

GTOX

—

eine Datenbank mit multiplen Anwendungsbereichen

3. Feuerfest-Symposium 2018, Freiberg 25.04.2018

K. Hack¹, T. Jantzen¹, Elena Yazhenskhik², Michael Müller²

¹GTT-Technologies, ²IEK2-FZ Jülich



Inhalt

- Ein historischer Abriss
- Komponenten, Phasen à der Schlacken-Atlas
- G-Modellierung
- Zurück zu den binären Elementsystemen Me-O
- Einbau von P_2O_5 und SO_3
- Einbau von Me-S Systemen
- Anwendungsgebiete
- Zusammenfassung und zukünftige Entwicklungen



Das HotVeGas Projekt

GTT-Technologies

Phase I September 2007 – August 2011

Phase II September 2011 – August 2015

Phase III Januar 2016 – Dezember 2020

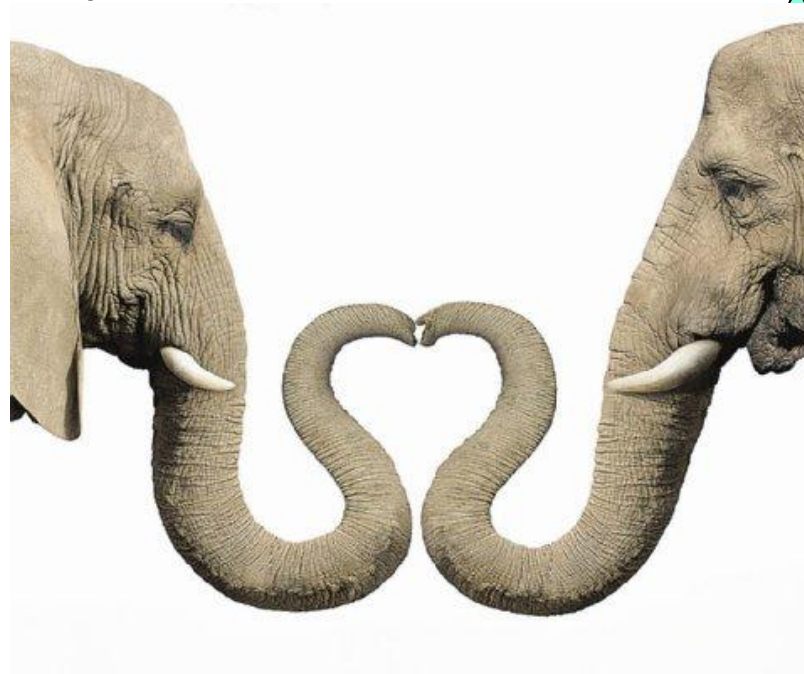
Partner:

- ✓ *IEK-2, FZ Jülich*
- ✓ *Bergakademie Freiberg*
- ✓ *TU München*
- ✓ *GTT-Technologies*



Die "Elefantenhochzeit"

GTT-Technologies



GTT-TECHNOLOGIES



Gegenwärtiger Stand der GTOX Datenbank

GTT-Technologies

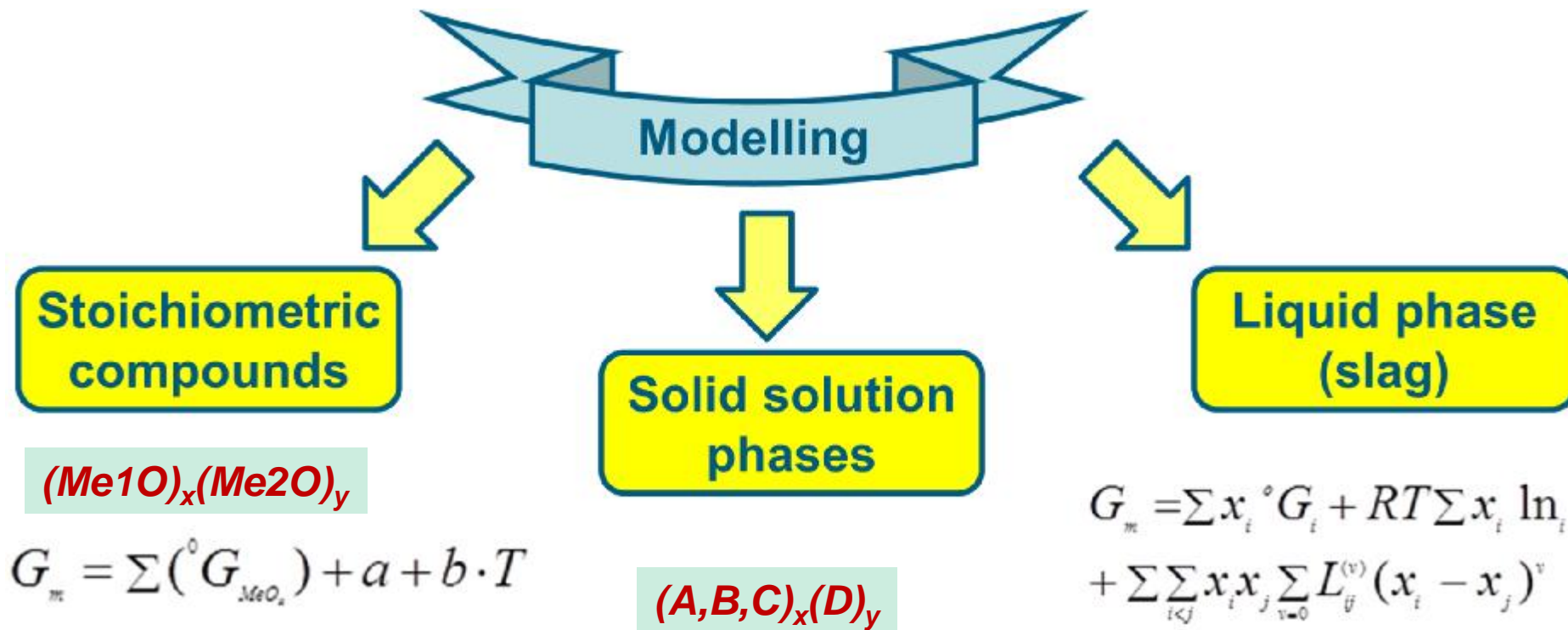
GTOX enthält Auswertungen zum System

**Al₂O₃-Al₂S₃-CaF₂-CaO-CaS-CaSO₄-CrO-Cr₂O₃-CrS-FeO-Fe₂O₃-FeS-
K₂O-K₂S-K₂SO₄-Na₂O-Na₂S-Na₂SO₄-MgO-MgS-MgSO₄-MnO-Mn₂O₃-
MnS-P₂O₅-SiO₂-TiO₂-ZnO**

<i>Inhalt</i>	<i>Schlacken-Atlas, Jahr</i>					
	2.0 2010	3.0 2011	9.0 2014	10.0 2015	11.0 2015	12.0 2017
Binäre Systeme	24	26	89	109	116	130
Ternäre Systeme	11	34	75	80	97	110
Quaternäre	-	5	6	6	6	7
Schlackenspezies	48	50	113	132	151	166
Chem. Komponenten	9	9	19	25	27	28
Feste Lösungen	32	41	68	75	85	104
Stöchiometrische Ph.	112	145	291	339	543	661
<i>Seitenzahl</i>	157	281	648	706	850	920



G-Modellierung



$$G_m = y_A^I y_D^{II} {}^{\circ}G_{AD} + y_B^I y_D^{II} {}^{\circ}G_{BD} + y_C^I y_D^{II} {}^{\circ}G_{CD} + RT(y_A^I \ln y_A^I + y_B^I \ln y_B^I + y_C^I \ln y_C^I) + RT y_D^{II} \ln y_D^{II} + G_m^{ex}$$



Schlackenphase in GTOX

GTT-Technologies

Assoziat-Spezies wurden in ähnlichen Systemen mit vergleichbarer Stöchiometrie verwendet, um Konsistenz in höhergeordneten Systemen zu erhalten. Es wurden jeweils 2 Kationen pro Assoziat verwendet (Spear et al.)

System	System	Associate species	
S	Me-O	Cr-O	Cr, Cr ₂ O ₂ , Cr ₂ O ₃ , Cr ₃ O ₄
		Fe-O	Fe, Fe ₂ O ₂ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
		Mn-O	Mn, Mn ₂ O ₂ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄
A	CaO-Me ₂ O ₃	CaO-Al ₂ O ₃	CaAl ₂ O ₄
		CaO-Cr ₂ O ₃	CaCr ₂ O ₄
		CaO-Fe ₂ O ₃	CaFe ₂ O ₄
M	CrO-Me ₂ O ₃	CaO-Mn ₂ O ₃	CaMn ₂ O ₄
		CrO-Al ₂ O ₃	CrAl ₂ O ₄
		CrO-Fe ₂ O ₃	CrFe ₂ O ₄
M	FeO-Me ₂ O ₃	CrO-Mn ₂ O ₃	CrMn ₂ O ₄
		MgO-Mn ₂ O ₃	MgMn ₂ O ₄
		FeO-Al ₂ O ₃	FeAl ₂ O ₄
MgO-MnO-SiO ₂	FeO-Me ₂ O ₃	FeO-Cr ₂ O ₃	FeCr ₂ O ₄
		FeO-Mn ₂ O ₃	FeMn ₂ O ₄

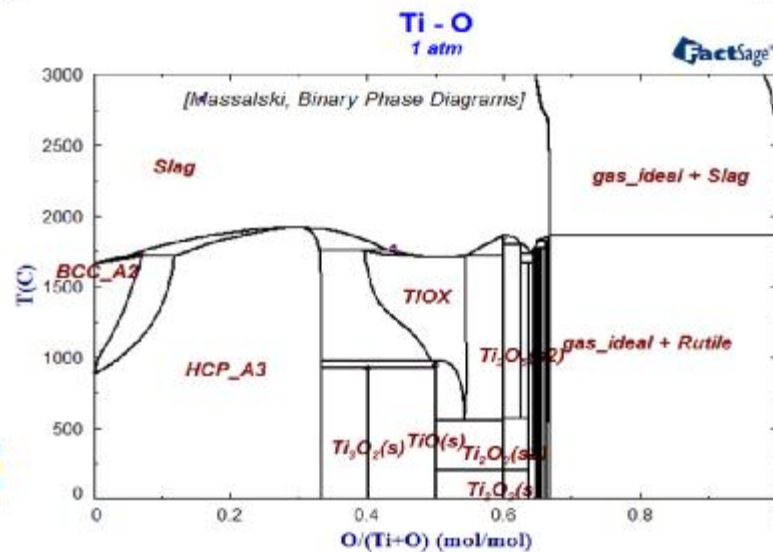
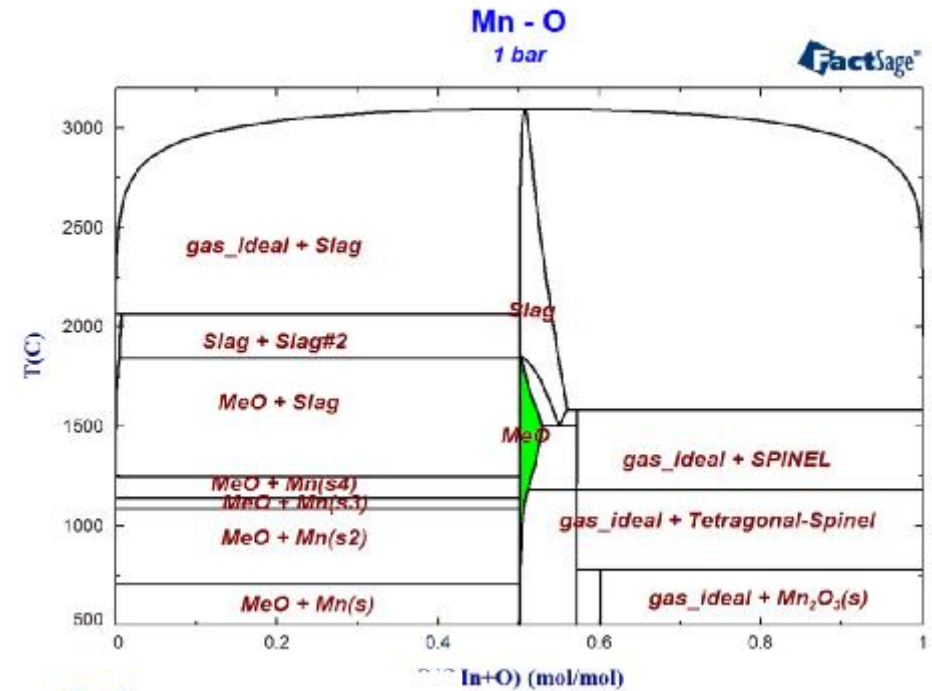
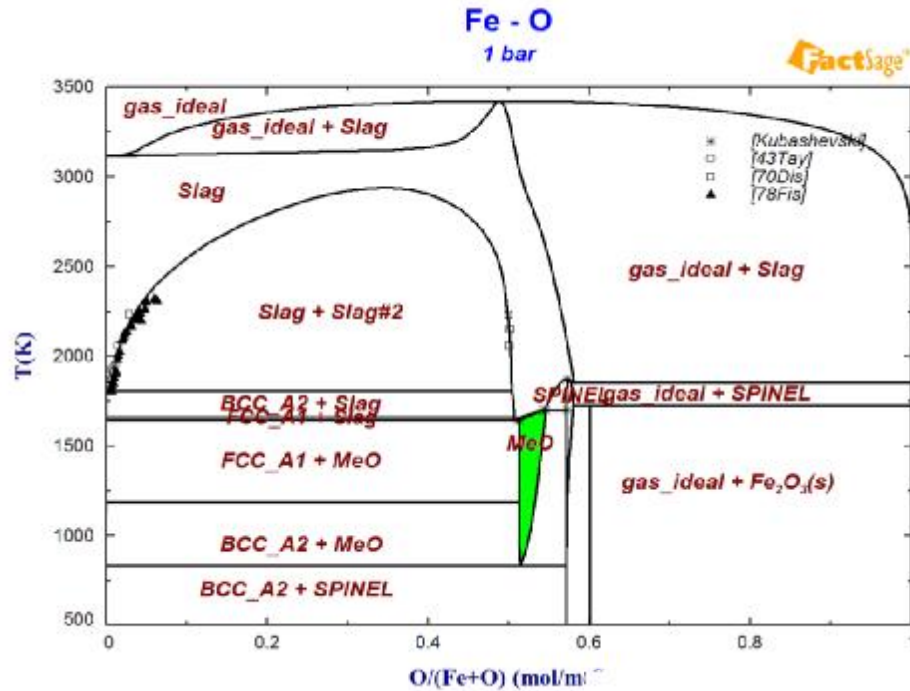
Insgesamt 166 Assoziat

