



LEHRSTUHL FÜR EISEN- UND STAHLMETALLURGIE
MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN

Einstellung des Phosphorgehaltes durch gezielte Nachbehandlung am Konverter

Masterarbeit

eingereicht von

Susanne Maria Mairhofer, BSc.

am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie an der Montanuniversität Leoben
zur Erlangung des akademischen Grades

Diplomingenieurin

in der Studienrichtung Eisen- und Stahlmetallurgie



Kurzfassung

Die Nachbehandlung im LD-Prozess ist ein wichtiger Prozessschritt zur gesicherten Einstellung des Endphosphorgehaltes und der Temperatur vor dem Abstich. Grundsätzlich wird die Nachbehandlung in zwei Kategorien, dem Nachblasen und dem Nachspülen unterschieden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit einer Zugabe von Kalk, LD-Schlacke und Ferrosilizium.

Ziel dieser Masterarbeit war, die derzeit angewendeten Nachbehandlungsarten der voestalpine Stahl GmbH in Linz hinsichtlich ihrer Entphosphorungswirkung in der betrieblichen Praxis zu untersuchen. Dazu wurden Betriebsversuche durchgeführt, bei denen jeweils Stahl und Schlackenproben vor und nach der Nachbehandlung genommen und die aktuellen Strategien der Tiegelführer hinterfragt wurden. Außerdem wurden einige der in der Literatur bereits vorhandenen Entphosphorungsmodelle untersucht und ein Vergleich mit den gemessenen Betriebsdaten hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit zur Vorhersage der Phosphorverteilung durchgeführt. Die grundlegenden Einflussfaktoren auf die Phosphorverteilung im LD-Prozess wurden anhand der Betriebsergebnisse, Werte in der Literatur und mithilfe von thermodynamischen Berechnungen diskutiert.

Anhand der durchgeführten Datenauswertungen konnte festgestellt werden, wie die untersuchten Nachbehandlungsarten den Phosphorgehalt im Stahl vor dem Abstich beeinflussen. Als Endergebnis wurde ein Modellvorschlag entwickelt, der als Entscheidungshilfe für die Auswahl der geeigneten Nachbehandlungsart zur Erzielung tiefer Phosphor Gehalte, unter den jeweiligen Rahmenbedingungen nach dem Hauptblasen, dienen soll.

Abstract

The post treatment in the BOF process is a very important process step to achieve low phosphorus contents and to reach the target temperature before tapping. Usually the post treatment methods are divided into two categories, the reblow and rerinsing of the melt. There is also the possibility to add lime, ferrosilicon and BOF-Slag.

This thesis is about the dephosphorization effect of the various post treatment methods, which are currently used at voestalpine Stahl GmbH in Linz. Several investigations were carried out in which steel and slag samples were taken after the main blowing period and after the post treatment. The different strategies of the BOF-leaders were investigated and checked for their plausibility.

In addition some of the already published dephosphorization models are explained and a comparison between the plant data and the predicted data of the models was done. A determination whether the models are suitable or not to predict the right phosphorus content was pointed out. The basic factors of influence were examined and discussed in comparison with the plant data, the thermodynamic calculations and the published data of the literature.

Finally, the dephosphorization effect of the different post treatment methods were determined by evaluation of the plant data. A decision-model was developed to help the BOF-operators to select the right method depending on the limiting factors.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

.....
Susanne Mairhofer, BSc.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract.....	II
Eidesstattliche Erklärung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Allgemeine Formelzeichen	VII
Akronyme.....	VIII
Abbildungsverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis	XIX
1 Einleitung	1
2 Grundlagen des LD-Prozesses.....	3
2.1 Prozessablauf.....	4
2.2 Schlacke.....	6
2.3 Reaktionen	10
3 Thermodynamik der Entphosphorung.....	15
3.1 Modelle zur Berechnung des Phosphorgleichgewichts	18
3.2 Modelle zur Berechnung der Phosphorverteilung.....	27
3.3 Einflussfaktoren der Entphosphorung	29
3.3.1 Basizität	29
3.3.2 Reaktionstemperatur	32
3.3.3 FeO - Gehalt.....	33

3.3.4	Mangan in der Schmelze	37
3.3.5	MgO und Al ₂ O ₃ Gehalt.....	38
4	Nachbehandlung im LD-Prozess	41
4.1	Nachspülen.....	41
4.2	Nachblasen.....	46
4.3	Zugaben	49
4.3.1	Kalk	49
4.3.2	LD-Schlacke	51
4.3.3	Ferrosilizium	53
5	Praktischer Teil	55
5.1	Vorhandene Betriebsdaten	55
5.1.1	Datensatz 1.....	56
5.1.2	Datensatz 2.....	58
5.1.3	Datensatz 3.....	60
5.2	Betriebsversuche	60
5.2.1	Versuchsplan	61
5.2.2	Versuchsablauf.....	62
5.2.3	Datensatz 4.....	64
5.3	Mess- und Analysemethoden.....	65
5.3.1	Funkenspektrometrie (OES/PDA)	65
5.3.2	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	67
5.3.3	Mikroanalytische Untersuchung - Röntgendiffraktometrie (XRD)	67
6	Ergebnisse und Diskussion.....	70
6.1	Auswertung der vorhandenen Betriebsdaten	70
6.1.1	Erkenntnisse Datensatz 1.....	71
6.1.2	Erkenntnisse Datensatz 2.....	76
6.1.3	Erkenntnisse Datensatz 3.....	79
6.2	Auswertung der Betriebsversuche	80
6.2.1	Erkenntnisse Datensatz 4.....	80
6.2.2	Datenauswertung für die Modellbildung	89
6.2.3	Einfluss auf die Phosphorverteilung	95
6.2.4	Veränderung der Schlacken- und Stahlzusammensetzung durch die Nachbehandlung	103
6.2.5	Veränderung der Phasenzusammensetzung durch die Nachbehandlung.....	110
6.2.6	Veränderung der Temperatur durch die Nachbehandlung.....	115

6.2.7	Prognose des Phosphorgehaltes anhand der Temperatur	120
6.3	Thermodynamische Berechnungen	122
6.3.1	Annäherung an das theoretisch erreichbare Gleichgewicht durch Nachspülen	122
6.3.2	Einfluss der Temperatur	123
6.3.3	Einfluss der Basizität	124
6.3.4	Einfluss von Fe_{tot} Gehalt in der Schlacke	125
6.3.5	Vergleich mit der Literatur	126
6.3.6	Lage der Schlacken im System $CaO-FeO-SiO_2-MgO-MnO$	129
6.4	Auswahl der Nachbehandlungsmethode aus Sicht des Tiegelführers	135
6.5	Modell.....	138
6.6	Prognose von $L_{P, Gleichgewicht}$ und L_P	141
6.6.1	Berechnung von $L_{P, Gleichgewicht}$ nach Healy	141
6.6.2	Berechnung von $L_{P, Gleichgewicht}$ nach Assis.....	143
6.6.3	Berechnung von L_P nach Chattopadhyay	144
6.6.4	Berechnung von L_P nach Drain.....	146
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	150
7.1	Ergebnisse.....	150
7.2	Wichtige Erkenntnisse	152
7.3	Ausblick	153
	Literaturverzeichnis	155

Allgemeine Formelzeichen

{ }	Gasphase
[]	Schmelze
()	Schlackenphase
< >	Feuerfestmaterial, nichtmetallische Einschlüsse

Akronyme

Σ^+	Summe der Gehalte der restlichen basischen Oxide
Al_2O_3	Aluminiumoxid
B_2	Basizität
C_2S	Dikalziumsilikat
C_3S	Trikalziumsilikat
CaO	Calciumoxid
CO	Kohlenmonoxid
DRI	Direct Reduced Iron
e^j	Wechselwirkungsparameter 1. Ordnung
FeO	Eisenoxid
FeSi	Ferrosilizium
Fe_{tot}	Gesamter Eisengehalt in der Schlacke
f_i	Henry Aktivitätskoeffizient
HBI	Hot briquetted Iron
h_i	Henry Aktivität
HKM	Hütte Krupp Mannesmann
IRIS	Infrarot Identification System
K'	Gehalt eines bestimmten Elementes in der Schlacke

K_P	Phosphorgleichgewichtskonstante
LD-	Linz-Donawitz – Verfahren
L_P	Phosphorverteilung
$L_{P, \text{ Gleichgewicht}}$	Gleichgewichts-Phosphorverteilung
$L_{P_2O_5}$	Phosphorverteilung
MgO	Magnesiumoxid
MnO	Manganoxid
N	Anionischer Anteil
N'	Kationischer Anteil
N' _O	Sauerstoffgehalt in der Schlacke
NBL	Nachblasen
N_i	Molenbruch der gelösten Substanz
NSP	Nachspülen
NSW	New South Wales
OES/PDA	Optical Emmission Spectrometer / Photo Diode Array
P_2O_5	Phosphorpentoxid
R^2	Bestimmtheitsmaß
RFA	Röntgen Fluoreszenz Analyse
r_i^j	Wechselwirkungsparameter 2. Ordnung
SiO_2	Siliziumdioxid
TO	Temperatur, Sauerstoffmessung (Temperature, Oxygen)
TSO	Temperatur, Probe, Sauerstoffmessung (Temperature, Sample, Oxygen)
ULC	Ultra Low Carbon
W_i	Massenbruch der gelösten Substanz
X	Ionischer Anteil
XRD	X-Ray Diffraction
γ	Raoult'sche Aktivitätskoeffizient
η_P	Entphosphorungsgrad

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Rohstahl Produktion in der Europäischen Union aufgeteilt nach Prozess [4] .	3
Abbildung 2-2: Chargenbetrieb Tiegel [5]	4
Abbildung 2-3: Überblick über die möglichen Verfahrensschritte im LD-Prozess [6].....	6
Abbildung 2-4:Veränderung der LD-Schlackenmenge in Abhängigkeit der Blasezeit [8].....	7
Abbildung 2-5: Schlackenweg im LD-Verfahren [3].....	8
Abbildung 2-6: Abbrandverhalten der Elemente beim Frischen [13]	11
Abbildung 3-1: Darstellung der Phosphorverteilung über der Basizität aus den Betriebsergebnissen der Hütte Krupp Mannesmann. [34].....	29
Abbildung 3-2: Einfluss der Basizität auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung bei 1600 und 1650°C und FeO Gehalten von 5-15 Gew.- %. [35]	30
Abbildung 3-3: Einfluss der Basizität auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung bei 1600 und 1650°C und FeO Gehalten von 15-25 Gew.-%. [36]	30
Abbildung 3-4: Vergleich der Gleichgewichts Phosphorverteilung mit den gemessenen Daten von Chattopadhyay abhängig von der Basizität und Auftragung mithilfe des L_P , Verhältnisses [31]	31
Abbildung 3-5: Darstellung der Phosphorverteilung über der Abstichtemperatur aus den Betriebsergebnissen der Hütte Krupp Mannesmann [34].....	32

Abbildung 3-6: Vergleich der Gleichgewichts Phosphorverteilung mit den gemessenen Daten von Chattopadhyay abhängig von der Temperatur und Auftragung mithilfe des $L_{P, \text{Verhältnisses}}$ [31].....	33
Abbildung 3-7: Darstellung der Phosphorverteilung über dem Fe_{tot} Gehalt in der Schlacke, aus den Betriebsergebnisse der Hütte Krupp Mannesmann. [34]	34
Abbildung 3-8: Phosphorverteilung zwischen flüssigen Eisen und kalkgesättigter Schlacke [38].....	34
Abbildung 3-9: Phosphorverteilungen und erreichbare Phosphorgehalte in Abhängigkeit des Eisengehaltes der Schlacke [39]	35
Abbildung 3-10: Einfluss des FeO Gehaltes auf $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ bei 1600 und 1650°C für 5-15 Gew.-% FeO in der Schlacke [35].....	36
Abbildung 3-11: Einfluss des FeO Gehaltes auf $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ bei 1600 und 1650°C für 15-25 Gew.-% FeO in der Schlacke [36]	36
Abbildung 3-12: Einfluss der FeO-Konzentration auf den Aktivitätskoeffizienten von P_2O_5 [14]	36
Abbildung 3-13: Einfluss des Mangangehaltes in der Schmelze auf den erreichbaren Phosphorgehalt in der Schmelze im Vergleich zum Einfluss des Fe_{tot} Gehaltes in der Schlacke [40,41].....	37
Abbildung 3-14: Einfluss des MgO-Gehaltes auf die Gleichgewichts- Phosphorverteilung [34]	38
Abbildung 3-15: Einfluss des MgO Gehaltes in der Schlacke auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung bei 1600 und 1650°C und einem FeO Gehalt von 15-25 Gew.-%.[36]...39	39
Abbildung 3-16: Einfluss der Basizität auf die MgO Sättigung in der Schlacke bei 1600 und 1650°C und einem FeO-Gehalt von 15-25 Gew.-%.[36]	39
Abbildung 3-17: Abhängigkeit des Phosphorgehaltes bzw. der Phosphorverteilung vom (Al_2O_3) - und (MgO) -Gehalt in der Konverterschlacke [9].....	40
Abbildung 4-1: Unterschiedliche Spülgasmenge während der Behandlung im Konverter [6] 42	42
Abbildung 4-2: Häufigkeit der Phosphorgehalte nach dem Nachspülen im Vergleich zur Häufigkeit der Phosphorgehalte nach dem Hauptblasen [42]	43
Abbildung 4-3: Abnahme des Phosphorgehaltes während des Spülens nach Blasende für verschiedene Gehalte [13].....	44

Abbildung 4-4: P-Gehalt im Stahl in Abhängigkeit vom FeO-Gehalt in der Schlacke [13]	45
Abbildung 4-5: Einfluss des Nachspülens auf das $L_{P, \text{Verhältnis}}$ nach dem Hauptblasen und nach einer Nachspülbehandlung von 2 min [14].....	45
Abbildung 4-6: Zusammenhang zwischen dem Verhältnis des Phosphorgehaltes nach dem Nachblasen und Phosphorgehalt nach dem Hauptblasen mit der Nachblasedauer [45]	47
Abbildung 4-7: Anstieg der Temperatur in Abhängigkeit des Blassauerstoffs nach der Sublanzenmessung [13].....	47
Abbildung 4-8: Blassauerstoff nach der Sublanzenmessung zur Erreichung des Endphosphorgehaltes und der Abstichtemperatur [13]	48
Abbildung 4-9: Temperaturabnahme durch Zugabe von granulierter LD-Schlacke	52
Abbildung 4-10: Einfluss der Schlackenmenge auf den erreichbaren Entphosphorungsgrad im Stahl [34]	53
Abbildung 5-1: Zugaben, Prozessschritte und Probennahmen im LD-Tiegel	56
Abbildung 5-2: Einteilung der ULC-Schmelzen ohne Pfannenofen nach Nachbehandlungsart	57
Abbildung 5-3: Einteilung der ULC-Schmelzen mit Pfannenofen nach Nachbehandlungsart	57
Abbildung 5-4: Darstellung der Herleitung der Teilmengen für den Vergleich des Phosphorgehalts nach dem Hauptblasen mit dem Vergleich des Phosphorgehalts vor dem Abstich.	59
Abbildung 5-5: Aufteilung der Schmelzen welche nachgespült werden in ihre Untergruppen	59
Abbildung 5-6: Aufteilung der Schmelzen welche nachgeblasen werden in ihre Untergruppen	59
Abbildung 5-7: Verteilung der Daten aus dem Jahr 2013 auf die einzelnen Untergruppen ...	60
Abbildung 5-8: Schlackenprobenahme und Aufbereitung	63
Abbildung 5-9: Einteilung der Schmelzen welche nachgespült wurden in ihre Behandlungsarten	64
Abbildung 5-10: Einteilung der Schmelzen welche nachgeblasen wurden in Behandlungsarten	64
Abbildung 5-11: Einteilung der Schmelzen welche nachgeblasen wurden in ihre Behandlungsarten nach Erweiterung von Datensatz 4 mit Datensatz 3.....	65

Abbildung 5-12: Normalverteilung bei einem gemessenen Phosphorgehalt von 70 ppm.	66
Abbildung 5-13: Röntgendiffraktogramm mit den Spektren der gefundenen Phasen	68
Abbildung 6-1: Erklärung der BoxPlot-Darstellung [57].....	70
Abbildung 6-2: Temperaturunterschied zwischen den Schmelzen mit Pfannenofen und ohne Pfannenofen.....	71
Abbildung 6-3: Einfluss der Temperaturführung auf den Phosphorgehalt nach dem Nachspülen	72
Abbildung 6-4: Einfluss der Temperaturführung auf den Phosphorgehalt nach dem Nachblasen	72
Abbildung 6-5: Einfluss des Phosphorgehaltes nach dem Hauptblasen auf den Phosphorgehalt in der 1. Pfannenprobe	73
Abbildung 6-6: Darstellung der Phosphorgehalte in der 1. Probe nach dem Hauptblasen und der 1. Probe in der Pfanne mit Pfannenofen eingeteilt in die einzelnen Untergruppen.....	75
Abbildung 6-7: Darstellung der Phosphorgehalte in der 1. Probe nach dem Hauptblasen und der 1. Probe in der Pfanne ohne Pfannenofen eingeteilt in die einzelnen Untergruppen	75
Abbildung 6-8: Verhältnis der positiven und negativen Entphosphorungsgrade zur gesamten Anzahl der Schmelzen.....	76
Abbildung 6-9: Untergruppen der Schmelzen mit einem Entphosphorungsgrad > 50 %.	77
Abbildung 6-10: Untergruppen der Schmelzen mit einem Entphosphorungsgrad < -20 %...77	77
Abbildung 6-11: Phosphorgehalte vor und nach der Nachbehandlung für positive und negative Entphosphorungsgrade	77
Abbildung 6-12: Vergleich der Temperatur nach dem Hauptblasen mit der Temperatur nach der Nachbehandlung	78
Abbildung 6-13: Vergleich der Nachblasedauer, Tiegelnachspüldauer und der Verweilzeit ..79	79
Abbildung 6-14: Lage der Phosphorwerte aller beprobten Schmelzen vor und nach der Nachbehandlung	81
Abbildung 6-15: Lage der Temperaturen aller beprobten Schmelzen vor und nach der Nachbehandlung	82
Abbildung 6-16: Darstellung der gefilterten Phosphorwerte nach Hauptblasende und nach der Nachbehandlung	83

Abbildung 6-17: Phosphorverteilungen der einzelnen Nachbehandlungsarten	84
Abbildung 6-18: Darstellung des Verhältnisses zwischen Phosphor in der Schlacke und in der Schmelze	86
Abbildung 6-19: Entphosphorungsgrad der einzelnen Nachbehandlungsarten	87
Abbildung 6-20: Darstellung der Eisenverschlackung vor und nach der Nachbehandlung	88
Abbildung 6-21: Basizität vor und nach der Nachbehandlung	88
Abbildung 6-22: Phosphorwerte vor und nach dem Nachblasen (1-1,5 min).....	91
Abbildung 6-23: Entphosphorungsgrad durch Nachblasen (1-1,5 min).....	91
Abbildung 6-24: Erreichte Phosphorverteilungen durch Nachblasen (1-1,5 min)	92
Abbildung 6-25: Phosphorwerte vor und nach dem Nachspülen.....	93
Abbildung 6-26: Erreichter Entphosphorungsgrad durch Nachspülen.....	94
Abbildung 6-27: Phosphorverteilungen vor und nach der Nachbehandlung.....	95
Abbildung 6-28: Datensatz Nachblasen - Einfluss der Temperatur nach dem Hauptblasen auf die Phosphorverteilung.....	96
Abbildung 6-29: Datensatz Nachblasen - Einfluss der Temperatur nach dem Nachblasen auf die Phosphorverteilung.....	96
Abbildung 6-30: Einfluss der Temperatur nach dem Hauptblasen auf die Phosphorverteilung	96
Abbildung 6-31: Einfluss der Temperatur nach dem Nachspülen auf die Phosphorverteilung	96
Abbildung 6-32: Einfluss der Basizität auf die Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen ..	98
Abbildung 6-33: Einfluss der Basizität auf die Phosphorverteilung nach dem Nachblasen ...	98
Abbildung 6-34: Einfluss der Basizität auf die Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen ..	98
Abbildung 6-35: Einfluss der Basizität auf die Phosphorverteilung nach dem Nachspülen ...	98
Abbildung 6-36: Einfluss des Eisengehaltes in der Schlacke nach dem Hauptblasen auf die Phosphorverteilung	99
Abbildung 6-37: Einfluss des Eisengehaltes in der Schlacke nach dem Nachblasen auf die Phosphorverteilung	99

Abbildung 6-38: Einfluss des Eisengehaltes in der Schlacke nach dem Hauptblasen auf die Phosphorverteilung	99
Abbildung 6-39: Einfluss des Eisengehaltes in der Schlacke nach dem Nachspülen auf die Phosphorverteilung	99
Abbildung 6-40: Korrelationsfunktionen zu Messdaten aus der Literatur [34] und gemessene Werte aus den Betriebsversuchen.....	100
Abbildung 6-41: Gemessene Werte aus den Betriebsversuchen und Werte aus der Literatur [34].....	101
Abbildung 6-42: Gemessen Werte aus den Betriebsversuchen	102
Abbildung 6-43: Eisenverschlackung durch Nachblasen	104
Abbildung 6-44: Verschlackung von MgO durch Nachblasen	104
Abbildung 6-45: Abnahme des Mangangehaltes durch Nachblasen im Stahl	105
Abbildung 6-46: Sauerstoffzunahme in der Schmelze durch Nachblasen.....	106
Abbildung 6-47: Vergleich des Oxidationsgrades der Schmelze bei niedrigen Kohlenstoffgehalten [58].....	107
Abbildung 6-48: Verschlackung von Eisen durch Nachspülen	108
Abbildung 6-49: Abnahme von Mangan in der Schmelze durch Nachspülen	108
Abbildung 6-50: Zunahme des MgO-Gehaltes in der Schlacke durch nachspülen.....	109
Abbildung 6-51: Sauerstoffabnahme in der Schmelze durch Nachspülen.....	110
Abbildung 6-52: Phasenänderung durch Nachblasen ohne Zugabe	111
Abbildung 6-53: Phasenänderung durch Nachblasen mit Kalk	112
Abbildung 6-54: Phasenänderung durch Nachblasen mit FeSi.....	112
Abbildung 6-55: Phasenänderung durch Nachspülen mit LD-Schlacke	113
Abbildung 6-56: Phasenänderung durch Nachspülen mit Kalk	114
Abbildung 6-57: Phasenveränderung durch Nachblasen mit Kalk und FeSi	115
Abbildung 6-58: Einfluss er Spülintensität auf die Temperaturabnahme	116
Abbildung 6-59: Temperaturabnahme durch Zugabe von LD-Schlacke.....	117

Abbildung 6-60: Zunahme der Temperatur durch Nachblasen ohne Zugabe abzüglich des Temperaturverlustes verursacht durch das gleichzeitige Spülen während des Nachblasens	118
Abbildung 6-61: Zunahme der Temperatur durch Nachblasen mit Kalk und LD-Schlacke abzüglich des Temperaturverlustes verursacht durch das gleichzeitige Spülen während des Nachblasens	118
Abbildung 6-62: Zunahme der Temperatur durch Nachblasen mit FeSi abzüglich des Temperaturverlustes verursacht durch das gleichzeitige Spülen während des Nachblasens	119
Abbildung 6-63: Phosphorprognose anhand der Temperatur nach dem Hauptblasen	121
Abbildung 6-64: Phosphorprognose anhand der Temperatur nach der Nachbehandlung ...	121
Abbildung 6-65: Beispielhafte Darstellung der Verschiebung von $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ durch Nachspülen anhand von drei ausgewählten Schmelzen	123
Abbildung 6-66: Berechnete Gleichgewichtsphosphorverteilungen der 21 beprobten Schmelzen nach dem Hauptblasen zwischen 1610 und 1750 °C.	124
Abbildung 6-67: Einfluss der Basizität auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung bei konstanter Stahlzusammensetzung und konstanter Schlackenzusammensetzung mit variierender B_2	125
Abbildung 6-68: Einfluss von Fe_{tot} auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung bei konstanter Stahlzusammensetzung und konstanter $B_2=3,5$ mit variierenden Fe_{tot} Gehalten.	126
Abbildung 6-69: Einfluss der Temperatur auf $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ berechnet mit FactSage™ 6.4 Einfluss der Temperatur auf $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ berechnet von Chattopadhyay [31]	127
Abbildung 6-70: Einfluss der Basizität auf $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ berechnet mit FactSage™ 6.4 Einfluss der Basizität auf $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ nach Basu [36]	128
Abbildung 6-71: Einfluss von Fe_{tot} in der Schlacke auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung berechnet mit FactSage™ 6.4 und nach Bannenber [40]	129
Abbildung 6-72: Nachspülen ohne Zugabe	130
Abbildung 6-73: Nachspülen mit Kalk	130
Abbildung 6-74: Nachspülen mit LD-Schlacke	131
Abbildung 6-75: Nachblasen ohne Zugabe	131
Abbildung 6-76: Nachblasen mit Kalk	131

Abbildung 6-77: Nachblasen mit FeSi.....	131
Abbildung 6-78: Nachblasen mit LD-Schlacke.....	132
Abbildung 6-79: Nachblasen mit Kalk und LD-Schlacke.....	132
Abbildung 6-80: Einfluss des MnO – Gehaltes von 7,6 % und des MgO – Gehaltes von 6 % auf die Phasen in einem Temperaturbereich von 1600-1700 °C.....	133
Abbildung 6-81: Einfluss des MnO-Gehaltes von 6,4 % und des MgO Gehaltes von 12 % auf die Phasen in einem Temperaturbereich von 1600-1700 °C.....	133
Abbildung 6-82: Einfluss des MnO-Gehaltes von 4 % und des MgO Gehaltes von 10 % auf die Phasen in einem Temperaturbereich von 1600-1700 °C.....	134
Abbildung 6-83: Einfluss des MnO-Gehaltes von 12 % und des MgO Gehaltes von 8,1 % auf die Phasen in einem Temperaturbereich von 1600-1700 °C.....	134
Abbildung 6-84: Darstellung aller durchgeführten Nachbehandlungen im Zeitraum 01.08.2015-31.07.2016 bei der jeweiligen Temperatur nach dem Hauptblasen.....	136
Abbildung 6-85: Erreichen der Zieltemperatur vor dem Abstich mithilfe der verschiedenen Nachbehandlungsarten.	139
Abbildung 6-86: Entscheidungshilfe für die Wahl der Nachbehandlung, um eine Zieltemperatur von 1640-1660°C zu erreichen	140
Abbildung 6-87: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit dem berechneten Phosphorgleichgewicht aus Gleichung (3-18)	142
Abbildung 6-88: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit dem berechneten Phosphorgleichgewicht aus Gleichung (3-18).....	142
Abbildung 6-89: $L_{P, Gleichgewicht}$ vorhergesagt durch Healy's Gleichung für eine Temperatur von 1600°C im Vergleich zu den typischen Bereichen der Phosphorverteilung von drei Konverter [35].....	143
Abbildung 6-90: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit dem berechneten Phosphorgleichgewicht aus Gleichung (3-42)	144
Abbildung 6-91: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit dem berechneten Phosphorgleichgewicht aus Gleichung (3-42).....	144
Abbildung 6-92: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit der berechneten Phosphorverteilung aus Gleichung (3-43).....	145

Abbildung 6-93: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit der berechneten Phosphorverteilung aus Gleichung (3-43)	145
Abbildung 6-94: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit der berechneten Phosphorverteilung aus Gleichung (3-44).....	146
Abbildung 6-95: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit der berechneten Phosphorverteilung aus Gleichung (3-44)	146
Abbildung 6-96: Vergleich der vorhergesagten Phosphorverteilung mit Gleichung (3-44) mit den gemessenen Daten von Chattopadhyay.	146
Abbildung 6-97: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit der berechneten Phosphorverteilung aus Gleichung (3-45).....	147
Abbildung 6-98: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit der berechneten Phosphorverteilung aus Gleichung (3-45)	147
Abbildung 6-99: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit der berechneten Phosphorverteilung aus Gleichung (3-45) mit Anpassung des Koeffizienten -5,235 auf -5,12.	147
Abbildung 6-100: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit der berechneten Phosphorverteilung aus Gleichung (3-45) mit Anpassung des Koeffizienten -5,23 auf -5,12.....	147
Abbildung 6-101: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit der berechneten Phosphorverteilung aus Gleichung (3-46).....	148
Abbildung 6-102: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit der berechneten Phosphorverteilung aus Gleichung (3-46)	148
Abbildung 6-103: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit der berechneten Phosphorverteilung aus Gleichung (3-47).....	149
Abbildung 6-104: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit der berechneten Phosphorverteilung aus Gleichung (3-47)	149
Abbildung 6-105: Darstellung der berechneten Phosphorverteilungen mit den Gleichungen von Drain im Vergleich zu den gemessenen Daten der BlueScope Port Kembla, NSW [33]	149

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Hauptphasen der erstarrten LD-Schlacke und ihre chemische Zusammensetzung [8,8,9]	9
Tabelle 2-2: Zusammensetzung Roheisen und Eigenschrott	10
Tabelle 3-1: Aktivitätskoeffizienten für FeO in Abhängigkeit der Basizität	23
Tabelle 3-2: Zusammensetzung der untersuchten Schlacken von Assis und Tayeb [16]	25
Tabelle 3-3: Betriebsbedingungen der Konverter A und B [31]	27
Tabelle 4-1: Zusammensetzung des Branntkalkes [49]	50
Tabelle 4-2: Mittlere Zusammensetzung der LD-Schlacke	51
Tabelle 5-1: Zeitplan der Probennahmen im Stahlwerk	61
Tabelle 5-2: Nachweisgrenzen und relative Streuung der Messung mit dem Funkenspektrometer für Stahlproben [54]	66
Tabelle 5-3: Nachweisgrenzen und relative Streuung der RFA Messung für Schlacken [54]	67
Tabelle 6-1: Einflussfaktoren auf den Phosphorgehalt in der Pfanne	73
Tabelle 6-2: Versuchsbedingungen der Schmelzen für Nachblasen	90
Tabelle 6-3: Darstellung der Versuchsbedingungen für Nachspülen	92
Tabelle 6-4: Vergleichstabelle der maximalen Phosphorverteilungen	103
Tabelle 6-5: Zusammenfassung der Temperaturwerte	119

Tabelle 7-1: Bewertungsmatrix der einzelnen Nachbehandlungsarten hinsichtlich ihrer Wirkung auf die dargestellten Eigenschaften 150

Tabelle 7-2: Zusammenfassung der ausgewerteten Ergebnisse 151

1 Einleitung

Das LD Verfahren wurde 1949 in der voestalpine in Linz und Donawitz entwickelt und ist heute jenes Verfahren mit dem weltweit der meiste Rohstahl produziert wird. Im Jahr 2014 wurden 68,8 % der Rohstahlerzeugung in Deutschland über die Hochofen-Konverter Route hergestellt. [1,2]

Seit der Inbetriebnahme der ersten LD-Konverter wurde durch rege Forschungstätigkeiten die Technologie ständig optimiert. Das heutige LD-Verfahren ist eine Kombination aus Sauerstoffaufblasen und Bodenspülung mit Inertgas, welches durch eine gesteigerte Treffsicherheit von Zielgrößen und einer hohen Eisenausbringung ausgezeichnet ist. Durch das Inertgasrühren wird das CxO Produkt verschoben und es können niedrige Kohlenstoffgehalte mit geringen Sauerstoffgehalten erreicht werden. Seit 1982 sind alle Konverter der voestalpine Stahl GmbH in Linz mit diesem System ausgestattet. [3]

Grundsätzlich besteht der LD-Prozess aus mehreren Abschnitten welche sich grob in Chargierung, Hauptblasen und Abstich unterteilen lassen. Zwischen dem Hauptblasende und dem Abstich des Rohstahls können bei Bedarf Korrekturschritte durchgeführt werden. Die Nachbehandlung besteht meistens aus Nachspülen und/oder Nachblasen mit verschiedenen Zuschlagsstoffen und ist dann notwendig, wenn entweder metallurgische Ziele in der Hauptblasephase nicht erreicht werden, oder die Schmelze aus logistischen Gründen länger als geplant im Konverter verbleiben muss. Besonders bei phosphorkritischen Schmelzen (angestrebter Phosphorgehalt ≤ 80 ppm) kann auf eine Nachbehandlung meist nicht verzichtet werden.

