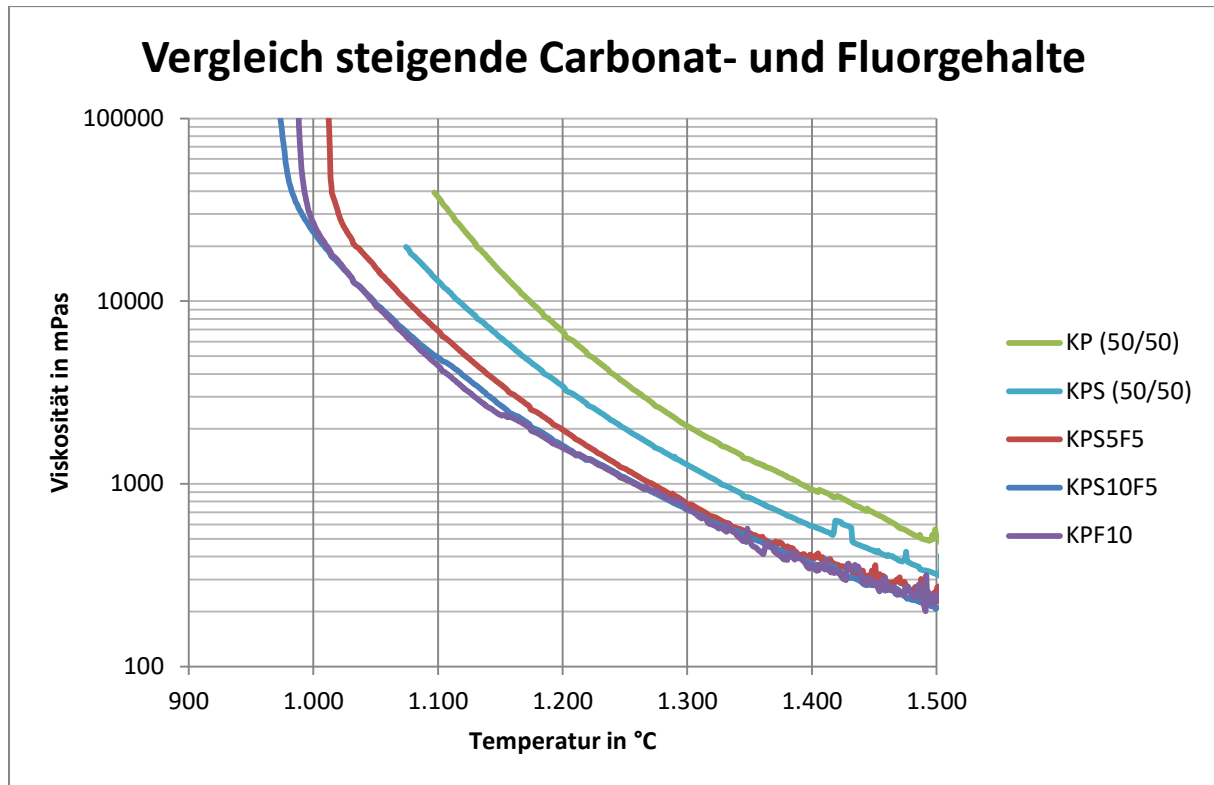


Abbildung 8 Viskositätsverlauf Reststoffgießpulver

Tabelle 6 zeigt einen Vergleich der Viskositäten zwischen den herkömmlichen Gießpulvern und den Reststoffgießpulvern. Vor allem die Bereiche ab 1200°C sind für Gießpulver interessant.