1:1



Die binären Systeme Fe-O, Mn-O und Ti-O

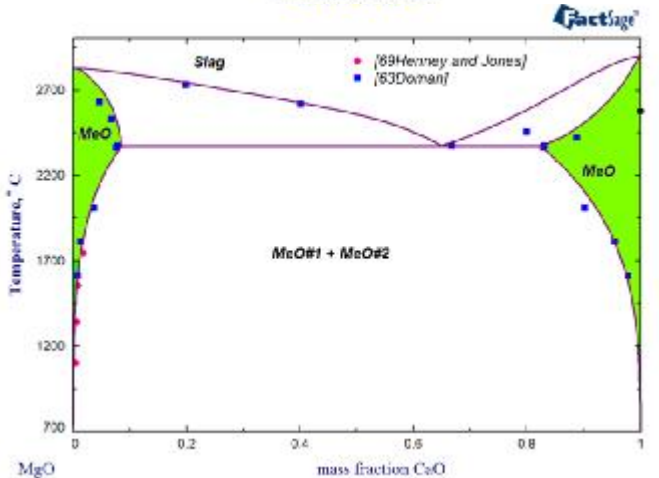
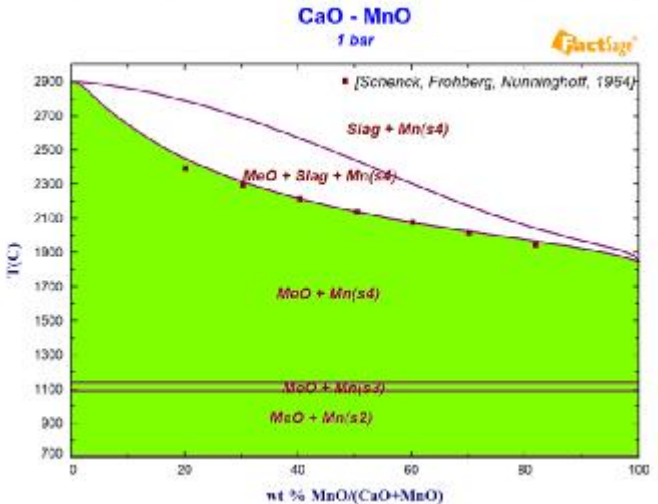
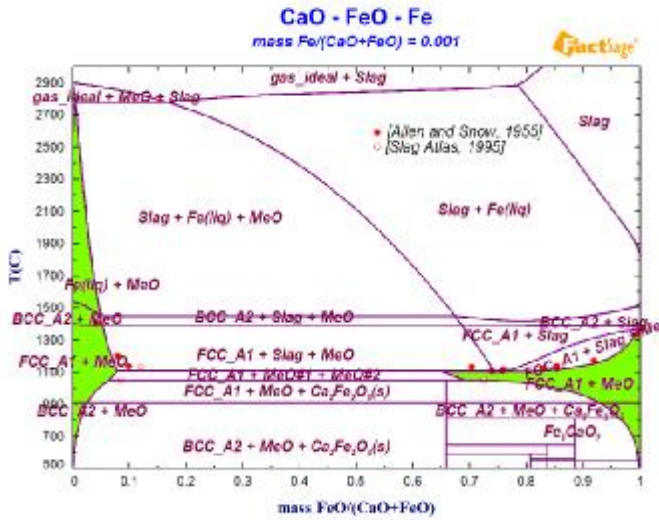
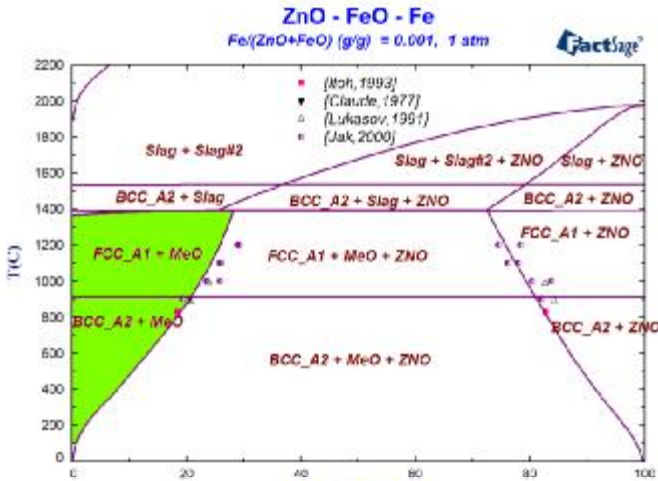
GTT-Technologies



Ansatz für die MeO Phase

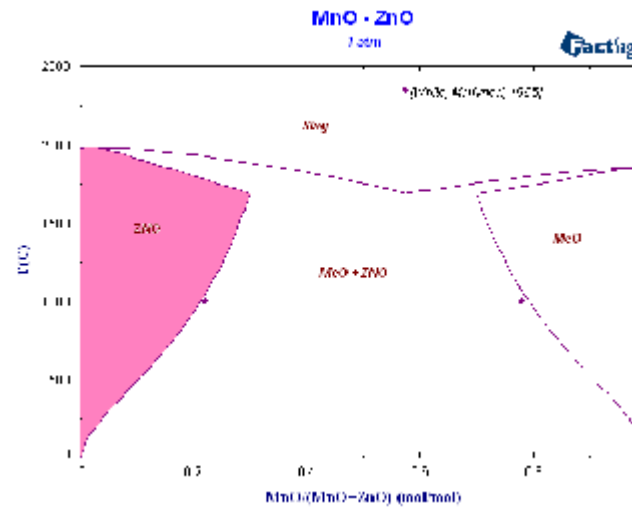
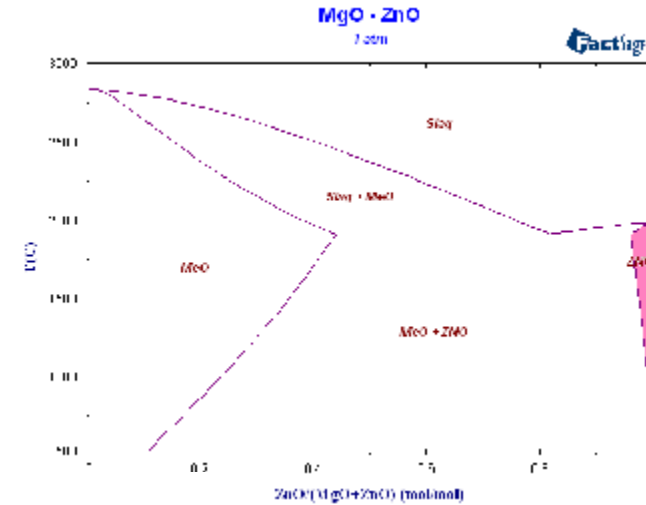
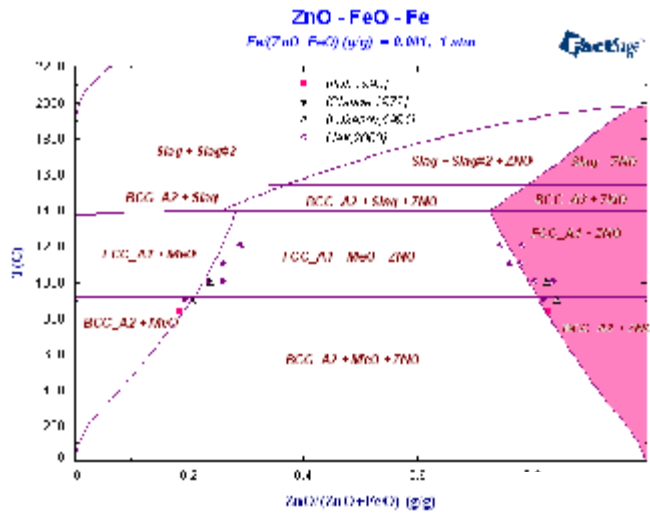
GTT-Technologies

MeO - (Al⁺³, Ca⁺², Cr⁺³, Mn⁺², Mn⁺³, Fe⁺², Fe⁺³, Mg⁺², Na⁺¹, Zn⁺², Va)(O⁻²)



Description of the phase Zincite

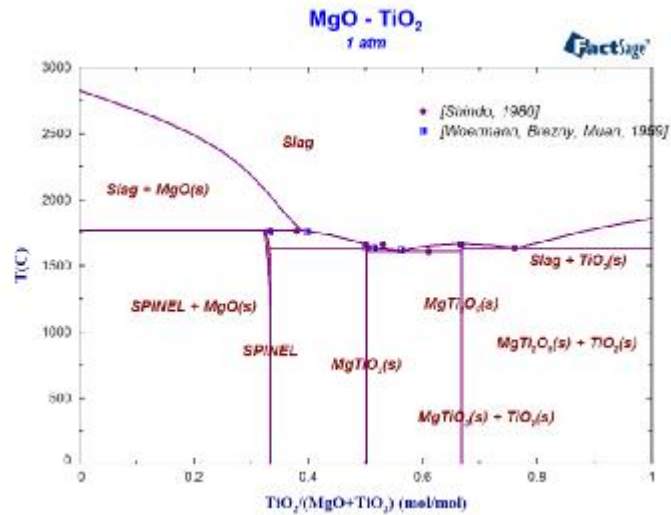
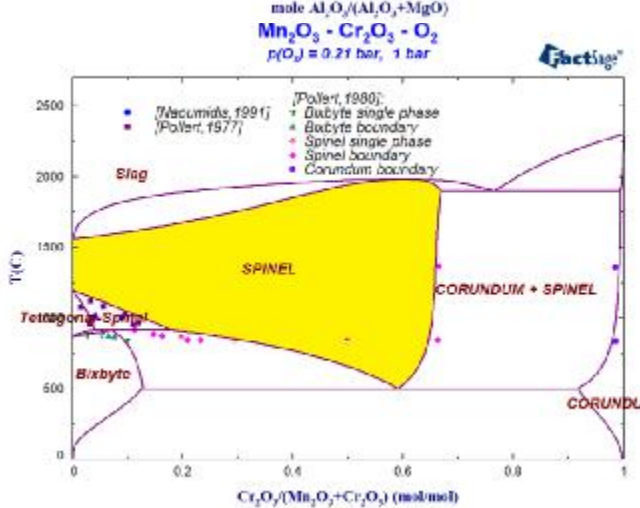
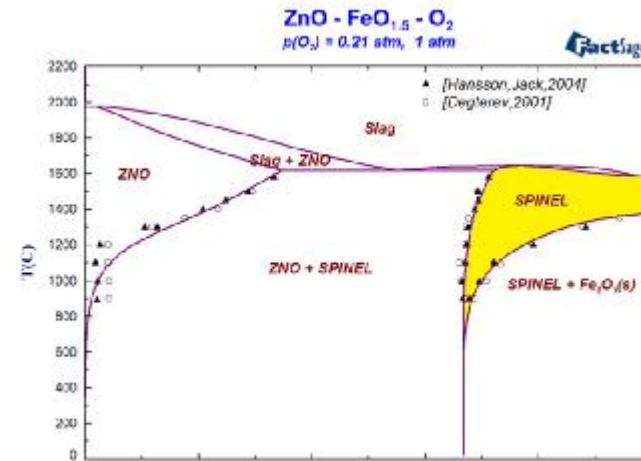
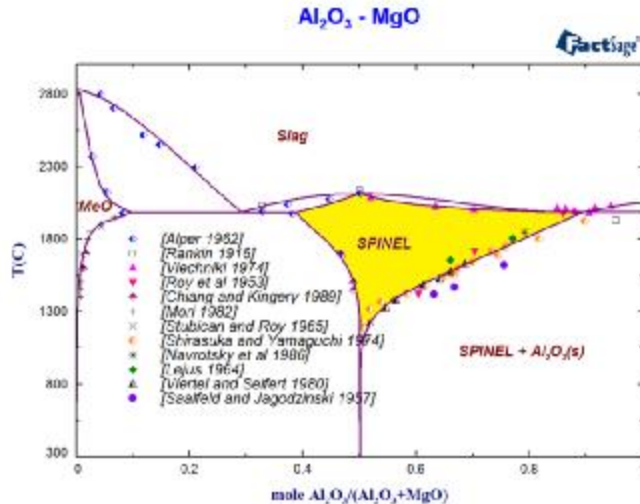
Zincite - $(Ca^{+2}, Cr^{+3}, Mn^{+2}, Mn^{+3}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Mg^{+2}, \underline{Zn}^{+2}, Va)(O^{-2})$



Ansatz für die Spinel-Phase

GTT-Technologies

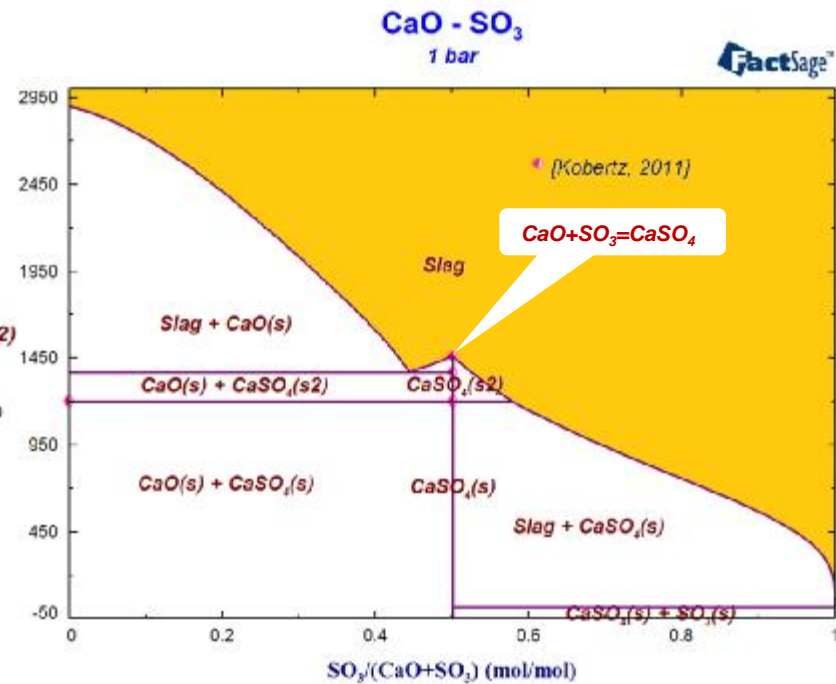
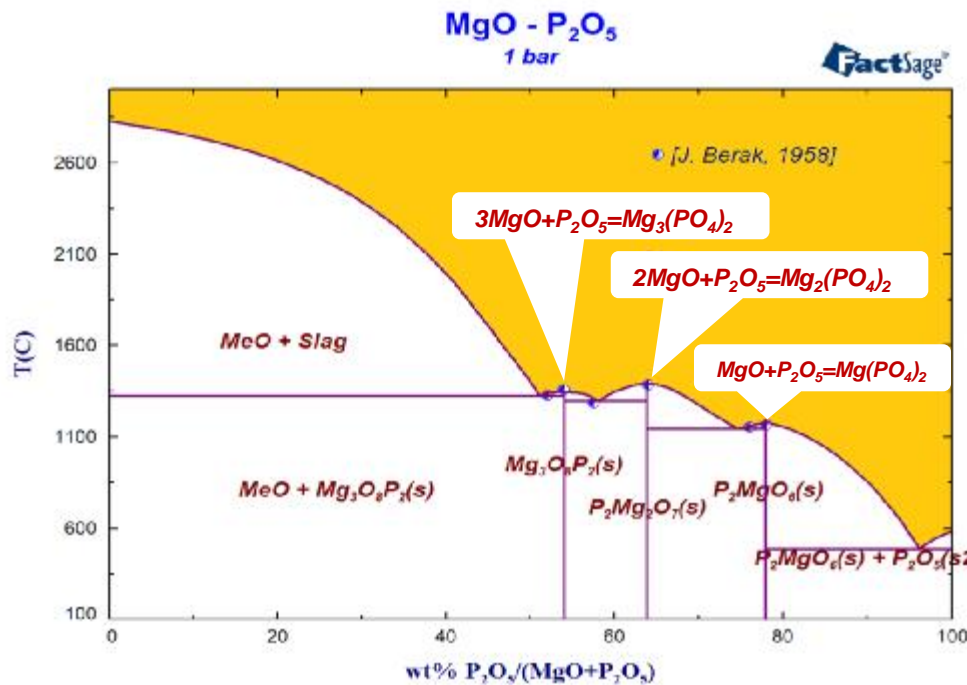
Spinel $(Al^{+3}, Cr^{+2}, Cr^{+3}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Mg^{+2}, Ti^{+4}, Mn^{+2}, Zn^{+2})(Al^{+3}, Ca^{+2}, Cr^{+3}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Mg^{+2}, Mn^{+2}, Mn^{+3}, Mn^{+4}, Va)_2 (Cr^{+2}, Fe^{+2}, Mg^{+2}, Va)_2 (O^{2-})_4$



Einbau von P_2O_5 und SO_3

GTT-Technologies

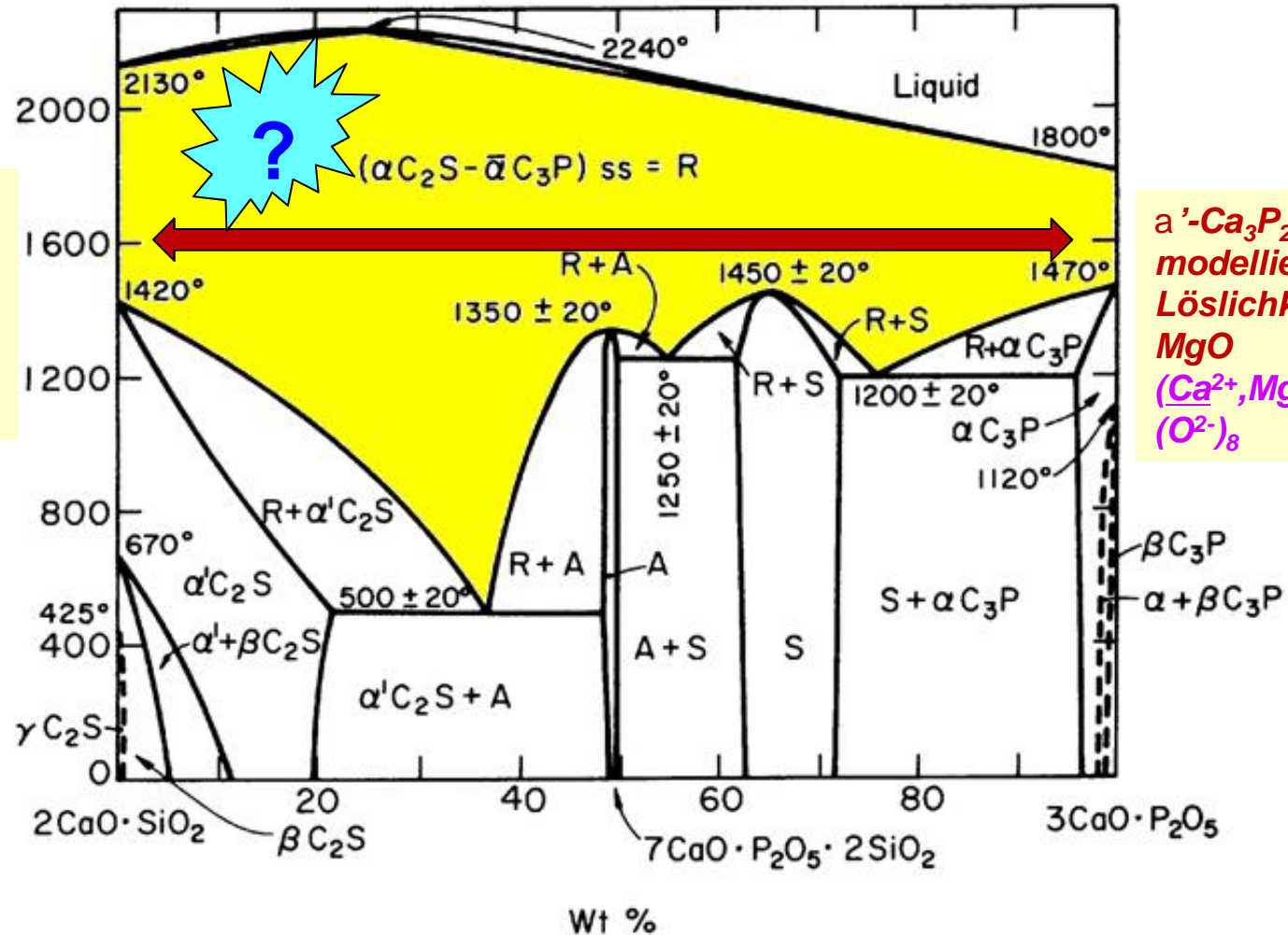
Phosphate und Sulphate sind Doppel-Oxide