Zurzeit erfolgt die Entscheidung welche Nachbehandlung durchgeführt wird, auf Basis der Erfahrungen des Tiegel-Führers. Dieser soll in Zukunft durch die Abbildung der Vorgänge in einem Nachbehandlungsmodell in seinem Vorgehen unterstützt werden.

Ziel dieser Arbeit ist, die jeweiligen Nachbehandlungsmöglichkeiten untereinander zu vergleichen und die theoretischen Grundlagen für die Erstellung eines Nachbehandlungsmodells hinsichtlich Entphosphorung zu erarbeiten. Es sollen die Einflussfaktoren auf die Wirksamkeit des Nachspülens bzw. des Nachblasens bezüglich der Verschlackung von Phosphor bestimmt werden und welche Möglichkeiten es gibt um das Phosphorgleichgewicht zwischen Stahl und Schlacke positiv zu beeinflussen. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die bessere Anpassung des Nachbehandlungsmodelles an die Realität mithilfe der Erfahrungen der Tiegelführer.

2 Grundlagen des LD-Prozesses

Das LD-Verfahren ist ein Verbrennungsprozess in dem durch Zuführen von technisch reinem Sauerstoff unerwünschte Beimengungen im Roheisen oxidiert werden. In der Stahlindustrie wird dieser Verbrennungsprozess auch als „Frischen“ bezeichnet. Die wichtigsten Ziele des LD-Prozesses sind die Senkung des Kohlenstoffgehaltes, die Entfernung ungewünschter Begleitelemente und die Einstellung der Temperatur. Die voestalpine in Linz betreibt heute drei Konverter mit einem Abstichgewicht von 175 t und einem Volumen von 130 m³. Diese produzieren pro Tag durchschnittlich insgesamt 90 Chargen und/oder 15750 t Rohstahl. Zusätzlich sind alle Konverter mit einem Bodenspülsystem bestehend aus 12 Ringspaltspülern ausgerüstet.

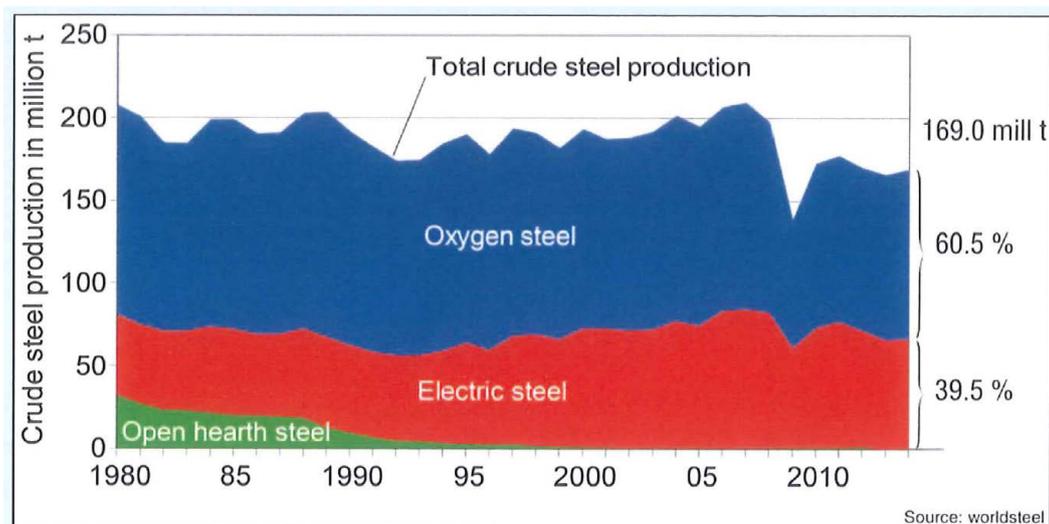


Abbildung 2-1: Rohstahl Produktion in der Europäischen Union aufgeteilt nach Prozess [4]

In **Abbildung 2-1** ist die Rohstahlproduktion und deren Aufteilung auf die einzelnen Verfahren für die Jahre 1980-2014 in der Europäischen Union aufgetragen. Es ist erkennbar, dass der meiste Stahl noch immer mit dem Sauerstoffaufblaseverfahren erzeugt wird.

2.1 Prozessablauf

Der LD Prozess ist ein diskontinuierliches Verfahren. Er zählt zu den autothermen Stahlherstellungsverfahren, da keine zusätzliche Energiezufuhr nötig ist. In **Abbildung 2-2** ist der grundsätzliche Prozessablauf im Tiegel dargestellt.

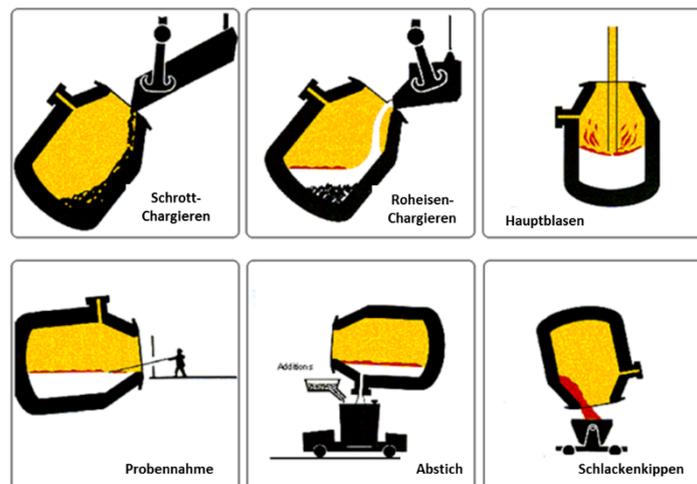


Abbildung 2-2: Chargenbetrieb Tiegel [5]

Der Tiegel wird für jede Charge mit einer bestimmten Menge an Roheisen und Schrott beschickt. Dazu wird der Tiegel geschwenkt und der Schrott mithilfe einer oder mehrerer Schrottmulden in das Gefäß befördert. Anschließend wird das Roheisen, welches sich in einer Roheisenpfanne befindet, in den Konverter chargiert. Vor Beginn des Blaseprozesses wird der Konverter in die vertikale Position gedreht und das „Doghouse“ geschlossen. Verschiedene Zuschlagsstoffe, wie Branntkalk als Schlackenbildner, Rohmagnesit zum Schutz des Feuerfestmaterials und Ferrosilizium als Heizmittel werden ebenfalls zugegeben.

Zu Beginn des Blaseprozesses wird eine wassergekühlte Sauerstofflanze mit Kupfermundstück in den Tiegel eingefahren und Sauerstoff mit einem Anspeisedruck von zirka 12 bar auf die Schmelze aufgeblasen. Abhängig vom Verschleißprofil der Ausmauerung wird jeweils ein anderes Blaserezept für das Hauptblasen verwendet. Dabei wird sowohl die Lanzenstellung als auch die Sauerstoffmenge angepasst. Zu Beginn des Hauptblasens wird eine höhere Lanzenstellung („weiches Blasen“) gewählt um eine schnelle Schlackenbildung

zu ermöglichen. Es werden zuerst Si, Mn, Fe, und P, aufgrund ihrer hohen Sauerstoffaffinität, verschlackt. Diese bilden eine saure, dünnflüssige Schlacke, welche als Flussmittel für die Kalkauflösung dienen. Dieser Prozess wird als „Gasfrischen“ bezeichnet.

Danach wird die Lanze gesenkt und es kommt zum sogenannten „harten Blasen“. Durch den geringeren Abstand zwischen Blaselanze und Stahl kommt es zu einer verstärkten Rührwirkung und die Schaumslaggenbildung setzt ein. Diese resultiert daraus, dass im Auftreffbereich des Blasestrahls viele kleine Tröpfchen hochgeschleudert werden und durch die intensive CO Entwicklung die Schlacke emulgiert. In dieser Phase kommt es zum „Emulsionsfrischen“, da der Sauerstoff für die Oxidation aus der FeO haltigen Emulsion, welche aus Schlacke, Eisentropfen, CO-Gasblasen und unaufgelöstem Kalk besteht, kommt. Während des gesamten Hauptblaseschrittes wird der Tiegel durch den Boden mit Stickstoff oder Argon gespült, dabei gibt es verschiedene Spülrezepte, die je nach Bedarf automatisiert eingesetzt werden [3].

Nach dem Hauptblasen wird mithilfe einer Sublanzenmessung der Sauerstoffgehalt und die Temperatur bestimmt und optional eine Stahlprobe genommen (TO & TSO Probe). Liegen die Temperatur und die Analysen nicht innerhalb der geforderten Grenzwerte, so kann im Anschluss an das Hauptblasen eine Nachbehandlung durchgeführt werden. Es kann zu einem Nachblasen oder einem Nachspülen mit verschiedenen Zugaben kommen. Sobald der Nachbehandlungsschritt abgeschlossen ist, werden meistens noch einmal die Temperatur und der Sauerstoffgehalt kontrolliert. Für das Abwarten einer weiteren Stahlprobenanalyse ist aus Prozessgründen meist keine Zeit mehr.

Vor dem Abstich wird der Tiegel um 90 ° geschwenkt. Über ein Abstichloch wird der Stahl in eine feuerfest ausgekleidete Pfanne abgestochen und Desoxidations- und Legierungsmittel zugegeben. Für die weitere Qualität des Stahls ist es wesentlich, wieviel Schlacke beim Abstich mit in die Pfanne gelangt, da verschiedene Elemente in der Schlacke durch die Behandlungen in der Sekundärmetallurgie wieder in den Stahl zurückgelangen können. Dabei wird zwischen Vorlaufschlacke, Mitlaufschlacke und Nachlaufschlacke unterschieden. Ein pneumatischer Schlackenhammer, der mit dem Schlackendetektionssystem IRIS gekoppelt ist, soll das Mitlaufen von Schlacke verhindern. Dieses Programm erkennt aufgrund des unterschiedlichen Emissionsgrades von Schlacke und Stahl wann anstatt von Stahl, Schlacke in die Pfanne fließt und veranlasst das Verschließen des Abstichloches mit dem Schlackenhammer. In der Pfanne wird eine weitere Probenahme durchgeführt und danach wird der Stahl in die Sekundärmetallurgie transportiert. Einen Überblick über alle möglichen und notwendigen Verfahrensschritte gibt **Abbildung 2-3**.

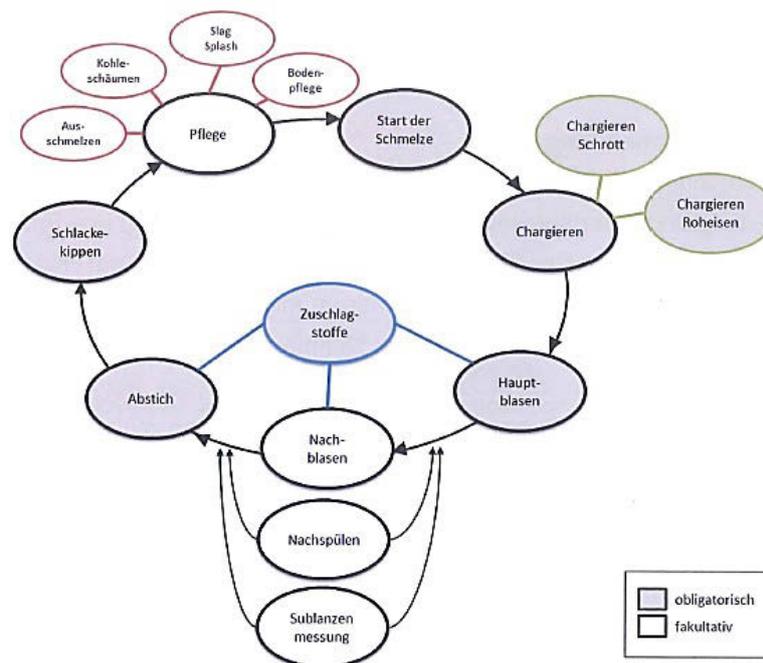


Abbildung 2-3: Überblick über die möglichen Verfahrensschritte im LD-Prozess [6]

2.2 Schlacke

Frischschlacken werden grundsätzlich in zwei verschiedene Schlackenarten unterschieden: Kalksilikatschlacken und Kalkphosphatschlacken. Kalksilikatschlacken sind im LD-Prozess von Bedeutung, und entstehen durch die Verarbeitung von phosphorarmen Roheisen. Die Kalkphosphatschlacken entstehen bei der Verarbeitung von phosphorreicherem Roheisen und werden in dieser Arbeit zur Vollständigkeit angeführt.

Generell gibt es zwei Ansätze nach denen die Zusammensetzung von Schlacken beschrieben werden kann, nämlich die Molekular- und Ionentheorie. Nach der Molekulartheorie wird angenommen, dass die flüssige Schlacke aus Oxiden wie z.B.: FeO , CaO , MnO , SiO_2 , P_2O_5 , Fe_2O_3 und somit aus ladungsfreien Molekülen besteht. Diese Betrachtungsweise eignet sich zur formalen Beschreibung von Schlackenreaktionen.

Es ergaben sich jedoch Einwände gegen die Molekulartheorie aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen von Schlacken, welche einen sprunghaften Anstieg beim Aufschmelzen der Schlacke verzeichneten. Diese Messungen zeigten, dass die Schlacken aus Kationen und Anionen bestehen. Durch diese Erkenntnisse entwickelte sich die Ionentheorie, deren Grundaussage darauf basiert, dass alle Schlackenbestandteile in Form elektrisch geladener Moleküle oder Atome vorliegen. Aufgrund der Wechselwirkungen

zwischen Anionen und Kationen wird das physikalisch-chemische Verhalten der Schlacken herleitbar.

- **Basizität**

Mit der Basizität wird das Verhältnis zwischen basischen und sauren Bestandteilen einer Schlacke bezeichnet. Diese Bezeichnung wurde in den 1920er Jahren von Herty eingeführt und basiert auf der Molekulartheorie. [3,7]

$$B_2 = \frac{CaO}{SiO_2} \quad (2-1)$$

In dieser Arbeit wird lediglich das in **Gleichung (2-1)** beschriebene Verhältnis verwendet, außer es wird dezidiert auf ein anderes Basizitätsverhältnis hingewiesen.

- **Schlackenbildung**

Die Konverterschlackenbildung erfolgt kontinuierlich über die Blasezeit durch die Verschlackung der einzelnen Begleitelemente des Roheisens, zum Teil durch den Abbrand des Eisens selbst, sowie durch die stetige Kalkauflösung. Zur Konverter-Schlackenbildung tragen neben den Begleitelementen des Roheisens der eingesetzte Schrott, der Feuerfestverbrauch, die Spritz und Pflegemassen, die Restschlacke, LD-Staubbriketts sowie Ferrosilizium bei. In **Abbildung 2-4** ist die quantitative Veränderung der Konverterschlacke über die Blasezeit dargestellt. Die Basizität beträgt zu Blasende ungefähr 3,6 und die P_2O_5 Menge steigt von 1,4 kg/t Rohstahl bei 50 % der Blasezeit auf 1,7 kg/t Rohstahl. Wird zur Tiegelpflege Rohmagnesit eingesetzt, ist mit ca. 8 kg MgO/t Rohstahl in der Schlacke zu rechnen.

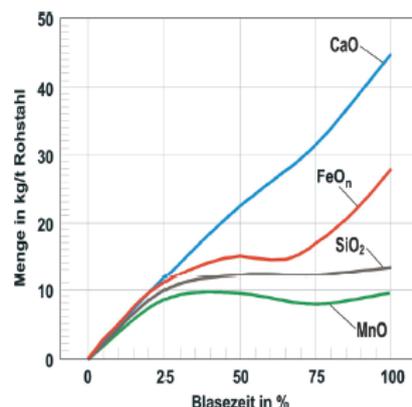


Abbildung 2-4:Veränderung der LD-Schlackenmenge in Abhängigkeit der Blasezeit [8]

In **Abbildung 2-5** ist der Schlackenweg im LD-Verfahren dargestellt. Neben der Verschlackung von Silizium wird am Anfang auch Eisen oxidiert und es bildet sich Fayalit

($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$). Durch die viskose saure Schlacke erfolgt eine schnelle Auflösung des Kalkes. Mit zunehmender Verschlackung von Silizium und gleichzeitiger Kalkauflösung verschiebt sich die Schlackenzusammensetzung in Richtung Dicalziumsilikat. Nach Abschluss der Siliziumverschlackung (~25 % der Blasezeit) bewegt sich die Zusammensetzung in Richtung des drei-Phasengebiets (flüssige Schlacke+CaO+ C_2S). Die Endzusammensetzung ist erreicht, nachdem sich CaO vollständig aufgelöst hat und die Eisenverschlackung zunimmt. Die Endzusammensetzung befindet sich im Bereich der Sättigung an C_2S , C_3S und Kalk, welche von der Menge an zugegebenem Branntkalk abhängig ist.

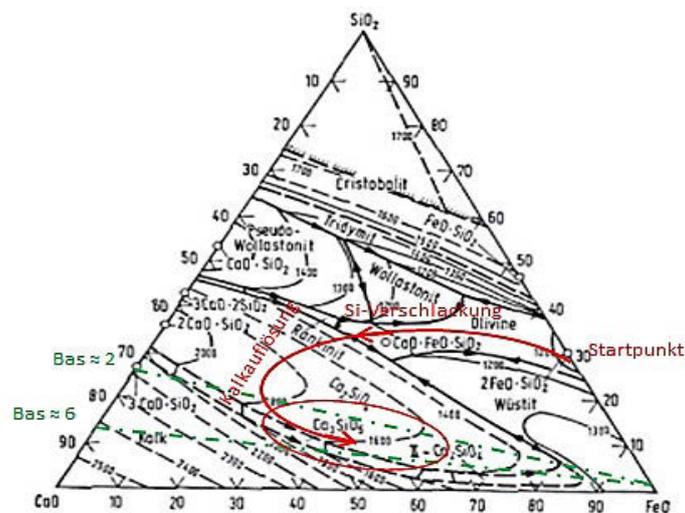


Abbildung 2-5: Schlackenweg im LD-Verfahren [3]

LD-Schlacken sind keine reinen Dreistoffsysteme, sondern bestehen aus mehreren Komponenten. Das Vorhandensein von Oxiden wie MnO , MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 oder TiO_2 beeinflusst die Lage und Größe der Phasengebiete.

- **Kristallstruktur**

Erstarrte LD-Blasendschlacken bestehen aus den mineralogischen Komponenten Dicalziumsilikat ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), Tricalziumsilikat ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), Dicalciumferrit ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) und Wüstit ($(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{O}$). Phosphor wird durch das Sauerstoffaufblasen als PO_4^{3-} -Anionenkomplex in die LD-Schlacke übergeführt und darin abgebunden. Die Phosphor Anionenkomplexe sind bevorzugt in den Dicalziumsilikaten eingebunden und substituieren die SiO_4^{4-} Anionenkomplexe im Mischkristallgitter. In **Tabelle 2-1** sind die Hauptphasen einer erstarrten LD-Schlacke mit einer Basizität von 3,7 und ihre chemische Zusammensetzung dargestellt.

Tabelle 2-1: Hauptphasen der erstarrten LD-Schlacke und ihre chemische Zusammensetzung [8,8,9]

[Gew.- %]	MgO	SiO ₂	FeO	MnO	CaO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Anteil
Wüstit	7,06	0,22	50,64	20,06	18,25	0,44	0,29	15,7%
C2F	0,35	1,77	37,90	1,84	43,21	0,79	4,40	11,7%
C2S	0,06	28,76	1,77	0,28	64,13	4,93	0,51	36,5%
C3S	0,51	24,12	2,69	1,68	68,79	2,26	0,30	27,2%
CaO	1,73	0,29	18,03	13,34	63,20	0,82	0,36	8,1%

Die chemischen Analysen in **Tabelle 2-1** zeigen, dass Phosphor hauptsächlich in der C2S und C3S-Phase eingebunden ist. Es gibt verschiedene Modifikationen von C2S, welche unterschiedliche Löslichkeiten für die Phosphor Anionenkomplexe besitzen. Die α -Modifikation kann große Mengen an Phosphor aufnehmen im Gegensatz zur β -Modifikation. Der PO_4^{3-} Anionenkomplex wirkt als Stabilisator dieser beiden Modifikationen und deshalb wird die Umwandlung in die γ -Modifikation bei der Abkühlung auf Raumtemperatur verhindert.

Die Substitutionsmischkristalle des Dicalciumsilicates liegen in drei geometrischen Kristallformen vor. In primär ausgeschiedenen globulitisch erstarrten Mischkristallen, in sekundär an den primär gebildeten Mischkristallen aufgewachsene Dicalciumsilicate und tertiär entstandene dendritisch ausgebildete Substitutionsmischkristalle. Die primär ausgeschiedenen Dikalziumsilikate haben einen P₂O₅ Gehalt von 1,44 Gew.-% und die sekundären an den primären Kern anerstarrten Dikalziumsilikate haben einen P₂O₅ Gehalt von 2,5 Gew.-%. Die bei der Erstarrung der LD-Schlacke sekundär und tertiär gebildeten Dicalciumsilikatsubstitutionsmischkristalle weisen neben höheren PO_4^{3-} Gehalten auch einen höheren Anteil an Fe²⁺ und Mn²⁺ in ihrem Kristallgitter aus.

Die Entphosphorung im LD-Prozess ist primär davon abhängig, wie gut die PO_4^{3-} Anionenkomplexe in die frühen Konverterschlacken eingebunden werden. Frühe Konverterschlacken haben eine Basizität von 1-2 und bestehen aus Kationen, Anionen und Anionenkomplexen. PO_4^{3-} ist genauso wie SiO_4^{4-} vorhanden und beteiligt sich an der Nahordnungsbildung. In der zweiten Hälfte der Blasezeit wird durch die Aufnahme von Kationen die Vernetzung aufgelöst (Phosphorbuckel) und es kommt danach zur Bildung der Mischkristalle Dicalciumsilikat, Tricalciumsilicat und Dicalciumferrit. Die stabile Einbindung von

PO_4^{3-} in das Kristallgitter von C2S verhindert die Rückphosphorung in der Hauptphase des Hauptblaseprozesses.

Im letzten Drittel der Blasezeit werden primär Globulite von Dicalciumsilikatmischkristallen mit einem PO_4^{3-} Gehalt von <2,5 % ausgeschieden. Diese werden bereits bei Temperaturen <1450 °C gebildet. Bei weiterer Abkühlung der LD-Schlacke nach Blasende wirken die primär gebildeten globulitischen Dicalciumsilikatmischkristalle als Keime für die sekundär erstarrten höher PO_4^{3-} haltigen Dicalciumsilikatmischkristalle. In der erstarrten Restschmelze entstehen zum Schluss die tertiär dendritischen Dicalciumsilikatmischkristalle welche ebenfalls einen höheren PO_4^{3-} Gehalt als die primär ausgeschiedenen Dicalciumsilikatmischkristalle haben. [8,10–12]

2.3 Reaktionen

Das Blasstahlverfahren ist im Wesentlichen auf die Entkohlung, die Entphosphorung und die Einstellung der Temperatur beschränkt. Weitere metallurgische Verfahrensschritte, wie das Desoxidieren und die Zugabe von Legierungsmitteln, findet in der Sekundärmetallurgie statt.

Roheisen und Schrott bilden den Hauptteil der Einsatzstoffe. Das Roheisen ist reich an Kohlenstoff, Silizium, Mangan, Phosphor und Schwefel. In **Tabelle 2-2** sind beispielhafte Zusammensetzungen für Roheisen und Schrott angegeben.

Tabelle 2-2: Zusammensetzung Roheisen und Eigenschrott

	Fe [Gew.- %]	C [Gew.- %]	Si [Gew.- %]	Mn [Gew.- %]	P [Gew.- %]	S [Gew.- %]	Cr+Cu+Ni+ Ti [Gew.- %]
Roheisen	94,10	4,43	0,57	0,74	0,067	0,005	0,09
Schrott	98,00	0,10	0,10	0,55	0,015	0,021	1,21

Die Entfernung der Begleitelemente erfolgt durch exotherme Oxidationsreaktionen, wobei die Oxidationsprodukte mit Ausnahme von Kohlenmonoxid in der Schlacke aufgenommen werden. Durch die exothermen Reaktionen erwärmt sich das Bad auf Temperaturen im Bereich von 1600-1700 °C. Zur Kühlung wird meist Schrott eingesetzt, der bis zu 30 % der gesamten Metallmenge ausmachen kann. Anstelle von Schrott können auch andere Kühlmittel wie DRI/HBI, Staubbriketts und LD-Schlacke eingesetzt werden.

Elemente die im Richardson-Ellingham Diagramm unterhalb der Fe-FeO Linie liegen, wie Si, Mn, Cr, und C lassen sich weitgehend problemlos auf niedrige Gehalte durch Frischen entfernen. Phosphor kann ebenfalls bis auf niedrige Gehalte oxidiert werden, jedoch ist ein größerer Aufwand wie zum Beispiel: verstärkte Eisenverschlackung und Zweischlackenfahweise nötig. Elemente die über der Fe-FeO Linie liegen und somit eine geringere Sauerstoffaffinität als Eisen besitzen können nicht durch Frischen entfernt werden [3].

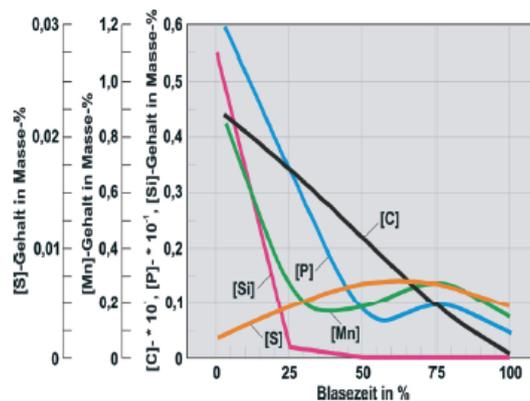
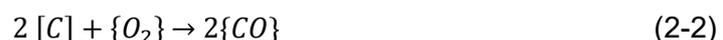


Abbildung 2-6: Abbrandverhalten der Elemente beim Frischen [13]

Das Abbrandverhalten der wichtigsten Elemente im LD-Prozess ist in **Abbildung 2-6** dargestellt. Durch die Abnahme der Konzentration der Begleitelemente wird mehr Eisen verschlackt. Dadurch ist eine Grenze für den Raffinationsprozess des Roheisens gegeben, denn eine hohe Eisenausbringung ist einer der wichtigsten Faktoren im LD-Prozess.

- **Kohlenstoff**

Der Kohlenstoffgehalt im Roheisen beträgt bis zu 4,4 Massen-% und muss um gewisse Eigenschaften wie verbesserte Schweißbarkeit und Duktilität im späteren Werkstoff erzeugen zu können auf bis zu 0,02 Massen-% im Konverter gesenkt werden. Diese niedrigen Kohlenstoffgehalte werden durch eine gut abgestimmte Bodenspülung erreicht. Die Entkohlung im LD-Prozess ist in drei Zeitabschnitte einteilbar, in Anfangs-, Haupt- und Endbereich. In der Anfangsphase ist die Entkohlungsrate relativ niedrig, da Silizium und Mangan aufgrund ihrer höheren Sauerstoffaffinität verschlackt werden und deren Oxidationsprodukte zusammen mit FeO und Kalk eine flüssige Schlacke bilden. Am Ende der Anfangsperiode hat die Schlacke eine schaumige Konsistenz, da die Kinetik des Blasestrahls und die Bildung von CO eine gute Baddurchmischung bewirken. Im Brennfleck stellt sich das sogenannte „Gasfrischen“ ein, welches mit **Gleichung (2-2)** beschrieben wird:



In der Hauptphase ca. 20-90 % der Blasezeit, kommt es zum „Emulsionsfrischen“, siehe **Gleichung (2-3)**. Die Entkohlungsrate ist zu diesem Zeitpunkt am höchsten, da durch das Bilden von CO-Blasen die Schaum- und Schlackenbildung verstärkt wird und somit eine große Reaktionsfläche erzeugt wird.



In der Endphase nimmt die Kohlenstoffaktivität in der Schmelze soweit ab, dass der Antransport des Kohlenstoffs zum limitierenden Faktor der Entkohlung wird.

- **Silizium**

Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität von Silizium wird dieses Element als erstes verschlackt und bildet ein sehr stabiles Oxid (SiO_2). Silizium erreicht bereits innerhalb von 25 % der Hauptblasephase den Endwert in der Schmelze. Der Silizium Gehalt beeinflusst wesentlich den berechneten Schrottsatz, da Silizium den größten Wärmeeintrag liefert. Weiters beeinflusst Silizium die Basizität welche ausschlaggebend für eine gute Entphosphorung ist und somit den Kalksatz.

- **Mangan**

Der Manganabbrand erfolgt in drei Zeitabschnitten: Parallel zum Siliziumabbrand wird Mangan in der Anfangsphase verschlackt. Ab ca. 25 % der Blasezeit kommt es zu einer Rückreduktion des Mangans, da aufgrund der Temperaturzunahme ab 1425 °C und einem CO-Partialdruck von 1 bar, CO das stabilere Oxid ist. Dieser Anstieg des Mangangehalts wird in der Literatur als „Manganbuckel“ bezeichnet. Aufgrund der abnehmenden Kohlenstoffaktivität am Ende des Blaseprozesses wird das Mangan wieder oxidiert und in der Schlacke als MnO abgebunden. Geringe Mangangehalte sind durch einen niedrigen Kohlenstoffgehalt, große Schlackenmengen, niedrige Temperaturen sowie durch eine geringe Basizität erreichbar [3].

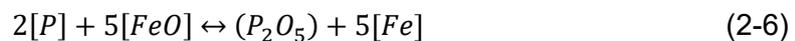
- **Phosphor**

Phosphor ist meist ein ungewünschtes Begleitelement, das die Qualität des Stahls stark beeinträchtigt. Stähle mit hohen Phosphorgehalten weisen eine erhöhte Seigerungsneigung und verminderte Zähigkeit auf. Die Entphosphorung ist nach der Entkohlung die zweite metallurgische Hauptaufgabe des LD-Prozesses.

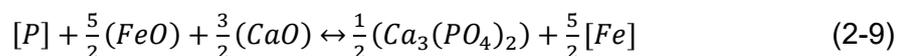
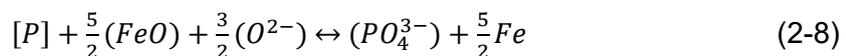
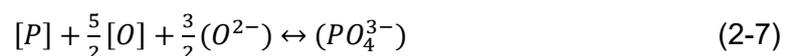
Aufgrund von thermodynamischen Einschränkungen im Sauerstoffaufblaskonverter kann eine direkte Entphosphorung mit Sauerstoff nicht stattfinden. Durch diese Reaktion gebildete P_2O_5 , ist bei den Temperaturen, welche während des Stahlherstellungsprozesses

herrschen nicht stabil und wird sofort wieder aus der Schlacke rückreduziert. Deshalb muss die Aktivität von P_2O_5 mit Kalk gesenkt werden. Flüssiger Kalk bildet eine stabile Verbindung mit dem Pentoxid in der Schlacke und verhindert somit eine Rückreduktion. Außerdem verändert sich durch die Bildung von Dikalziumsilikat die Konsistenz der Schlacke von einer schäumenden zu einer hochviskosen und heterogenen Schlacke. Da reines CaO einen Schmelzpunkt von 2800 °C besitzt, muss um eine schnelle Auflösung zu gewährleisten, ein Flussmittel angeboten werden. Zu diesem Zweck ist das im Prozess entstehende FeO bestens geeignet. Die Korngröße und Porosität des Kalks sind zusätzlich wichtige Einflussfaktoren. Die Kalklöslichkeit kann auch mit flüssigem SiO_2 gesenkt werden, jedoch wird dadurch auch die Aktivität von CaO herabgesetzt. [12,13]

Die **Gleichungen (2-4) - (2-6)** basieren auf der Molekulartheorie und wurden entwickelt um die Entphosphorung zu beschreiben, welche entweder über den im Stahl gelösten Sauerstoff oder primär über das Eisenoxid erfolgt. In **Gleichung (2-5)** wird Kalk zur stabilen Abbindung des Phosphors verwendet.