Tabelle 6 Vergleich Viskosität

Viskosität in mPas bei °C	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Nr.1	84000	13500	3766	1350	644	345
Nr.2	51600	9000	2750	1131	545	310
Nr.3	14000	3000	1000	470	240	150
KPS5	-	12250	3410	1250	587	321
KPS5F5		6700	2000	770	370	240
KPS10F5		4500	1600	730	360	220
KPSF10		4450	1600	730	360	220

Die Ergebnisse zeigen, dass bereits eine Mischung aus Grundmischung KNS-PA im Verhältnis 50-50 bei einer Zugabe von 5% Soda in sehr ähnlichen Viskositätsbereichen wie herkömmliches Gießpulver liegt. Die Viskositätskurve liegt sogar etwas unterhalb des Niveaus von Nr. 1. Eine weitere Steigerung des Fließmittelanteils kann die Hochtemperaturviskosität weiter senken, die Versuche zeigen aber auch, dass dem selbst bei

Fluoreinsatz Grenzen gesetzt sind. Die Viskosität des sehr dünnflüssigen Nr. 3 konnte nicht erreicht werden, die von Gießpulver Nr. 2 wurde aber unterschritten. Von den Wirkungen her auf das Grundsystem besteht zwischen Fluor oder Soda wenig Unterschied, deutliche Steigerungen haben aber wenig Einfluss auf die Temperaturbereiche  $>1300^{\circ}\text{C}$ . Dieser geringe Einfluss liegt an den ökologisch bedenklichen Abdampfungen von Fluor im Hochtemperaturbereich.

### 6.3 Kristallisation

Zur Messung der Kristallisationsneigung wurde das SHTT des IEST genutzt. Dabei wird die Probe mehrfach bis  $>1400^{\circ}\text{C}$  erwärmt und dann geregelt abgekühlt. Dazu werden Videos aufgezeichnet, um die Kristallisation zu dokumentieren und auszuwerten. Abbildung 9 zeigt das Gießpulver 1 bei  $1450^{\circ}\text{C}$ . Erkennbar ist das gesamte Gießpulver aufgeschmolzen und keine Kristalle erkennbar.

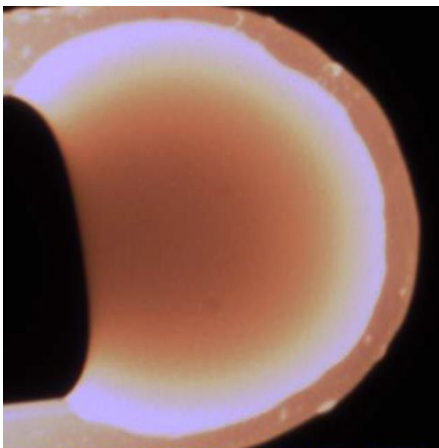


Abbildung 9 Gießpulver Nr. 1 bei  $1450^{\circ}\text{C}$  ohne Kristalle

Bei den herkömmlichen Gießpulvern konnte bei mehrfachen Auf- und Abkühlen keine bis wenig Kristallisation (Abbildung 10) ausgemacht werden. Auch bei allen Reststoffgießpulverproben konnten keine oder wenig Kristallisation ausgemacht werden.

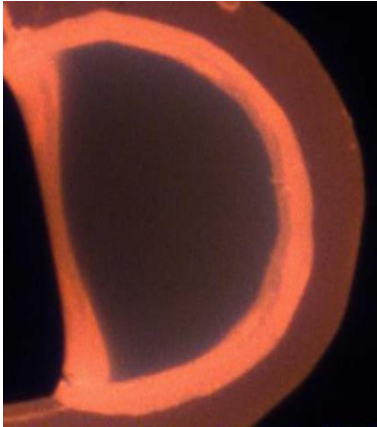


Abbildung 10 Grundmischung +25%CaF<sub>2</sub> bei 1065°C

Bei der Auswertung wurde hauptsächlich darauf geachtet, dass es zu keinen schlagartigen Kristallisationen kommt. Kristallisationen an sich sind nicht unbedingt unerwünscht, für die meisten Anwendungen und für die Schmierwirkung wird aber eine geringe bis gar keine benötigt. Bei einfachen Auf- und Abkühlkurven kommt es weder bei den herkömmlichen noch bei den Reststoffgießpulvern zu einer schlagartigen Kristallisation. Bei isothermen Bedingungen kommt es bei den Reststoffgießpulvern und auch bei den herkömmlichen zu einer langsamen Kristallisation. Zu einer Bildung von Hochtemperaturkristallen kam es nicht.