Gehaltsschnitt $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$

GTT-Technologies

$\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$,
modelliert mit
Löslichkeit für
CrO und MgO
 $(\text{Ca}^{2+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Mg}^{2+})_2$
 $(\text{Si}^{4+})(\text{O}^{2-})_4$



$\alpha'\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$
modelliert mit
Löslichkeit für
MgO
 $(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})_3(\text{P}^{5+})_2$
 $(\text{O}^{2-})_8$

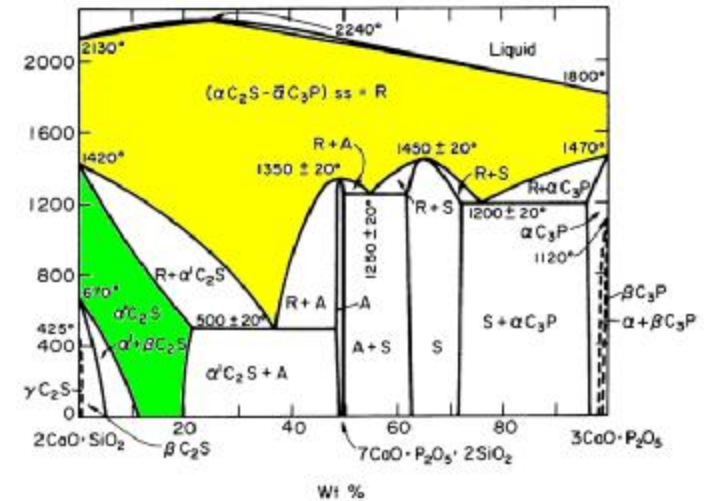
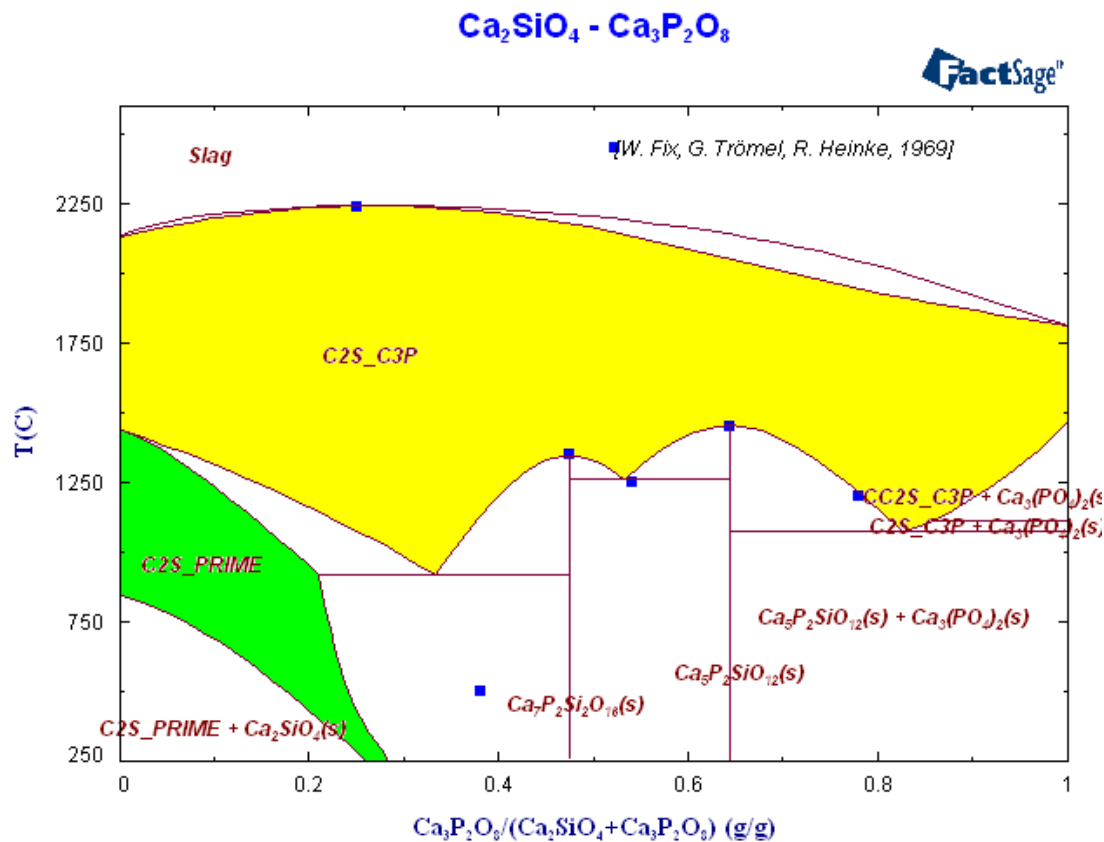
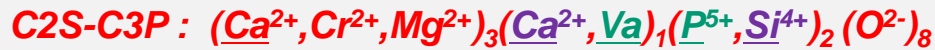
W. Fix, H. Heymann, and R. Heinke, J.
Am. Ceram. Soc., 52 [6] 346-347 (1969).



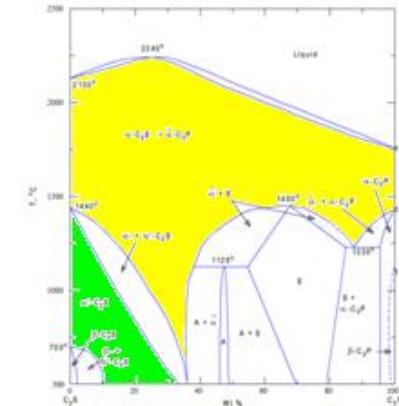
Gehaltsschnitt $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$

GTT-Technologies

Neuer Ansatz für Gesamtphase



W. Fix, H. Heymann, and R. Heinke, J. Am. Ceram. Soc., 52 [6] 346-347 (1969).

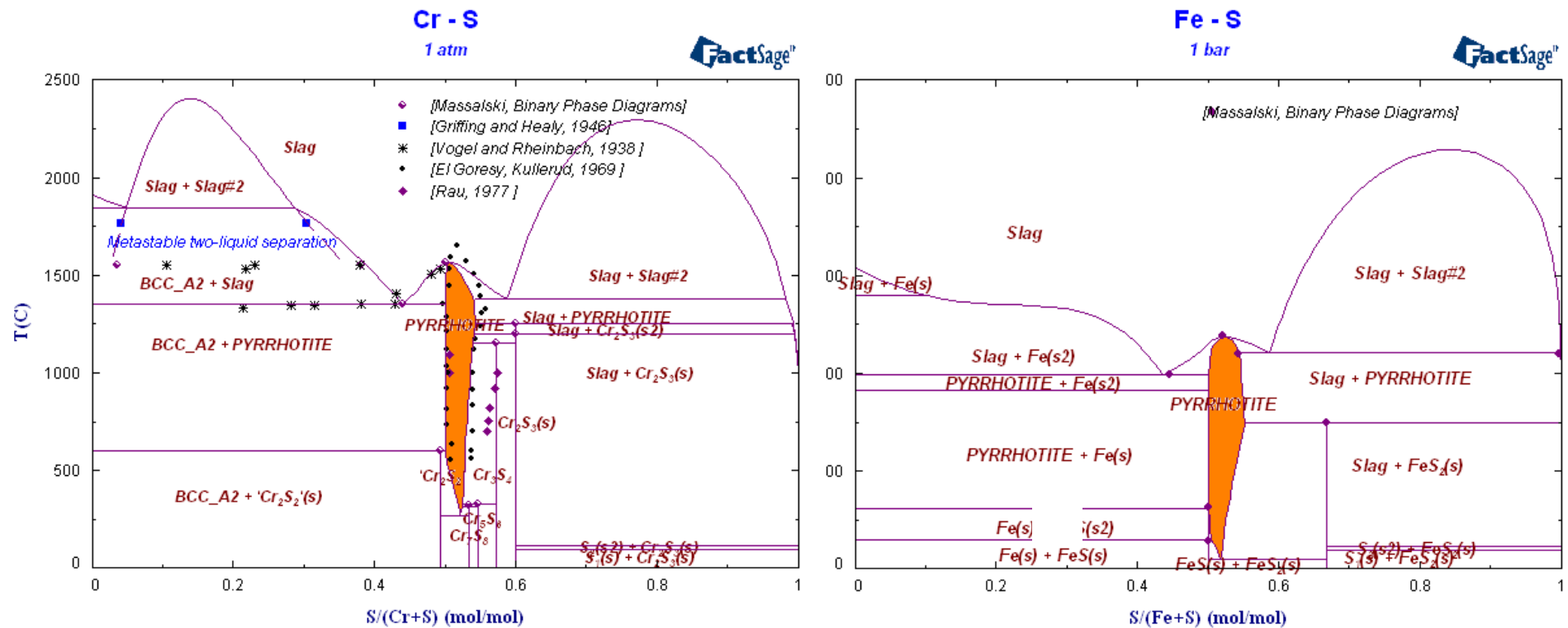


R. W. Nurse, J. H. Welch, W. H. Gutt, J. Chem. Soc., 1077-1083 (1959).



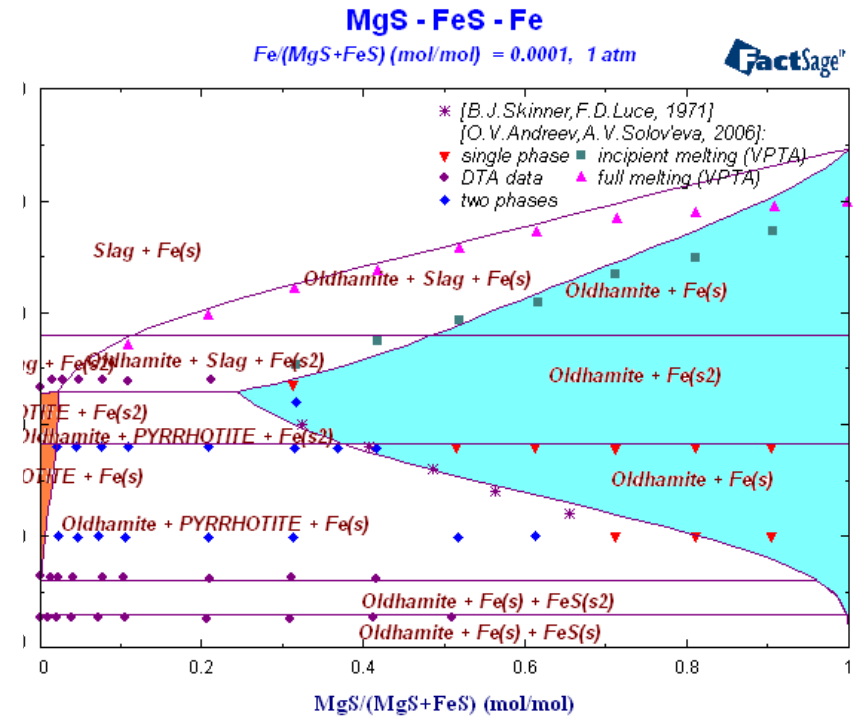
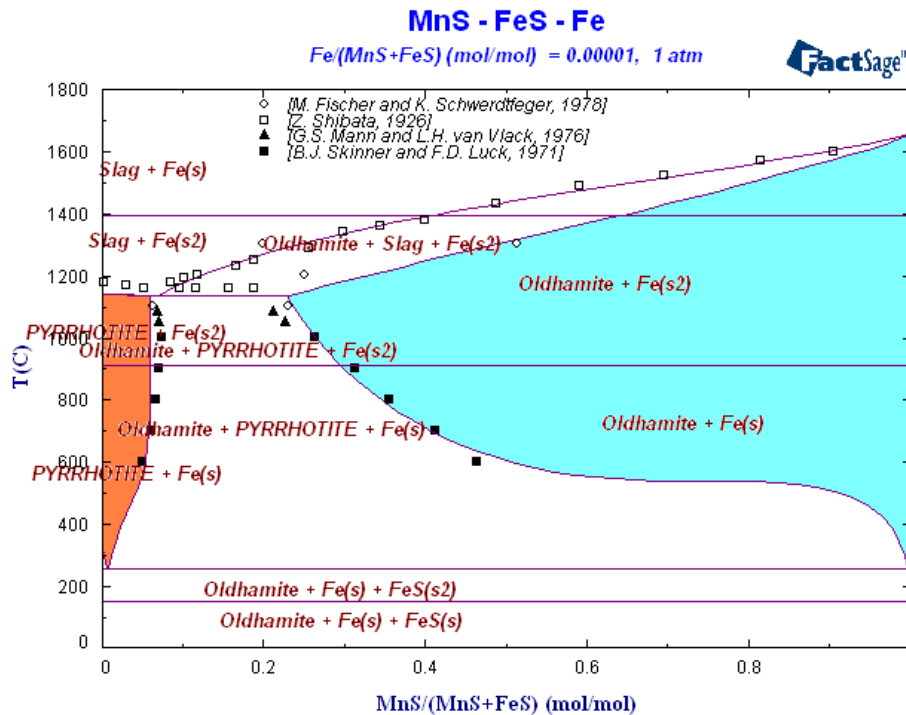
Die binären Systeme Cr-S und Fe-S