Aufgrund der Zweifel an der richtigen Abbildung der Vorgänge mithilfe der Molekulartheorie, wurden in **Gleichung (2-7) - (2-9)** die Entphosphorung anhand der Ionentheorie dargestellt [7].



Aus den **Gleichungen (2-4) - (2-9)** kann man grundsätzlich ableiten, dass die Entphosphorung durch die nachfolgend aufgeführten Bedingungen begünstigt wird:

- Stark oxidierende Bedingungen im Sauerstoffaufblasprozess (hohe Aktivität von FeO)
- Hohe Kalkaktivität in der Schlacke
- Niedrige Prozesstemperaturen

Die Entphosphorung läuft zu Beginn des Hauptblasens schnell ab und hat bei zirka 50% der Blasezeit ihren Wendepunkt. Dabei spielt die Temperaturzunahme eine wesentliche Rolle, da

diese eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Edukte bewirkt. Außerdem erfolgt eine Rückreduktion des Phosphors aus der Schlacke durch Mangan und Kohlenstoff, da diese bei höheren Temperaturen als Reduktionsmittel für Phosphoroxide wirken. Um eine zu große Ausprägung des Phosphorbuckels zu vermeiden, sind stark oxidierende Bedingungen von Vorteil. Solange genügend Sauerstoff über die Sauerstofflanze oder FeO angeboten wird, kann eine ausgeprägte Rückphosphorung verhindert werden.

Grundsätzlich verlangt eine gute Entphosphorung niedrige Temperaturen und eine reaktive Schlacke, die den Phosphor stabil abbindet. In der zweiten Hälfte des Blaseprozesses ist es wichtig, dass der Phosphorgehalt stabil in der Mischkristallphase abgebunden wird. Die beste Aufnahmekapazität zur Abbindung des Phosphors zeigt dabei die Dicalziumsilikat-Phase (C_2S) [8]. Der Endgehalt nach dem Hauptblasen ist primär von der eingestellten Temperatur, dem Phosphoreintrag und von der Menge und Beschaffenheit der Schlacke abhängig [3].

3 Thermodynamik der Entphosphorung

In der Stahlherstellung sind die meisten Produkte und Reaktanden in chemischen Reaktionen in Lösung vorhanden. Der Unterschied zwischen der freien Energie eines gelösten Elements im Vergleich zur Energie unter Standardbedingungen wird durch die Aktivität des Elements beschrieben. Schlacken werden als konzentrierte Lösungen behandelt und die Aktivitäten der Komponenten der Schlacke mit dem Raoult'schen Gesetz beschrieben. Die Aktivität nach Raoult wird mit **Gleichung (3-1)** berechnet. Der Raoult'sche Aktivitätskoeffizient wird normalerweise experimentell bestimmt.

$$a_i = \gamma_i * N_i \quad (3-1)$$

N_i Molenbruch der gelösten Substanz [mol%]

γ Raoult'sche Aktivitätskoeffizient [-]

Bei geringer Konzentration des gelösten Elements, wie im Stahlbad, liegen die Elemente unendlich verdünnt vor. Für diesen Zustand wird die Henry Aktivität h_i benutzt, um die Freie Energie zu berechnen. Diese Aktivität hat die Eigenschaft, dass sie für ideales Verhalten in verdünnten Lösungen einsetzt.

$$h_i = f_i W_i \quad (3-2)$$

h_i Henry Aktivität [mol%]

f_i Henry Aktivitätskoeffizient [-]

$$L_{P_2O_5} = \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]} \quad (3-8)$$

L_P oder $L_{P_2O_5}$	Phosphorverteilungskoeffizient	[-]
($\%P$)	Phosphor in der Schlacke	[Gew.-%]
($[\%P]$)	Phosphor in der Schmelze	[Gew.-%]
($\%P_2O_5$)	Phosphorpentoxid in der Schlacke	[Gew.-%]

Die grundlegende Aufnahmekapazität (k_P) für Phosphor in der Schlacke wird mit **Gleichung (3-9)** beschrieben. Dabei bezeichnet Fe_{tot} den gesamten Eisengehalt in der Schlacke.

$$k_P = \frac{L_P}{(Fe_{tot})^2} \quad (3-9)$$

Eine andere bedeutende Kennziffer zur Beschreibung der Entphosphorung ist der Entphosphorungswirkungsgrad (**Gleichung (3-10)**). Dieser gibt die Entphosphorungswirkung unabhängig vom Startphosphorgehalt an.

$$\eta_P = \frac{[\%P_{1.Probe}] - [\%P_{2.Probe}]}{[\%P_{1.Probe}]} \quad (3-10)$$

Die wichtigste Kennzahl zur Beschreibung der theoretisch möglichen Entphosphorung ist die Gleichgewichts-Phosphorverteilung, $L_{P, Gleichgewicht}$. Sie beschreibt das Verteilungskonzept von W. Nernst und jene maximalen Phosphorverteilungskoeffizienten, welche unter idealen Bedingungen erreicht werden können.

$$L_{P, Gleichgewicht} = \frac{(\%P_{Gleichgewicht})}{[\%P_{Gleichgewicht}]} \quad (3-11)$$

In den letzten einhundert Jahren wurden viele wissenschaftliche Arbeiten verfasst, welche sich mit der Bestimmung und Vorhersage von $L_{P, Gleichgewicht}$ durch Entwicklung von Modellen beschäftigten (**Kapitel 3.1**). Eine wichtige Erkenntnis daraus ist, dass es kein allgemein gültiges Modell zur Vorhersage des Phosphorgleichgewichts gibt, da diese Modelle immer von den Schlackensystemen und Versuchsbedingungen, der ihnen zugrundeliegenden Proben abhängen.

Eine weitere Kennzahl ist der Unterschied zwischen der erreichten Phosphorverteilung und dem Gleichgewichtsposphor, welche als $L_{P_{Verhältnis}}$ bezeichnet wird. Sie gibt an, wie weit die Phosphorverteilung unter realen Bedingungen vom Gleichgewicht entfernt ist. Dieses Verhältnis wird in **Gleichung (3-12)** beschrieben.

$$L_{P\text{Verhältnis}} = \frac{L_{P\text{gemessen}}}{L_{P\text{Gleichgewicht}}} * 100 \quad (3-12)$$

Die Werte der gemessenen Phosphorverteilung liegen in der industriellen Praxis immer unterhalb der Gleichgewichts-Phosphorverteilung, da auch die Kinetik der Reaktionen in der betrieblichen Praxis eine entscheidende Rolle spielt (**Kapitel 3.2**).

3.1 Modelle zur Berechnung des Phosphorgleichgewichts

Die Forschungen bezüglich des Verhaltens von Phosphor in Stahlwerksschlacken begannen mit den Arbeiten von **Colclough und Schenk**, welche sich schon in den 1920iger Jahren mit der Vorhersage des Phosphorgehaltes in Stahlwerksschlacken beschäftigten. [15].

Die ersten Modellentwicklungen begannen Ende der 1940iger Jahre durch **Balajiva et al. und Winkler et al.** Sie studierten Eisen-Schlacken-Phosphor Reaktionen und führten dabei Versuche an einem Mini-Elektrolichtbogenofen mit 600 g Eisen und 200 g Schlacke durch. Die Temperatur konnte bei diesen Versuchen jedoch nur für 40 Minuten konstant gehalten werden, zu kurz um Gleichgewichtsbedingungen zu erreichen. Durch diese Versuche konnte festgestellt werden, dass hohe FeO Gehalte in der Schlacke und niedrige Temperaturen die Entphosphorung positiv beeinflussen. Sie veröffentlichten eine Korrelation für die Phosphorverteilung (**Gleichung (3-13)**) welche einen großen Bereich der Schlackenzusammensetzungen und Temperaturen abdeckt. Die Werte für die Korrelationskonstante C in dieser Gleichung betragen 21,13, 21,51 und 21,92 bei einer Temperatur von 1550, 1585 und 1635°C. [15,16]

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = 5,9 \log(\%CaO) + 2,5 \log(\%FeO) + 0,5 \log(\%P_2O_5) - 0,5 * C - 0,36 \quad (3-13)$$

In weiterer Folge wurden ähnliche Versuche von **Winkler und Chipman** durchgeführt welche die Erkenntnisse von **Balajiva et al. und Winkler et al.** bestätigen konnten. Zusätzlich entdeckten sie, dass die Basizität einen wesentlichen Einfluss auf den erreichbaren Phosphorgehalt hat [16].

Flood and Grojtheim veröffentlichten im Jahr 1952 ein Ionen Modell in dem von einer realen Mischung der Oxide in der Schlacke ausgegangen wird. Dabei stellten sie die Behauptung auf, dass der Logarithmus der Gleichgewichtskonstante der Phosphor-Oxidation als Summenreaktion der Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten der Oxide in der

Schlacke dargestellt werden kann (**Gleichung (3-16)**). Diese Gleichung gilt für eine Temperatur von 1600 °C. Die Gleichgewichtskonstante der **Gleichung (3-14)** wird in **Gleichung (3-15)** dargestellt. [15,17]



$$K_{PO_4^{3-}}^{id} = \frac{N_{PO_4^{3-}}^2}{[P]^2[O]^5 N_{O^{2-}}^3} \quad (3-15)$$

N Anionische Anteil [mol]

$$\log K_{PO_4^{3-}}^{id} = \alpha_{Ca^{2+}} N'_{Ca^{2+}} + \alpha_{Mg^{2+}} N'_{Mg^{2+}} + \alpha_{Fe^{2+}} N'_{Fe^{2+}} \quad (3-16)$$

N' Kationische Anteil [mol]

$\alpha_{Ca^{2+}; Mg^{2+}; Fe^{2+}}$ Konstante [17] [-]

Healy veröffentlichte im Jahr 1970 eine Entphosphorungsgleichung (**Gleichung (3-17)**) welche in ihrer vereinfachten Form (**Gleichung (3-18)**) große Beliebtheit bei den Stahlherstellern erlangt hat. Die **Gleichung (3-17)** wurde aus den Ergebnissen von **Scimar, Schwerdtfeger & Engell, Trömel & Schwerdtfeger** und **Bookey et al.** abgeleitet und nach dem Ionen-Prinzip von **Flood & Grjotheim** in Abhängigkeit von Schlacken-Zusammensetzung und Temperatur dargestellt. [15,18]

$$\log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]} = \frac{22350}{T} - 21,0 + 7 \log(\%CaO) + 2,5 \log(\%FeO) + \{11 \log N'_O + 7 \log K'_{CaO_{sat}} + 2,5 \log K'_{FeO} - 8,5 \log \Sigma_{-}^{+}\} \quad (3-17)$$

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = \frac{22350}{T} + 0,08 * (\%CaO) + 2,5 * \log(Fe_{total}) - 16_{-}^{+} 0,4 \quad (3-18)$$

N'_O Sauerstoffgehalt im Stahl [%]

K' Gehalt in der Schlacke [%]

Σ_{-}^{+} Restlichen basischen Oxide [%]

Im Jahr 1953 publizierten **Turkdogan und Pearson**, dass die Annahme der Reaktion in ihrer einfachsten Form nach **Gleichung (3-19)** am besten geeignet wäre, um die Gleichgewichtskonstante K_P in **Gleichung (3-20)-(3-21)** zu bestimmen. N ist der Molenbruch der jeweiligen Oxide.



$$\log K = \frac{36850}{T} - 29,07 \quad (3-20)$$

$$K = \frac{\gamma_{P_2O_5} \cdot N_{P_2O_5}}{[\%P]^2 [\%O]^5} = \gamma_{P_2O_5} \cdot K_P \quad (3-21)$$

K	Gleichgewichtskonstante	[-]
$N_{P_2O_5}$	Molenbruch von P_2O_5	[-]
$\gamma_{P_2O_5}$	Aktivitätskoeffizient von P_2O_5	[-]

Turkdogan und Pearson berechneten außerdem den Aktivitätskoeffizienten von P_2O_5 in gemischten Schlacken durch Kombination der Daten von **Balajiva** mit den von ihnen zuvor publizierten Aktivitätsdaten von FeO [19]. Es ergibt sich eine lineare empirische Beziehung (**Gleichung (3-22)**) zwischen dem Aktivitätskoeffizienten von P_2O_5 , der Temperatur der Schmelze und der molaren Schlackenzusammensetzung. [17,20]

$$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -1,12 * (22N_{CaO} + 15N_{MgO} + 13N_{MnO} + 12N_{FeO} - 2N_{SiO_2}) - \frac{42000}{T} + 23,58 \quad (3-22)$$

Der Aktivitätskoeffizient wird durch Silizium erhöht und durch basische Oxide erniedrigt. Es ist hier noch anzumerken, dass Turkdogan und Pearson ein ideales Henry'sches Verhalten für Sauerstoff im Stahl annahmen. Ein Grund dafür wurde nicht angegeben und liegt wahrscheinlich daran, dass zu dieser Zeit keine verlässlichen Daten für Wechselwirkungsparameter vorlagen [15].

Im Jahr 1981 wurde die **Gleichung (3-22)** von **Suito et al.** durch eigene experimentelle Daten überarbeitet. Dabei wurden mehrere Untersuchungen zur Beurteilung der Phosphorverteilung in verschiedenen Schlackensystemen durchgeführt. Der erste Teil der wissenschaftlichen Arbeit beschäftigt sich mit der Phosphorverteilung zwischen flüssigem Eisen und CaO-SiO₂-FeO Schlacken mit $P_2O_5 < 1$ %. Dabei wurden Versuche in einem mit

MgO-Steinen zugestellten Schmelztiegel bei Temperaturen zwischen 1550-1650 °C durchgeführt. Schlacken ohne SiO₂ brauchen ungefähr 3 h und Schlacken mit hohen SiO₂ und geringen FeO Gehalten ungefähr 5 h für die Erreichung des Gleichgewichts. In Suito's Daten ist der Maximalwert der Phosphorverteilung im quaternären System, bei einer Temperatur von 1600 °C, in der Nähe der Schlackenzusammensetzung welche mit Trikalkziumsilikat und Magnesium-Wüstite Phase gesättigt ist. Durch die genauere Betrachtung der Schlackenzusammensetzung konnte durch Auswahl von Schlacken mit einer $B_3 = (CaO+MgO)/SiO_2$ von 1,3-2,5 mit gleichen SiO₂ und (FeO+Fe₂O₃) Gehalten festgestellt werden, dass ein Ersatz von CaO durch MgO zu einer wesentlich schlechteren Phosphorverteilung führt. Dieser Einfluss ist aufgrund der Daten nur in einem kleinen Basizitätsbereich dargestellt und der Autor merkt an, dass der Einfluss bei höheren Basizitäten vielleicht nicht mehr so signifikant ist. Weitere Erkenntnisse von Suito waren, dass die Phosphorverteilung mit steigendem CaO Gehalt zunimmt und mit steigender Temperatur abnimmt. Außerdem konnte die lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten von P₂O₅ und den molaren Anteilen der Schlackenkomponenten, welche zuvor von Turkdogan und Pearson publiziert wurden, bestätigt werden. Jedoch wurde erkannt, dass die Gleichung nur für bestimmte Schlackenzusammensetzungen gültig ist und bei den Daten von Suito zu hohe Werte lieferte. Die Korrelation von Suito hat eine signifikant niedrigere Temperaturabhängigkeit von $\gamma_{P_2O_5}$ als die von Turkdogan und Pearson. In **Gleichung (3-23)** und **Gleichung (3-24)** wird die neue Beziehung von Suito dargestellt. [15–17]

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1,01 * (23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO}) - \frac{26300}{T} + 11,2 \quad (3-23)$$

$$\log K_P = \frac{63150}{T} - 40,3 + 23,2N_{CaO} + 17,2N_{MgO} + 8,08N_{FeO} \quad (3-24)$$

Außerdem überarbeitet Suito noch die Gleichungen von **Balajiva** und **Flood & Grojtheim**. Diese sind in **Gleichung (3-25)** und **Gleichung (3-26)** dargestellt. Wobei %i und M_i, Massenprozent und Molmasse der Schlackenkomponenten sind [17].

$$\log K_P = 8,42 * \log[(\%CaO) + 0,3 * (\%MgO) - 0,05 * (\%FeO)] + \frac{22740}{T} - 27,2 - 4 * \log(\sum \%i/M_i) \quad (3-25)$$

$$\log \frac{N_{PO_4^{3-}}^2}{[P]^2[O]^5 N_{O^{2-}}^3} = \left(\frac{53400}{T} - 17,0 \right) * N'_{Ca^{2+}} + \alpha_{Mg^{2+}} N'_{Mg^{2+}} + \left(\frac{31900}{T} - 16,1 \right) * N'_{Mg^{2+}} \quad (3-26)$$

Im Jahr 1984 untersuchten **Suito und Inoue** das Phosphorgleichgewicht zwischen Stahl und MgO gesättigten CaO-FeO-SiO₂-P₂O₅ Schlacken. Der MnO Gehalt liegt bei den Versuchsschlacken zwischen 2-5 Gew.-% und der P₂O₅ Gehalt zwischen 4-5 Gew.-%. Es soll der mögliche Einfluss von P₂O₅ in der Schlacke auf das Phosphorgleichgewicht berücksichtigt werden. Dabei wurde die Entphosphorungs-**Gleichung (3-27)** bestimmt [21].

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P] * (\%Fe_{tot})^2} = 0,0720 * [(\%CaO) + 0,3 * (\%MgO) + 0,6 * (\%MnO) + 0,6 * (\%P_2O_5)] + \frac{11570}{T} - 10,520 \quad (3-27)$$

Im Jahr 1985 veröffentlichte **Zhang et al.** eine andere Gleichung (**Gleichung (3-28)**) welche die Phosphorverteilung voraussagen soll. Diese Gleichung basiert auf den Formalismus von Flood und Grjotheim. Sie enthält einen zusätzlichen Temperaturterm und berücksichtigt den SiO₂ Gehalt in der Schlacke. [16,22]

$$\log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]} = 2,5 * \log(\%FeO) + \frac{1}{T} [162 * (\%CaO) + 127,5 * (\%MgO) + 28,5 * (\%MnO)] - 6,28 * 10^{-4} * (\%SiO_2)^2 + \frac{11000}{T} - 10,4 \quad (3-28)$$

Im Jahr 1994 veröffentlichten **Bannenberg** und **Lachmund** eine Entphosphorungsgleichung für kalkgesättigte Konverterschlacken. Dabei kombinierten sie Daten aus Laborversuchen mit Daten aus Betriebsversuchen.

$$\log \frac{\%P_2O_5}{\%P * \%FeO^{2,5}} = -10,88 + \frac{13958}{T} + 0,043 * \%CaO \quad (3-29)$$

Im Jahr 2000 überarbeiteten **Ide und Fruehan** Suito's Korrelation. Sie veränderten den MgO Koeffizienten von 0,3 auf 0,15. Suito's Gleichung gilt für Schlacken welche mit MgO gesättigt sind, bei Ide und Fruehan wurden die Experimente in einem CaO Gefäß durchgeführt und somit konnte der MgO Gehalt variiert werden. Die neue Gleichung ist in **Gleichung (3-30)** dargestellt [23].

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P] * (Fe_{tot})^2} = 0,072[(\%CaO) + 0,15 * (\%MgO) + 0,6 * (\%P_2O_5) + 0,6 * (\%MnO)] + \frac{11570}{T} - 10,52 \quad (3-30)$$

Außerdem veröffentlichte im selben Jahr Turkdogan eine überarbeitete Gleichung von **Gleichung (3-22)**. Er fand heraus, dass für Schlacken mit 0,2-1,0 Gew.-% P₂O₅ der Aktivitätskoeffizient, $\gamma_{P_2O_5}$, durch folgende Gleichung gegeben ist.

$$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -9,84 - 0,142 * ((\%CaO) + (0,3 * (\%MgO))) \quad (3-31)$$

Die **Gleichung (3-31)** ist unabhängig von der Temperatur und hat einen linearen Zusammenhang zwischen der Phosphoraktivität und dem CaO Gehalt von 0-60 Gew.-%. Ab Phosphorgehalten >10 Gew.-% ist $\log(\gamma_{P_2O_5})$ eine lineare Funktion der Temperatur und des CaO Gehaltes >40 Gew.-% (**Gleichung (3-32)**). [24]

$$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -\frac{34950}{T} + 3,85 - 0,058 * (\%CaO) \quad (3-32)$$

Turkdogan stellte außerdem eine Entphosphorungsgleichung auf, welche von der Temperatur, dem CaO Gehalt und dem FeO Gehalt in der Schlacke abhängig ist.

$$\frac{(\%P)}{[\%P]} * (\%FeO)^{-2,5} = \frac{7415}{T} - 8,924 + 0,071 * (\%CaO) + 2,5 * \log(\gamma_{FeO}) \quad (3-33)$$

Die Werte für den Aktivitätskoeffizienten von FeO sind in **Tabelle 3-1** gegeben. Die Formeln für die Berechnung von B und V sind in **Gleichung (3-34)** und **Gleichung (3-35)** gegeben.

$$B = (\%CaO + 1,4 * \%MgO) / (\%SiO_2 + 0,84\% * P_2O_5) \quad (3-34)$$

$$V = (\%CaO) / (\%SiO_2) \quad (3-35)$$

Wenn der MgO-Gehalt < 8 Gew.-% und der P2O5-Gehalt > 3 Gew.-% ist, dann vereinfacht sich **Gleichung (3-34)** zu **Gleichung (3-36)**. [25]

$$B = 1,17 * V \quad (3-36)$$

Tabelle 3-1: Aktivitätskoeffizienten für FeO in Abhängigkeit der Basizität

B	V	γ_{FeO}
2,34	2,0	2,0
2,93	2,5	1,33
3,51	3,0	1,11
4,1	3,5	0,98
4,68	4,0	0,87

Im Jahr 2005 begannen **Lee und Fruehan** mit der Erforschung des Phosphorgleichgewichts zwischen flüssigem Stahl und Schlacken mit geringem FeO-Gehalt wie sie in den neuen Schmelzprozessen (Hismelt) vorkommen. Es wurde herausgefunden, dass Phosphor in der Schlacke als Phosphat-Ion vorliegt und dass seine Bildung mit einer Gas-Schlacken Reaktion beschrieben werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass die Phosphorverteilung mit $2,5 \log(\%FeO)$ steigt und mit zunehmender Basizität auch der Verteilungskoeffizient zunimmt [26].

Eine neue Korrelation für den Phosphoraktivitätskoeffizienten wurde 2007 von Basu veröffentlicht. Er führte Versuche durch welche die Variation der Schlackenzusammensetzung während eines Blasevorganges im Tiegel darstellen. Dabei untersuchte er das CaO-SiO₂-FeO-P₂O₅-MgO Schlackensystem mit bis zu 15 Gew.-% FeO und 15-25 Gew.-% FeO. Er verglich die berechneten Werte des Phosphoraktivitätskoeffizienten mithilfe der Gleichungen von Suito et al., Turkdogan & Pearson und Turkdogan mit seinen gemessenen Werten und stellte eine schlechte Übereinstimmung fest. Mithilfe der **Gleichung (3-37)**, welche die Schlackenzusammensetzung anhand der ionischen Anteile ($X_{Ca^{2+}}$; $X_{Fe^{2+}}$; $X_{Mg^{2+}}$; $X_{SiO_4^{4-}}$) darstellt, konnte er eine gute Korrelation zu seinen gemessenen Werten herstellen [15].

$$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -8,172 * X_{Ca^{2+}} - 7,169 * X_{Fe^{2+}} - 1,323 * X_{Mg^{2+}} + 1,858 * X_{SiO_4^{4-}} + \frac{340}{T} - 11,66 \quad (3-37)$$

Im Jahr 2013 präsentierten **Tayeb et al.** die **Gleichung (3-38)** welche das Phosphorgleichgewicht für EAF – Schlacken voraussagen soll. Dabei handelt es sich um CaO-SiO₂-MgO-FeO-P₂O₅ Schlacken mit Basizitäten (CaO/SiO₂) von 0,9-2,1 und FeO-Gehalten von 25-40 Gew.-%. Die Zeit welche für die Gleichgewichtserreichung nötig war wurde mit 10 h angenommen [27].

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P] * Fe_{tot}^{2,5}} = 0,061 * [(\%CaO) + 0,2 * (\%MgO) + 0,54 * (\%P_2O_5) - 0,7 * (\%MnO)] + \frac{11150}{T} - 10,52 \quad (3-38)$$

Tayeb veröffentlichte 2014 noch **Gleichung (3-39)** welche den Einfluss von Al₂O₃ auf das Phosphorgleichgewicht berücksichtigt. [28,29]

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P] * Fe_{tot}^{2,5}} = 0,06 [(\%CaO) + 0,37(\%MgO) + 4,65 * (\%P_2O_5) - 0,05 * (\%Al_2O_3) - 0,2 * (\%SiO_2)] + 11570/T - 10,52 \quad (3-39)$$

Im Jahr 2012 kombinierte **Assis et al.** die Daten von Suito et al. mit den Daten von Basu et al. bei 1600 °C und veröffentlichte eine neue Gleichung um das Phosphorgleichgewicht vorherzusagen. Die **Gleichung (3-40)** ist eine überarbeitete Version der ursprünglichen **Gleichung (3-30)** von Suito und ist für P₂O₅ Gehalte > 4 Gew.-%, wegen der großen Streuung der Werte in diesem Bereich, nicht geeignet. Außerdem sollte angemerkt werden, dass die typische Konzentration von MgO, MnO und P₂O₅ um ein Vielfaches kleiner ist, als die Konzentration von CaO, SiO₂ und FeO und dass somit deren Einfluss mit dieser Korrelation nur unzureichend dargestellt wird.

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P] * (Fe_{tot})^2} = 0,0680 * [(\%CaO) + 0,42 * (\%MgO) + 1,16 * (\%P_2O_5) + 0,2 * (\%MnO)] + \frac{11570}{T} - 10,467 \quad (3-40)$$

Deshalb führte Assis Gleichgewichtsversuche in einem horizontalen Widerstandsofen mit MoSi₂ Heizelementen und einer maximalen Temperatur von 1700 °C durch. Er untersuchte dabei das Schlackensystem CaO-SiO₂-MgO-FeO-P₂O₅ und veröffentlichte im Jahr 2014 eine weitere Gleichung. In dieser Gleichung berücksichtigte er die Daten von Basu, Suito, Tayeb und seine Versuchsdaten. Es wurden jedoch nur jene Daten von Basu und Suito ausgewählt welche eine ähnliche Schlackenzusammensetzung wie die von Tayeb und Assis besitzen. Diese Schlackenzusammensetzung ist in **Tabelle 3-2** angeführt.

Tabelle 3-2: Zusammensetzung der untersuchten Schlacken von Assis und Tayeb [16]

[Gew.-%]	Min	Max
CaO	24,78	54,01
SiO ₂	12,88	30,28
Fe _t O	19,34	36,12
MgO	4,26	17,45
P ₂ O ₅	0,59	3,15

Assis und Tayeb erreichen Phosphorgleichgewichtswerte von 800 und höher bei einer Reaktionszeit von 10 Stunden. Suito und Basu erreichen im Schnitt nur einen Phosphorgleichgewichtswert von 300 bei einer Reaktionszeit von 3-8 Stunden. Daraus lässt sich schließen, dass Suito und Basu zwar in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtes liegen jedoch Assis und Tayeb eine größere Annäherung erreichen. Ein

wichtiger Unterschied von **Gleichung (3-40)** zu **Gleichung (3-41)** ist die Berücksichtigung von SiO_2 welches die Streuung reduziert. SiO_2 hat einen negativen Effekt auf die Sauerstoffaktivität und einen positiven auf die Phosphoraktivität in der Schlacke.

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P] * (Fe_{tot})^{\frac{5}{2}}} = 0,072[(\%CaO) + 0,83 * (\%MgO) + 5,2 * (\%P_2O_5) - 0,58 * (\%SiO_2)] + \frac{11570}{T} - 10,520 \quad (3-41)$$

Assis untersuchte außerdem die Schlackenzusammensetzung und berechnete mithilfe von FactSage™, die Anteile an festen Komponenten in der Schlacke in Abhängigkeit der jeweiligen Versuchsbedingungen. Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Daten von Basu große Anteile an festen Komponenten in der Schlacke aufweisen und eine Berechnung der Zusammensetzung der flüssigen Schlacke somit schwierig ist. Deshalb wurde die **Gleichung (3-42)** aufgestellt welche die Daten von Basu in der Bildung der linearen Regression ausschließt. [16,30]

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P] * (Fe_{tot})^{\frac{5}{2}}} = 0,073 * [(\%CaO) + 0,148 * (\%MgO) + 0,8 * (\%P_2O_5) + 0,113 * (\%SiO_2)] + \frac{11570}{T} - 10,403 \quad (3-42)$$

3.2 Modelle zur Berechnung der Phosphorverteilung

Die neuesten wissenschaftlichen Arbeiten mit dem Versuch eine Vorhersage für die Phosphorverteilung zu erstellen wurden von **Chattopadhyay und Drain** veröffentlicht. Chattopadhyay wertete Daten für drei LD-Konverter der Hatch LTD. mit unterschiedlichen Betriebsbedingungen aus und leitete daraus ein eigenes Entphosphorungsmodell für jeden der drei Konverter her. Dabei ist jenes Modell (**Gleichung (3-43)**) von vorrangigem Interesse, welches aus den Daten von Konverter A entwickelt wurde, da dieser unter ähnlichen Bedingungen (**Tabelle 3-3**) betrieben wird, wie die drei Konverter der voestalpine in Linz.

Tabelle 3-3: Betriebsbedingungen der Konverter A und B [31]

	Konverter A	Konverter B
P im Roheisen	~0,088 Gew.-%	0,2 Gew.-%
Abstichtemperatur	1620-1650°C	1660-1700°C
Basizität [(%CaO+0,3*MgO)/(%SiO₂)]	2,5-3,5	3,5-4,5
%CaO	45-55%	45-55%
%MgO	7-10%	0,8-1,0%
%MnO	4-6%	0,4-0,6%
Bodenspülung	Ja	Ja

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = \frac{6042}{T} + 0,075 * (\%CaO) + 0,025 * (\%MgO) + 0,14 * (\%MnO) + 0,3 * (\%Al_2O_3) + 3,5 * (\log(\%F_{e_{tot}})) - 10,27 \quad (3-43)$$

Chattopadhyay erstellte außerdem ein Modell aus der Kombination der Datensätze von Konverter A und B, um einen größeren Datenbereich abzudecken. [31,32]

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = \frac{10911}{T} + 0,070 * (\%CaO) + 0,031 * (\%MgO) + 0,02 * (\%MnO) + 0,31 * (\%Al_2O_3) \\ + 2,84 * (\log(\%Fe_{tot})) - 11,4 \quad (3-44)$$

Drain beschäftigte sich mit der Entwicklung eines Entphosphorungsmodells für die Bedingungen welche in Australischen Stahlwerken vorherrschen. Dafür wertete er einen BOS-Datensatz der „BlueScope Port Kembla, NSW“ der letzten zehn Jahre aus. Wichtig hierbei ist zu erwähnen, dass die Daten welche für die Modellentwicklung herangezogen wurden, nicht genutzt wurden für den Vergleich mit den alten Modellen. Somit konnte mithilfe dieses neuen Datensatzes ein direkter und unabhängiger Vergleich zwischen seinem Modell und den bereits veröffentlichten Modellen erstellt werden. Insgesamt entwickelte er neun Modelle, wobei die **Gleichung (3-45)** welche den höchsten R²-Wert aufweist für seine Auswertungen herangezogen wurde.

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = 0,242 * \log \left(\frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2)} - 0,165 * (\%MgO) \right) + \frac{13536,1}{T} - 5,235 - 0,009 \quad (3-45)$$

Ein weiteres Modell von Drain, versucht die Phosphorverteilung anhand der Basizität, Temperatur und dem Fe_{tot} Gehalt vorauszusagen. Dieses Modell ist in **Gleichung (3-46)** gegeben.