#### 6.4 Verarbeitbarkeit/Einsatz als Rohstoff für herkömmliche Gießpulver

Erwünscht in den meisten Stahlwerken ist eine Granulation des Pulvers zur Vermeidung von Staubbildung, besserer Rieselfähigkeit und zur Steuerung des Aufschmelzens. Bei Kleinstmengen ergaben sich keine Probleme bei der Handhabung und Lagerung der Reststoffgießpulverproben. Probleme entstanden aber dadurch, dass die Gemische noch stark mit Wasser unter Wärmebildung reagieren und bei längerer feuchter Lagerung erhärten. Die eingesetzten Glaspulver sind zwar sehr fein und die Glaspartikel können bei feuchter Umgebung stark korrodieren, was aber bzgl. des Gießpulvers kein Problem darstellt und die Beobachtung nicht erklärt. Nach der XRD-Analyse (Tabelle 7) beinhaltet die Papierasche aber noch freies Calciumoxid. Dieses reagiert mit anwesender Luftfeuchte zu Calciumhydroxid. Freies Calciumoxid bereitet in Gießpulvern eine Reihe an Problemen. Laut Imerys kann nur ein geringer Anteil an Freikalk bei der Sprühgranulation toleriert werden, weshalb Rohstoffe mit hohen CaO-Gehalten vermieden werden. Zum einen stört die Reaktion mit Wasser den Sprühgranulierprozess, anderweitig bindet die Reaktion auch Wasser im Gießpulver, welches erst bei >580 °C wieder entweicht. Entweichendes Wasser kann zu

starker Kristallisation der Gießpulverschmelze führen und zum Strangabriss oder Kokillenbeschädigung führen.

Tabelle 7 XRD-Analyse Papierasche

<b>16040019</b>	<b>Asche</b>
CaO	16
Calcite	17
Gehlenite	5
Larnite	14
Quartz	1
<b>Amorphous</b>	<b>48</b>

Dieser Umstand erschwert den Einsatz von Papieraschen in Gießpulvern. Labortechnisch konnten zwar keine Kristallisationsprobleme bei abreagierten Reststoffgießpulvern beobachtet werden, aber bei den angewandten Untersuchungsmethoden kann die Feuchtigkeit bei der Erwärmung der Proben aus dem Pulver entweichen. In der Praxis ist aber nicht auszuschließen, dass nicht aufgeschmolzene Gießpulverpartikel in die Kokille gezogen werden.

Ausgehend vom Herstellungsprozess kann eine Vermengung mit Wasser vermieden werden und ein funktionales Gießpulver in Pulverform hergestellt werden. Kritisch sind dabei aber jeder Kontakt mit hoher Luftfeuchte beim Transport der Papierasche zur Verarbeitung und die trockene Lagerung des hergestellten Gießpulvers. In Labor- und Testmengen ist dies einhaltbar, bei großen Mengen ist das vorrausichtlich praktisch nicht möglich. Keine Granulation bedeutet zudem Verstaubung im Werk, was wiederum problematisch ist. Imerys schließt Gießpulvermischungen mit Papieraschen aus.

Dementsprechend wird die Anwendungsmöglichkeit eines Reststoffgießpulvers stark eingeschränkt. Ausgehend von den Gesprächen mit Imerys wurden deshalb die einzelnen Reststoffe als Rohstoffe für herkömmliche Gießpulver bewertet.

KNS-Glaspulver: Diese Pulver sind für herkömmliche Gießpulver geeignet, wobei diese aber keine teuren Rohstoffe substituieren und teilweise die Pulver noch nicht fein genug sind. Bzgl. der Verwendung muss deshalb zu jedem Entstehungsort entschieden werden, ob sich der Transport und die eventuell notwendige vorherige Mahlung rentiert.