GTT-Technologies



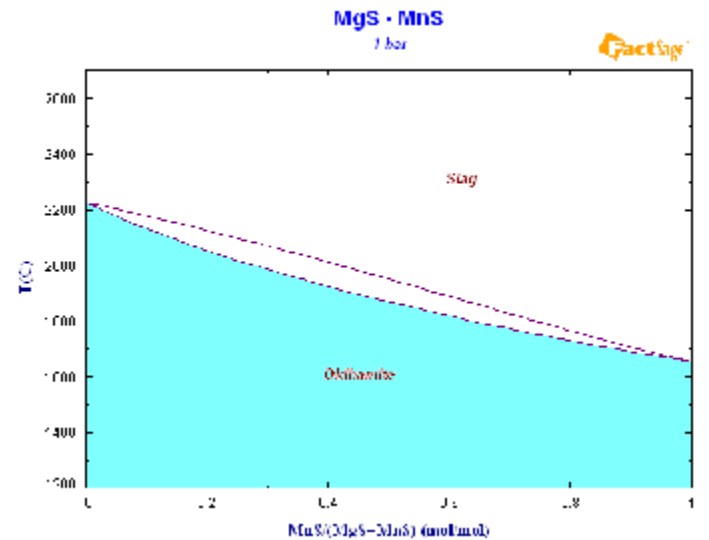
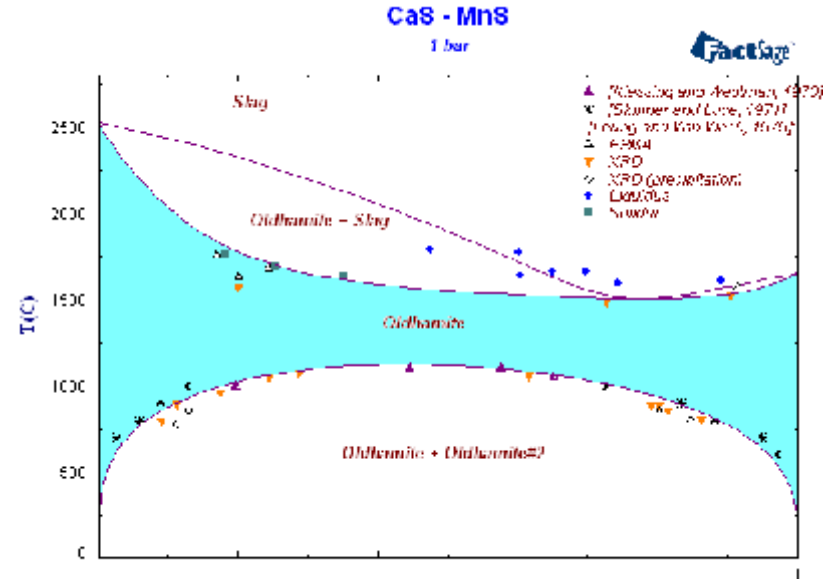
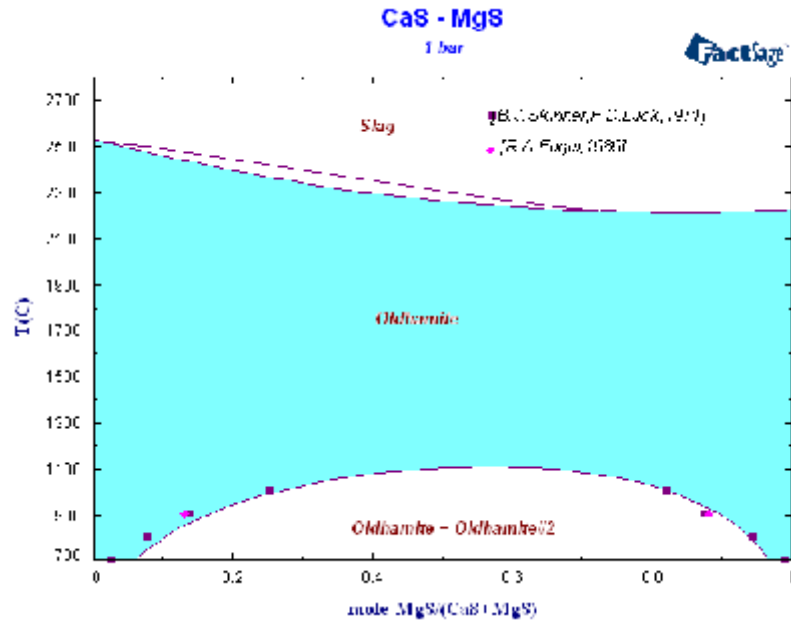
FeS-MgS und FeS-MnS Phasendiagramme

GTT-Technologies



Quasi-binaries with Oldhamite

GTT-Technologies

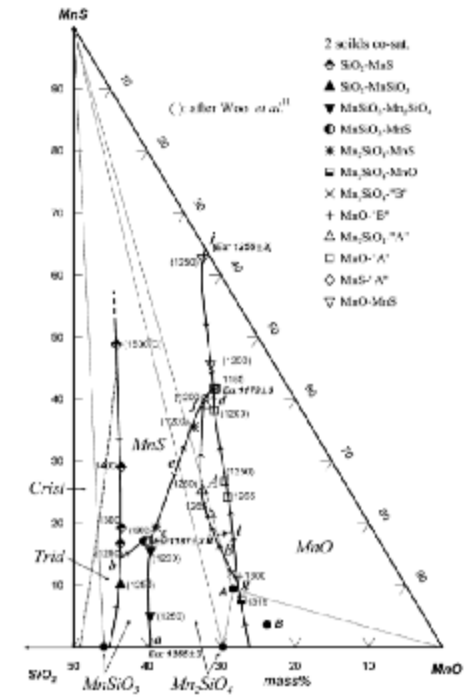
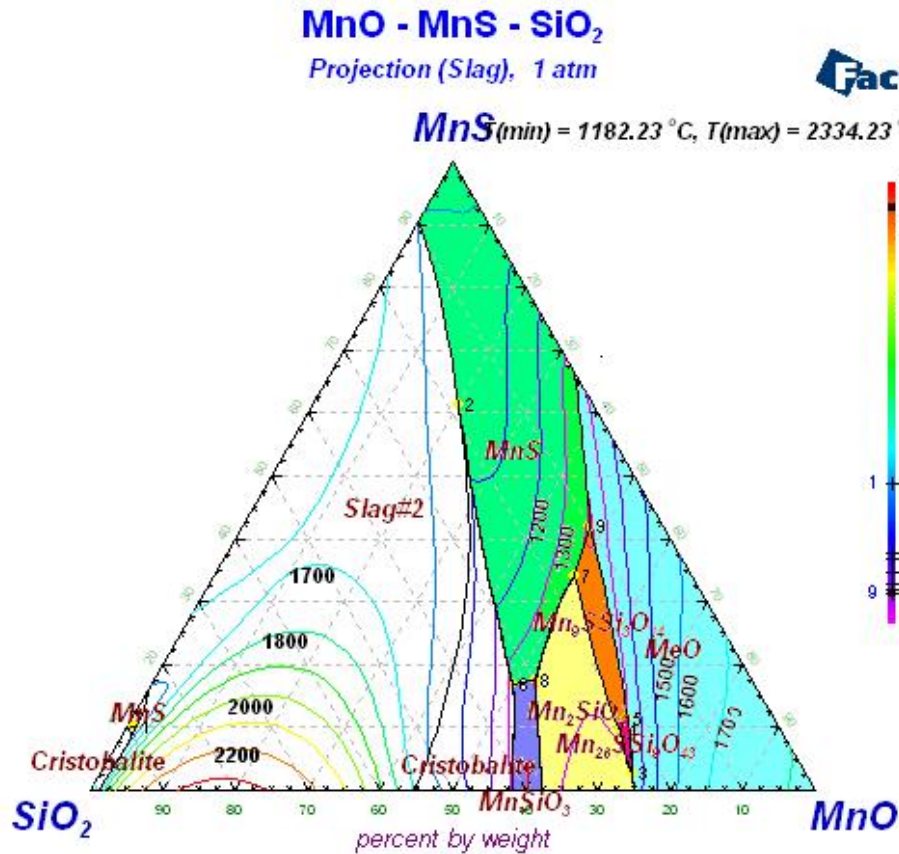


Sulfide	Pearson Symbol	Space group	Strukturbericht	Prototype
CaS	cF8	$Fm\bar{3}m$	B1	NaCl
MgS	cF8	$Fm\bar{3}m$	B1	NaCl
MnS	cF8	$Fm\bar{3}m$	B1	NaCl



Liquidus-Oberfläche für MnO-MnS-SiO₂

GTT-Technologies



D.-H. Woo and H.-G. Lee, J. Am. Ceram. Soc., 93 [7], (2010), pp. 2008-2106.

8MnO·MnS·3SiO₂

25MnO·MnS·9SiO₂

stoichiometric

stoichiometric

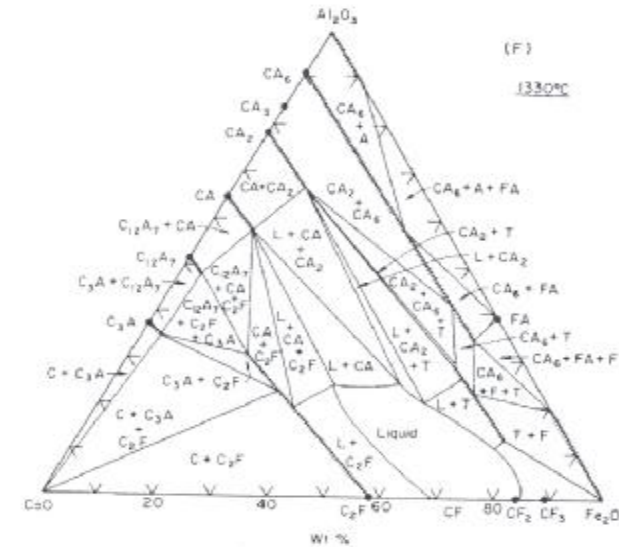
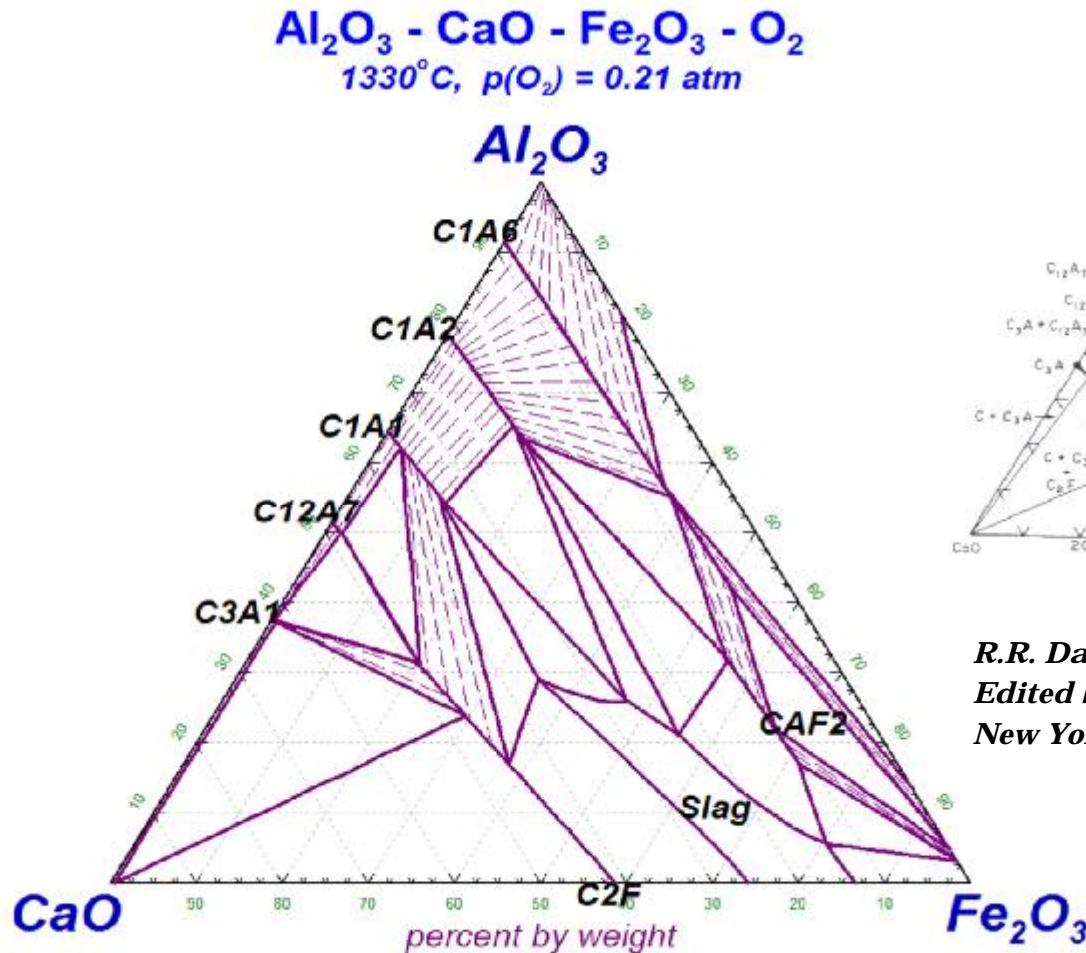
modelled by GTT

modelled by GTT



Anwendungsgebiete: Zementherstellung

GTT-Technologies

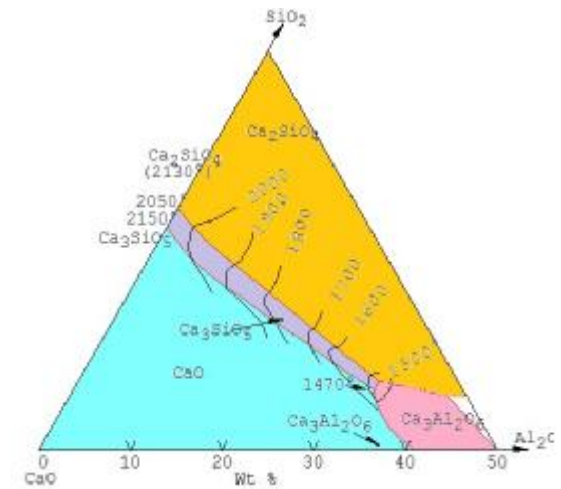
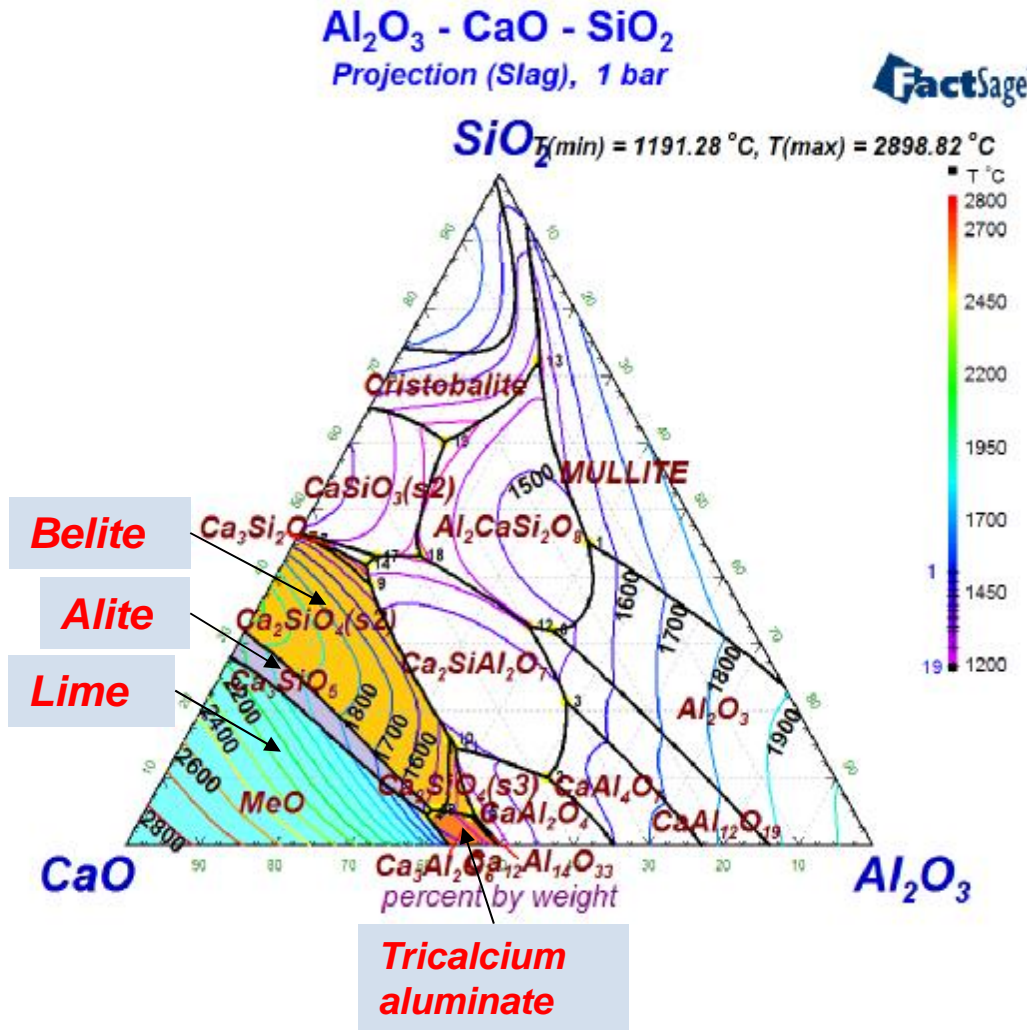


*R.R. Dayal, F.P. Glasser, Sci. Ceram., Vol. 3,
 Edited by G.H. Stewart, Academic Press,
 New York, (1967), pp.191-214.*



Anwendungsgebiete: Zementherstellung

GTT-Technologies



W.H. Gutt, A.D. Russel, *J. Mater. Sci.*,
12 [9], (1977), pp.1869-1878.