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = 0,0367 * \left(\frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2)} \right) + \frac{13782,4}{T} - 5,656 + 0,194 * \log(\%Fe_{tot}) \quad (3-46)$$

Eine Voraussage des Phosphorgehaltes anhand der Daten welche durch Modellberechnungen und Substanzenmessungen vorhanden sind, nämlich Basizität, Temperatur und gelöster Sauerstoff im Stahl, kann mit **Gleichung (3-47)** getroffen werden. [33]

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = 0,0380 * \left(\frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2)} \right) + \frac{14304}{T} - 5,616 - 0,0594 * \log[\%O] \quad (3-47)$$

Eine Sammlung der wichtigsten Entphosphorungsmodelle ist in der Literaturstelle [33] angeführt.

3.3 Einflussfaktoren der Entphosphorung

Die Bestimmung der Einflussfaktoren auf die Phosphorverteilung erfolgt entweder mithilfe der Auswertung von Laborversuchen oder der statistischen Auswertung von Betriebsdaten. Die wichtigsten Einflussfaktoren der Entphosphorung sind Basizität, Reaktionstemperatur, Eisengehalt der Schlacke, MgO-Gehalt. In folgendem Abschnitt werden diese Einflussfaktoren genauer beschrieben.

3.3.1 Basizität

Eine wissenschaftliche Arbeit der Hütte Krupp Mannesmann (HKM) stellt den Einfluss der gemessenen Phosphorverteilung aus Betriebsdaten in Abhängigkeit der Basizität dar. In **Abbildung 3-1** sind die Ergebnisse eines Betriebskonverters für konstante Fe_{tot} -Gehalte der Endschlacke und unterschiedliche Abstichtemperaturen dargestellt. Aufgrund dieser Darstellung wird deutlich, dass der Verteilungskoeffizient L_P mit steigender Basizität bis zu einem Wert von etwa 4,0 verbessert werden kann. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Werte in **Abbildung 3-1** bei sehr hohen Abstichtemperaturen zwischen 1680-1770 °C liegen [34].

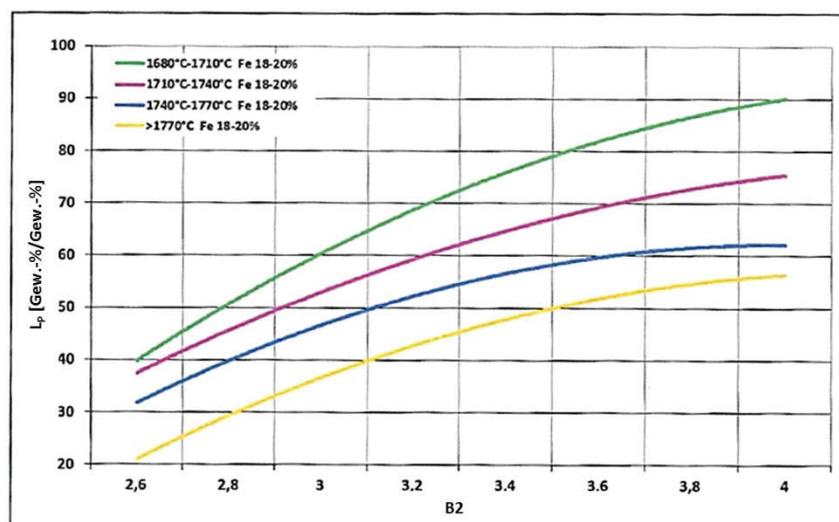


Abbildung 3-1: Darstellung der Phosphorverteilung über der Basizität aus den Betriebsergebnissen der Hütte Krupp Mannesmann. [34]

Es ist aus **Abbildung 3-1** eine Abnahme der Steigung der Kurve mit zunehmender Basizität erkennbar und ab einer Basizität von 4 lässt der Autor aus Mangel an Daten offen, wie sich

die Kurve weiterentwickelt. Es wird angemerkt, dass die Kurve entweder fällt oder konstant bleibt. Eine Abnahme der Phosphorverteilung ab einer Basizität von 4 lässt sich vermutlich dadurch begründen, dass nicht mehr genügend FeO in der Schlacke vorhanden ist, um den gesamten chargierten Kalk zu verflüssigen. Dadurch steigt die Viskosität der Schlacke an und die Vermischung mit dem Metall wird erschwert. [34]

Wie zuvor erwähnt, wird, um das Phosphorpentoxid stabil in der Schlacke abzubinden, flüssiger Kalk benötigt. Im Jahr 2007 veröffentlichten Basu und seine Mitarbeiter zwei wissenschaftliche Arbeiten in denen sie die Phosphorverteilung zwischen flüssigen Stahl und CaO-SiO₂-FeO-P₂O₅-MgO Schlacken bei 1600 °C und 1650 °C studierten. Die Gleichgewichts-Versuche wurden in einem horizontalen Ofen mit MoSi₂ Heizelementen durchgeführt und die Zeit welche benötigt wurde, um das Gleichgewicht zu erreichen, liegt zwischen 6-8 Stunden. Sie untersuchten den Einfluss der Basizität (CaO/SiO₂) auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung für FeO Konzentrationen zwischen 5-15 Gew.-% und 15-25 Gew.-%. [15,35–37]

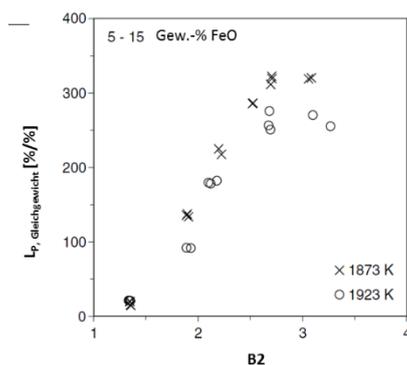


Abbildung 3-2: Einfluss der Basizität auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung bei 1600 und 1650°C und FeO Gehalten von 5-15 Gew.-%. [35]

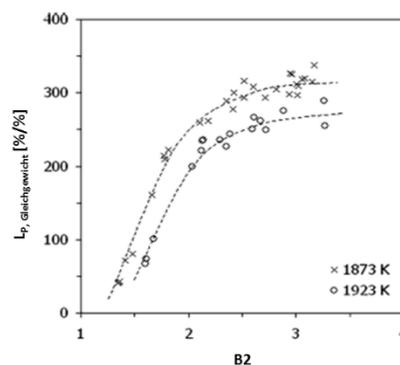


Abbildung 3-3: Einfluss der Basizität auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung bei 1600 und 1650°C und FeO Gehalten von 15-25 Gew.-%. [36]

In **Abbildung 3-2** ist ein steiler Anstieg der Gleichgewichts-Phosphorverteilung bis zu einer Basizität von ungefähr 2,5 zu erkennen. Danach nimmt die Steigung ab und $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ bleibt fast konstant. Es ist sogar ein leichter Abwärtstrend bei einer Basizität von > 3 erkennbar. **Abbildung 3-3** zeigt einen steilen Anstieg von $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ bis zu einer Basizität von 2. Danach flacht die Kurve ab und der $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ Wert bleibt fast gleich. Schlacken mit 15-25 Gew.-% FeO haben bei einer Basizität von 2 einen $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ Wert von >200 und Schlacken mit 5-15 Gew.-% lediglich Werte von 100. Außerdem ist ein signifikanter Unterschied zwischen den $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ Werten bei verschiedenen Temperaturen sowohl in **Abbildung 3-2** als auch in

Abbildung 3-3 erkennbar. Es ist klar ersichtlich, dass bei 1600 °C höhere $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ Werte erreicht werden können.

In **Abbildung 3-4** sind die Gleichgewichtsphosphorverteilung, berechnet nach **Gleichung (3-27)**, und die Phosphorverteilung sowie die $L_{P, \text{Verhältnis}}$ in Abhängigkeit von der Basizität $[(CaO+0,3*MgO)/(SiO_2)]$ von Chattopadhyay aufgetragen. Die unterschiedlichen Betriebsbedingungen von Konverter A (Bild 1 und 2) und Konverter B (Bild 3 und 4) sind in **Tabelle 3-3** aufgelistet.

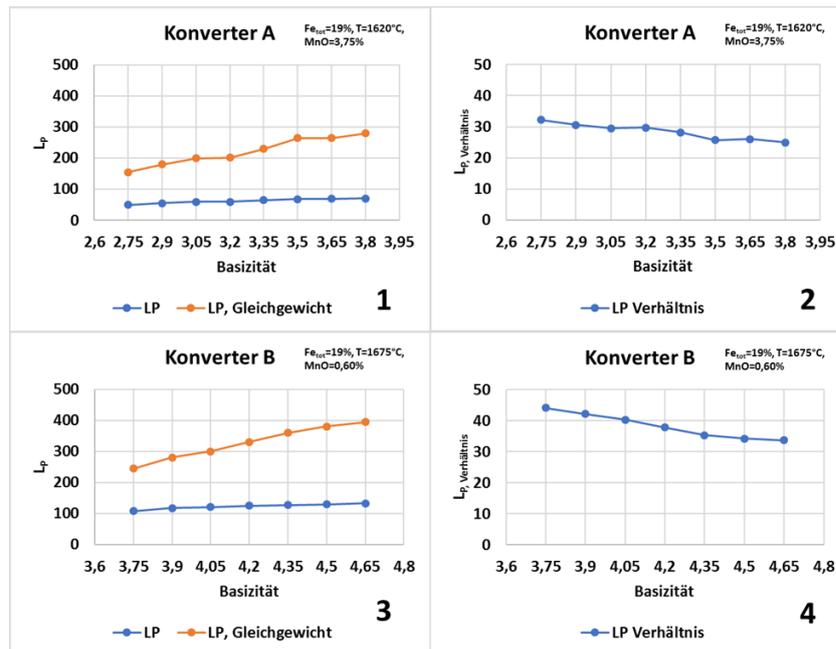


Abbildung 3-4: Vergleich der Gleichgewichts Phosphorverteilung mit den gemessenen Daten von Chattopadhyay abhängig von der Basizität und Auftragung mithilfe des $L_{P, \text{Verhältnisses}}$ [31]

Um den Einfluss der Basizität auf die Phosphorverteilung darzustellen, wurde der Fe_{tot} Gehalt und der MnO Gehalt in der Schlacke und die Temperatur konstant gehalten. Konverter A (Bild 1) wird bei Temperaturen um 1620 °C und einem MnO Gehalt von 4-6 Gew.-% betrieben und Konverter B (Bild 3) bei Temperaturen um 1675 °C und einem MnO Gehalt von 0,4-0,6 Gew.-%. Der untersuchte Basizitätsbereich liegt bei Konverter A zwischen 2,75 und 3,8 und bei Konverter B zwischen 3,75 und 4,65. In **Abbildung 3-4**, Bild 1 und Bild 3 ist erkennbar, dass die Gleichgewichts Phosphorverteilung mit zunehmender Basizität stetig zunimmt. Die wahre Phosphorverteilung nimmt in Bild 1 bis zu einer Basizität von 3,4 und in Bild 3 bis zur einer Basizität von 4 zu. Das $L_{P, \text{Verhältnis}}$ nimmt als Resultat der stagnierenden L_P Werte und der stetig steigenden $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ Werte ab. Dies lässt vermuten, dass jegliche weitere Zugabe von CaO in Form von Kalk während des Prozesses keine Steigerung der

Phosphorverteilung mehr zulässt. Im Vergleich zu **Abbildung 3-3** ist in **Abbildung 3-4** keine Abnahme der Steigung der Kurve mit zunehmender Basizität erkennbar.

3.3.2 Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur, in der Industrie meist als Temperatur nach dem Hauptblasen oder Abstichttemperatur bezeichnet, hat einen großen Einfluss auf die Entphosphorung. Die vorgegebene Abstichttemperatur ist ein wichtiges Kriterium für das Ergebnis der Phosphorverteilung. In **Abbildung 3-5** sind L_P Werte bei unterschiedlichen Basizitäten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die L_P Werte sind aus Betriebsergebnissen für einen 300 t Konverter der Hütte Krupp Mannesmann berechnet worden. Es handelt sich dabei um die Phosphorgehalte nach Hauptblasende bei der jeweiligen Abstichttemperatur. Durch Extrapolation der Kurven in **Abbildung 3-5** hin zu niedrigeren Temperaturen, wird deutlich welche Vorteile ein Pfannenofen hat. Durch Einsatz eines solchen, können Schmelzen bei niedrigeren Temperaturen abgestochen und somit die erreichbare Phosphorverteilung gesteigert werden.

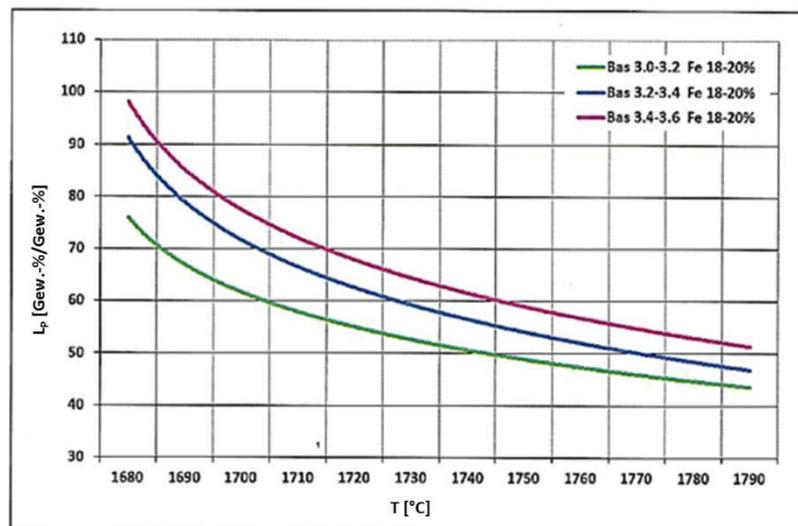


Abbildung 3-5: Darstellung der Phosphorverteilung über der Abstichttemperatur aus den Betriebsergebnissen der Hütte Krupp Mannesmann [34]

In **Abbildung 3-6** ist $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ (berechnet nach **Gleichung (3-27)**), L_P und $L_{P, \text{Verhältnis}}$ bei einer konstanten Basizität $[(\text{CaO}+0,3*\text{MgO})/(\text{SiO}_2)]$ von 3,5 und einem Fe_{tot} Gehalt von 19 Gew.-% in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Konverter A hat einen MgO Gehalt von 9,1 Gew.-% und Konverter B einen durchschnittlichen MgO Gehalt von 0,8 Gew.-%. In Bild 1 und Bild 3 ist eine Abnahme von $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ sowie von L_P mit zunehmender Temperatur

erkennbar. Die Zunahme der Temperatur in Bild 1 erfolgt von 1620-1680 °C und in Bild 3 von 1680-1750 °C. Obwohl der Temperaturbereich von Konverter B höher ist als von Konverter A, liegt $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ auf demselben Niveau und L_P bei Konverter B sogar höher als bei Konverter A. Dies begründet der Autor damit, dass der CaO-Gehalt in der Schlacke bei Konverter B bei 54 Gew.-% und bei Konverter A bei 41 Gew.-% liegt und mehr CaO in der Schlacke in der Berechnung mit **Gleichung (3-44)** trotz höheren Temperaturen zu höheren $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ Werten führt.

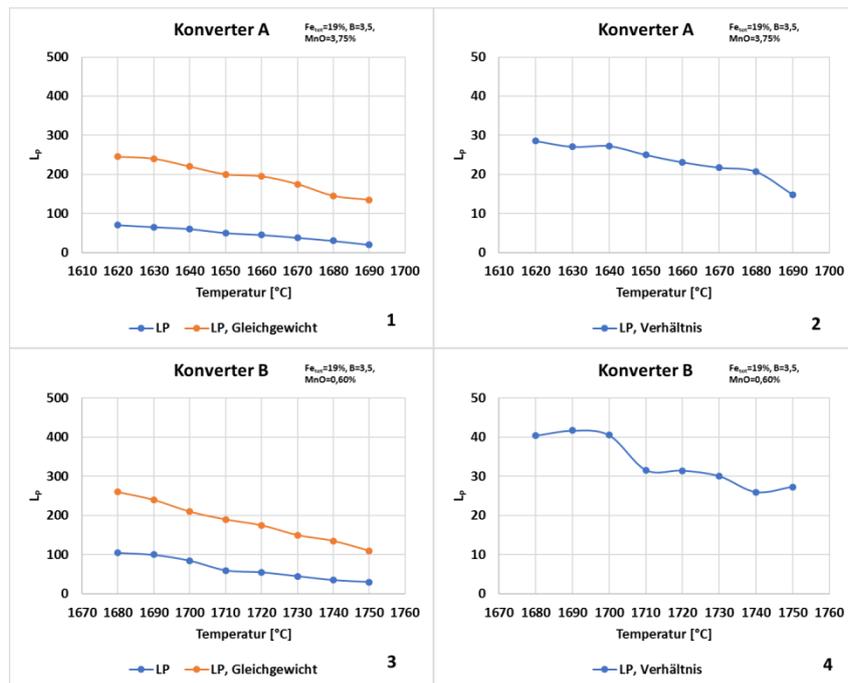


Abbildung 3-6: Vergleich der Gleichgewichts Phosphorverteilung mit den gemessenen Daten von Chattopadhyay abhängig von der Temperatur und Auftragung mithilfe des $L_{P, \text{Verhältnisses}}$ [31]

In **Abbildung 3-2** und **Abbildung 3-3** ist nicht nur der Einfluss der Basizität auf $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ sondern auch der Einfluss der Temperatur erkennbar. Bei 1600 °C sind höhere Gleichgewichts-Phosphorverteilungen erreichbar als bei 1650 °C. Der Einfluss der Temperatur auf $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ nimmt mit steigender Basizität zu.

3.3.3 FeO - Gehalt

Ein erhöhter FeO Gehalt in der Schlacke wirkt sich positiv auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung aus, da die Entphosphorung nicht direkt mit dem Blasesauerstoff, sondern mit dem FeO in der Schlacke abläuft. Die Betriebsergebnisse in **Abbildung 3-7** zeigen eine Zunahme von L_P mit steigendem Fe_{tot} Gehalt in der Endschlacke, bei konstanter Basizität 3,4-3,6 und Temperaturen zwischen 1680 °C und 1770 °C. Es ist ein Maximum zwischen 23-25 %

Fe_{tot} erkennbar, welches bei steigenden Temperaturen zu niedrigeren Werten verschoben ist. Nach 25 % Fe_{tot} in der Schlacke fällt die Kurve langsam ab. Für die Industrie ist diese Aussage durchaus positiv, da eine hohe Eisenausbringung aus wirtschaftlicher Sicht besser ist. [34]

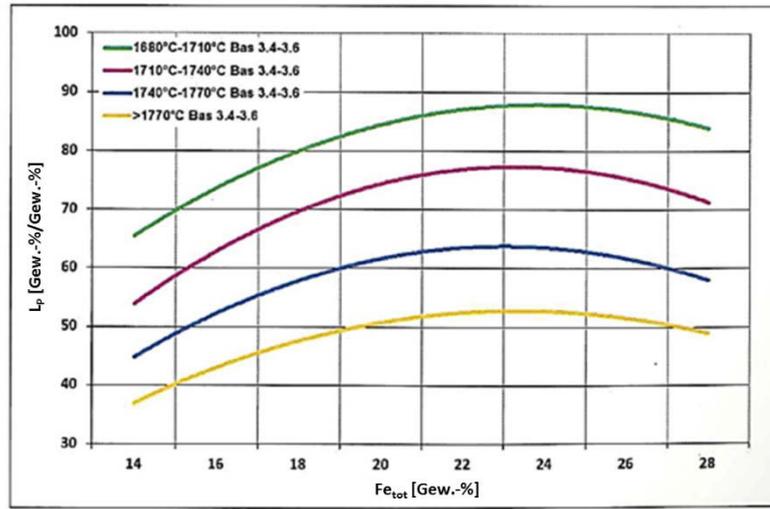


Abbildung 3-7: Darstellung der Phosphorverteilung über dem Fe_{tot} Gehalt in der Schlacke, aus den Betriebsergebnisse der Hütte Krupp Mannesmann. [34]

In **Abbildung 3-8** kombinierte Turkdogan mehrere Datensätze und fand heraus, dass bei kalkgesättigten Schlacken und einer Temperatur von 1600 °C bei einem Gesamt-Eisenoxidgehalt von 15-18 Gew.-% die höchste Phosphorverteilung erreicht wird [38].

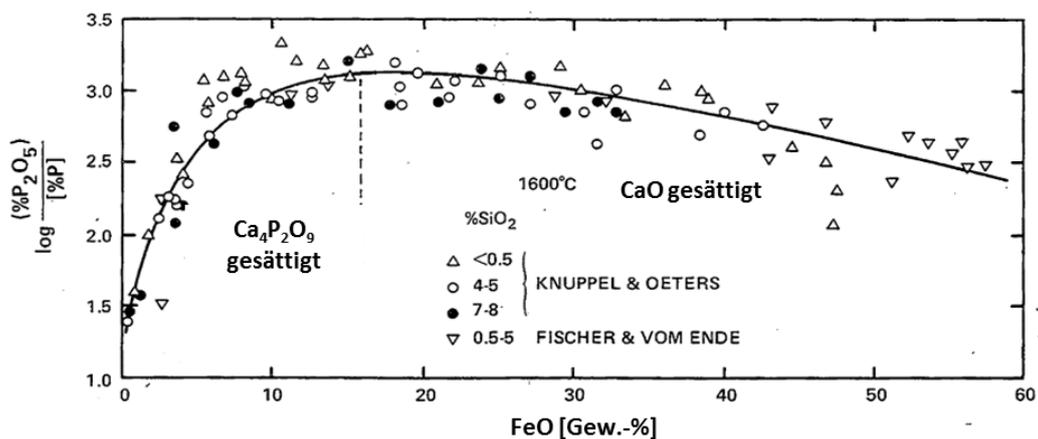


Abbildung 3-8: Phosphorverteilung zwischen flüssigen Eisen und kalkgesättigter Schlacke [38]

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtsphosphorverteilung von dem Eisengehalt in der Schlacke ist in **Abbildung 3-9** für die Temperaturen von 1600-1700 °C dargestellt. Diese Verteilung wurde mit der **Gleichung (3-29)** berechnet. Dabei ist erkennbar, dass ein Maximum der Phosphorverteilung bei allen Temperaturen zwischen 25-35 Gew.-% Fe_{tot} in der Schlacke

erreicht wird. Danach nimmt die Phosphorverteilung bei allen Temperaturen leicht ab. Bei einer Temperatur nach dem Hauptblasen von 1600 °C liegt die erreichbare Phosphorverteilung mehr als doppelt so hoch als bei 1700 °C.

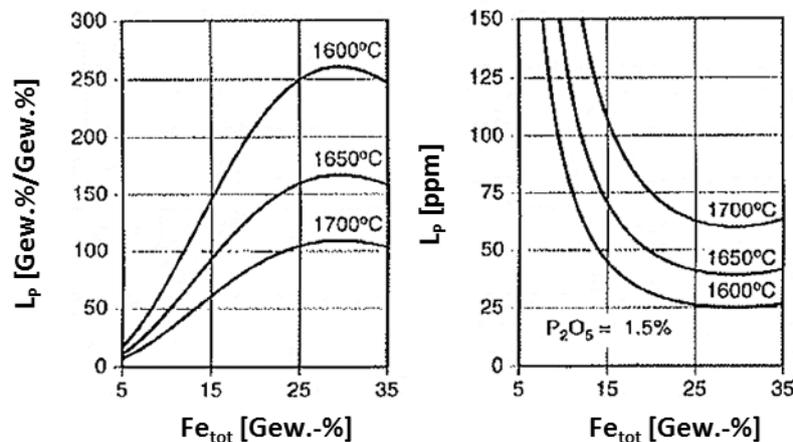


Abbildung 3-9: Phosphorverteilungen und erreichbare Phosphorgehalte in Abhängigkeit des Eisengehaltes der Schlacke [39]

Neuere Untersuchungen sind in **Abbildung 3-10** und **Abbildung 3-11** angegeben. Dabei wird die Gleichgewichts-Phosphorverteilung in Abhängigkeit vom FeO Gehalt der Schlacke dargestellt. Die Daten der beiden Abbildungen unterscheiden sich durch den FeO Gehalt der Schlacke, wobei **Abbildung 3-10** einen FeO Gehalt von 5-15 Gew.-% und **Abbildung 3-11** einen FeO Gehalt von 15-25 Gew.-% hat. Es ist aus **Abbildung 3-10** erkennbar, dass bei einer B_2 von 2,6-3,0 der $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ Wert bis zu einem FeO Wert von 15 Gew.-% steigt. Durch Erweiterung der Daten um die Schlacken mit FeO-Gehalten von 15-25 Gew.-% (**Abbildung 3-11**) ist erkennbar, dass ein Maximum bei 17,5 Gew.-% FeO erreicht wird und danach der $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ Wert fällt.

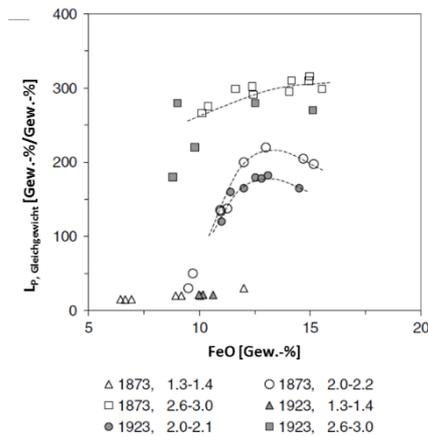


Abbildung 3-10: Einfluss des FeO Gehaltes auf L_P , Gleichgewicht bei 1600 und 1650°C für 5-15 Gew.-% FeO in der Schlacke [35]

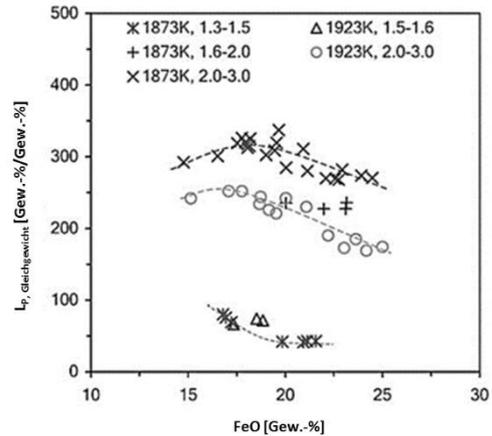


Abbildung 3-11: Einfluss des FeO Gehaltes auf L_P , Gleichgewicht bei 1600 und 1650°C für 15-25 Gew.-% FeO in der Schlacke [36]

Eine Erklärung für den optimalen Gehaltsbereich von FeO für die Entphosphorung liefert die Betrachtung des Aktivitätskoeffizienten von P_2O_5 . In **Abbildung 3-12** ist der Aktivitätskoeffizient von P_2O_5 über der FeO Konzentration in der Schlacke dargestellt.

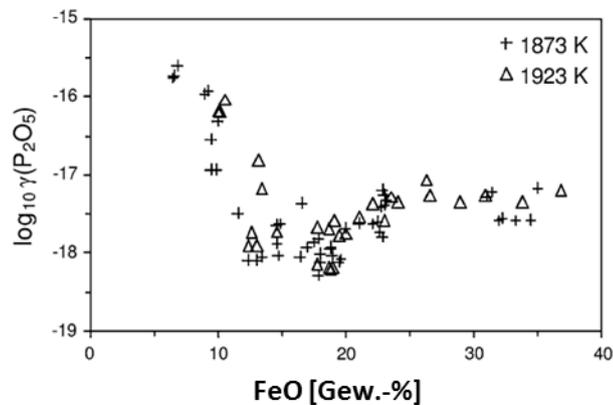


Abbildung 3-12: Einfluss der FeO-Konzentration auf den Aktivitätskoeffizienten von P_2O_5 [14]

Es ist ein Minimum des Aktivitätskoeffizienten bei einem FeO-Gehalt in der Schlacke von 15-18 Gew.-% erkennbar. Aufgrund dieser Darstellung bestätigt sich die Meinung, dass aufgrund des Einflusses des FeO-Gehaltes auf die Aktivität von P_2O_5 der Bereich mit der besten Entphosphorungswirkung für Temperaturen zwischen 1600-1650°C in dem Bereich von 15-18 Gew.-% FeO liegt.

3.3.4 Mangan in der Schmelze

Der Einfluss des Mangangehaltes auf den erreichbaren Phosphorgehalt in der Schmelze wird in **Abbildung 3-13** durch Untersuchungen von Schürmann und der Dillinger Hütte dargestellt [40,41].

Eine Abnahme des Mangangehaltes von 0,2 auf 0,1 Gew.-% bewirkt eine Abnahme des Phosphorgehaltes von 15 ppm. Durch einen geringeren Manganeintrag im Konverter sinkt auch der Mangangehalt des Rohstahles. Zahlreiche Stahlsorten werden mit Mangan legiert, wodurch die benötigte Menge an Legierungsmitteln steigt. Zusätzlich reduziert sich der Einfluss des Mangans mit zunehmender Temperatur. Im Gegensatz zum Einfluss des Mangans ist der Einfluss des Fe-Gehaltes in der Schlacke, um tiefe Phosphorgehalte zu erreichen, um einiges signifikanter. Mit einem P_2O_5 Gehalt von 1,5 Gew.-% und einer Temperatur von 1680 °C und einem steigenden Eisengehalt von 10 auf 20 Gew.-% nimmt der Phosphorgehalt von 180 auf 70 ppm ab [40].

Der MnO-Gehalt der Schlacke hat einen ähnlichen Effekt auf die Phosphorverteilung wie der FeO-Gehalt, jedoch ist dieser aufgrund seines wesentlich geringeren Gehaltes weniger ausgeprägt und deshalb schwer vom FeO-Einfluss abzugrenzen [34].

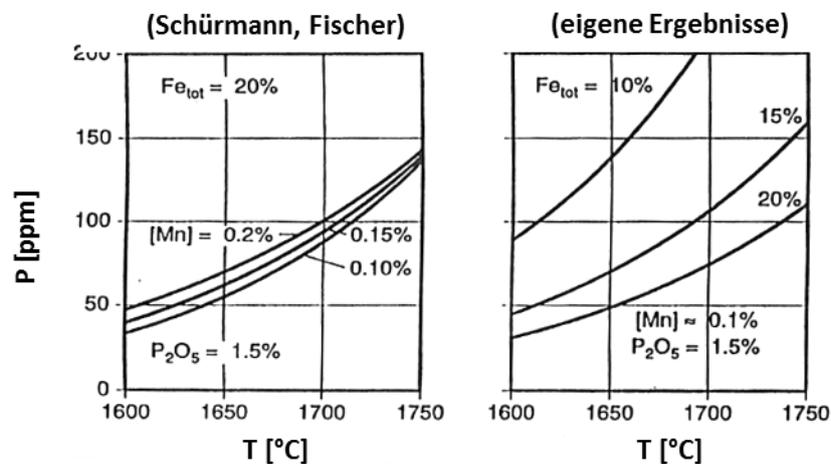


Abbildung 3-13: Einfluss des Mangangehaltes in der Schmelze auf den erreichbaren Phosphorgehalt in der Schmelze im Vergleich zum Einfluss des Fe_{tot} Gehaltes in der Schlacke [40,41]

3.3.5 MgO und Al₂O₃ Gehalt

Der MgO-Gehalt in der Schlacke ist für die Feuerfest Zustellung von großer Bedeutung. Mithilfe von „Slag Splashing“ ist es möglich, durch das Aufbringen von stark MgO-haltiger, klebriger Schlacke, die bei den Stahlerzeugungstemperaturen erst zum Ende des Blasprozesses wieder teilflüssig werden, stabile Schutzschichten auf die Ausmauerung aufzubringen und damit den Verschleiß zu vermindern. Dabei wird durch Übersättigung der Schlacke bewusst die Schlackenviskosität erhöht, um die Hafteigenschaften zu verbessern. Die Liquidus und Solidustemperatur von Schlacken ist vom FeO-, MgO-Gehalt und der Basizität abhängig. Der MgO-Gehalt der Schlacke bewirkt ein Minimum der Schmelztemperatur in der Nähe der MgO Sättigung.