Borhaltige Glaspulver: Bei Borosilikatglaspulver ist vor allem der hohe Boroxidgehalt von bis zu 12% für die Gießpulverherstellung interessant. Damit kann das Borosilikatglaspulver als

Substitut für teure Rohstoffe wie Borax dienen. Anders wie beim KNS-Glaspulver rentieren sich deshalb bei diesen Pulvern auch lange Transportstrecken und Vorverarbeitungsschritte. Laut Imerys ist die Feinheit teilweise noch nicht ausreichend, ob eine Mahlung notwendig wird muss im Einzelfall geklärt werden.

Rest-Emaille: Wie das Borosilikatglaspulver beinhalten Emaille-Reststoffe hohe Gehalte an für Gießpulver wichtigen Flussmitteln. Leider ist das Aufkommen relativ gering, weshalb sich eine Verwertung nur bei hohem lokalem Aufkommen rentieren dürfte.

Papieraschen: Papieraschen können nicht als Bestandteil von Gießpulvern eingesetzt werden. Im Projekt wurde aber der Versuch unternommen, die Papierasche als Glasrohstoff einzusetzen, da die Hochtemperatureigenschaften und die chemische Zusammensetzung auf eine Anwendbarkeit schließen ließen. Es wurden Untersuchungen im Institute für Keramik, Glas und Baustofftechnik durchgeführt, wie die Papierasche sich als Glasrohstoff verhält. Dazu wurden verschiedene Gläser mit der Papierasche als Rohstoff im „Schiffchentest“ aufgeschmolzen und anschließend beurteilt. Es zeigten sich besonders beim E-Glassystem sogar schmelztechnische Vorteile. Interessant wird die Papierasche als Rohstoff für Antikgläser, für Behälterglas und für die Herstellung von E-Glas.

## 7. Diskussion und Ausblick

Aus den Ergebnissen lässt sich ein pulverförmiges Gießpulver mit ähnlichem Aufschmelzverhalten und Viskosität wie das herkömmliche Gießpulver N. 1 herstellen. Dabei wird einer Grundmischung aus Papierasche und KNS-Glaspulver 5,3% Soda sowie 5-10% Kohlenstoffanteil zugegeben. Eine Einstellung der Eigenschaften auf das jeweilige Anforderungsprofil ist über die Soda-Zugabe regelbar. Das Aufschmelzverhalten solcher Mischungen ähnelt denen der herkömmlichen Gießpulvers Nr. 1 und 2. Eine Hochtemperatur-Viskosität wie Gießpulver Nr. 1 wird bereits bei reiner Natriumcarbonatzugabe erreicht, die Viskositätswerte des herkömmlichen Gießpulvers Nr. 2 ist über eine zusätzliche Fluorbeimengung möglich. Wahrscheinlich ist diese Viskosität auch über die Soda-Zugabe realisierbar, dann müsste aber eine genaue Vorprüfung des Kristallisationsverhaltens erfolgen. Sehr dünnflüssige Gießpulver wie Nr. 3 sind über den im Projekt gewählten Herstellungsprozess nicht realisierbar. Bei den genutzten Reststoffmischungen wurden keine störenden Kristallisationen festgestellt.

Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist auf Grundlage der Forschungsergebnisse davon auszugehen, dass die hergestellten Reststoffgießpulver bzgl. ihrer Hochtemperatureigenschaftenprofile im Stahlwerk anwendbar sind. Problematisch dagegen sind die Verarbeitungseigenschaften, die Probleme beim Transport, bei der Lagerung und der Herstellung bereiten. Die Möglichkeit der Wassereinlagerung im Gießpulver und daraus resultierende spontane Kristallisation der Gießpulverschmelze ist als kritisch zu betrachten.

Grundsätzlich lassen sich aber die glasigen Reststoffe als Rohstoffe für herkömmliche Gießpulver einsetzen. Dies gilt sowohl für die KNS-Glaspulver als auch für die Borosilikatglaspulver, wobei letztere durch ihren Borgehalt wesentlich interessanter für Gießpulverhersteller sind. Aus Erfahrungen mit der KSP-Fraktion kann davon ausgegangen werden das im Gießpulver hohe Anteile des Reststoffs verwertet werden können. Hierzu wird eine kommerzielle Nutzung der Reststoffe angestrebt.