**K₂SO₄ ebenfalls
enthalten !**



Anwendungsgebiete: Slagging und Fouling

GTT-Technologies

Zusammensetzung von Steinkohle-Aschen

Columbien Südafrika Russland USA

Component	Unit	SKC	SKK	SKR	SKU
Al ₂ O ₃	%	14.6	25.9	22.1	20.6
CaO	%	2.1	7.1	4.9	3.7
Fe ₂ O ₃	%	15.5	15.4	6.8	14.6
K ₂ O	%	1.4	0.7	2.9	2.4
MgO	%	1.1	0.1	0.2	0.9
Na ₂ O	%	1.8	0.2	1.3	0.7
P ₂ O ₅	%	0.1	1.5	0.5	0.2
SiO ₂	%	60.7	45.4	57.1	52.6
SO ₃	%	1.9	2.5	3.2	3.0
TiO ₂	%	0.8	1.4	0.9	1.1

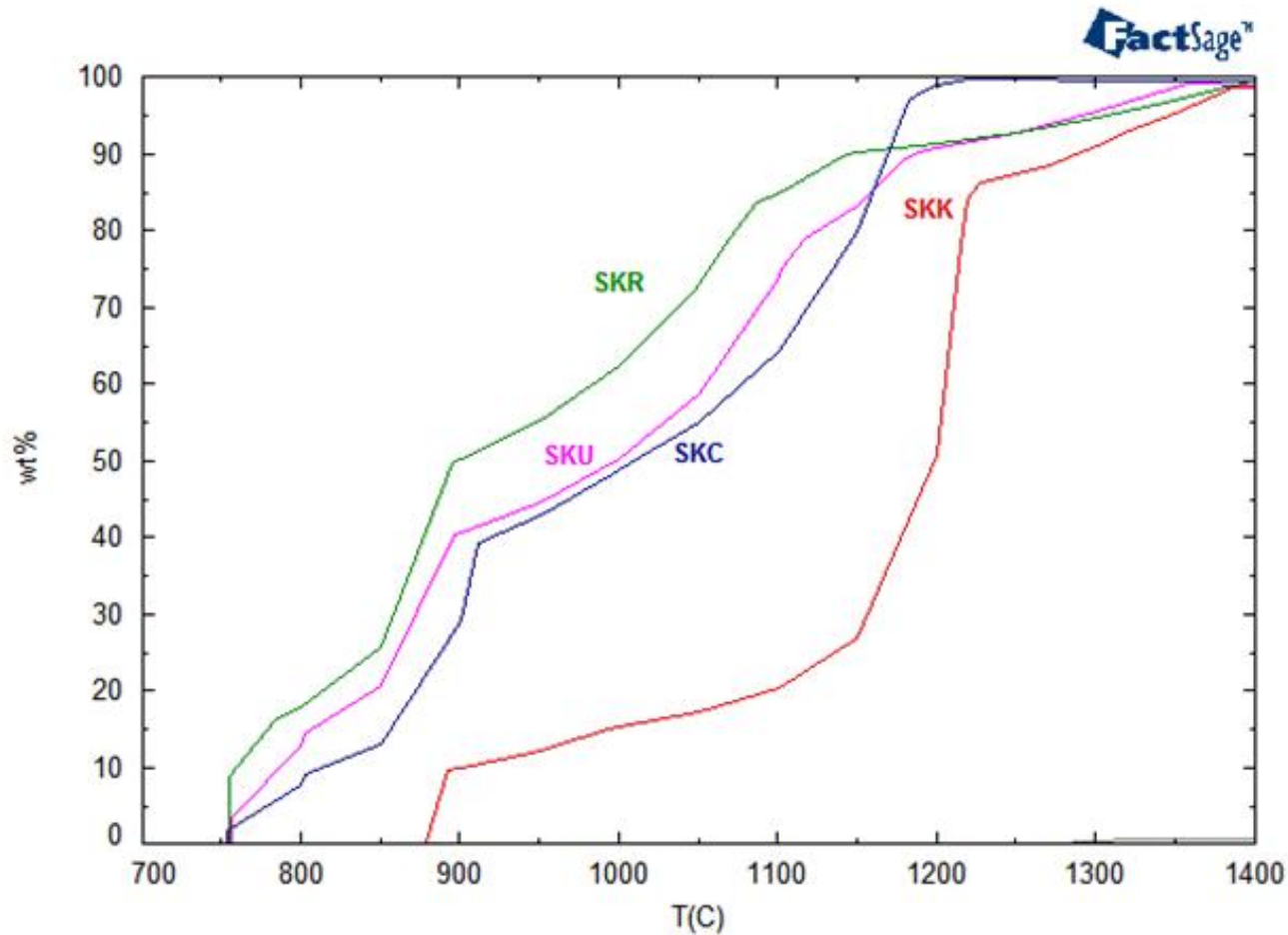
Einbau von TiO₂ inzwischen abgeschlossen



Anwendungsgebiete: Slagging und Fouling

GTT-Technologies

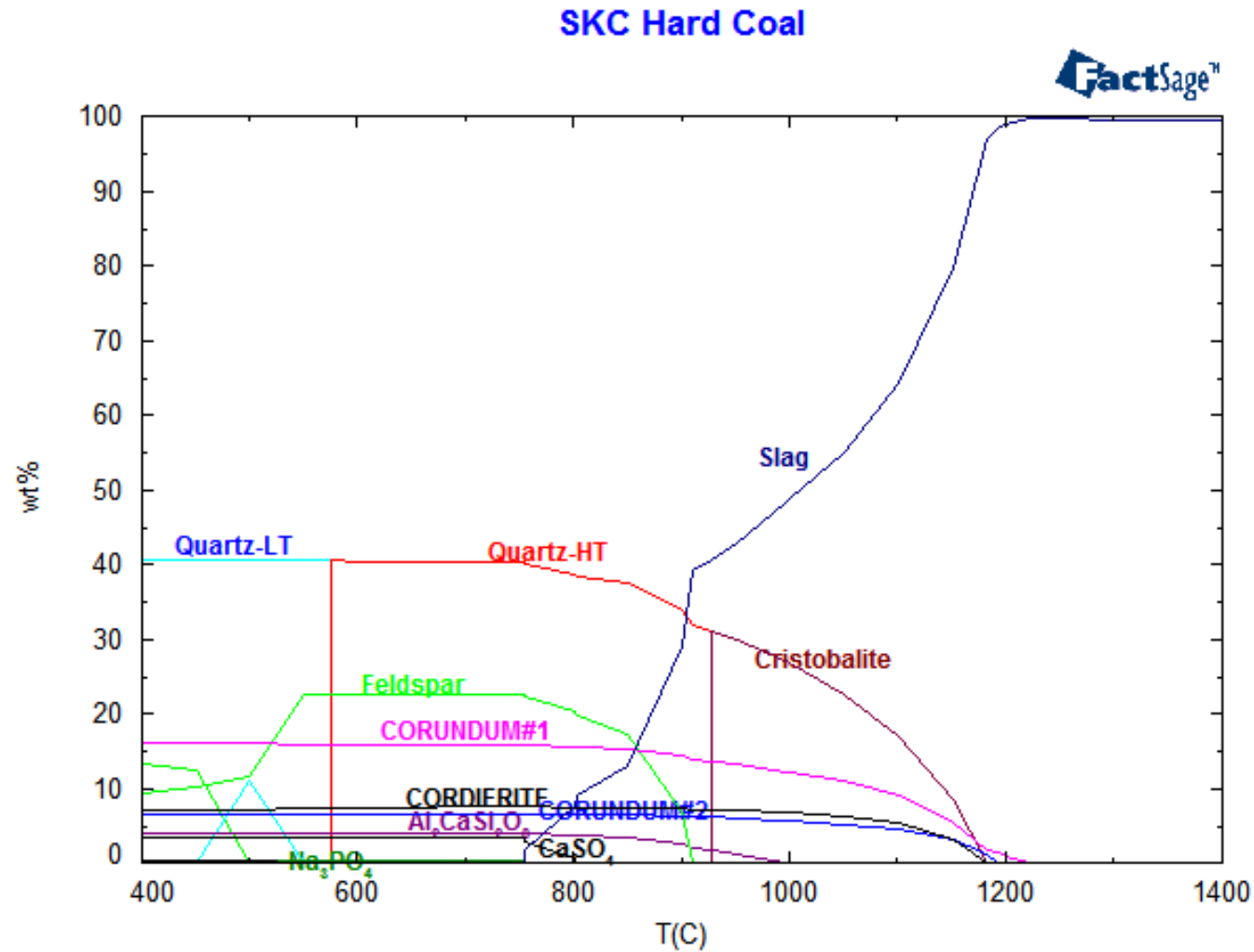
VerSi Projekt: Schmelzverhalten verschiedener Steinkohlen



Anwendungsgebiete: Slagging und Fouling

GTT-Technologies

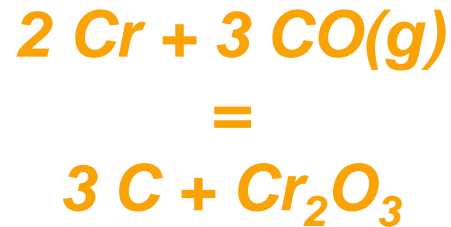
VerSi Projekt: Schmelzverhalten verschiedener Steinkohlen



Anwendungsgebiete: Edelstahl-Herstellung

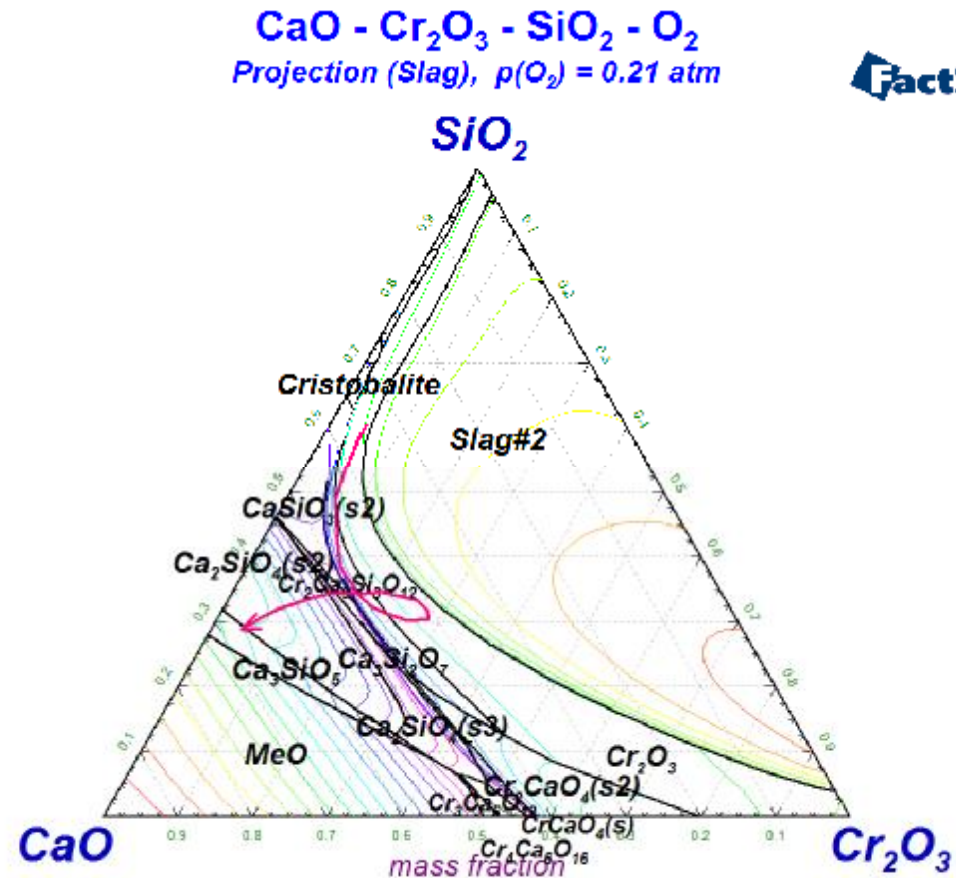
GTT-Technologies

C niedrig im Stahl:



Massenwirkungsgesetz:

$$\begin{aligned} \log a_C &= 1/3 \log K(T) \\ &+ 2/3 \log a_{\text{Cr}} \\ &- 1/3 \log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \\ &+ \log P_{\text{CO}} \end{aligned}$$

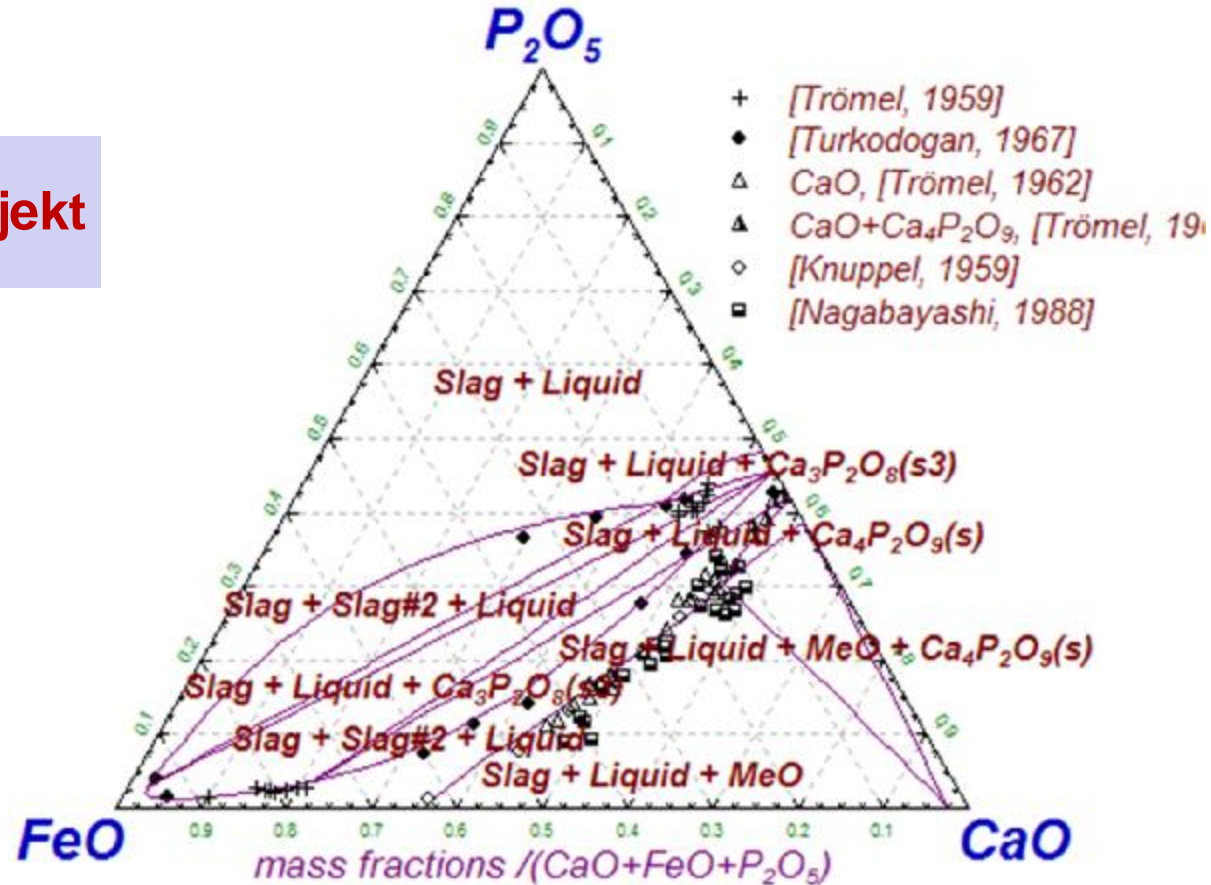


Anwendungsgebiete: Stahl-Entphosphorung

GTT-Technologies

BOFdePhos Projekt

FeO - P₂O₅ - CaO - Fe
 $Fe/(FeO+P_2O_5+CaO) \text{ (g/g)} = 0.0001, 1600^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}$ FactSage[®]