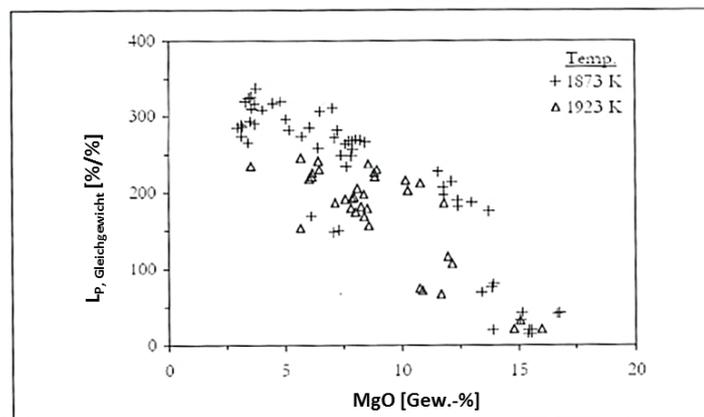


Abbildung 3-14: Einfluss des MgO-Gehaltes auf die Gleichgewichts- Phosphorverteilung [34]

Die MgO Sättigung liegt bei einer Basizität von 3 bei 5-6% MgO. Bei niedrigeren und höheren MgO-Gehalten steigt die Schmelztemperatur schnell an und erzeugt bei höheren MgO-Gehalten eine Viskositätserhöhung der Schlacken. Diese zähflüssigen Schlacken haben aufgrund von ungelösten Bestandteilen einen negativen Einfluss auf die Gleichgewichtsphosphorverteilung. In **Abbildung 3-14** ist eine Abnahme der Gleichgewichts-Phosphorverteilung von 200 auf 100 bei einer Zunahme des MgO-Gehaltes von 5 auf 10 Gew.-% erkennbar [34].

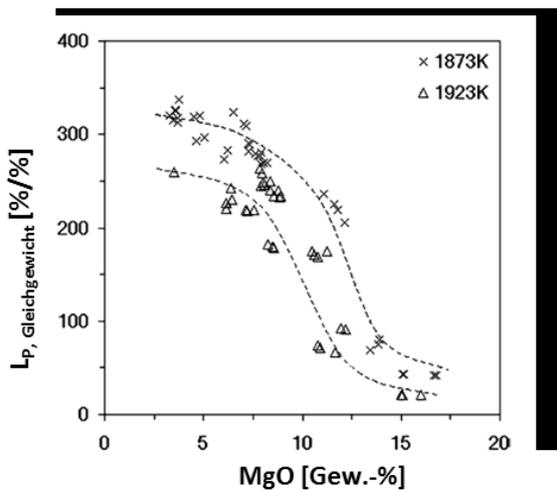


Abbildung 3-15: Einfluss des MgO Gehaltes in der Schlacke auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung bei 1600 und 1650°C und einem FeO Gehalt von 15-25 Gew.-%.[36]

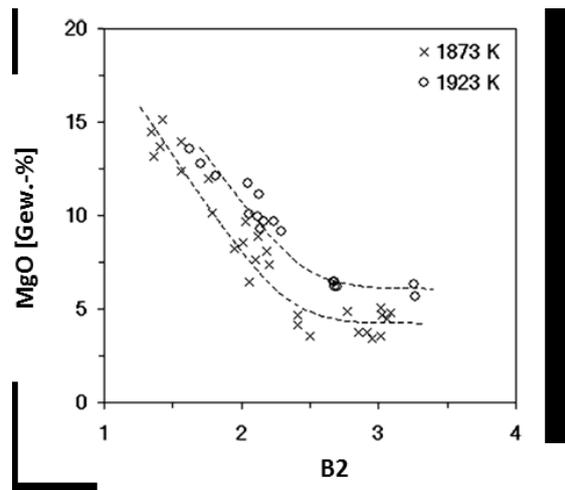


Abbildung 3-16: Einfluss der Basizität auf die MgO Sättigung in der Schlacke bei 1600 und 1650°C und einem FeO-Gehalt von 15-25 Gew.-%.[36]

Bei den in **Abbildung 3-15** und **Abbildung 3-16** dargestellten MgO-Gehalten handelt es sich um die Gleichgewichtsgehalte von MgO in einer $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-MgO-P}_2\text{O}_5$ Schlacke. In **Abbildung 3-15** ist der Einfluss des MgO Gehaltes in der Schlacke auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung dargestellt. Es ist erneut der Temperatureinfluss erkennbar der $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ bei niedrigeren Temperaturen und gleicher MgO Sättigung zu höheren Werten verschiebt. Der Einfluss der Basizität auf den MgO Gehalt wird in **Abbildung 3-16** dargestellt. Mit zunehmender Basizität nimmt der Wert für die MgO Sättigung ab und bleibt ab einer Basizität von 2,5 konstant. Gleichzeitig verschiebt eine höhere Temperatur bei konstanter Basizität die MgO-Sättigung zu höheren Werten. Außerdem wurde festgestellt, dass die MgO-Werte eine gewisse Streuung bei den jeweiligen Basizitäten besitzen und somit MgO noch vom FeO-Gehalt abhängen muss. Je höher der FeO Gehalt in der Schlacke ist, desto höher ist auch der Wert der MgO-Sättigung [36].

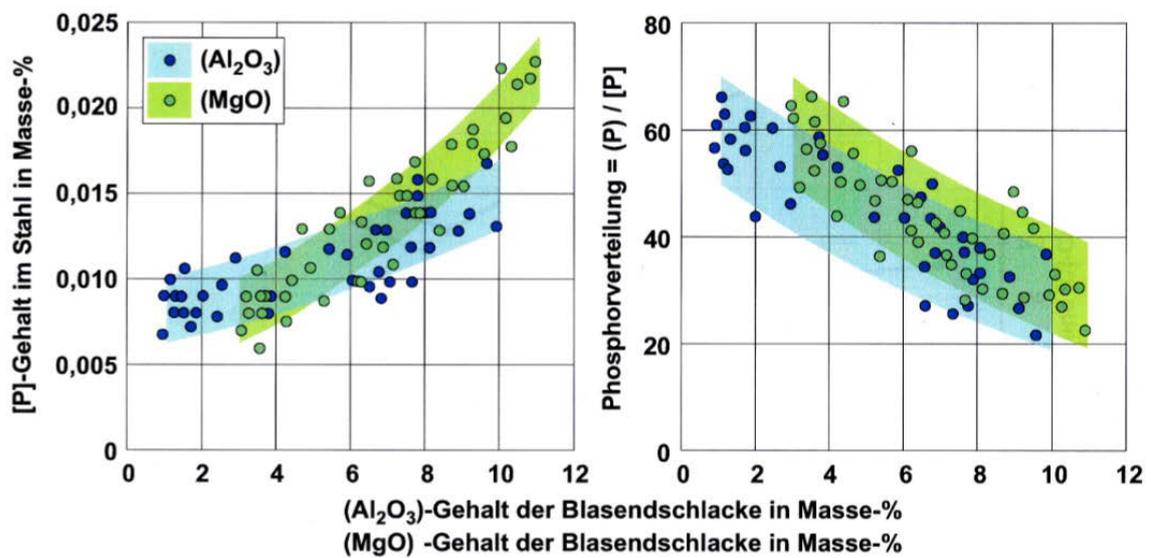


Abbildung 3-17: Abhängigkeit des Phosphorgehaltes bzw. der Phosphorverteilung vom (Al₂O₃) - und (MgO) -Gehalt in der Konverterschlacke [9]

In **Abbildung 3-17** der Phosphorgehalt im Stahl und die Phosphorverteilung in Abhängigkeit von MgO und Al₂O₃ in der Blasenschlacke dargestellt. Dabei ist erkennbar, dass bei zunehmenden MgO und Al₂O₃ Gehalt der Phosphorgehalt im Stahlbad zunimmt und die gemessene Phosphorverteilung abnimmt.

4 Nachbehandlung im LD-Prozess

Nachbehandlung ist ein Sammelbegriff für alle Maßnahmen, die nach dem Hauptblasen gesetzt werden, um die metallurgischen Zielgrößen, welche durch das Hauptblasen nicht erreicht worden sind, einzustellen. Allgemein wird in zwei verschiedene Nachbehandlungsarten eingeteilt, nämlich in Nachspülen und Nachblasen. Zusätzlich können Zugaben von Kalk, LD-Schlacke oder FeSi die Wirkungsweise dieser Nachbehandlungsarten verbessern. Die Wahl der Nachbehandlungsart unter den richtigen Voraussetzungen nach dem Hauptblasen ist essentiell für eine positive Beeinflussung der metallurgischen Zielgrößen. Die falsche Auswahl der Nachbehandlungsart kann zu Prozessverzögerungen durch eine erneute Nachbehandlung und im schlimmsten Fall zu einer Fehlcharge führen. Somit ist eine gesicherte Auswahl der richtigen Nachbehandlungsart von großem wirtschaftlichen Interesse. In diesem Kapitel sollen die einzelnen Nachbehandlungsmöglichkeiten erklärt und ihre Wirkungsweise auf die Einstellung des Phosphorgehaltes dargestellt werden.

4.1 Nachspülen

Die drei Konverter der voestalpine in Linz werden mit einem Bodenspülsystem von je 12 Ringspaltspüler betrieben. Dabei wird, abhängig von der jeweiligen Prozessphase entweder mit Stickstoff oder Argon in unterschiedlichen Intensitäten gespült. Das Spülgas für das Nachspülen, ist meist jenes, welches in der letzten Spülphase während des Hauptblasens verwendet wurde. Dies ist aufgrund der möglichen unerwünschten Aufstickung der Schmelze meist Argon.

Generell ist die Bodenspülung während der gesamten Dauer zwischen Hauptblasen und Abstich (Verweilzeit) in Betrieb. Die Spülrate wird jedoch je nach Prozessphase in dieser Zeitspanne variiert. So wird während des eigentlichen Nachspülens eine höhere Spülrate und während der Probennahme und der restlichen Verweilzeit eine geringere Spülrate gewählt. Der Verlauf der Spülgasmenge im Laufe des Blaseprozesses ist in **Abbildung 4-1** dargestellt.

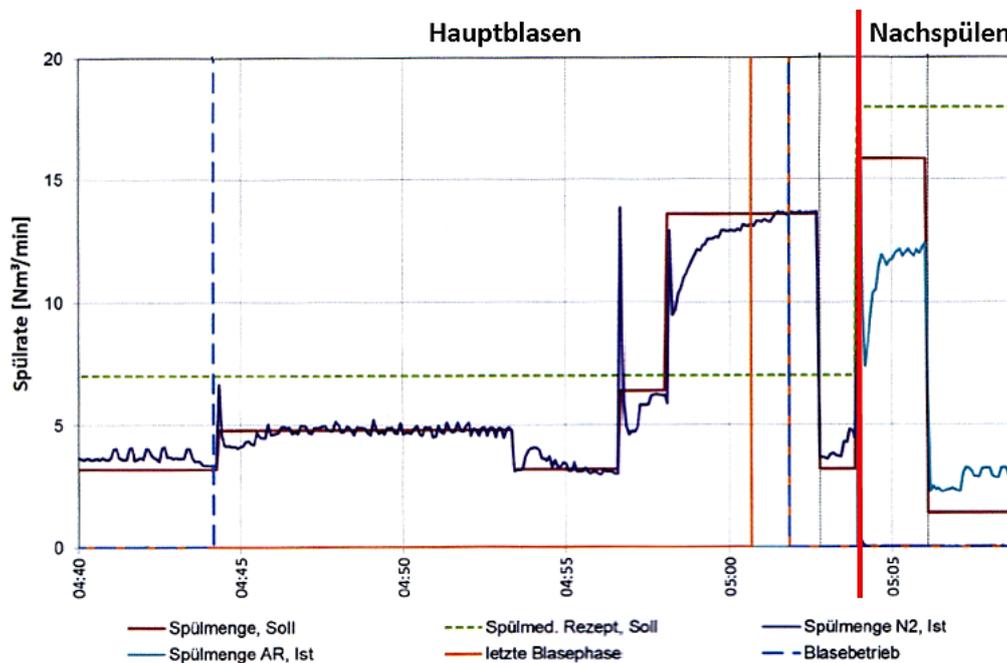


Abbildung 4-1: Unterschiedliche Spülgasmenge während der Behandlung im Konverter [6]

Dabei ist erkennbar, dass im letzten Drittel des Hauptblasens und während des Nachspülens die höchste Spülrate gewählt wird. Vor dem eigentlichen Nachspülen ist eine kurze Zeitspanne mit sehr geringer Spülgasrate erkennbar. Hier wird, um eine sichere Probennahme mithilfe der Sublanze zu gewährleisten, die Badbewegung auf ein Minimum reduziert. Anhand der gemessenen Temperatur und des gelösten Sauerstoffgehaltes im Stahl, entscheidet der Tiegelführer welche Nachbehandlungsmaßnahme durchgeführt wird. In **Abbildung 4-1** kommt es zu einem kurzen Nachspülen mit Argon. Danach ist eine weitere Phase mit geringer Spülintensität erkennbar. Hier wartet der Tiegelführer auf die Freigabe für den Abstich, welche aus logistischen Gründen (Warten auf Pfanne) zeitlich variiert.

Die positiven Eigenschaften des Nachspülens auf die Entphosphorung sind grundsätzlich auf die Homogenisierung und der guten Durchmischung zwischen Stahl und Schlacke zurückzuführen. Aufgrund der guten Ausnutzung der Reaktionsfläche wird auch bei geringen Schlackenmengen eine gute Entphosphorung erreicht. Durch die aufsteigenden Gasblasen wird eine Zirkulation des Bades erreicht, wodurch die Durchmischung von Stahlbad und

Schlacke forciert wird und somit kleinere Diffusionswege entstehen. Zusätzlich durchbricht die gebildete Gasblase die Grenzfläche zwischen Schlacke und Stahl und sorgt somit für eine weitere Durchmischung. Je größer die Turbulenzen, beziehungsweise die Intensität der Spülung desto größer ist die Reaktionsfläche.

Das Nachspülen sorgt dafür, dass der nach dem Hauptblasen vorhandene Temperaturgradient zwischen Stahl und Schlacke abnimmt und es so zu einem raschen Ausgleich der Temperatur kommt. Da die Schlacke heißer ist als das Stahlbad, kommt es hiermit zu einer anfänglichen Abkühlung der Schlacke. Durch diese Mechanismen ist es möglich, die metallurgischen Zielgrößen während des Nachspülens einzustellen.

Durch das Spülen mit Inertgas sind die gelösten Elemente im Stahlbad bestrebt mit dieser Phase ins Gleichgewicht zu treten. Die gasförmigen Frischprodukte werden in der aufsteigenden Gasblase gelöst und somit aus der Schmelze befördert. Die beim Lösen der Gasblase vom Spülstein vorhandene kleine Reaktionsfläche und die geringe Konzentration an CO in der Gasblase sorgen für eine rasche Diffusion von CO in die Gasblase. Die Abnahme des ferrostatischen Druckes durch das Aufsteigen der Gasblase bewirkt eine Vergrößerung dieser und somit eine Zunahme der Phasengrenzfläche. Deshalb ist es möglich durch Nachspülen geringe Kohlenstoffgehalte bei tiefen Sauerstoffgehalten einzustellen. [14,42–44]

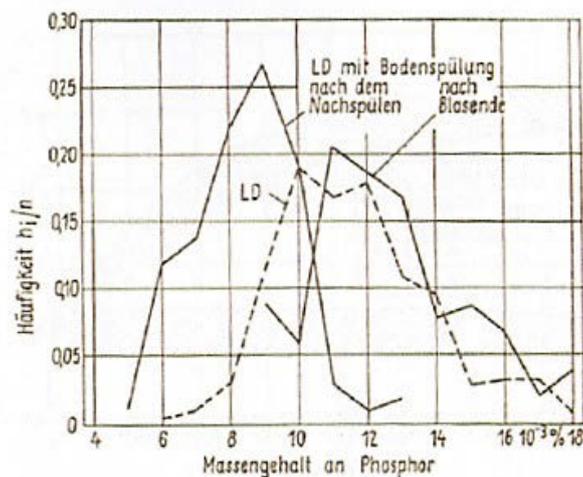


Abbildung 4-2: Häufigkeit der Phosphorgehalte nach dem Nachspülen im Vergleich zur Häufigkeit der Phosphorgehalte nach dem Hauptblasen [42]

Durch das Nachspülen können wie in **Abbildung 4-2** dargestellt, die gemessenen Phosphorgehalte zu tieferen Werten hin verschoben werden. Dabei liegt der Phosphorgehalt der am häufigsten gemessen wird nach dem Nachspülen bei einem Wert von 90 ppm und ohne Nachspülen bei einem Wert von 110 ppm.

Weitere Einflussfaktoren für eine gute Durchmischung und somit für eine gute Entphosphorung sind neben der Spülintensität auch die Positionierung und Anzahl der Spüler sowie die Nachspüldauer. Die 12 Spüler der voestalpine in Linz sind entlang des Umfangs zweier konzentrischer Kreise aufgeteilt, wobei 8 Spüler auf dem Außenkreis und die restlichen 4 Spüler auf dem Innenkreis positioniert sind. Durch Ausfallen der Spüler nimmt die Durchmischung in Teilen des Konverters ab und es kann zu einer geringeren Entphosphorung kommen.

Ein weiterer wichtiger Grund, warum die Phosphorabnahme durch das Nachspülen begünstigt wird, ist die generelle Abnahme der Temperatur durch Nachspülen. Durch erniedrigen der Temperatur wird die Entphosphorungsreaktion in Richtung der gebildeten Oxidationsprodukte verschoben. Somit kommt es nach dem Prinzip von Le Chatelier zu einer zusätzlichen Verschlackung von Phosphor.

In **Abbildung 4-3** ist die Phosphorabnahme in Abhängigkeit der Nachspüldauer und des Anfangsphosphorgehaltes aufgetragen. Dabei kommt es bei Temperaturen nach dem Hauptblasen von 1700 °C und einem Phosphorgehalt von 130 ppm durch eine Nachspüldauer von 3 Minuten zu einer Abnahme von 20 ppm Phosphor im Stahl. Die verwendete Spülrate wurde vom Autor nicht angegeben.

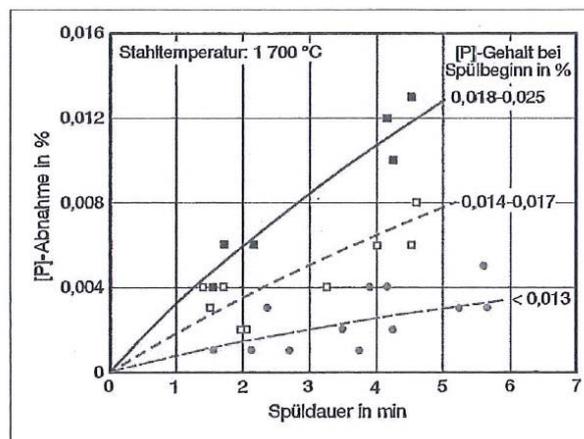


Abbildung 4-3: Abnahme des Phosphorgehaltes während des Spülens nach Blasende für verschiedene Gehalte [13]

Weitere Ergebnisse sind in **Abbildung 4-4** dargestellt, dabei werden durch Nachspülen von 2-7 min höhere Phosphorverteilungen und tiefere Phosphorwerte im Stahl erreicht als durch Nachspülen von nur einer Minute. Die Zunahme der Phosphorverteilung mit zunehmendem FeO-Gehalt in der Schlacke ist ebenfalls dargestellt. Wobei es hier zu keiner Abnahme der Phosphorverteilung ab einem gewissen FeO-Gehalt in der Schlacke kommt.

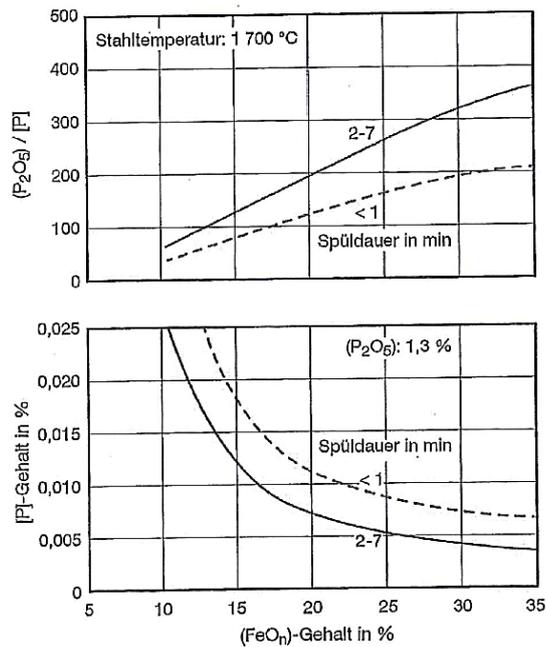


Abbildung 4-4: P-Gehalt im Stahl in Abhängigkeit vom FeO-Gehalt in der Schlacke [13]

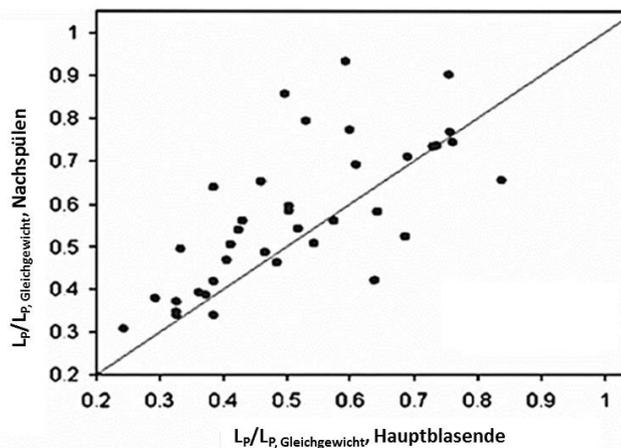


Abbildung 4-5: Einfluss des Nachspülers auf das L_p , Verhältnis nach dem Hauptblasen und nach einer Nachspülbehandlung von 2 min [14].

In **Abbildung 4-5** sind L_p , Verhältnis nach dem Hauptblasen und L_p , Verhältnis nach einem Nachspülen von 2 Minuten gegeneinander aufgetragen. Bei fast allen Schmelzen führt das Nachspülen zu einer Annäherung an das Gleichgewicht und somit zu einer Abnahme des Phosphorgehaltes in der Schmelze. Die Punkte, welche durch das Nachspülen keine Annäherung an das Gleichgewicht erreichen, sondern eine Verschlechterung erklärt der Autor damit, dass aufgrund von inhomogener Schlacke durch nicht aufgelösten Kalk eine

Verschlechterung der Entphosphorung auftritt. Auch Fehler bei der Probennahme werden vom Autor nicht ausgeschlossen. Allgemein wird jedoch festgestellt, dass eine Annäherung an das Gleichgewicht durch das Nachspülen erreicht wird.

4.2 Nachblasen

Die zweite wichtige Nachbehandlungsart, ist das Nachblasen. Das erneute Aufblasen von Sauerstoff auf das Stahlbad nachdem das Hauptblasen bereits beendet und eine Sublanzenmessung vorgenommen wurde, wird als Nachblasen bezeichnet. Grundsätzlich wird ein Nachblasen dann durchgeführt, wenn die Zieltemperatur nach dem Hauptblasen nicht erreicht wird und somit das Stahlbad noch zusätzlich geheizt oder tiefe Phosphorgehalte eingestellt werden sollen. Ein weiterer Grund sind sehr niedrige gemessene Sauerstoffaktivitäten nach dem Hauptblasen, da es somit aufgrund der stöchiometrischen Beziehung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, einer zusätzlichen Entkohlung bedarf.

Je nach Blasedauer und Sauerstoffmenge können die Zieltemperatur bzw. die Phosphor- und Kohlenstoffgehalte eingestellt werden. Zusätzlich ist während des gesamten Nachblasevorgangs die Bodenspülung aktiv. Dabei werden die in **Kapitel 4.1** erwähnten Eigenschaften des Nachspülens auch während des Nachblasens erreicht. Durch das zusätzliche Aufblasen von Sauerstoff und somit die Einbringung eines weiteren Gases nimmt die Durchmischung von Schlacke und Stahl stark zu und somit der Phosphorgehalt im Stahl weiter ab.

In **Abbildung 4-6** ist der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis Phosphorgehalt nach dem Hauptblasen und dem Phosphorgehalt nach dem Nachblasen in Abhängigkeit von der Nachblasedauer aufgetragen. Mit zunehmender Nachblasedauer nimmt das Verhältnis und somit der Phosphorgehalt in der Schmelze ab. Die meisten Schmelzen wurden in diesem Fall zwischen 20 und 60 s nachgeblasen. Die durchschnittliche Nachblasedauer der voestalpine in Linz liegt zwischen 60-120 s.

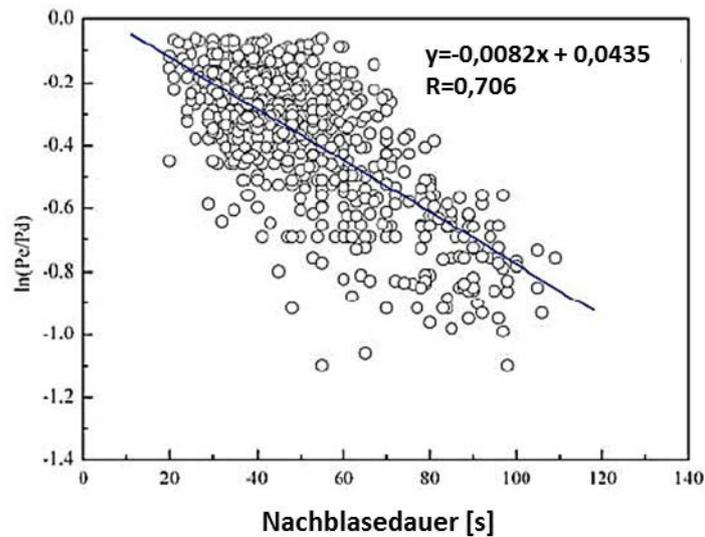


Abbildung 4-6: Zusammenhang zwischen dem Verhältnis des Phosphorgehaltes nach dem Nachblasen und Phosphorgehalt nach dem Hauptblasen mit der Nachblasedauer [45]

Grundsätzlich kommt es in der Nachblasephase aufgrund der geringen Gehalte an Kohlenstoff im Bad zu einer starken Eisenverschlackung. Da eine hohe FeO-Aktivität in der Schlacke eine wichtige Voraussetzung für eine effiziente Entphosphorung ist, kann mithilfe dieser stark oxidierenden Bedingungen der Phosphorgehalt im Stahl weiter gesenkt werden. Durch die Zunahme des FeO-Gehaltes kommt es in **Gleichung (2-8)** zu einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Produkte und somit zu einer vermehrten Bildung von PO_4^{3-} (oder P_2O_5). Wird in der Schlacke genügend flüssiger Kalk zur stabilen Abbindung der gebildeten Verbindungen angeboten, kann der Phosphorgehalt im Stahl signifikant reduziert werden.

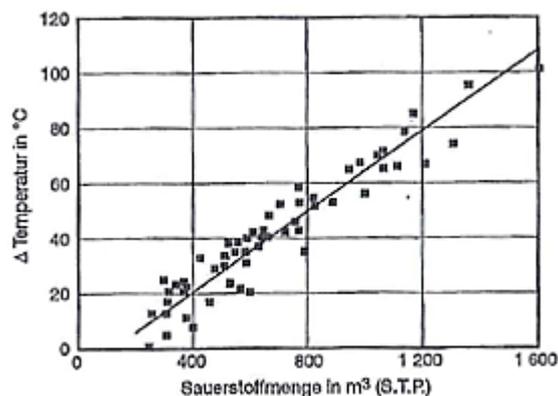


Abbildung 4-7: Anstieg der Temperatur in Abhängigkeit des Blassauerstoffs nach der Sublanzenmessung [13]

In **Abbildung 4-7** ist die Temperaturzunahme während des Nachblasens in Abhängigkeit der Sauerstoffmenge die während des Nachblasens verbraucht wird dargestellt. Mit zunehmender Sauerstoffmenge nimmt auch die Temperatur zu. Bei einem Sauerstoffverbrauch von 400 Nm^3 liegt die Temperaturzunahme bei 20 °C . Es kann hier kein direkter Zusammenhang zwischen der Nachblasedauer und dem verbrauchten Sauerstoff hergestellt werden, da die Nachblaserate (Nm^3/min) nicht bekannt ist.

Die erreichte Temperaturzunahme durch das Nachblasen ist eigentlich kontraproduktiv für die Entphosphorung. Eine Erklärung für die niedrigen Phosphorgehalte nach dem Nachblasen kann sein, dass das Nachblasen meistens bei geringen Temperaturen nach dem Hauptblasen durchgeführt wird, und somit der Phosphorgehalt bereits niedrig ist. Da durch das Nachblasen trotz Temperaturzunahme der Phosphorgehalt weiter abnimmt, muss der Einfluss der oxidierenden Bedingungen auf die Verschiebung des Gleichgewichts stärker sein als die Temperaturerhöhung.

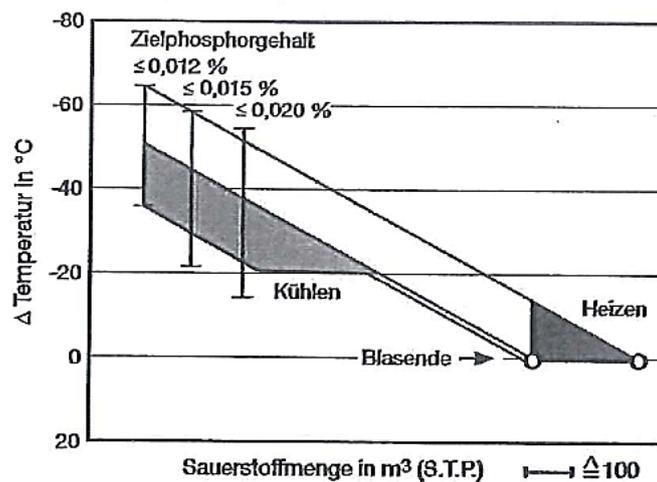


Abbildung 4-8: Blassauerstoff nach der Sublanzenmessung zur Erreichung des Endphosphorgehaltes und der Abstichttemperatur [13]

In **Abbildung 4-8** ist die nötige Sauerstoffmenge eingezeichnet mit der mindestens nachgeblasen werden muss, damit genügend Eisen verschlackt wird, um den Zielphosphorgehalt zu erreichen. Das Blasende in der Abbildung beschreibt das Blasende nach dem Hauptblasen. Es ist erkennbar, dass Schmelzen, die eine Differenz von -60 °C von Hauptblasende zu Nachblasende aufholen und einen Zielphosphorgehalt von $\leq 0,012 \%$ erreichen wollen, mit mindestens 800 m^3 Sauerstoff nachgeblasen werden müssen (siehe **Abbildung 4-8**). Diese müssen zusätzlich um die Zieltemperatur zu erreichen noch geheizt werden. Schmelzen die nach dem Hauptblasen bereits relativ hohe Temperaturen haben und

nur mehr eine Temperaturdifferenz von -35 °C aufholen müssen, werden mit Kühlmitteln beaufschlagt [13].

4.3 Zugaben

Durch Zugaben während der Nachbehandlung können die Eigenschaften der jeweiligen Nachbehandlungsart gezielt beeinflusst werden. Allgemein werden die folgenden Stoffe als Zugaben verwendet:

- Kalk beim Nachblasen oder Nachspülen
- LD-Schlacke beim Nachblasen oder Nachspülen
- FeSi beim Nachblasen

Auch die unten angeführten Kombinationen werden oft verwendet.

- Kalk und LD-Schlacke beim Nachblasen und Nachspülen
- Kalk und FeSi beim Nachblasen

Zur Vollständigkeit soll hier noch angeführt werden, dass es auch andere Zugaben in der Nachbehandlungsphase, nämlich Rohmagnesit, Pfannenschlacke, Al_2O_3 , Erzpellets und Staubbriketts gibt, jedoch diese in der voestalpine derzeit nicht verwendet werden. Deren Auswirkung hinsichtlich der Einstellung von tiefen Phosphorgehalten sind in den Literaturstellen [28,46–48] angeführt.