Eine Verwendung der Papierasche wird für Antik- und Behälterglas sowie bei der Herstellung von E-Glas geprüft.

## 8. Fazit

Das Ziel des Projektes, ein fluorfreies Gießpulver, welches nur aus Reststoffe besteht, konnte mit Ausnahme der Zugabe eines Fließmittels (< 10%) erreicht werden. Das entwickelte Gießpulver erfüllt im Labor die Eigenschaften Viskosität, Aufschmelzverhalten und Kristallisation, welche vom Endanwender für ein übliches Gießpulver gefordert wird.

Früh im Projekt und nach Diskussionen mit Vertretern von verschiedenen Stahlwerken musste der Entschluss gefasst werden, dass die Kapazität der LubriGlass GmbH nicht ausreicht, ein eigenes Gießpulver auf den Markt zu bringen. Deshalb wurde sehr schnell der Kontakt zu Imerys in Oberhausen geknüpft, um die Möglichkeiten zu eruieren, die verschiedenen Reststoffe oder ein Reststoffgemisch dem weltweit größten Hersteller für Gießpulver für den Stahlstrangguss, zur Verfügung zu stellen. Es stellte sich heraus, dass die Papierasche als Rohstoff oder Bestandteil der Mischung nicht in Frage kommt. Zum einen ist der Freikalkgehalt zu hoch, so dass eine Sprühgranulierung nicht möglich ist, zum anderen ist der logistische Aufwand für den Transport von den bekannten Papierwerken nach Oberhausen zu hoch. Die Verwendung von glasigen Reststoffen als Rohstoff für industrielle Gießpulver ist aber gegeben, insbesondere für borhaltige Gläser und Emailreststoffe. Für die Papierasche konnte eine andere Verwendung im Projekt gefunden werden.

Man kann zusammenfassen, dass für die Reststoffe Papierasche und feine Glasreststoffe eine stoffliche Anwendung im Rahmen dieses Projektes gefunden werden konnte. Die Papierasche kann als Rohstoffträger in der Glasindustrie eingesetzt werden. Die feinen glasigen Reststoffe können als Rohstoffe in der Stranggießpulverherstellung eingesetzt werden.

## 9. Anhänge

### Aschevollanalyse

<b>Probenbez.</b>			KW 25 23.06.2014
<b>Probe-Nr.</b>			14/15506
<b>Phosphor - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ges.</b>	<b>Ma %</b>	<b>TS</b>	0,197
<b>Schwefel - SO<sub>3</sub>, ges.</b>	<b>Ma %</b>	<b>TS</b>	1,18
<b>Zink - ZnO, ges.</b>	<b>Ma %</b>	<b>TS</b>	0,0433
<b>Titan - TiO<sub>2</sub>, ges.</b>	<b>Ma %</b>	<b>TS</b>	0,423
<b>Eisen - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ges.</b>	<b>Ma %</b>	<b>TS</b>	0,805
<b>Aluminium - AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ges.</b>	<b>Ma %</b>	<b>TS</b>	10,3
<b>Silicium - SiO<sub>2</sub>, ges.</b>	<b>Ma %</b>	<b>TS</b>	21,6
<b>Natrium - Na<sub>2</sub>O, ges.</b>	<b>Ma %</b>	<b>TS</b>	0,320
<b>Kalium - K<sub>2</sub>O, ges.</b>	<b>Ma %</b>	<b>TS</b>	0,374
<b>Calcium - CaO, ges.</b>	<b>Ma %</b>	<b>TS</b>	59,4
<b>Magnesium - MgO, ges.</b>	<b>Ma %</b>	<b>TS</b>	3,35
<b>Mangan - MnO, ges.</b>	<b>Ma %</b>	<b>TS</b>	0,0238