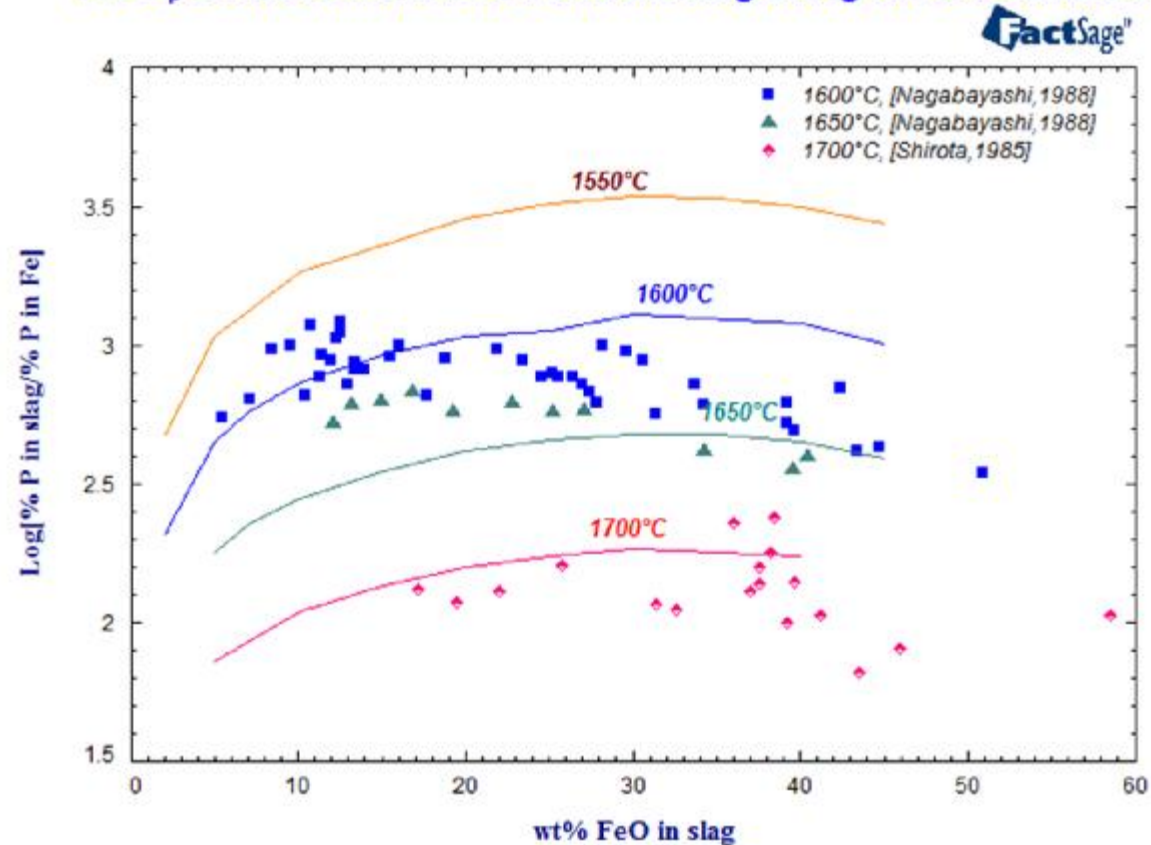


Fields of Application: Steel dephosphorisation

GTT-Technologies

BofDePhos project

The L_p between molten iron and the slag along the CaO saturation

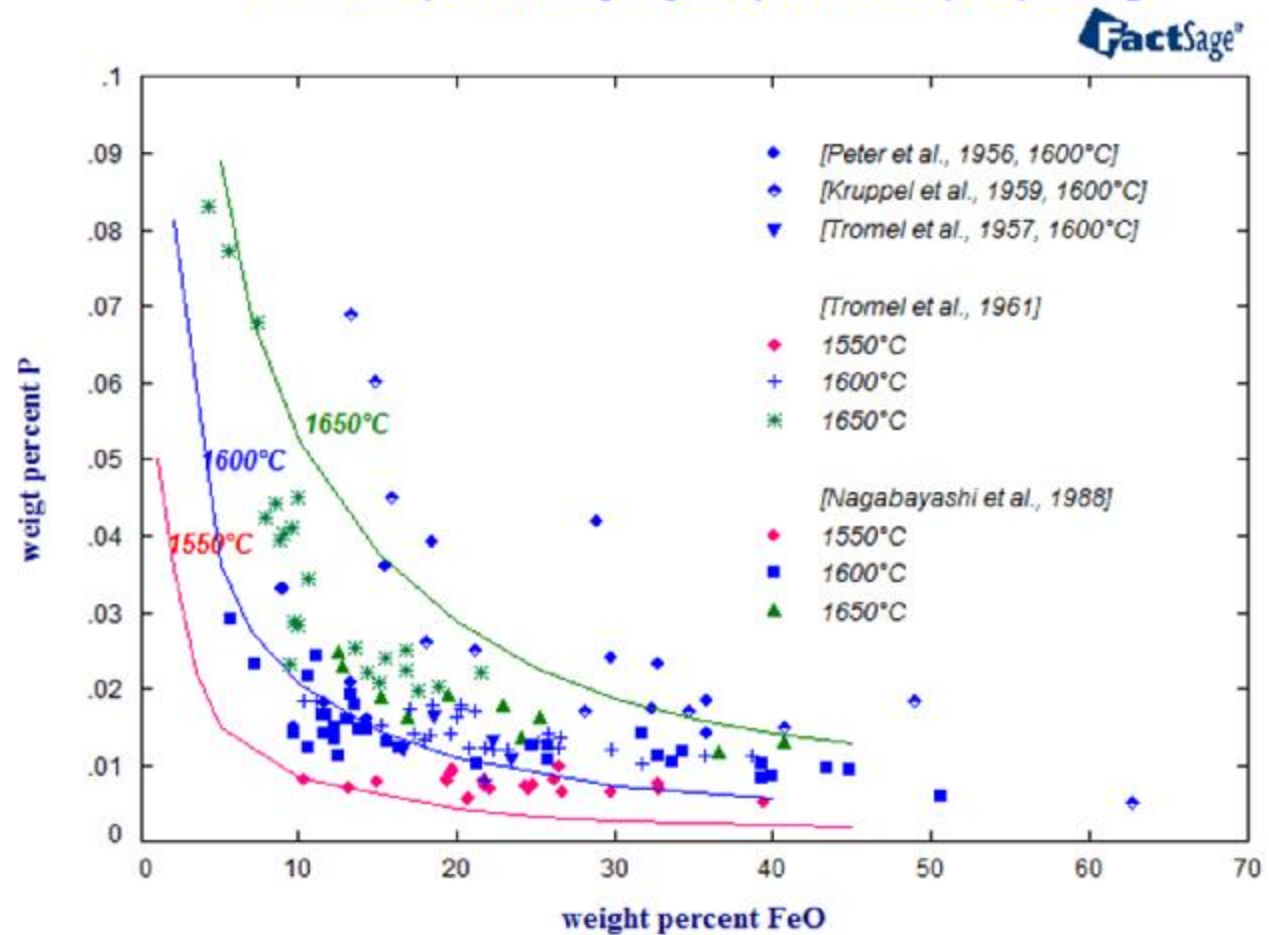


Fields of Application: Steel dephosphorisation

GTT-Technologies

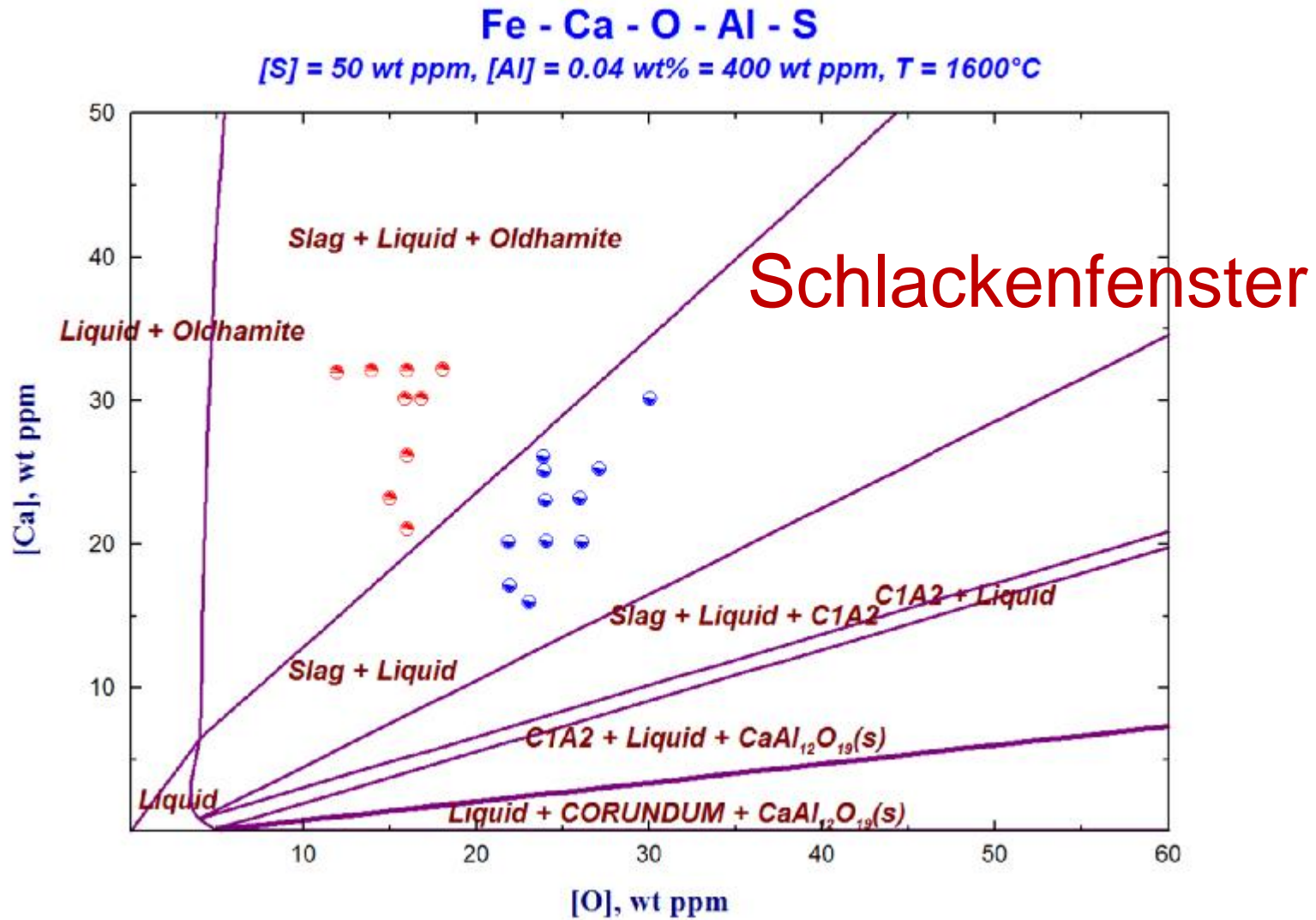
BofDePhos project

Relationship between [%P] in liquid Fe and (FeO) in slag



Anwendungsgebiete: Vermeide Nozzle Clogging

GTT-Technologies



Anwendungsgebiete: Schlackenflussmittel

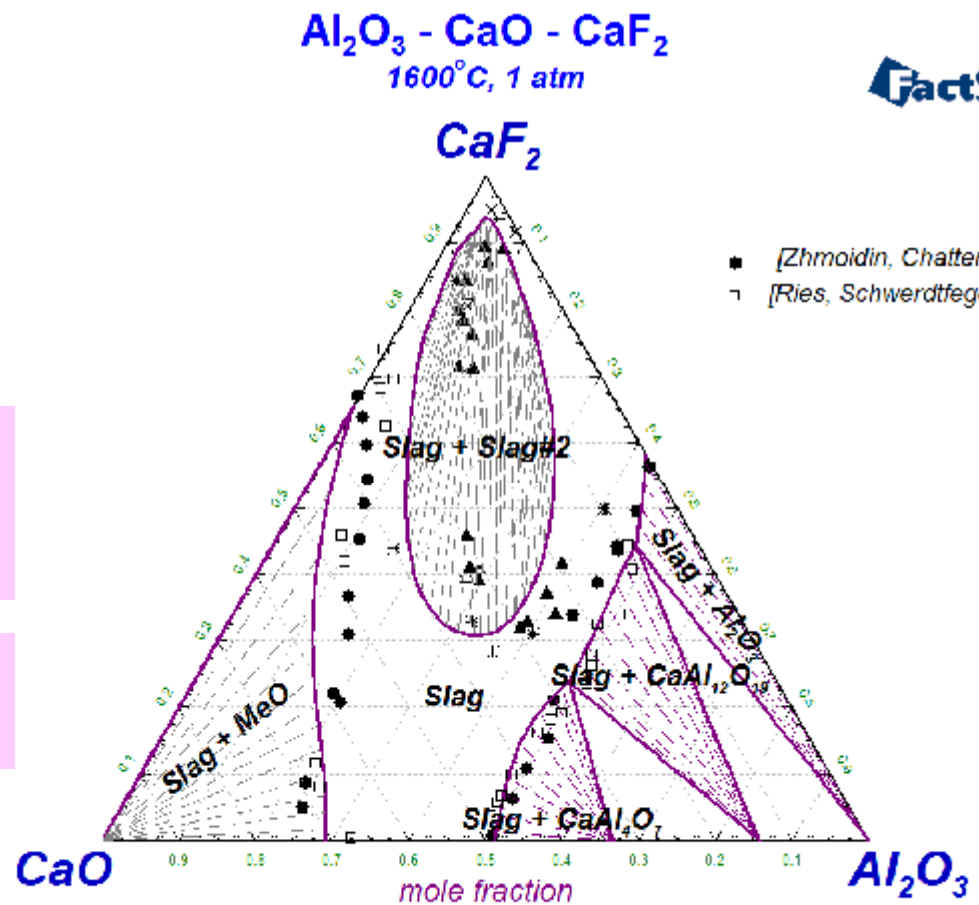
GTT-Technologies

CaF₂



Zugabe von CaF₂ (Fluorspat) erniedrigt Schmelzpunkt von Schlacken

Fluorspat erniedrigt darüber hinaus auch die Viskosität.

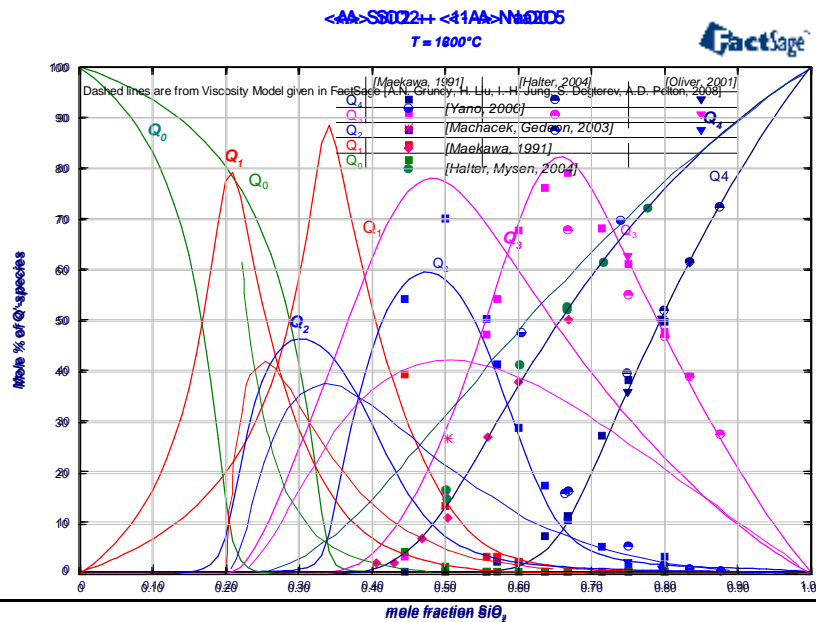


Viskositäts Modellierung

G-Modelli: Nicht-ideale Assoziat-Lösung mit Redlich-Kister-Muggianu-Gleichung

$$G_m = \sum x_i G_i^0 + RT \sum x_i \ln x_i + \sum_{i < j} \sum_{v=0}^{\infty} x_i x_j \frac{L_{ij}^{(v)}}{v!} (x_i - x_j)^v + \dots$$

x_i (i = Spezies) werden aus X_j (j = Komponentenoxide) durch Phasen-internes Gleichgewicht berechnet

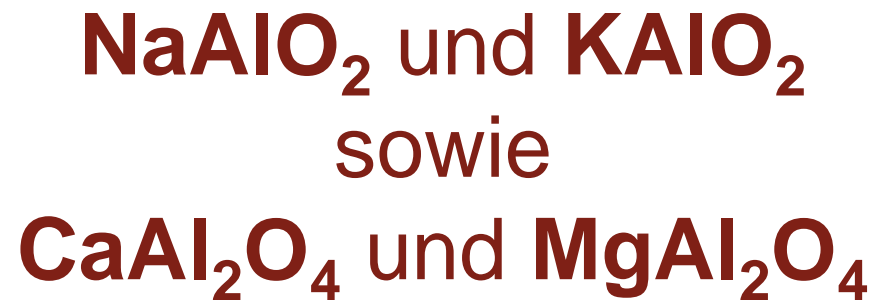


(Q-)Spezies-Verteilung für das System $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ resultierend aus thermodynamischer Datenauswertung



Viskositätsmodellierung

Explizite Einführung von
„charge compensation species“,
i.e. Spezies, die das amphotere Verhalten von
Komponenten wie Al_2O_3 wiedergeben:



Aber auch: FeO und Fe_2O_3 β à $p(\text{O}_2)$



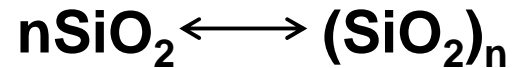
Viscosity Modelling

Gibbs energy

Ass. Spec. model

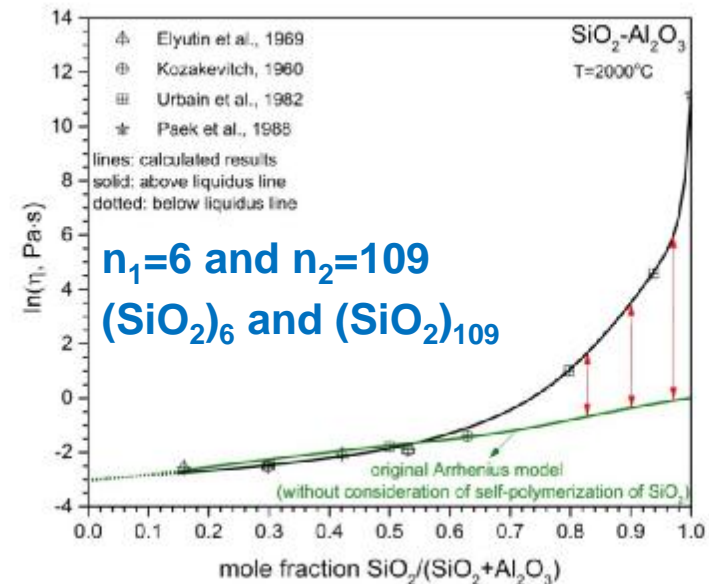
Associate species distr.