4.3.1 Kalk

Die Zugabe von Kalk (eigentlich Branntkalk) bei der Nachbehandlung wird beim Nachspülen und beim Nachblasen durchgeführt. Die Kalkzugabe erfolgt beim Nachblasen in erster Linie zur positiven Beeinflussung des Phosphorgehaltes. In Kombination mit LD-Schlacke kann durch die Kühlwirkung des Kalkes und der Schlacke die Temperatur konstant gehalten und somit alle Einflussfaktoren der Entphosphorung positiv beeinflusst werden. Beim Nachspülen wird allgemein Kalk zur Verbesserung der Phosphoraufnahme zugegeben. Die Kombination mit LD-Schlacke dient jedoch in erster Linie zur Kühlung der Schmelze und somit der richtigen Einstellung der Zieltemperatur. Die mittlere Zusammensetzung des Branntkalkes ist in **Tabelle 4-1** angegeben.

Tabelle 4-1: Zusammensetzung des Branntkalkes [49]

	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	S _{tot}	CO ₂	H ₂ O
[Gew.- %]	0,016	86,6	0,22	0,14	9,5	0,012	0,005	3,2	0,4

Grundsätzlich beeinflusst die Kalkzugabe die Entphosphorung positiv indem die Temperatur gesenkt und die Basizität der Schlacke, die Sauerstoffaktivität der Schmelze und die Schlackenmenge gesteigert werden.

Damit der Kalk für die Entphosphorung wirksam ist, muss sich dieser zuerst in der Schlackenphase lösen. Die Kalklöslichkeit wird stark von der Partikelgröße des Kalkes und der Viskosität der Schlacke bestimmt. Außerdem spielt die Spülung und somit die Badbewegung eine besondere Rolle in für die Kalkauflösung.

Nach der Kalkzugabe kommt es zur Bildung einer Dikalziumsilikat (C2S) Schicht über den Kalk Partikeln, welches eine weitere Auflösung des Kalkes behindert. Das Spülen und die daraus resultierende Badebewegung, bewirken dass diese Schicht von der Oberfläche des Kalkes abgelöst wird. Die C2S Phase wird nach deren Ablösung in der Schlacke eingebunden. Somit kann die Kalkauflösung ohne weitere Hemmung stattfinden [50].

Durch die Temperaturzunahme und die hohe Verschlackung von Fe wird am Ende des Hauptblasens die Dikalziumsilikat Phase angegriffen. Da in dieser jedoch der meiste Phosphor abgebunden ist, sollte diese Phase mithilfe einer weiteren Kalkzugabe stabilisiert werden. Somit ist die Zugabe von Kalk während des Nachblasens bzw. Nachspülens eine wirksame Lösung um eine Rückphosphorung zu vermeiden. MgO-Gehalte von 5 % und mehr in der Schlacke haben weiters einen negativen Einfluss auf die Löslichkeit des Kalkes. Es kommt zu einer Absenkung der Auflösungsrate aufgrund der frühen Ausscheidung von C3S neben Freikalk [48,51]. Die weitere Kalkauflösung in der eisenreichen Restschlacke hat für die Entphosphorung insofern Bedeutung, da sich weiterhin PO₄³⁻ mit Ca²⁺ in den 2 CaO.SiO₂ Mischkristallen ausscheiden kann. [12]

Die Steigerung der Basizität durch die Kalkzugabe führt zu einer positiven Beeinflussung der Phosphorverteilung bis zu einer Basizität von 4. In der Literatur herrscht die verbreitete Meinung, dass es bei Basizitäten > 4 zu einer Abnahme der Phosphorverteilung kommt, da bei einer zu hohen Kalkzugabe die Viskosität der Schlacke negativ beeinflusst und somit die Vermischung zwischen Stahl und Schlacke erschwert wird [34].

Die Temperaturabnahme die durch die Kalkzugabe erreicht wird, ist vergleichbar mit der Temperaturabnahme durch die Zugabe von Erzen [48].

4.3.2 LD-Schlacke

Grundsätzlich bewirkt eine Zugabe von LD-Schlacke eine Vergrößerung der Schlackenmenge und eine Abkühlung des Stahlbades. Die LD-Schlacke hat eine ähnliche Kühlwirkung wie Kalk und besitzt eine durchschnittliche Basizität von 3. Die mittlere Zusammensetzung der Kühlschlacke ist in **Tabelle 4-2** angegeben.

Tabelle 4-2: Mittlere Zusammensetzung der LD-Schlacke

	Fe_{tot}	MnO	CaO	SiO₂	Al₂O₃	MgO	P₂O₅	S_{tot}	Cr₂O₃	TiO₂
[Gew.- %]	20,20	5,16	40,20	12,90	1,60	7,30	1,20	0,03	0,31	0,40

LD-Schlacke wird in erste Linie zur Kühlung von Schmelzen eingesetzt, die nach dem Hauptblasen eine zu hohe Temperatur besitzen. Beim Nachblasen wird LD-Schlacke meist zugegeben, wenn die Zieltemperatur bereits nach dem Hauptblasen erreicht wurde und trotzdem nachgeblasen werden soll. Beim Nachspülen wird LD-Schlacke zur Verstärkung des Kühleffektes, bei meist hohen Temperaturen nach dem Hauptblasen verwendet. In **Abbildung 4-9** ist die Temperaturabnahme in Abhängigkeit der zugegebenen Schlackenmenge aufgezeichnet. Dabei kommt es zu einer Temperaturabnahme von ungefähr 30°C durch die Zugabe von 1000 kg granulierter LD-Schlacke.

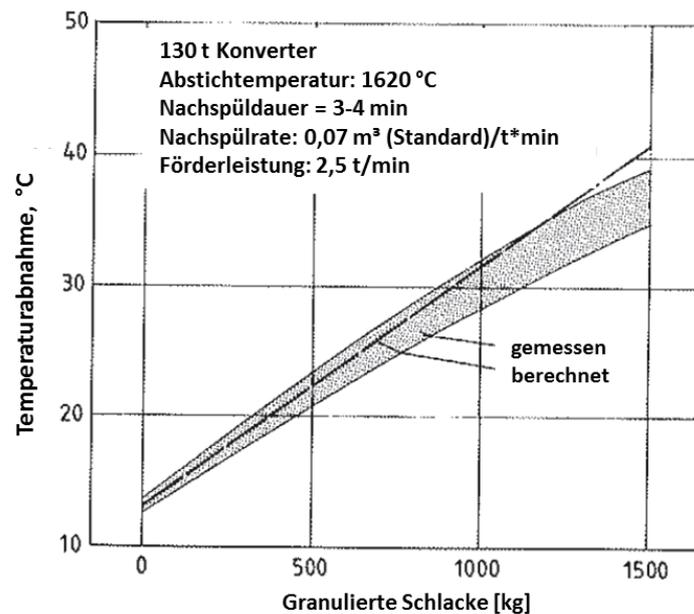


Abbildung 4-9: Temperaturabnahme durch Zugabe von granulierter LD-Schlacke

Die chemische Analyse der Kühlt Schlacke zeigt, dass sie aufgrund ihrer Basizität eine zusätzliche Möglichkeit für die Entphosphorung bietet. Das Schmelzen der zugegebenen LD-Schlacke verläuft grundsätzlich schneller als die Auflösung von Branntkalk. Allgemein führt eine Zugabe von LD-Schlacke zu einem Ausgleich der Basizitäten, da bei hohen Basizitäten nach dem Hauptblasen eine Zugabe von LD-Schlacke zu einer Abnahme dieser führt und umgekehrt. Ein Nachteil der zugegebenen Kühlt Schlacke ist jedoch, dass die Zusammensetzung nicht immer konstant ist und dass zusätzlich Phosphor und Schwefel in den Konverter eingebracht wird.

Die Entphosphorung wird allgemein stark durch die zur Verfügung stehende Reaktionsfläche zwischen Metall und Schlacke beeinflusst. Die Reaktionsfläche wird einerseits durch die eingebrachte Vermischungsenergie (durch Spülen mit Argon oder Stickstoff und Aufblasen von Sauerstoff) beeinflusst und andererseits kann sie durch die Zugabe von Schlacke erhöht werden.

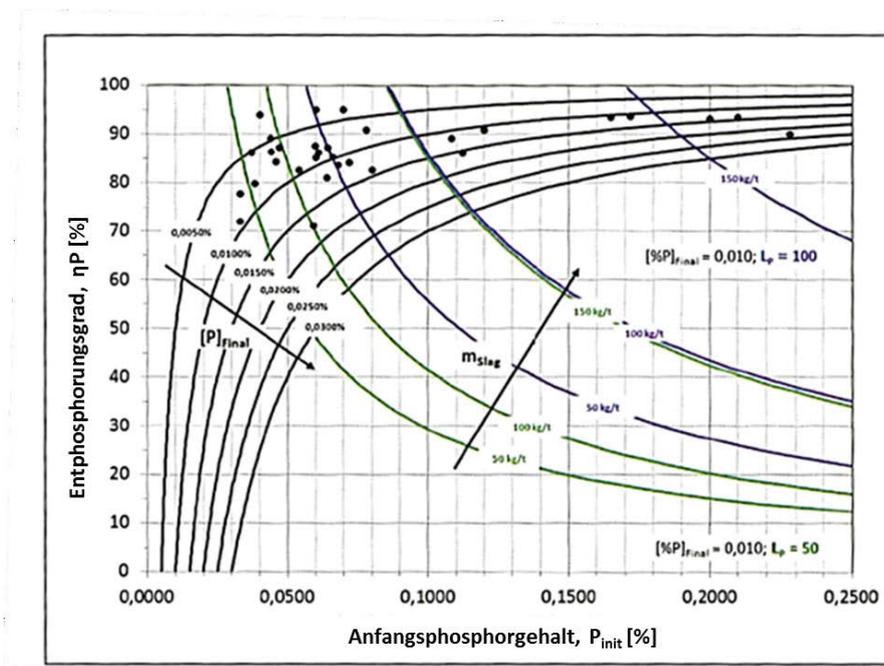


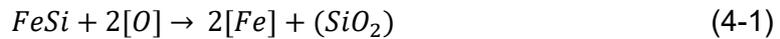
Abbildung 4-10: Einfluss der Schlackenmenge auf den erreichbaren Entphosphorungsgrad im Stahl [34]

Aufgrund der Restriktionen, welche hinsichtlich der Optimierung der Schlackenzusammensetzung für die Entphosphorung aufgrund der Eisenausbringung und des Konverterverschleißes gegeben sind, ist der Phosphorverteilungskoeffizient in einem gewissen Bereich festgelegt. Bei Veränderung der Einsatzstoffe, wie zum Beispiel bei einem höheren Phosphoreintrag oder niedrigeren Silizium Gehalten im Roheisen, kann die Schlackenmenge angepasst werden um trotzdem eine gute Entphosphorung zu erreichen. Bei größerer Schlackenmenge wird bei gleichem Phosphor Gehalt absolut mehr Phosphor abgebunden. Dieser Zusammenhang ist in **Abbildung 4-10** dargestellt.

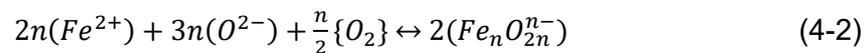
4.3.3 Ferrosilizium

Ferrosilizium wird grundsätzlich als Heizmittel in der Nachbehandlungsphase eingesetzt, um die Temperatur rasch zu steigern. Dabei wird im Durchschnitt eine Menge zwischen 100-500 kg FeSi zugegeben. Das in der voestalpine in Linz verwendete Ferrosilizium weist einen Si-Gehalt von 75 % auf. Allgemein wird FeSi nur bei jenen Schmelzen zugegeben, die nachgeblasen werden. Die Oxidation von Ferrosilizium erfolgt nach **Gleichung (4-1)** wobei die Reaktionsenthalpie von Silizium zwischen 1600-1700 °C ungefähr $-614,59$ kJ/mol beträgt [52]. Aufgrund der starken exothermen Reaktion bewirken schon geringe Zugaben zur

Eisenschmelzen eine deutliche Temperatursteigerung. Diese Temperaturerhöhung wirkt sich negativ auf die Phosphorverteilung aus, wie in **Kapitel 3.3.2** angeführt ist.



Die Zugabe von Silizium beeinflusst allgemein drei Einflussfaktoren negativ, die für eine gute Entphosphorung essentiell sind. Es kommt zu einer Abnahme der Basizität und des FeO-Gehaltes in der Schlacke und einer Zunahme der Temperatur. Die Zugabe von Silizium zu einer eisenoxidhaltigen Schmelze erniedrigt die Sauerstoffaktivität. Si bindet freie O_2 - Ionen unter Bildung von SiO_4^{4-} - Gruppen ab und verschiebt somit das Gleichgewicht von **Gleichung (4-2)** für basische Schlacken nach links.



Deshalb wird die Oxidation von Fe und somit die Bildung von FeO gehemmt und das Gleichgewicht der **Gleichung (2-9)** nach links verschoben.

Allgemein bewirkt eine Zugabe von FeSi eine Erniedrigung der Basizität und somit eine Abnahme der erreichbaren Phosphorverteilung. Bei bereits relativ hohen Basizitäten könnte eine Zugabe von FeSi jedoch eine positive Wirkung auf die Entphosphorung haben, da es so zu einer besseren Auflösung des Kalkes kommt und die Viskosität verringert wird. Somit nimmt der Anteil an Feststoffen in der Schlacke ab und die Schlacke und die Schmelze können sich besser vermischen, was wiederum zu einer größeren Reaktionsfläche führt und die Entphosphorung positiv beeinflusst. Außerdem kommt es durch die Zugabe von FeSi zu einer Zunahme der Schlackenmenge.

5 Praktischer Teil

Um den Einfluss der Nachbehandlung auf den Endphosphorgehalt in der Schmelze zu untersuchen, wurden Betriebsdaten der voestalpine in Linz ausgewertet. Außerdem wurde eine Versuchsserie durchgeführt, in welcher Stahl- und Schlackenproben jeweils vor und nach der Nachbehandlung genommen wurden, mit dem Ziel die einzelnen Nachbehandlungsmöglichkeiten hinsichtlich ihrer Entphosphorungsfähigkeit zu vergleichen. Im folgenden Kapitel sind die Datensätze und Filterkriterien sowie die Versuchsplanung und Versuchsdurchführung für die Auswertung in **Kapitel 5.3** dargestellt.

5.1 Vorhandene Betriebsdaten

Die Betriebsdaten werden während der Produktion automatisch aufgezeichnet und mithilfe einer Chargennummer der jeweiligen Schmelze zugeordnet. Es können die Analysen des Einsatzmaterials (Roheisen, Schrott, Zuschlagstoffe), Einsatzmengen, Temperaturen, Tiegelparameter (Haltbarkeiten, Bodenspülung, Lanzenstellung, usw.), Blasedauer, Nachbehandlungsart, Nachblasedauer, Nachspüldauer, Zugaben sowie die Analysen der Proben, Zeitpunkt der Probennahme und vieles mehr von der gesamten Behandlung abgerufen werden.

Der typische Ablauf zwischen dem Chargieren und dem Abstich im Konverter wird in **Abbildung 5-1** dargestellt. Es sind alle Zugaben, Prozessschritte, Prozessdauern und Probenahmen eingezeichnet. Nach dem Hauptblasen wird automatisch eine TSO - Probe (Temperaturmessung, Probennahme, Sauerstoffmessung) genommen welche in **Abbildung 5-1** mit grünem Rahmen eingezeichnet ist.

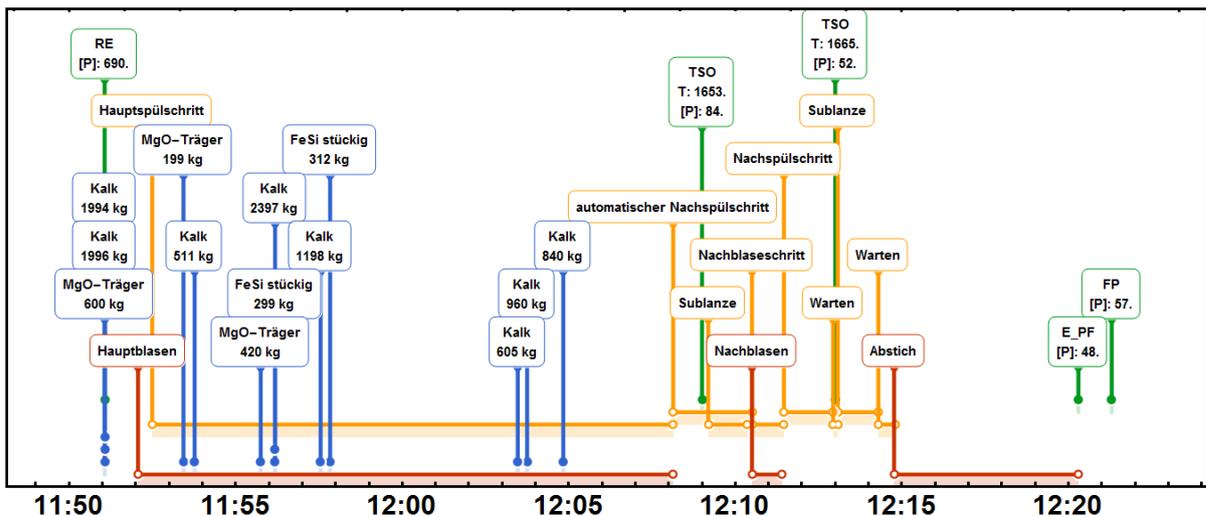


Abbildung 5-1: Zugaben, Prozessschritte und Probenahmen im LD-Tiegel

Die Probenahme nach der Nachbehandlung erfolgt nur selten und ist in **Abbildung 5-1** nach dem Nachblasen dargestellt. Die blaue Beschriftung beschreibt den Zeitpunkt und das Gewicht der Zuschlagstoffe, die Rote die Phasen und die Orange das Bodenspülprogramm.

5.1.1 Datensatz 1

Die vorhandenen Betriebsdaten der drei Konverter der voestalpine Linz vom 01.08.2015 – 01.08.2016 wurden für diese Auswertung verwendet. Dabei handelt es sich insgesamt um 30484 Schmelzen welche in diesem Zeitraum in den drei Konverter produziert wurden. Es soll der Phosphorgehalt nach dem Hauptblasen mit dem Phosphorgehalt in der Pfanne verglichen und mögliche Einflussfaktoren bestimmt werden. Die automatisierte Probenahme nach dem Hauptblasen und in der Pfanne ergibt einen großen Datensatz. Jedoch können Einflussfaktoren wie Temperaturverlust während des Abstiches oder Mitlaufschlacke den Phosphorgehalt in der Pfannenprobe beeinflussen und sind mit zu berücksichtigen, wenn es darum geht die Entphosphorungsfähigkeit der einzelnen Nachbehandlungsmöglichkeiten zu beurteilen. Es wurden folgende Filterkriterien auf den Datensatz angewendet:

- Vollständige Phosphoranalyse (Phosphorwert nach Hauptblasen und Phosphorwert in der Pfannenprobe)
- Keine Schmelzen welche in eine Pfanne abgestochen wurden, in der davor eine phosphorlegierte Schmelze transportiert wurde.
- Abstichgewicht > 150 t
- Tiegelnachspüldauer 2-6 min
- 100-120 s zwischen dem Hauptblasende und der 1. TSO Probe

- Keine Schmelzen mit einer Blasezeit ≤ 10 min

Danach wurde auf ULC-Schmelzen (Ultra Low Carbon) eingeschränkt. Diese Schmelzen werden unberuhigt abgestochen und es werden während des Abstiches keine Legierungsmittel zugegeben. Diese Einschränkung ermöglicht es die Einflussfaktoren auf den Phosphorgehalt in der ersten Pfannenprobe zu verringern.

Es ergeben sich daraus 1411 Schmelzen welche die Gesamtanzahl aller ULC Schmelzen nach den obigen Filterkriterien darstellen. Aufgrund der unterschiedlichen Produktionsroute für ULC Schmelzen ergeben sich zwei weitere Teilmengen. Es wird grundsätzlich zwischen den Schmelzen unterschieden, die bei geringeren Temperaturen abgestochen werden und deshalb zum Pfannenofen müssen, und jenen welche bei höheren Temperaturen abgestochen werden und somit keine weitere Behandlung am Pfannenofen mehr benötigen. Die Gesamtmenge teilt sich auf in 787 Schmelzen mit Pfannenofen und 624 Schmelzen ohne Pfannenofen.

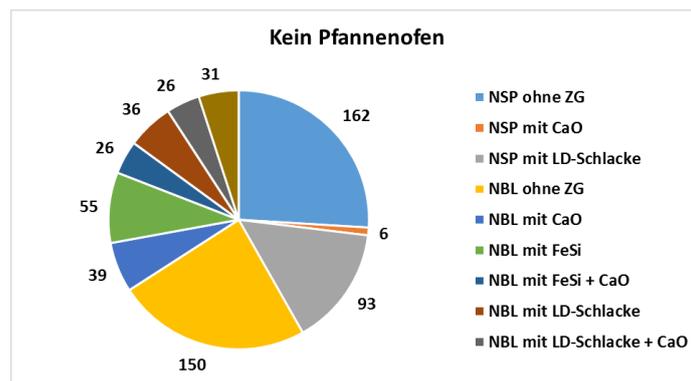


Abbildung 5-2: Einteilung der ULC-Schmelzen ohne Pfannenofen nach Nachbehandlungsart

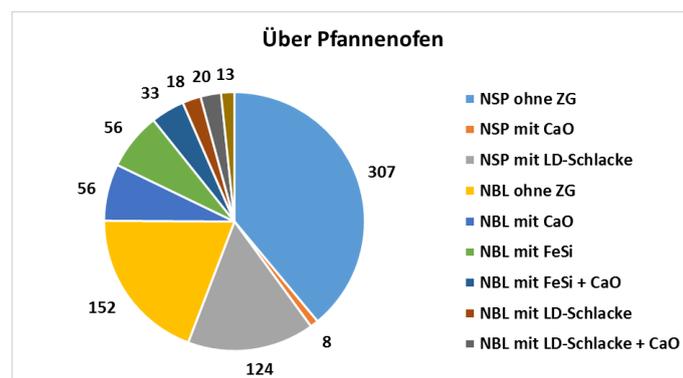


Abbildung 5-3: Einteilung der ULC-Schmelzen mit Pfannenofen nach Nachbehandlungsart

Die zwei Teilmengen werden in **Abbildung 5-2** und **Abbildung 5-3** in die Nachbehandlungsarten unterteilt. Diese Untergruppen sind jeweils für die Schmelzen ohne

Pfannenofen in **Abbildung 5-2** und mit Pfannenofen in **Abbildung 5-3** dargestellt. Aus diesen Abbildungen ist erkennbar, dass der größte Anteil an Nachbehandlungen jene Schmelzen ausmacht, welche ohne Zugaben nachgespült (NSP) oder nachgeblasen (NBL) werden.

5.1.2 Datensatz 2

Der zweite Datensatz beschäftigt sich mit dem Vergleich der Phosphorgehalte in der Stahlprobe nach dem Hauptblasen mit dem Phosphorgehalt in der Stahlprobe nach der Nachbehandlung. Für diesen Vergleich wurden die gesamten Betriebsdaten der voestalpine Linz von allen drei Konvertern vom 01.08.2015-31.08.2016 zur Auswertung herangezogen.

Die gesamte Anzahl der Schmelzen beträgt 33417 Schmelzen. Davon ist bei 3158 Schmelzen eine zweite TSO Probe nach der Nachbehandlung genommen worden. Der geringe Anteil lässt sich damit erklären, dass eine zweite TSO Messung nach der Nachbehandlung meistens nicht durchgeführt wird, da eine TO Messung (Temperatur und Sauerstoffmessung) ausreicht. Die Zeit, um eine zweite Analyse vom Labor vor dem Abstich abzuwarten würde den Prozess stark verzögern. Meistens hat der Tiegelführer die Schmelze bereits abgestochen, wenn die zweite Probenanalyse aus dem Labor eintrifft. Diese ist jedoch wichtig, um die Wirksamkeit der Nachbehandlung und den Phosphor Eintrag durch die Abstichlegierungen beurteilen zu können.

Damit sichergestellt ist, dass die erste TSO Probennahme direkt nach dem Hauptblasen durchgeführt worden ist und keine anderen Behandlungen dazwischenliegen, wurden die Daten nach ihrem Probennahme Zeitpunkt gefiltert. Dabei darf die Probennahme nur bis 2 min nach dem Hauptblasen durchgeführt worden sein. Dasselbe gilt für die 2. TSO Probe, jedoch hier bis 2 min vor dem Abstich. Als Grundfilter wurden außerdem alle Schmelzen mit einem Abstichgewicht > 150 t und einer Blasezeit > 10 min herausgefiltert. Somit ergibt sich eine Anzahl von 1610 Schmelzen, von denen nur 554 Schmelzen eine vollständige Analyse, Temperatur und Sauerstoffmessung, besitzen. Diese 554 Daten setzen sich wiederum aus 531 Schmelzen zusammen welche nachgeblasen wurden und aus 23 Schmelzen welche nachgespült wurden. In **Abbildung 5-4** ist die genaue Herleitung der Teilmengen überblicksmäßig dargestellt.

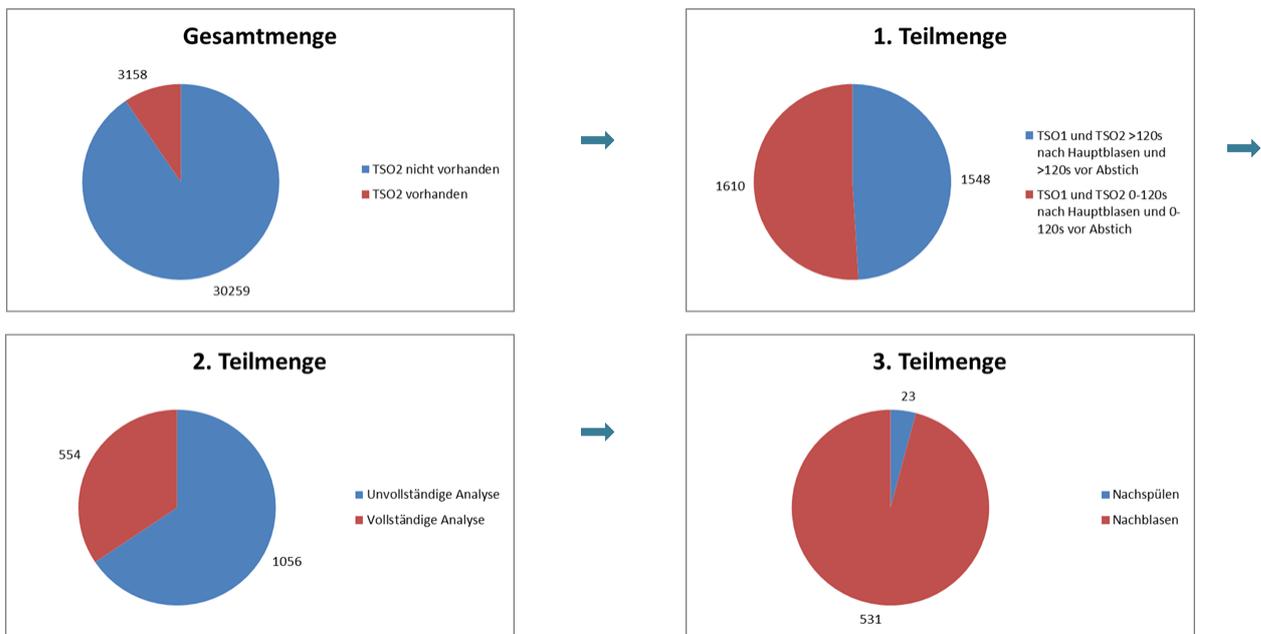


Abbildung 5-4: Darstellung der Herleitung der Teilmengen für den Vergleich des Phosphorgehalts nach dem Hauptblasen mit dem Vergleich des Phosphorgehalts vor dem Abstich.

Die dritte Teilmenge besteht aus den Untergruppen der Nachbehandlungsarten welche in **Abbildung 5-5** und **Abbildung 5-6** dargestellt sind. Dabei ist erkennbar, dass die meisten Schmelzen welche nachgespült wurden, mit LD-Schlacke nachgespült worden sind und dass die meisten Schmelzen welche nachgeblasen wurden, mit Kalk nachgeblasen worden sind.

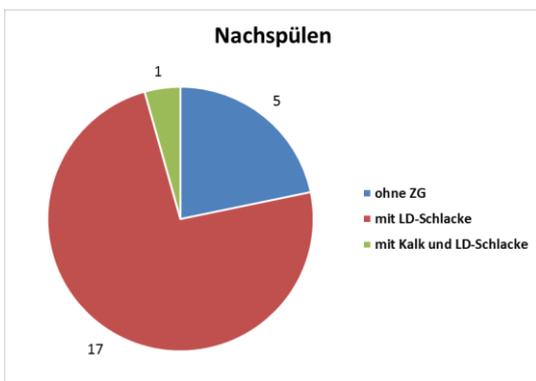


Abbildung 5-5: Aufteilung der Schmelzen welche nachgespült werden in ihre Untergruppen

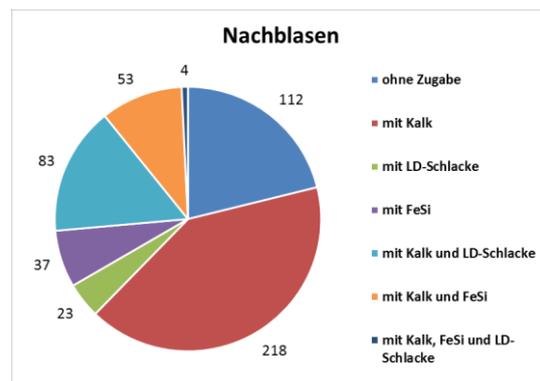


Abbildung 5-6: Aufteilung der Schmelzen welche nachgeblasen werden in ihre Untergruppen

5.1.3 Datensatz 3

Im Zuge von Betriebsversuchen zur Beurteilung des Nachblasens auf die Konvertermetallurgie in der voestalpine in Linz wurden im Jahr 2013 Stahl- und Schlackenproben vor und nach der Nachbehandlung genommen. Insgesamt wurden 31 Schmelzen beprobt, welche sich auf 6 Nachbehandlungsarten aufteilten. Die genaue Aufteilung der Schmelzen auf die einzelnen Nachbehandlungsarten ist in **Abbildung 5-7** dargestellt. Es ist auffällig, dass besonders viele Schmelzen mit LD-Schlacke und Kalk nachgeblasen wurden, was entweder darauf hinweist, dass die Temperatur nach dem Hauptblasen bereits in der Nähe der Zieltemperatur liegt und der Tiegelführer aufgrund der Notwendigkeit der Versuche eine Art der Nachbehandlung gewählt hat, welche die Temperatur trotz Nachblasens eher konstant hält oder dass der Tiegelführer der Meinung ist, dass ein Nachblasen mit LD-Schlacke und Kalk besonders gut für die Entphosphorung ist. Die Nachblasedauer liegt bei 89 % der Schmelzen zwischen 1-2 min und bei 11 % der Schmelzen zwischen 2-3 min.



Abbildung 5-7: Verteilung der Daten aus dem Jahr 2013 auf die einzelnen Untergruppen

Mithilfe dieses Datensatzes ist nur eine Beurteilung der Wirkung des Nachblasens auf die Entphosphorung im Prozess möglich. Es sei hier explizit darauf hingewiesen, dass keine Daten über die Wirkung des Nachspülens vorliegen.

5.2 Betriebsversuche

Aufgrund der geringen Anzahl der Stahlproben vor und nach der Nachbehandlung sowie der kaum vorhandenen Schlackenproben wurden Versuche durchgeführt, um die

verschiedenen Nachbehandlungsarten besser hinsichtlich ihrer Entphosphorungswirkung bewerten zu können. Es wurden Stahl- und Schlackenproben nach dem Hauptblasen und Stahl- und Schlackenproben nach der Nachbehandlung genommen, um alle Einflussfaktoren ausgehend von der Schlacken- und Stahlzusammensetzung untersuchen zu können. Die Versuche wurden alle an den drei Konverter der voestalpine in Linz im Zeitraum von 03.10.2016-09.11.2016 durchgeführt. An Versuchstagen konnten ungefähr 5 Schmelzen beprobt werden, wobei ständig auf den laufenden Betrieb Rücksicht genommen werden musste.