Abbildung 11 Aschezusammensetzung



		25.03.2013	01.07.2013	07.10.2013	24.02.2014	23.06.2014	Zyklonische Filterasche	20.10.2014	20.10.2014	Zyklonische Filterasche	12.01.2015	12.01.2015	Zyklonische Filterasche	09.03.2015	29.06.2015	13.11.2015	21.03.2016	Zyklonische Filterasche	19.04.2016	19.04.2016
TM(105 °C)	Ma %	99,9	100	100	99,07	99,8	100	100	100	99,8	99,7	99,9	99,9	99,9	99,8	99,7	99,9	99,9	99,9	99,9
Glühverlust	Ma %	<0,01	<0,1	<0,01	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1	0,13	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Hg	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,13	0,13	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,19
Chlor	Ma %	0,044	0,0239	0,0068	0,0037	0,014	0,014	0,014	0,745	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,024	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,19
Fe2O3	Ma %	0,908	1,47	1,07	0,687	0,805	0,814	1,329	9,8	1,247	1,067	0,745	0,885	0,885	11,4	0,871	0,915	0,915	0,764	0,724
Al2O3	Ma %	11,6	11,2	12,7	10,4	10,3	10,7	9,8	9,8	10,2	9,8	8,9	11,4	10,9	11,4	10,9	8,5	8,5	9,0	8,6
SiO2	Ma %	21,2	18,0	25,0	22,5	21,6	22,2	21,2	21,2	24,1	22,2	20,8	22,7	22,7	22,7	21,4	17,5	17,5	19,5	17,7
Na2O	Ma %	0,303	0,354	0,338	0,383	0,320	0,385	0,448	0,448	0,436	0,456	0,366	0,359	0,359	0,412	0,278	0,221	0,221	0,247	0,262
K2O	Ma %	0,423	0,395	0,421	0,413	0,374	0,650	0,621	0,621	0,695	0,488	0,488	0,359	0,359	0,457	0,316	0,340	0,340	0,384	0,352
CaO	Ma %	58,2	60,8	52,8	57,9	59,4	58,4	58,0	58,0	56,0	57,0	58,2	56,4	56,4	56,4	59,1	66,1	66,1	63,8	65,7
MgO	Ma %	4,00	4,07	4,10	3,37	3,35	3,51	3,96	3,96	3,72	4,48	3,65	3,92	3,92	3,92	3,59	3,35	3,35	3,37	3,34
P2O5	Ma %	0,196	0,196	0,191	0,177	0,197	0,218	0,243	0,243	0,208	0,247	0,185	0,254	0,254	0,254	0,157	0,173	0,173	0,179	0,199
SO3	Ma %	0,582	1,09	0,882	1,46	1,18	0,73	1,94	1,94	0,95	1,70	0,90	1,19	1,19	1,19	0,92	0,44	0,44	0,28	0,73
ZnO	Ma %	0,0759	0,0378	0,0348	0,200	0,0433	0,0491	0,0544	0,428	0,0272	0,0140	0,0184	<0,0248	<0,0248	<0,0248	0,1190	0,0298	0,0298	0,0626	0,0191
TiO2	Ma %	0,423	0,426	0,44	0,381	0,423	0,414	0,428	0,443	0,443	0,499	0,411	0,451	0,451	0,451	0,374	0,424	0,424	0,357	0,382
MnO	Ma %	0,0311	0,033	0,0271	0,0241	0,0238	0,02814	0,02621	0,03524	0,03524	0,03757	0,03253	0,03720	0,03720	0,03720	0,02690	0,02720	0,02720	0,02580	0,03450
freier Kalk	Ma %						8,86	8,54	8,54	3,50	8,41								11,20	12,30

Abbildung 12 Zeitliche Änderung der Zusammensetzung Papierasche

Tabelle 8 Zusammensetzung Rest-Emaille

	Anteil %
SiO <sub>2</sub>	50-60
CaO	5
MgO	<3
K <sub>2</sub> O	5
Na <sub>2</sub> O	15-20
Li <sub>2</sub> O	0-5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-10
FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15-20
BaO	2
CoO	0,5
MnO	<0,2
NiO	<1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1
TiO <sub>3</sub>	5-10
ZrO	2
F	2