Building structural units

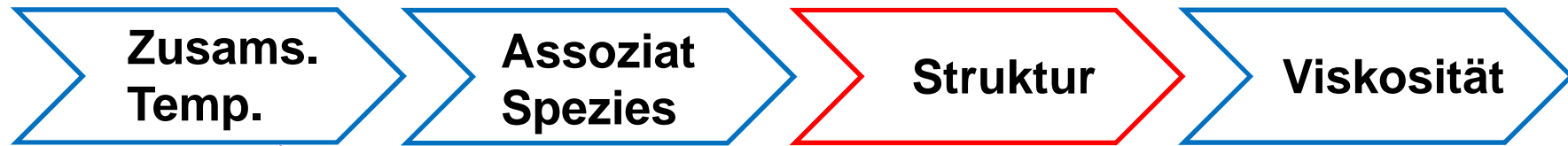


$$\ln \eta_i = A_i + B_i/T$$

$$\ln \eta = \sum X_i \cdot \ln \eta_i$$



Viskositätsmodellierung



$P(O_2)$ für Systeme mit MeO_x

Modifizierter Arrhenius-Ansatz

$$\ln \eta = \ln \eta_{\text{ideal}} + \ln \eta_{\text{excess}}$$

$$= (\sum X_i \cdot \ln \eta_i) + (\ln \eta_{\text{self-pol.}} + \ln \eta_{\text{inter-pol.}})$$

$$\ln \eta_i = A_i + B_i/T \longrightarrow \text{Basisstruktureinheiten}$$

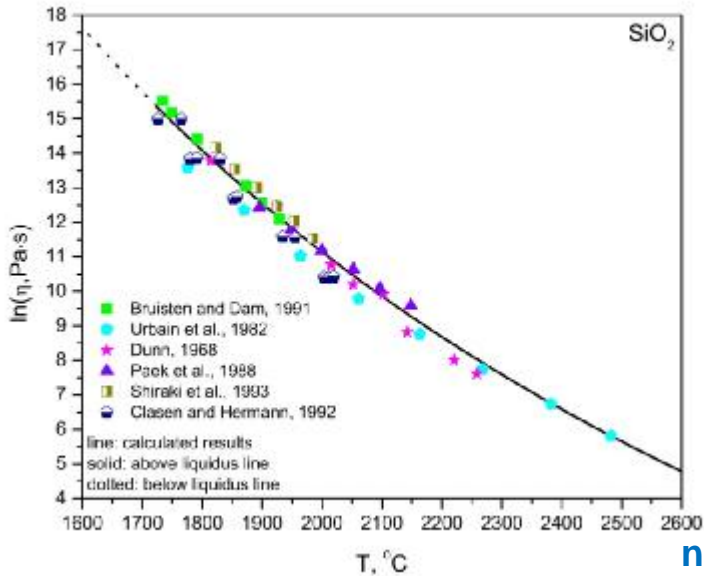
$$\ln \eta_{\text{self-pol.}} = \sum (A_{j,\text{SiO}_2} + B_{j,\text{SiO}_2}/T) \cdot (X_{\text{SiO}_2}^{n_j}) + \sum_k (A_{(\text{Si-Me}^{3+})_k} + B_{(\text{Si-Me}^{3+})_k}/T) \cdot (X_{(\text{Si-Me}^{3+})_k}^{n_k})$$

$$\ln \eta_{\text{inter-pol.}} = \sum_m (A_{(\text{Si-Me}^{3+})_m} + B_{(\text{Si-Me}^{3+})_m}/T) \cdot (X_{(\text{Si-Me}^{3+})_m} \cdot X_{\text{SiO}_2}^{n_m})$$

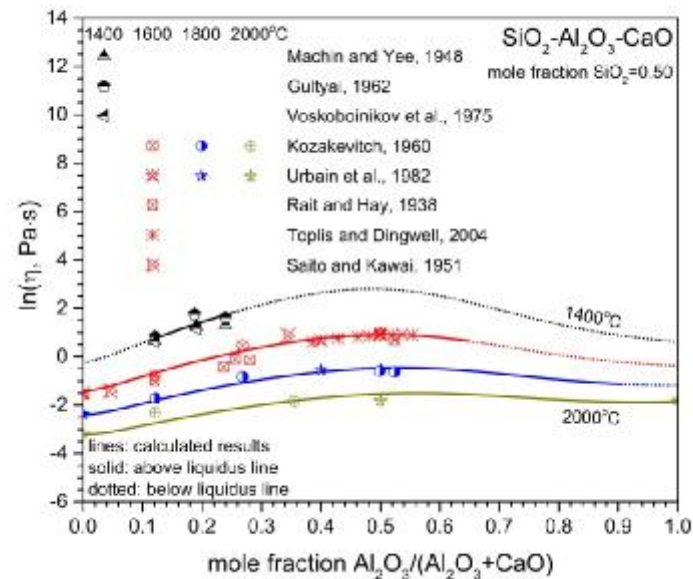
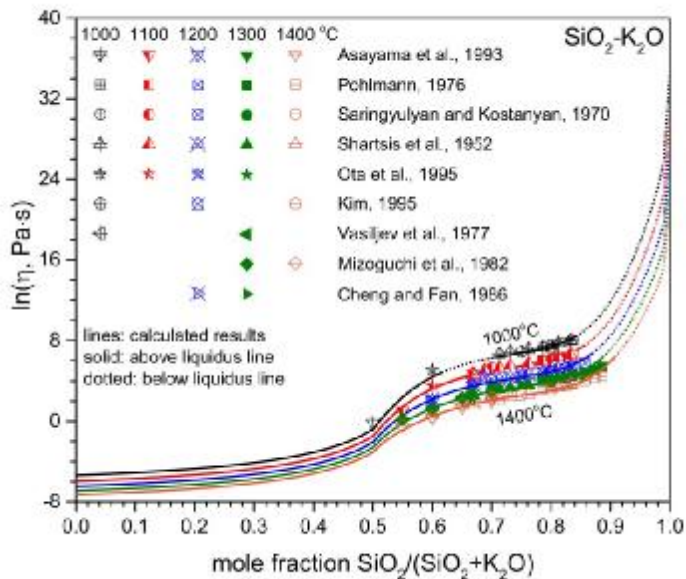
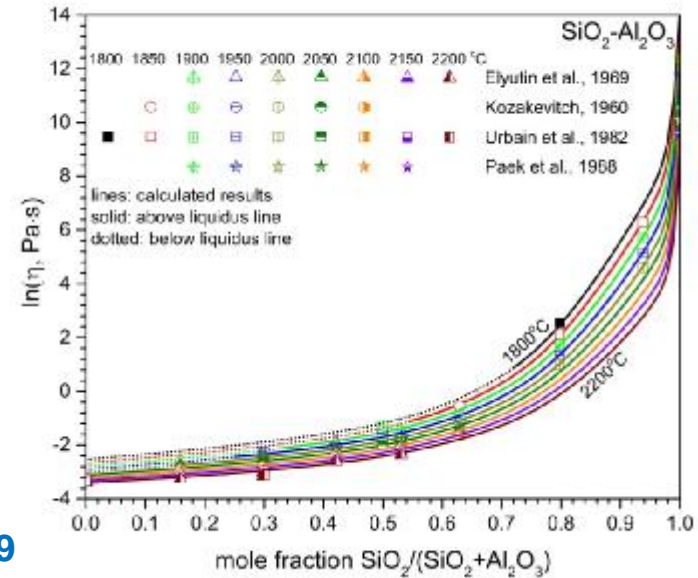
größere Struktureinheiten



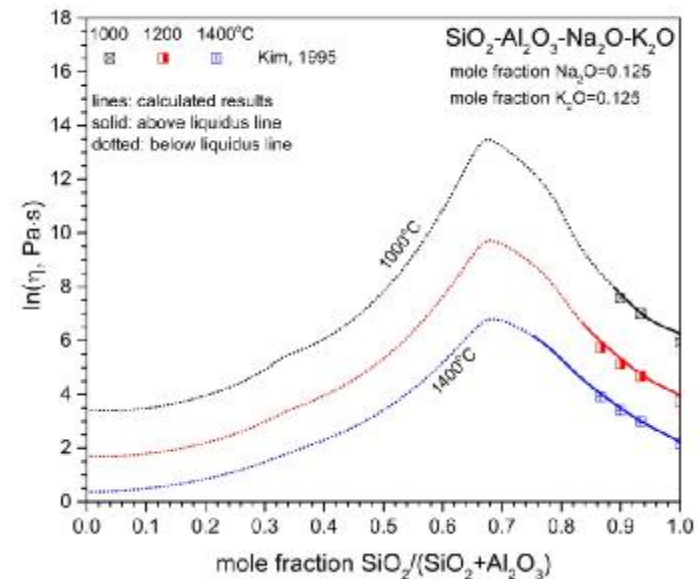
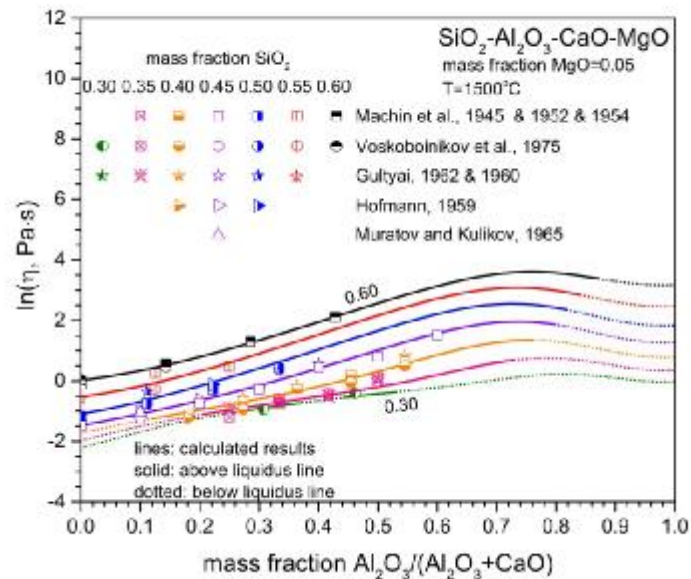
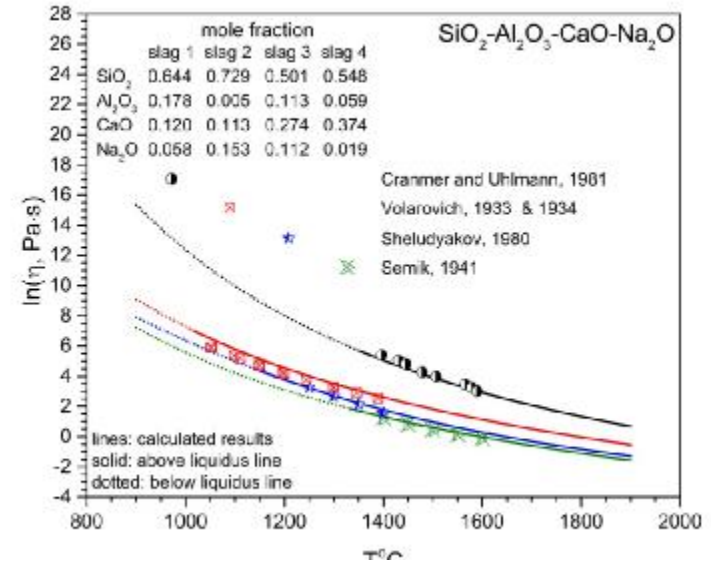
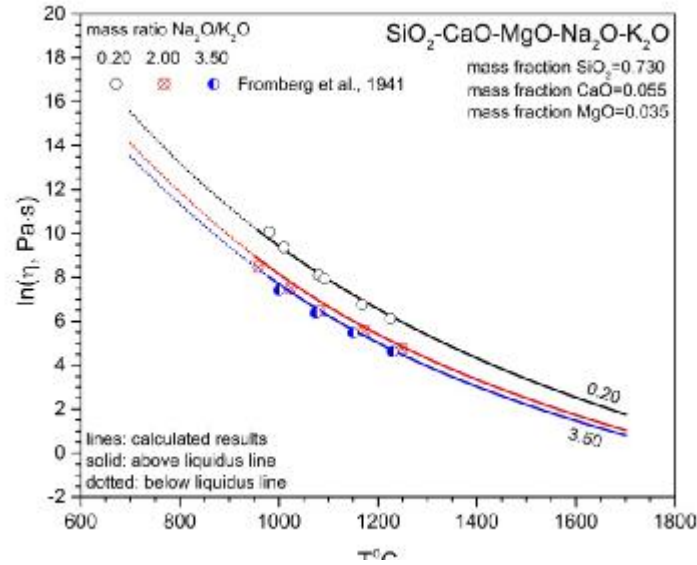
Viscosity Modelling



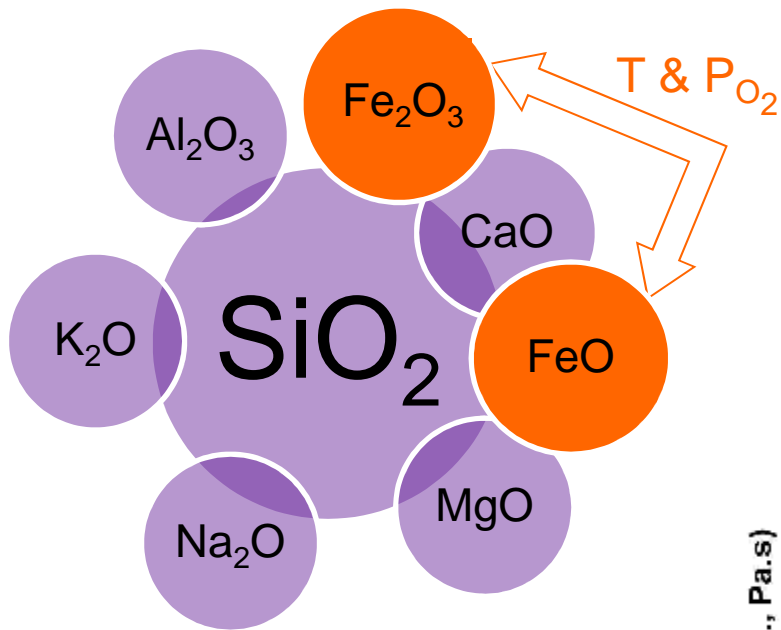
$n_1=6$ and $n_2=109$
 (SiO₂)₆ and (SiO₂)₁₀₉