5.2.1 Versuchsplan

Es wurde zu Beginn der Versuche, um unnötige Probennahmen bei Schmelzen mit hohen Phosphorgehalten zu vermeiden, festgelegt, dass nur Schmelzen mit einem Phosphorzielgehalt von 60 ppm und 80 ppm vor dem Abstich beprobt werden sollen. Damit eine Schmelze für die Auswertung gültig ist, müssen 4 Proben vorhanden sein. Es sind je eine Stahl- und Schlackenprobe nach dem Hauptblasen, sowie je eine Stahl- und Schlackenprobe nach der Nachbehandlung zu nehmen. Die Probennahme soll an allen drei Tiegeln erfolgen, je nach Verfügbarkeit. Aufgrund der Zustellung eines Hochofens und der Bautätigkeiten an einer Stranggussanlage waren meistens nur zwei Konverter in Betrieb. Deshalb ist eine konstante Verteilung der Proben auf alle drei Tiegel nicht möglich.

Tabelle 5-1: Zeitplan der Probennahmen im Stahlwerk

Zeitplan	
03.10.16	Probetag – Abläufe erlernen
04.10.16- 14.10.16	Probennahme ohne Einfluss auf Nachbehandlung – Darstellung der durchgeführten Strategien
17.10.16- 24.10.16	Versuchsserie 1 und 2
08.11.16- 09.11.16	Versuchsserie 3

In **Tabelle 5-1** ist der Zeitplan der Probennahme dargestellt, welcher mit einem Probetag beginnt. An diesem Tag wurden die Abläufe beobachtet, die Mitarbeiter informiert und mögliche Fehlerquellen analysiert. Die darauffolgenden Tage wurden Schmelzen beprobt, ohne Einfluss auf die gewählte Nachbehandlungsart zu nehmen, um die Strategien zu

hinterfragen. Nach dieser ersten Phase wurden die bereits vorhandenen Daten ausgewertet und jene Nachbehandlungsarten welche kaum durchgeführt wurden identifiziert. Diese Nachbehandlungsarten sollten in der zweiten Phase erzwungen werden. Die Entscheidung welche Nachbehandlungsart gewählt wird, ist jedoch erst nach dem Hauptblasen anhand der Temperatur möglich und verhindert somit eine gezielte Planung der Versuche. Da die Temperatur nach dem Hauptblasen zwar einstellbar ist, aber große Abweichungen von der Zieltemperatur möglich sind, wurde von der gezielten Provokation von sehr tiefen bzw. sehr hohen Temperaturen abgesehen. Es wurden dennoch drei Versuchsserien durchgeführt, nämlich „Nachspülen mit Kalk“, „Nachblasen mit LD-Schlacke“ und „Nachblasen mit FeSi“.

- Versuchsserie 1 – Nachspülen mit Kalk: Zieltemperatur nach dem Hauptblasen > 1640 °C; Zugabemenge Kalk: 500 kg, 750 kg, 1000 kg; Nachspüldauer: 2-3 min.
- Versuchsserie 2 – Nachblasen mit LD-Schlacke: Zieltemperatur nach dem Hauptblasen zwischen 1630-1640 °C; Zugabemenge LD-Schlacke: 500 kg; Nachblasedauer: 1-1,5 min.
- Versuchsserie 3 – Nachblasen mit FeSi: Zieltemperatur nach dem Hauptblasen 1620 °C; Zugabemenge FeSi: 100-200 kg; Nachblasedauer: 1-1,5 min.

5.2.2 Versuchsablauf

Die Schritte, welche pro Versuchsschmelze abgearbeitet wurden, sind in folgender Aufzählung angeführt:

- Besprechung mit dem Tiegelführer ob die nächste Schmelze beprobt werden kann.
- Einstellung der Zieltemperatur nach dem Hauptblasen durch den Tiegelführer.
- Start Hauptblasen
- Vorbereitung der Probennahme mit Steuermann und Helfer (Reinigung Hüttenflur und Probentisch)
- Ende Hauptblasen
- 1-2 Minuten nach dem Hauptblasen erfolgt die 1. Sublanzenprobe.
- Tiegelführer entscheidet anhand der erreichten Temperatur welche Nachbehandlungsart durchgeführt wird.
- Tiegel wird gekippt.
- 1. Schlackenprobenahme mit Schlackenspirale.
- Tiegel wird senkrecht gestellt und Nachbehandlung gestartet.
- Aufbereitung der 1. Stahl- und Schlackenprobe
- Versand beider Proben ins Schnellanalytik Labor

- Ende der Nachbehandlung
- 1-2 Minuten nach Ende der Nachbehandlung erfolgt die 2. Substanzenprobe.
- Tiegel wird gekippt.
- 2. Schlackenprobenahme mit Schlackenspirale.
- Aufbereitung der 2. Stahl und Schlackenprobe
- Versand beider Proben ins Schnellanalytik Labor
- Aufbewahren von Teilen der Schlackenproben in nummerierten Säckchen
- Abschlussbesprechung mit Tiegelführer.

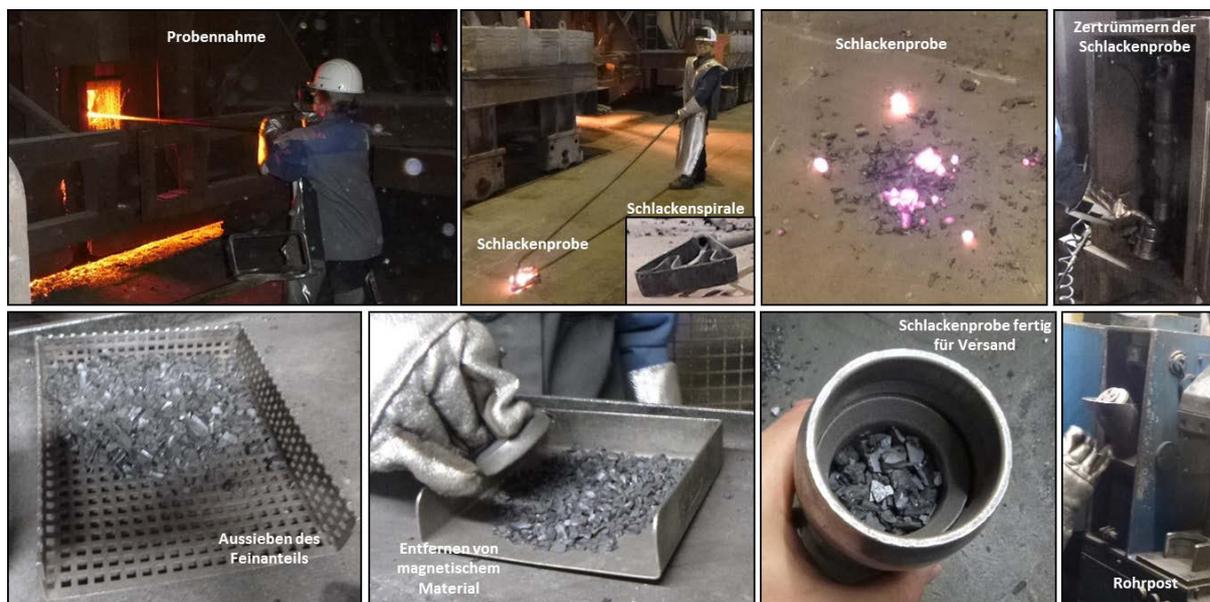


Abbildung 5-8: Schlackenprobenahme und Aufbereitung

Bei der Substanzenprobe handelt es sich um eine TSO Probe, bei der die Temperatur und der Sauerstoffgehalt gemessen und eine Lollipop Stahlprobe gezogen wird. Die Probenaufbereitung für die Stahlprobe erfolgte auf einem Proben Tisch und umfasst die folgenden Schritte:

- Zertrümmern des Probennehmers mit einem Hammer
- Aufnahme der Probe mit einer Zange und Abschneiden des Kanals der die Probenkammer füllt.
- Abkühlen der Probe in einem Wasserbecken auf 100°C, damit das Wasser auf der Probenoberfläche noch verdampft.
- Verschicken der Probe in einer Büchse mit der Rohrpost.

Die Schlackenprobenaufbereitung ist in **Abbildung 5-8** dargestellt und umfasst folgende Schritte:

- Abklopfen der Schlacke von der Schlackenspirale nach der Probennahme.
- Aufsammeln der Schlacke vom Hüttenflur
- Zerkleinern der Schlacke mit dem Presslufthammer
- Absieben des Feinanteils und Entfernung von magnetischem Material mithilfe eines Magneten.
- Einfüllen der Schlacke in eigens dafür vorgesehene Schlacken-Büchse
- Versand mit der Rohrpost ins Schnelllabor
- Abfüllen von einem Teil der Schlacke in nummerierte Säckchen als Reserveprobe.

5.2.3 Datensatz 4

Es wurden insgesamt 84 Schmelzen beprobt, davon sind bei 73 Schmelzen zwei Stahl- und zwei Schlackenproben vorhanden. Diese 73 Schmelzen setzen sich aus 32 nachgeblasenen und 41 Schmelzen nachgespülten Schmelzen zusammen. Grundsätzlich werden nur Schmelzen für die Auswertung herangezogen bei denen vier Analysen vorliegen. Für die Auswertung der Veränderung der Temperatur und der Prognose des Phosphorgehaltes in der Stahlprobe, wurden jedoch alle gemessenen Schmelzen, bei denen Temperatur und Phosphorwerte vorliegen verwendet.

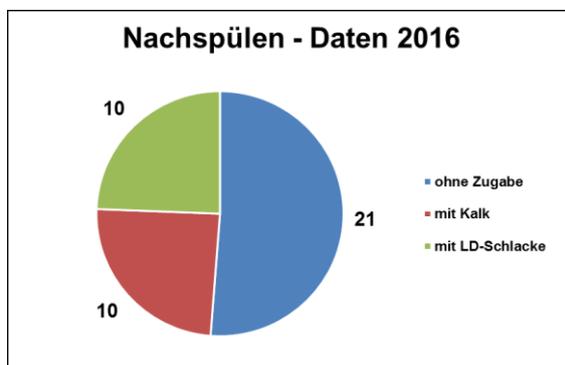


Abbildung 5-9: Einteilung der Schmelzen welche nachgespült wurden in ihre Behandlungsarten



Abbildung 5-10: Einteilung der Schmelzen welche nachgeblasen wurden in Behandlungsarten

Die Aufteilung der Schmelzen in die einzelnen Behandlungsarten ist in **Abbildung 5-9** und **Abbildung 5-10** dargestellt. Es ist in **Abbildung 5-10** erkennbar, dass die Anzahl der Schmelzen, welche nachgeblasen werden, in den einzelnen Kategorien relativ gering ist. Deshalb wurden die Versuchsdaten mit den Daten aus Datensatz 3 erweitert. Dies ist möglich, da die Versuchsbedingungen im Jahr 2013 vergleichbar mit den aktuellen Versuchen sind. Der Phosphorgehalt im Roheisen liegt für Datensatz 3 bei einem durchschnittlichen Wert von

650 ppm und für Datensatz 4 bei einem durchschnittlichen Wert von 720 ppm. Der Schrottsatz liegt sowohl für Datensatz 3 und 4 bei 300 kg/t Rohstahl. Außerdem liegen die Nachblasedauer und Zeit zwischen den Probenahmen bei beiden Datensätzen in einem ähnlichen Bereich. Eine genauere Darstellung der Versuchsbedingungen ist im Anhang dargestellt. Die vollständige Anzahl der Schmelzen welche nachgeblasen wurden ist in **Abbildung 5-11** aufgeteilt in die Behandlungsarten angeführt.

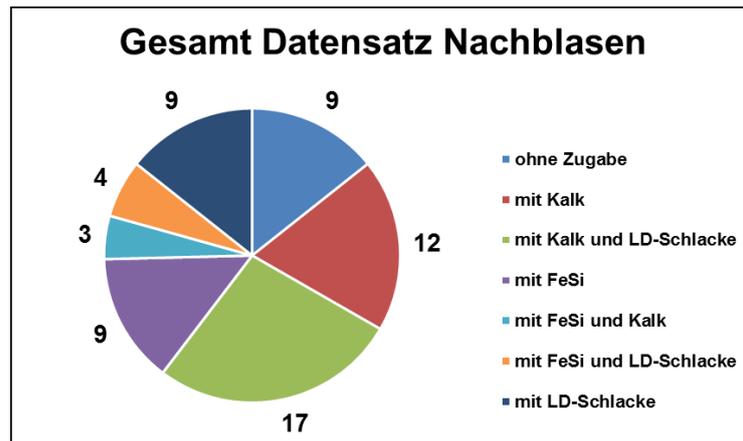


Abbildung 5-11: Einteilung der Schmelzen welche nachgeblasen wurden in ihre Behandlungsarten nach Erweiterung von Datensatz 4 mit Datensatz 3

Es ist aus **Abbildung 5-11** erkennbar, dass die Untergruppen „Nachblasen mit FeSi und Kalk“ und „Nachblasen mit FeSi und LD-Schlacke“ zu wenige Schmelzen aufweisen, weshalb die beiden Untergruppen in der Auswertung nicht berücksichtigt werden.

5.3 Mess- und Analysemethoden

In folgendem Abschnitt werden die verwendeten Mess- und Analysemethoden vorgestellt. Mithilfe des Funkenspektrometers wurde die chemische Zusammensetzung der Stahlproben und mithilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse die chemische Zusammensetzung der Schlackenproben bestimmt. Danach wurden ausgewählte Schlackenproben mit Röntgendiffraktometrie untersucht und die vorhandenen Phasen ausgewertet.

5.3.1 Funkenspektrometrie (OES/PDA)

Mithilfe eines Funkenspektrometers kann das Emissionsspektrum von chemischen Elementen dargestellt werden. Diese Analyse ist besonders schnell und wird vor allem zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Metalllegierungen verwendet. Mithilfe

eines Lichtbogens zwischen einer Kupfer- oder Silberelektrode wird Probenmaterial verdampft und die freigesetzten Atome und Ionen durch einen Elektronenstoß angeregt. Dabei wird eine Strahlung emittiert, welche zu einem optischen System geleitet und dort in ihre einzelnen spektralen Komponenten aufgeteilt wird. Jedes Element emittiert auf mehreren Wellenlängen und kann gemessen werden. Diese gemessene Strahlungsintensität verhält sich proportional zur Konzentration des Elements in der Probe [53].

Tabelle 5-2: Nachweisgrenzen und relative Streuung der Messung mit dem Funkenspektrometer für Stahlproben [54]

	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	N
Nachweisgrenze [%]	0,0004	0,001	0,002	0,002	0,0003	0,002	0,002	0,001
Relative Streuung [%]	0,0016	0,0016	0,0009	0,0002	0,0003	0,0005	0,0003	0,00025
Gehaltsbereich [%]	<0,1	0,05-0,1	0,05-0,1	<0,2	0,002-0,005	≤0,2	≤0,2	0,002-0,005

Die Analyse aller entnommenen Stahlproben erfolgte im Schnellanalytik Labor der voestalpine in Linz mithilfe eines Funkenspektrometers. In **Tabelle 5-2** sind die Analysengrenzen der Elemente und die Standardabweichungen für den jeweiligen Gehaltsbereich angegeben.

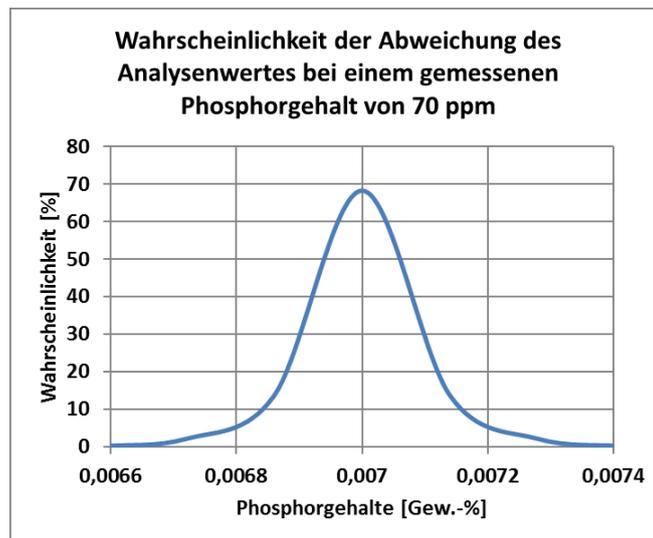


Abbildung 5-12: Normalverteilung bei einem gemessenen Phosphorgehalt von 70 ppm.

In **Abbildung 5-12** ist die Normalverteilung eines gemessenen Phosphorgehaltes von 70 ppm dargestellt. Die relative Streuung muss für diese Darstellung in die absolute Streuung umgerechnet werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass der gemessene Phosphorgehalt um mehr

als 0,00014 % vom analysierten Wert abweicht entspricht 31,7 %. Alle im Rahmen der vorliegenden Masterarbeit analysierten Proben bewegten sich innerhalb der Analysegrenzen.

5.3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Bei der RFA wird ein Material definierter Oberfläche mit Röntgenstrahlung angeregt, was in dem bestrahlten Material wiederum zu einer Emission von sekundärer Röntgenstrahlung führt, die als Röntgenfluoreszenz bezeichnet wird. Deren Wellenlänge und Intensität ist für jedes Element charakteristisch. Mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium sind alle Elemente des Periodensystems nachweisbar [55].

Für die Schlackenprobenaufbereitung werden die Schlackenteilchen auf 4 mm gebrochen und danach fein gemahlen um die letzten magnetischen Anteile zu entfernen. Zuletzt wird die pulverförmige Schlacke mithilfe eines Stahlringes verpresst und die chemische Zusammensetzung bestimmt. In **Tabelle 5-3** sind die Analysengrenzen und die relativen Streuungen der Elemente für die RFA Messung für den jeweiligen Gehaltsbereich angegeben.

Tabelle 5-3: Nachweisgrenzen und relative Streuung der RFA Messung für Schlacken [54]

	Mn	S	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
Nachweisgrenze [%]	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Relative Streuung [%]	8,3	18,2	8,5	6,9	5,7	11,8	25,3	9,2	9,7	20,3	/
Gehaltsbereich [%]	>2,47	>0,001	>11,17	>4,46	>27,85	>3,8	>0,77	>0,77	>0,14	>0,09	>0,037

5.3.3 Mikroanalytische Untersuchung - Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgenbeugung, welche auch Röntgendiffraktion genannt wird, ist die Beugung von Röntgenstrahlung. Diese Beugung erfolgt an geordneten Strukturen wie Kristallen oder Quasikristallen. Die Beugungserscheinungen von Röntgenstrahlung besitzen ähnliche Eigenschaften wie Licht und alle anderen elektromagnetischen Wellen. Röntgenbeugung wird eingesetzt, um die Struktur von Kristallen zu untersuchen, oder so wie in diesem Fall zur Bestimmung der Phasen in aufgemahlene LD-Schlacken.

Mithilfe der Bragg-Gleichung (**Gleichung (5-1)**) kann die Struktur des erhaltenen Beugungsbildes ermittelt werden. Dabei ist λ die Wellenlänge des Röntgenstrahls mit dem die Probe bestrahlt wird, Θ der Winkel zur Netzebene unter dem die Strahlung auftrifft, d der Abstand der Netzebenen und n der Grad des untersuchten Maximums von der Mitte aus, gezählt in Form einer natürlichen Zahl.

$$n * \lambda = 2 * d * \sin(\Theta) \quad (5-1)$$

Zusätzlich zu den XRD Untersuchungen wurde noch eine Rietveld-Analyse durchgeführt, mit der die der quantitativen Bestimmung der Phasen durchgeführt wird. Das Röntgenbeugungs-Diagramm einer polykristallinen Substanz wird als mathematische Funktion des Beugungswinkels angesehen, die auch von strukturellen Parametern abhängig ist. Ausgehend von einem Anfangsmodell der Atomanordnung werden diese strukturellen und zusätzlich noch instrumentellen Parameter immer weiter verfeinert. Als Verfahren findet hierbei meist die mathematische Methode der kleinsten Quadrate Anwendung. Diese Verfeinerungsschritte wiederholen sich so lange bis im Idealfall zwischen dem berechneten und dem gefundenen XRD-Diagramm kein Unterschied mehr besteht. [56]

In **Abbildung 5-13** ist ein Röntgendiffraktogramm und die Spektren der gefundenen Phasen dargestellt. Die Spektren werden dazu in das Diffraktogramm gelegt und die Peaks verglichen. Jede Phase hat ein charakteristisches Spektrum, das an einer gewissen Position eine höhere Intensität aufweist. Mithilfe dieser Methode ist eine genaue Phasenbestimmung möglich.

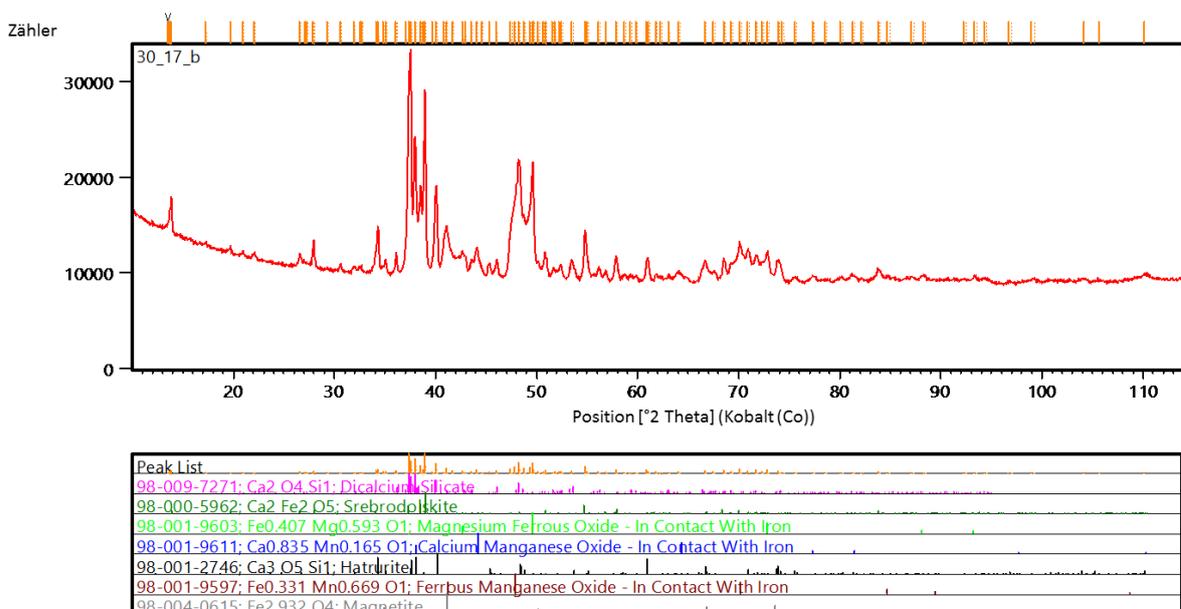


Abbildung 5-13: Röntgendiffraktogramm mit den Spektren der gefundenen Phasen

6 Ergebnisse und Diskussion

In folgendem Kapitel werden die Ergebnisse aus den Betriebsdatenauswertungen und den Auswertungen der Daten aus den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Versuchen dargestellt. Je nach Datensatz können unterschiedliche Aussagen getroffen werden.

6.1 Auswertung der vorhandenen Betriebsdaten

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den Betriebsdatenauswertungen dargestellt und daraus die Erkenntnisse für die Auswahl der Nachbehandlungsart abgeleitet. Die vorhandenen Betriebsdaten und deren Filterkriterien wurden bereits in **Kapitel 5.1** beschrieben. Für die statistische Auswertung wurden die Daten als BoxPlot-Diagramme dargestellt. In **Abbildung 6-1** sind die einzelnen Bereiche der Darstellung und deren Bezeichnung angeführt.

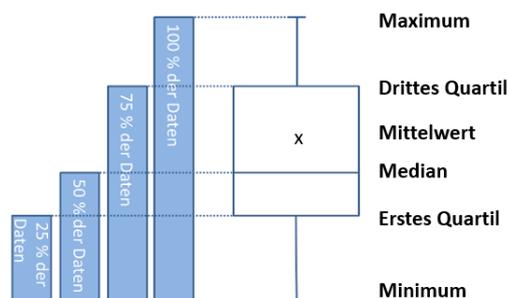


Abbildung 6-1: Erklärung der BoxPlot-Darstellung [57]

6.1.1 Erkenntnisse Datensatz 1

Aufgrund der in der Literatur dargestellten Abhängigkeit des Phosphorgehaltes von der Temperatur wurden die Betriebsdaten in zwei verschiedene Gruppen unterteilt. Dabei wird zwischen den Schmelzen unterschieden deren Route zum Pflannenofen führt. In **Abbildung 6-2** ist die durchschnittliche Sollblase-Temperatur nach dem Hauptblasen für die unterschiedlichen Routen dargestellt. Unter der Sollblase-Temperatur ist jene Temperatur zu verstehen, welche der Tiegelführer nach dem Hauptblasen als Zieltemperatur festlegt. Die durchschnittliche Zieltemperatur liegt für die Schmelzen mit Pflannenofen bei 1650 °C und bei den Schmelzen ohne Pflannenofen bei 1670 °C. Durch den Abstichvorgang kommt es zu einem durchschnittlichen Temperaturverlust von 30 °C, bei Zugabe von Legierungsmitteln bis zu 50 °C.

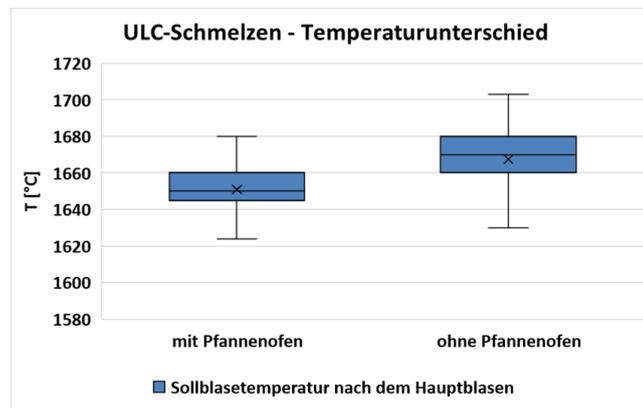


Abbildung 6-2: Temperaturunterschied zwischen den Schmelzen mit Pflannenofen und ohne Pflannenofen

In **Abbildung 6-3** und **Abbildung 6-4** sind die Phosphorgehalte nach dem Hauptblasen und die Phosphorgehalte in der Pfanne nach dem Abstich dargestellt, eingeteilt in die Schmelzen welche nachgespült und nachgeblasen werden. Es ist erkennbar, dass die Phosphorwerte bei den Schmelzen mit Pflannenofen nach dem Hauptblasen geringer sind als die bei den Schmelzen ohne Pflannenofen. Außerdem besitzen die Schmelzen welche nachgeblasen werden, geringere Phosphorwerte nach dem Hauptblasen als jene die nachgespült werden. Dies liegt daran, dass bei jenen Schmelzen bei denen eine Nachblasebehandlung notwendig ist, meistens eine tiefere Temperatur nach dem Hauptblasen gemessen wird, als bei denen die nachgespült werden.

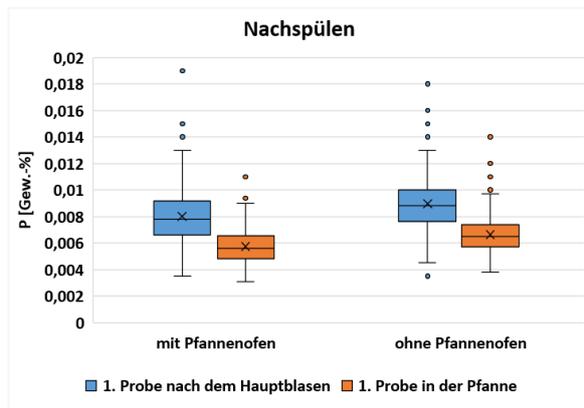


Abbildung 6-3: Einfluss der Temperaturführung auf den Phosphorgehalt nach dem Nachspülen

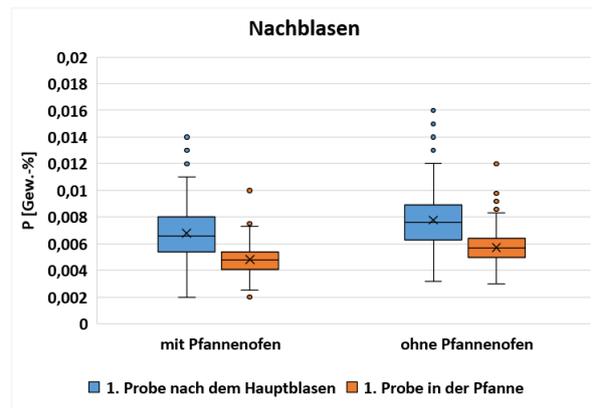


Abbildung 6-4: Einfluss der Temperaturführung auf den Phosphorgehalt nach dem Nachblasen

Die Abhängigkeit des Phosphorgehaltes in der Pfanne vom Startphosphorgehalt nach dem Hauptblasen ist in **Abbildung 6-5** dargestellt. ULC-Schmelzen mit Pffannenofen können bei bereits niedrigen Phosphorwerten von 40 ppm nach dem Hauptblasen noch tiefere Werte erreichen. Schmelzen ohne Pffannenofen können in dieser Auswertung keine Phosphorgehalte tiefer als 40 ppm erreichen. Grundsätzlich ist die Phosphorabnahme bei höheren Phosphorwerten nach dem Hauptblasen größer als die Abnahme bei bereits niedrigen Phosphorwerten. In einigen Fällen kommt es bei den Schmelzen sogar zu einer Rückphosphorung bei bereits sehr geringen Gehalten in der Schmelze. Die Ursache für die Rückphosphorung kann anhand dieses Datensatzes nicht eindeutig geklärt werden, da die Einflussfaktoren während des Abstiches mitberücksichtigt werden müssen. Entweder resultiert die Rückphosphorung aus der gewählten Nachbehandlungsart, den Zugaben während des Abstiches oder der Mitlaufschlacke.

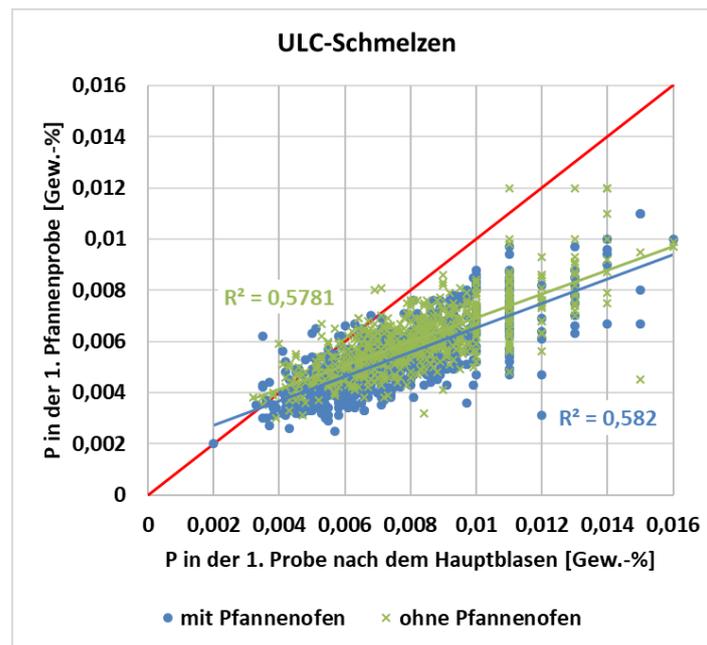


Abbildung 6-5: Einfluss des Phosphorgehaltes nach dem Hauptblasen auf den Phosphorgehalt in der 1. Pfannenprobe

In **Abbildung 6-6** und **Abbildung 6-7** sind die Phosphorgehalte in ihre Nachbehandlungsarten eingeteilt. Das die gewählte Nachbehandlungsart einen Einfluss auf den erreichten Phosphorgehalt in der Pfanne hat, ist aufgrund der unterschiedlichen Medianabstände zwischen 1. Probe nach dem Hauptblasen und 1. Probe in der Pfanne bei den einzelnen Nachbehandlungsarten erkennbar. Der Medianwert der 1. Probe nach dem Hauptblasen liegt bei den Schmelzen ohne Pfannenofen bei allen Nachbehandlungsarten höher als bei den Schmelzen mit Pfannenofen.