Viscosity Modelling

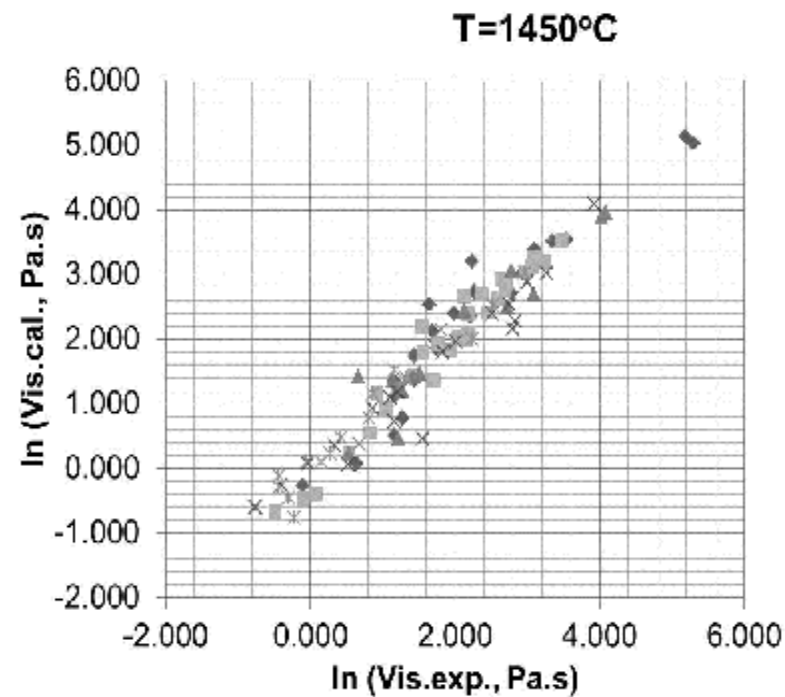


Viscosity Modelling



Redox reaction

Dual roles



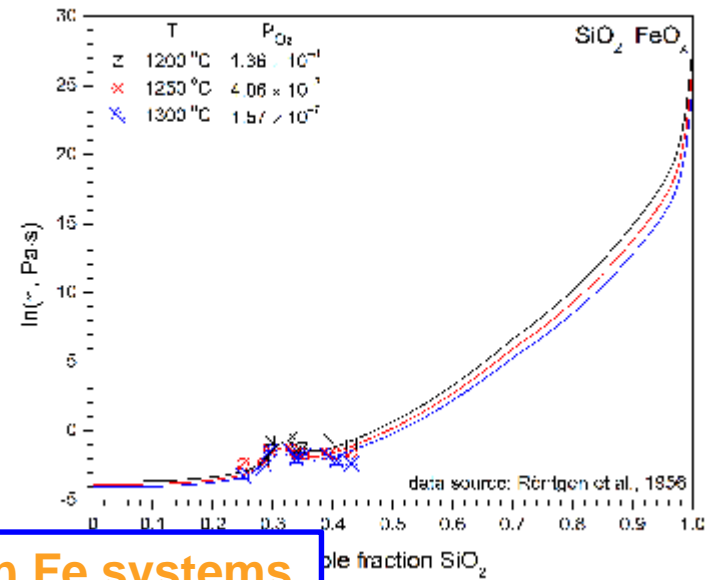
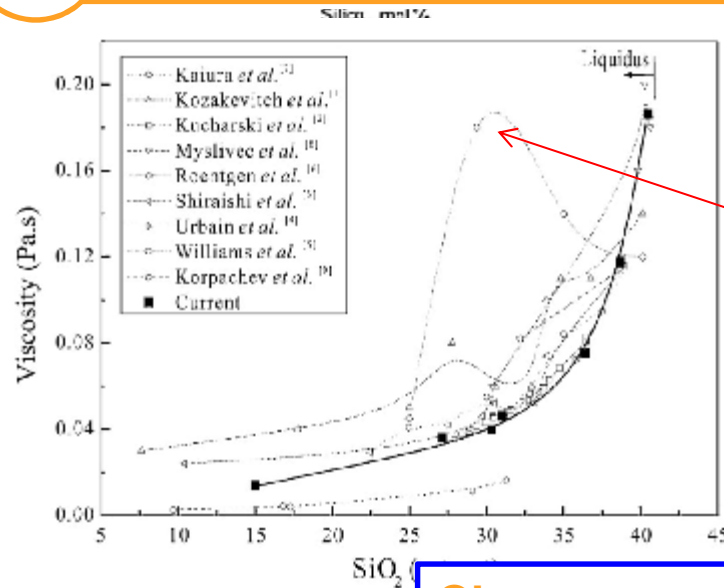
Hurst model*

- ◆ wt% FeO < 2.5
- wt% FeO 2.5-5.0
- ▲ wt% FeO 5.0-7.5
- × wt% FeO 7.5-10
- * wt% FeO 10-15

*Source: H.J. Hurst, F. Novak, J.H. Patterson, Proc. V International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Sydney, Australia, 1997, pp. 873-876

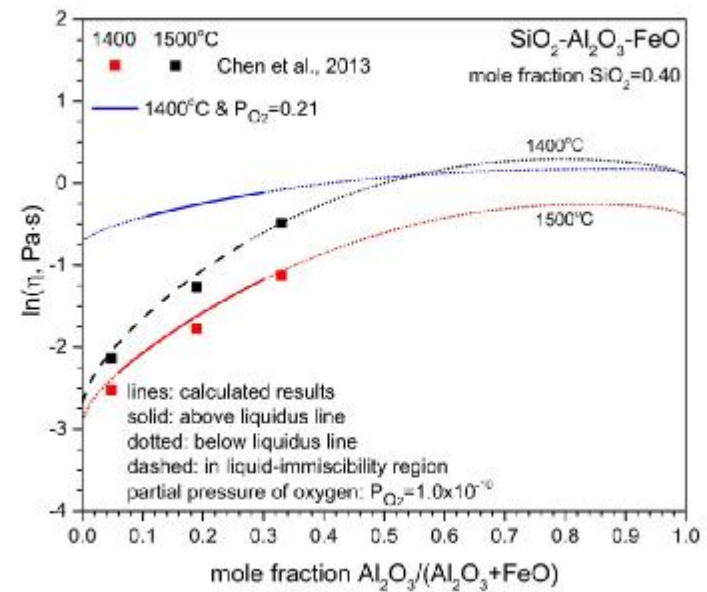
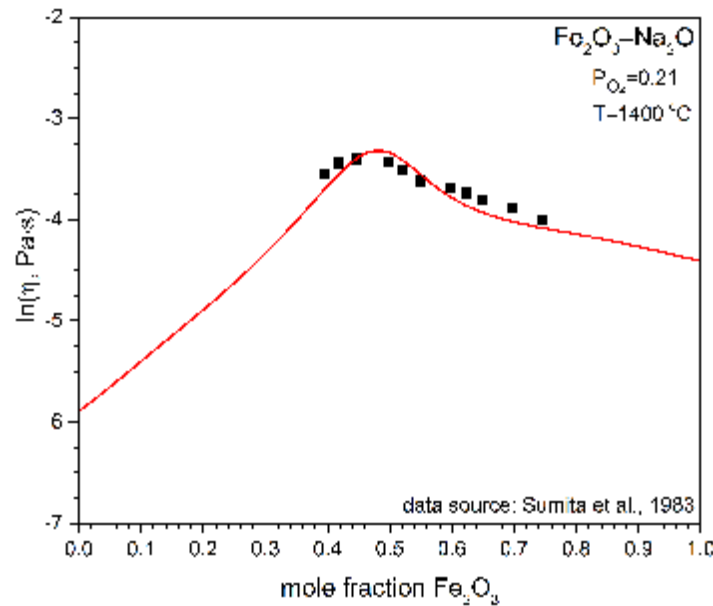


Viscosity Modelling

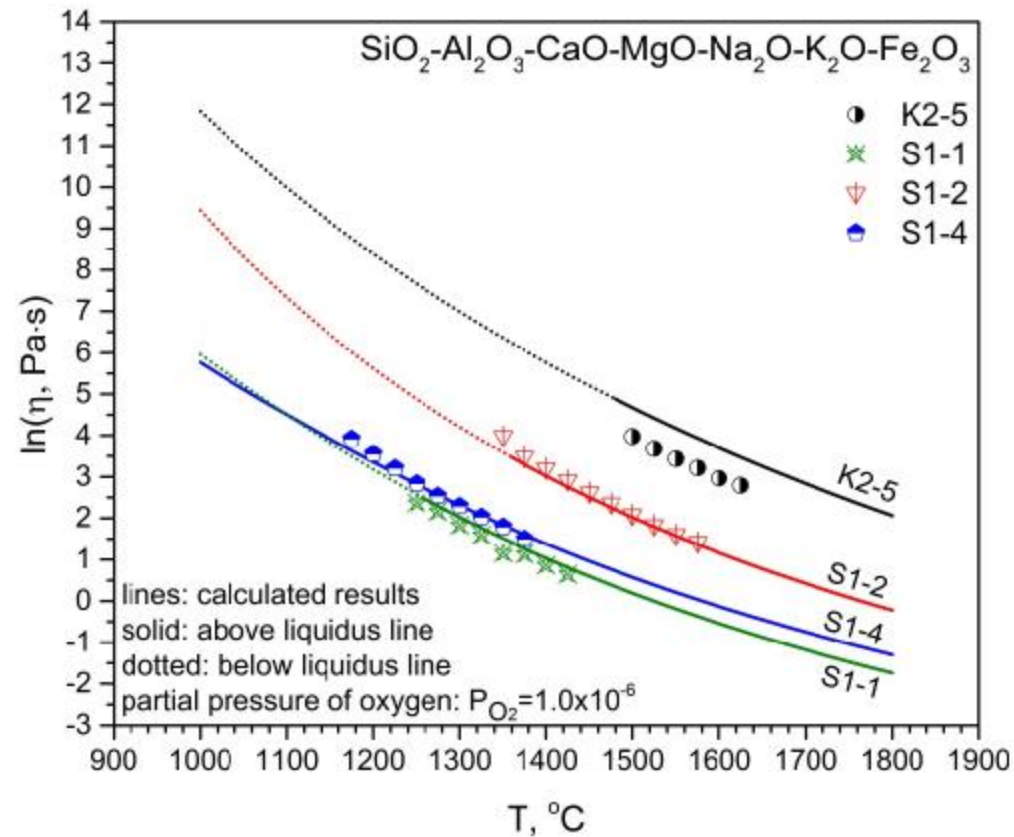


Charge compensation in Fe systems

Source: M. Chen, S. Raghunath
Metall. Mater. Trans. B, 44 (2013) 688-696.



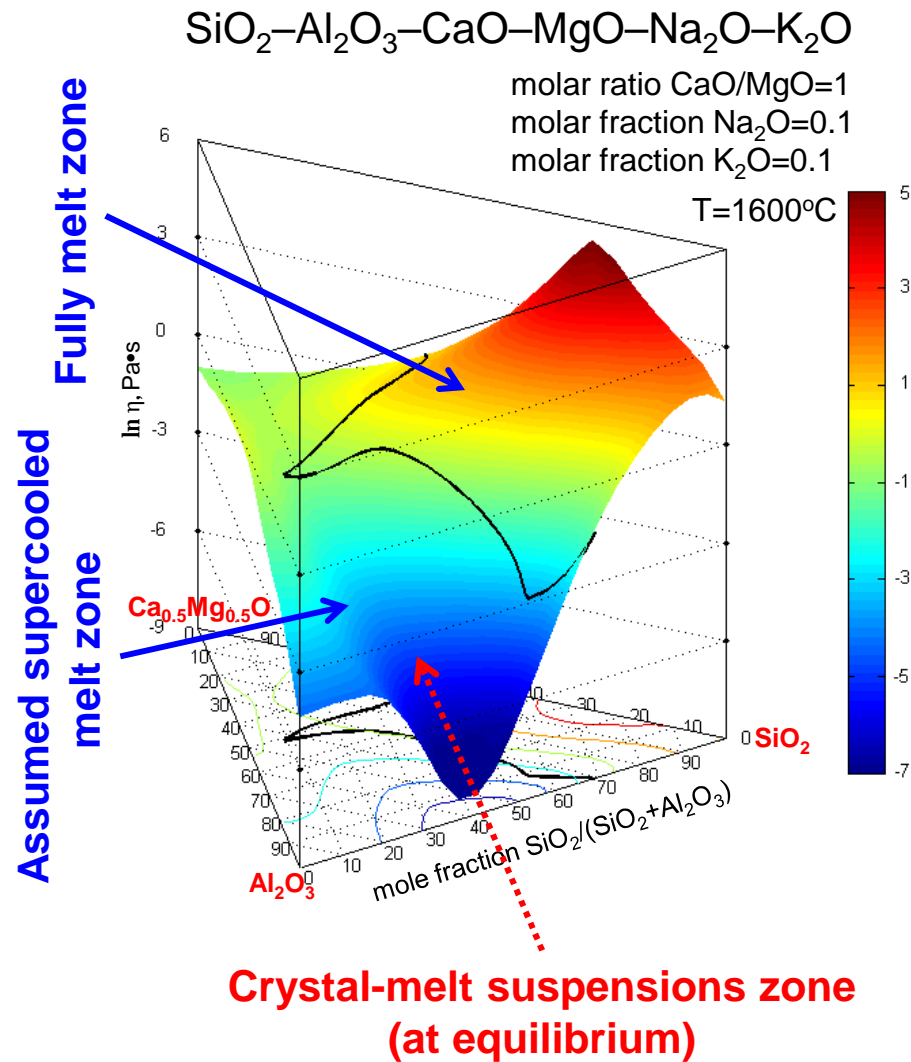
Validierung



Kohleasche n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
K2-5	0.7180	0.1747	0.0206	0.0239	0.0028	0.0320	0.0280
S1-1	0.6292	0.0185	0.2165	0.0873	0.0153	0.0018	0.0314
S1-2	0.5738	0.1739	0.1612	0.0416	0.0206	0.0071	0.0218
S1-4	0.5777	0.0798	0.1785	0.0709	0.0510	0.0105	0.0316



Zusammenfassung & Ausblick



- Beschreibung der besonderen Viskositätseigenschaften für ein Achtkomponenten-System
 - Lubricant effect
 - Charge compensation
 - Weak lubricant effect
 - Einfluss von $p(\text{O}_2)$
- Einbau weiterer Komponenten, z.B. P_2O_5 und TiO_2
- Erweiterung des Modells in den Solid-Liquid-Bereich : Einfluss fester Partikel



Zusammenfassung

- **GTOX enthält jetzt 28 Komponenten in 104 festen Lösungen + 661 stöchiometrischen Phasen**
- **Die flüssige Phase wurde mit dem Nicht-idealen Assoziat-Ansatz (X_j liq. Konstituenten $\rightarrow x_j$ liquid Spezies) beschrieben**
- **Feste Phasen wurde entweder als stöchiometrisch ($G=G(T)$ only) oder mit einem Multi-Untergitter Modell ($G=G(T, y_j^i)$) behandelt**
- **Anwendungsbereiche reichen von Kohleverbrennung und – vergasung über Zementherstellung und Metallurgie bis hin zu Sonderfällen wie Recycling von Auto-Katalysatoren**
- **Direkte Verbindung zwischen Thermochemie und Modellierung von Schlacke-Viskositäten verfügbar**



Kommende Entwicklungen

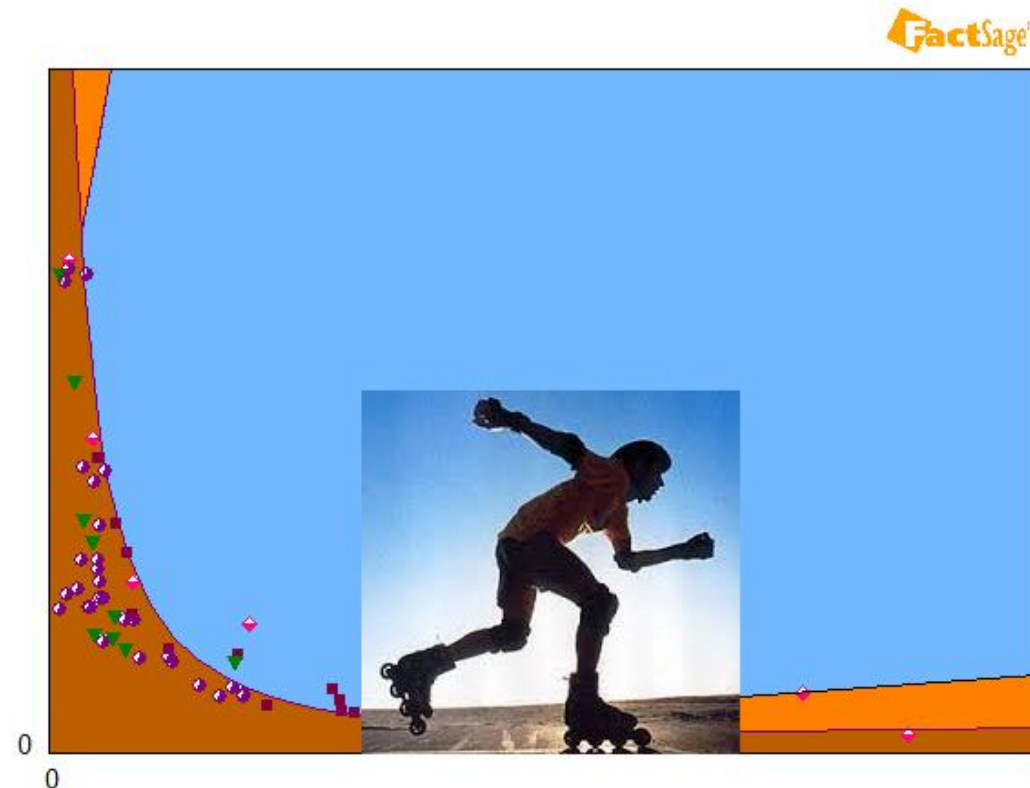
GTT-Technologies

- Einbau von Cu in Datenbank → zusammen mit Me-S Datenbank Einstieg in Cu-Metallurgie Datenbank
- DüSol-Projekt → Herstellung von Dünger unter Einsatz von Solarenergie
- Einbau von z.B. Alkali-Sulphaten in GTOX → Verbesserung des Einsatzes für Modellierung der Verbrennung von Biomasse



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !

GTT-Technologies



Herzliche Einladung zum GTT User Meeting !
Mi. 27. – Fr. 29. Juni, TPH, Herzogenrath