Tabelle 6-1: Einflussfaktoren auf den Phosphorgehalt in der Pfanne

Einfluss	P in der Pfanne
Temperaturführung	Ja
P nach dem Hauptblasen	Ja
Nachbehandlungsart	Ja
Bodenpflege mit Kalk	Ja
Ausschmelzen	Nein

Zusätzlich wurde der Einfluss der Bodenpflege mit Kalk und des Ausschmelzens auf den Phosphorgehalt nach dem Hauptblasen untersucht. Es ist ein geringerer Phosphorwert in der 1. Probe nach dem Hauptblasen nach der Bodenpflege mit Kalk erkennbar. Daher beeinflusst diese Behandlung indirekt auch den Phosphorgehalt in der 1. Pfannenprobe. Die Kalkauflösung wird durch die frühe Chargierung von Kalk begünstigt und somit eine möglichst schnelle Aufnahme von Phosphor in der Schlacke garantiert. Das Ausschmelzen hat jedoch keinen Einfluss auf den Phosphorgehalt nach dem Hauptblasen. In **Tabelle 6-1** sind die Einflussfaktoren auf den Phosphorgehalt in der Pfanne dargestellt welche aufgrund der vorliegenden Daten bestätigt werden können.

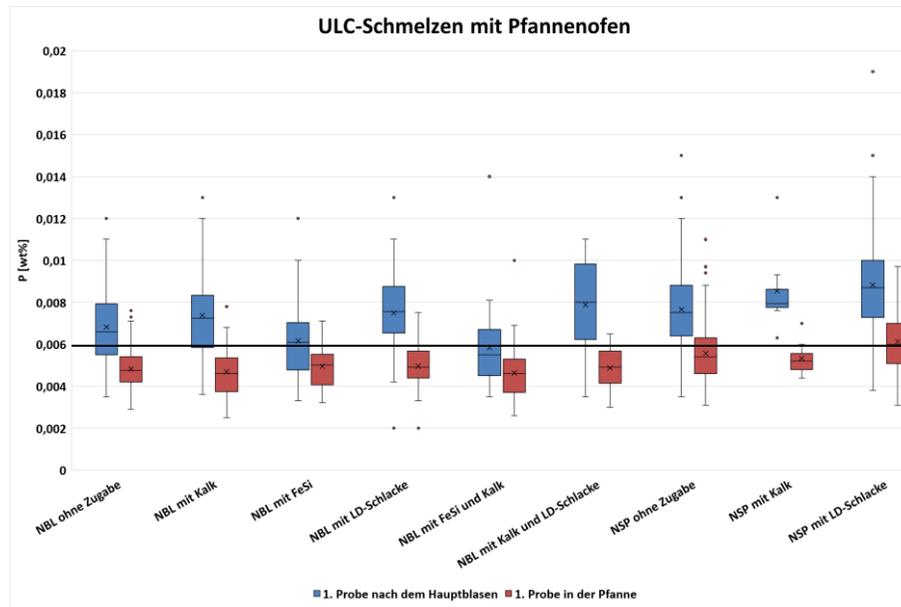


Abbildung 6-6: Darstellung der Phosphorgehalte in der 1. Probe nach dem Hauptblasen und der 1. Probe in der Pfanne mit Pfannenofen eingeteilt in die einzelnen Untergruppen

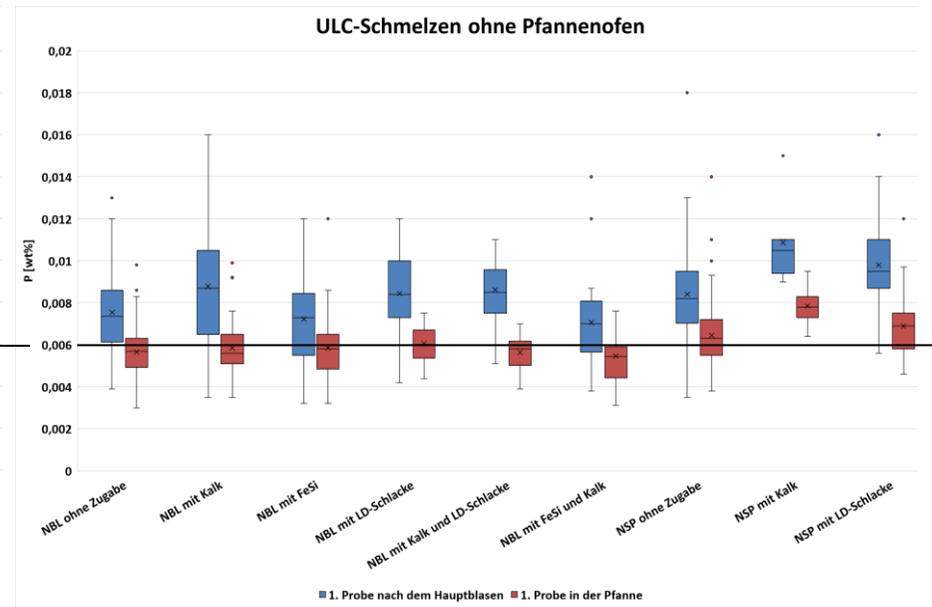


Abbildung 6-7: Darstellung der Phosphorgehalte in der 1. Probe nach dem Hauptblasen und der 1. Probe in der Pfanne ohne Pfannenofen eingeteilt in die einzelnen Untergruppen

6.1.2 Erkenntnisse Datensatz 2

Datensatz 2 beschäftigt sich mit den Stahlproben vor und nach der Nachbehandlung und teilt sich in 531 nachgeblasene und 23 nachgespülte Schmelzen auf.

Um die Unterschiede zwischen den Schmelzen mit eindeutig positiven oder eindeutig negativen Entphosphorungsgrad besser darzustellen, wurden jene Schmelzen mit einem positiven Entphosphorungsgrad $> 50\%$ und einem negativen Entphosphorungsgrad $< -20\%$ gegenübergestellt. Die Berechnung des Entphosphorungsgrades ist in **Gleichung (3-10)** dargestellt. Die Grenzen wurden so ausgewählt, dass zwei annähernd gleich große Teilmengen zum Vergleich stehen. Das Verhältnis dieser Teilmengen zur Gesamtmenge ist in **Abbildung 6-8** dargestellt.

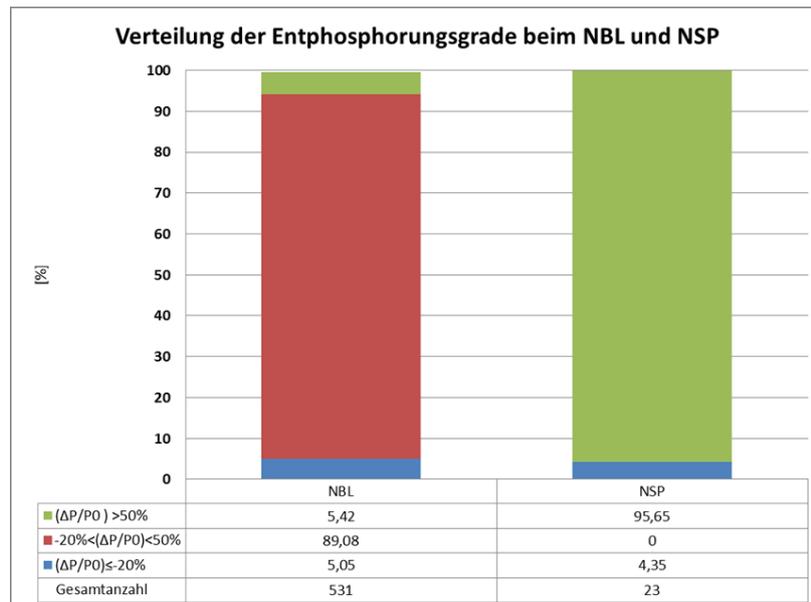


Abbildung 6-8: Verhältnis der positiven und negativen Entphosphorungsgrade zur gesamten Anzahl der Schmelzen

In **Abbildung 6-8** ist erkennbar, dass bei den Schmelzen welche nachgespült werden alle bis auf eine Schmelze einen Entphosphorungsgrad $> 50\%$ besitzen. Bei den Schmelzen welche nachgeblasen werden, gibt es 29 Schmelzen mit einem Entphosphorungsgrad $> 50\%$ und 27 Schmelzen mit einem Entphosphorungsgrad $< -20\%$.

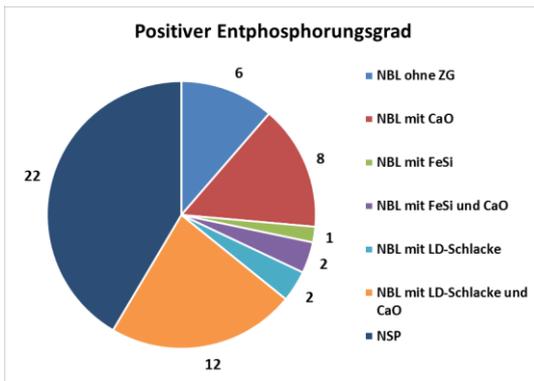


Abbildung 6-9: Untergruppen der Schmelzen mit einem Entphosphorungsgrad > 50 %.

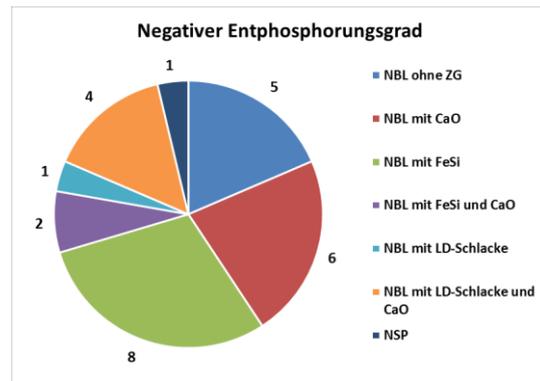


Abbildung 6-10: Untergruppen der Schmelzen mit einem Entphosphorungsgrad < -20 %.

Eine Auflistung der einzelnen Untergruppen der Nachbehandlungsarten ist in **Abbildung 6-9** und **Abbildung 6-10** dargestellt. Dabei ist in **Abbildung 6-9** der hohe Anteil der Schmelzen welche nachgespült werden sowie der Schmelzen welche mit Kalk und LD-Schlacke nachgeblasen werden erkennbar. Bei den Schmelzen mit negativem Entphosphorungsgrad ist besonders auffällig, dass die Schmelzen welche mit FeSi nachgeblasen werden am häufigsten vorkommen.

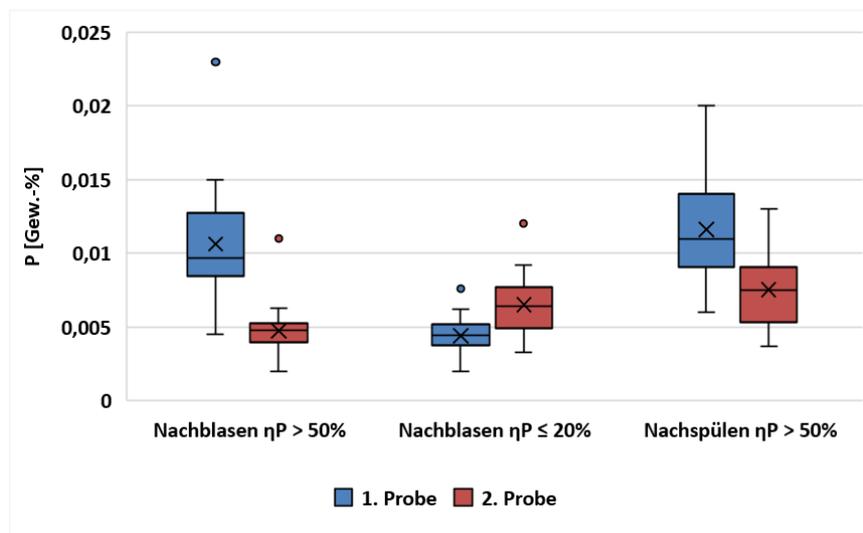


Abbildung 6-11: Phosphorgehalte vor und nach der Nachbehandlung für positive und negative Entphosphorungsgrade

In **Abbildung 6-11** sind die Phosphorwerte vor und nach der Nachbehandlung aufgetragen. Die Temperaturen vor und nach der Nachbehandlung sind in **Abbildung 6-12** dargestellt. Dabei ist erkennbar, dass bei den Schmelzen mit negativem Entphosphorungsgrad die

Phosphorwerte nach dem Hauptblasen besonders tief sind und bei jenen mit einem Entphosphorungsgrad $> 50\%$ hoch liegen. Die Schmelzen mit niedrigsten Phosphorwerten sind jene, welche nach dem Hauptblasen bereits Temperaturen um $1640\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht haben und durch Nachblasen und Kühlen die Zieltemperatur halten. Bei den Schmelzen mit negativem Entphosphorungsgrad wird von $1610\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach dem Hauptblasen auf einen Mittelwert von $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ nachgeblasen. Die Phosphorwerte sind jedoch danach höher.

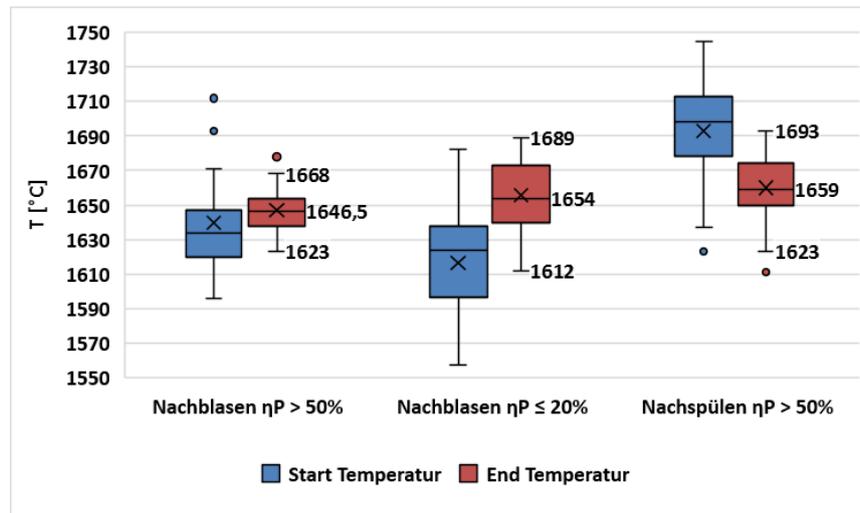


Abbildung 6-12: Vergleich der Temperatur nach dem Hauptblasen mit der Temperatur nach der Nachbehandlung

Obwohl die Temperaturen auf einem ähnlichen Niveau nach der Nachbehandlung liegen, erfolgt durch das Nachblasen bei tiefen Phosphorwerten eine höhere Zunahme des Phosphorgehaltes. Daraus folgt, dass tiefe Temperaturen nach dem Hauptblasen und anschließendes Heizen sich negativ auf die Entphosphorung auswirken, ganz im Gegensatz zum Blasen auf Zieltemperatur und anschließendem Nachblasen und Kühlen mit LD-Schlacke und Kalk. Temperaturen um $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach dem Hauptblasen und anschließendes Nachspülen mit LD-Schlacke sorgt zwar für einen hohen Entphosphorungsgrad, jedoch erreichen die Phosphorwerte kein ähnlich niedriges Niveau wie durch Nachblasen und die gleichzeitige Zugabe von Kühlmitteln.

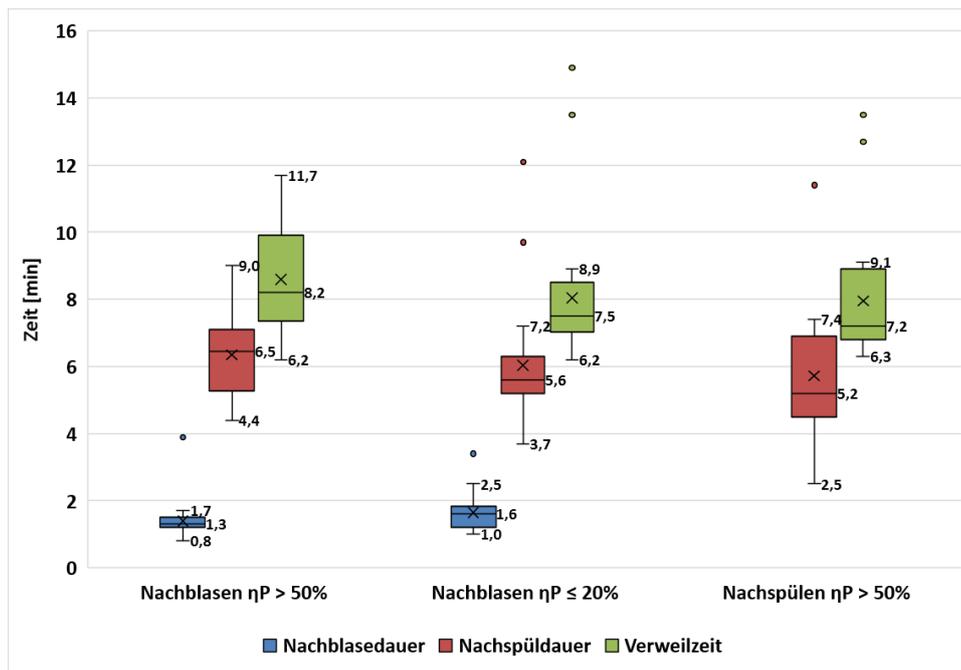


Abbildung 6-13: Vergleich der Nachblasedauer, Tiegelnachspüldauer und der Verweilzeit

In **Abbildung 6-13** sind die Nachblasedauer, die Tiegelnachspüldauer und die Verweilzeit dargestellt. Die Verweilzeit ist die Zeitspanne zwischen dem Hauptblasende und dem Abstich. Eine längere Nachspülzeit bzw. Verweilzeit bedeutet eine größere Temperaturabnahme und bessere Durchmischung weshalb von einem positiven Einfluss auf die Entphosphorung auszugehen ist.

Anhand der betrachteten Betriebsdaten können Aussagen über die Haupteinflussfaktoren auf den Phosphorgehalt durch die Nachbehandlung getroffen werden. Der Phosphorgehalt nach dem Hauptblasen, die Temperatur nach dem Hauptblasen und die ausgewählte Nachbehandlungsart geben maßgeblich den erreichbaren Phosphorgehalt durch die Nachbehandlung an. Alle schlackenrelevanten Einflussfaktoren können, anhand dieses Datensatzes nicht untersucht werden.

6.1.3 Erkenntnisse Datensatz 3

Datensatz 3 wird zusammen mit den Proben von Datensatz 4 ausgewertet, da die einzelnen Datensätze nicht ausreichen, um eine Aussage zu treffen. Aufgrund der guten Vergleichbarkeit der Proben (siehe Anhang A) wird die Grundlage für eine größere Datenmenge geschaffen.

6.2 Auswertung der Betriebsversuche

Die Durchführung der Betriebsversuche und die daraus erhaltenen Daten sind in **Kapitel 5.2** beschrieben. Es wurden zehn verschiedene Nachbehandlungsarten beprobt, von denen aufgrund der vorhandenen Datenmenge acht ausgewertet werden können, um deren Wirkung auf die Entphosphorung zu bewerten.

6.2.1 Erkenntnisse Datensatz 4

In **Abbildung 6-14** ist die Lage der Phosphorgehalte aller gemessenen Stahlproben aus Datensatz 4 vor und nach der Nachbehandlung dargestellt. Als Vergleichswert zur Beurteilung der Nachbehandlungsarten untereinander wird der Medianwert herangezogen.

Grundsätzlich ist erkennbar, dass bei allen Nachbehandlungsarten der Median ≤ 60 ppm ist. Der tiefste Median von 0,0041 % wird beim Nachblasen mit Kalk erreicht. Nachspülen mit Kalk erreicht den zweitbesten Wert von 0,0043 %. Durch Nachblasen mit LD-Schlacke und Nachblasen mit LD-Schlacke und Kalk erreichen beide einen Median von 0,0048 %. Nachblasen ohne Zugabe und Nachspülen ohne Zugabe erreichen fast den gleichen Median, wobei tiefere Phosphorwerte bei Nachspülen ohne Zugabe gemessen werden. Besonders auffällig ist die relativ geringe Abnahme des Phosphorgehaltes durch Nachblasen mit FeSi. Dabei verschiebt sich der Median von 0,0062 % in der ersten zu 0,0060 % in der zweiten Probe. Ein ähnlicher, durchschnittlicher Median (0,0060 %) wird durch Nachspülen mit LD-Schlacke erzielt. Der Medianwert nach dem Hauptblasen liegt bei dieser Nachbehandlungsart allerdings am Höchsten. Der Vergleich zwischen den Gruppen Nachblasen ohne Zugabe und Nachblasen mit Kalk zeigt, dass durch eine Kalkzugabe während des Nachblasens die tiefsten Phosphorwerte erreicht werden. Jedoch ist hier anzumerken, dass die Werte bei tieferen Phosphorgehalten nach dem Hauptblasen starten. Die Nachbehandlung Nachspülen mit Kalk erreicht die tiefsten gemessenen Phosphorwerte gefolgt von Nachspülen ohne Zugabe und Nachblasen mit Kalk.

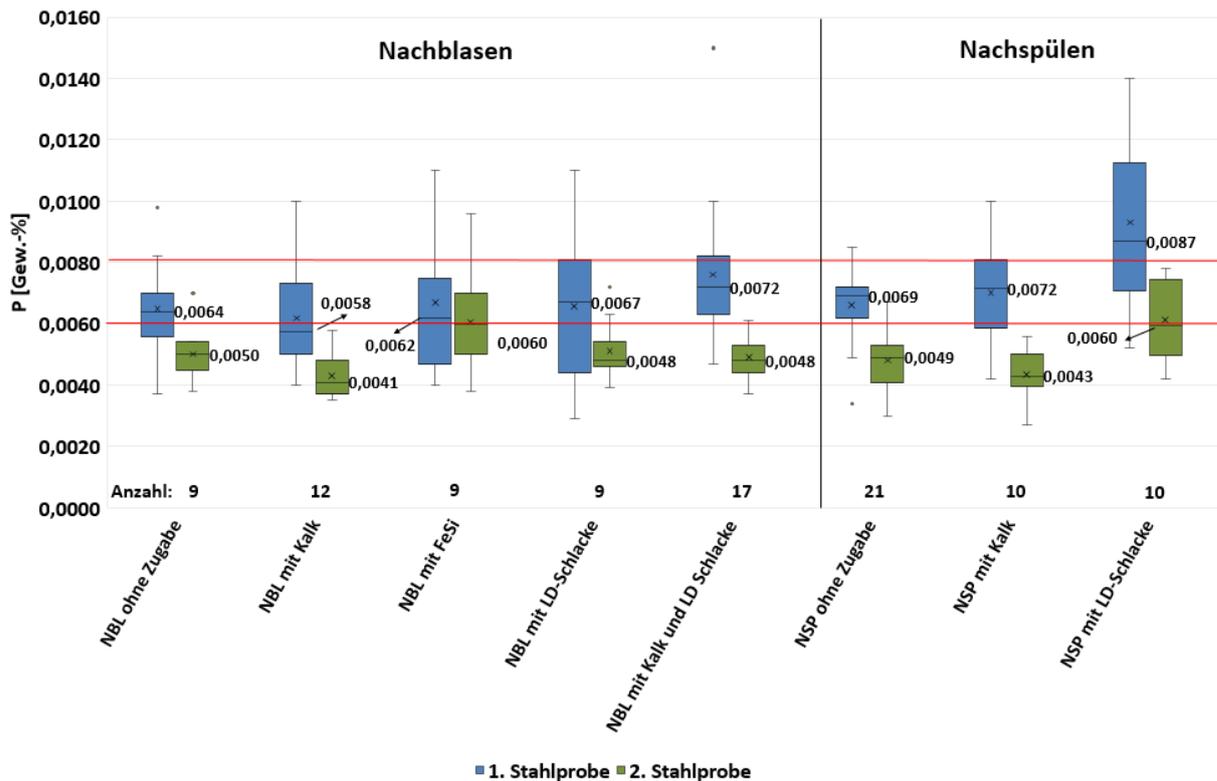


Abbildung 6-14: Lage der Phosphorwerte aller beprobten Schmelzen vor und nach der Nachbehandlung

In **Abbildung 6-15** sind die Temperaturen nach dem Hauptblasen und die Temperaturen nach der Nachbehandlung dargestellt. Dabei sind auffällig hohe Temperaturen nach dem Hauptblasen bei den Schmelzen welche mit LD-Schlacke nachgespült werden vorhanden. Grundsätzlich ist erkennbar, dass das Nachspülen mit Zugaben meist nur bei Temperaturen > 1650 °C durchgeführt wird. Nachspülen ohne Zugabe wird meist bei Temperaturen durchgeführt, die bereits in der Nähe der Zieltemperatur liegen. Die Nachblasebehandlung wird bei Temperaturen < 1650 °C durchgeführt und dient somit zum Heizen der Schmelze. Allerdings werden auch Schmelzen nachgeblasen, welche bereits Temperaturen > 1650 °C nach dem Hauptblasen besitzen. Die Nachbehandlungsart Nachblasen mit FeSi erreicht die größte Temperaturzunahme. In **Abbildung 6-14** ist jedoch ersichtlich, dass bei der Nachblasebehandlung mit FeSi der Medianwert abnimmt.

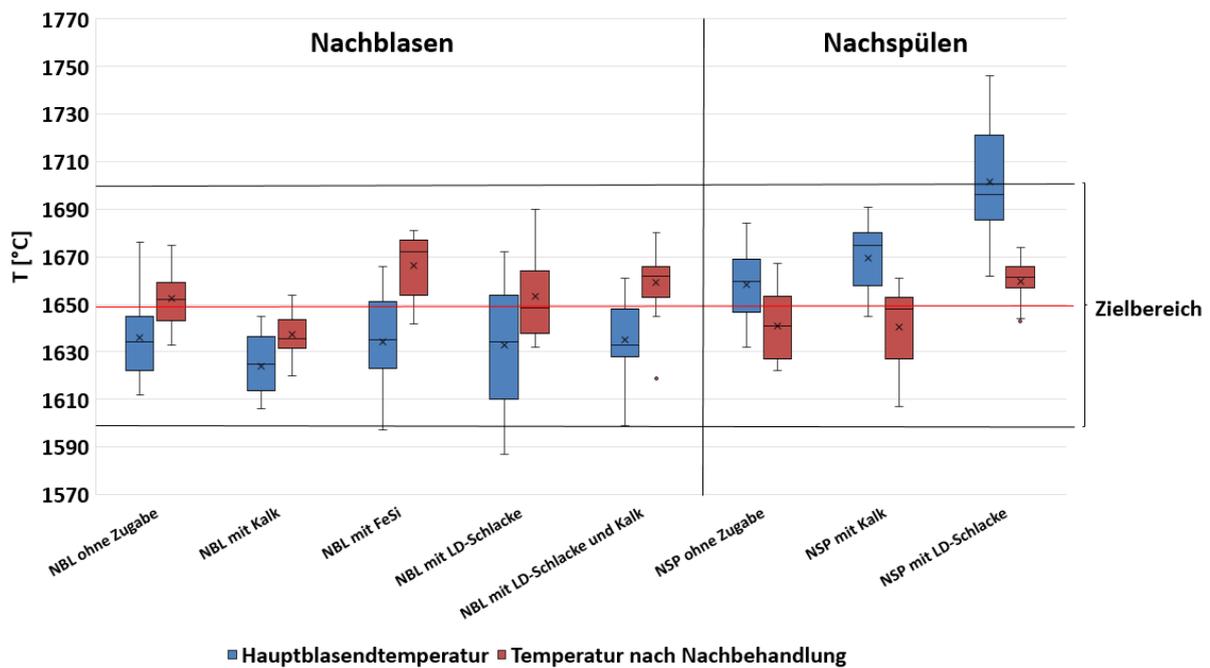


Abbildung 6-15: Lage der Temperaturen aller beprobten Schmelzen vor und nach der Nachbehandlung

Aufgrund der großen Abhängigkeit des Phosphorgehaltes im Stahl von der Temperaturführung, wurde der Datensatz gefiltert und alle Temperatúrausreißer nach dem Hauptblasen entfernt. Als Kriterium für die Wahl des Temperaturbereiches nach dem Hauptblasen wurden die aus **Abbildung 6-15** erkennbaren Strategien gewählt. Ziel der Temperatúrauswahl ist die Erreichung eines Phosphorgehaltes von $\leq 60-80$ ppm. In **Abbildung 6-16** besitzen alle nachgespülten Schmelzen Hauptblasendtemperaturen zwischen 1650-1699 °C und alle nachgeblasenen Schmelzen Hauptblasendtemperaturen zwischen 1600-1649 °C. Die angestrebte Temperatur nach dem Hauptblasen liegt bei den Schmelzen zwischen 1640-1660 °C.

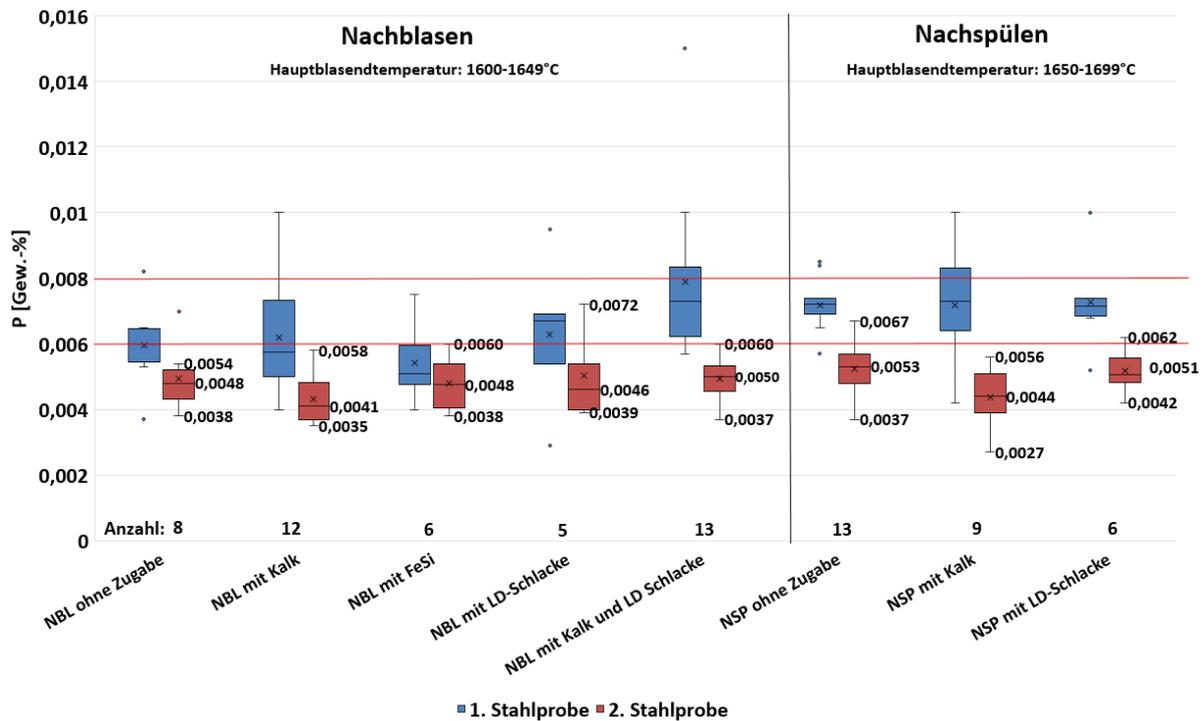


Abbildung 6-16: Darstellung der gefilterten Phosphorwerte nach Hauptblasende und nach der Nachbehandlung

Allgemein ist erkennbar, dass alle Mediane nach der Nachbehandlung aufgrund der Temperatúrauswahl unterhalb von 60 ppm liegen. In **Abbildung 6-16** führt das Nachspülen mit Kalk zur größten Phosphorabnahme und zu den tiefsten Phosphorwerten. Nachspülen mit LD-Schlacke erreicht einen besseren Median als Nachspülen ohne Zugabe. Nachspülen mit LD-Schlacke und Nachspülen ohne Zugabe erreicht im Vergleich zum Nachspülen mit Kalk keinen vergleichbar tiefen Median. Bei den Nachblasebehandlungen wird der tiefste gemessene Phosphorgehalt und der tiefste Median durch Nachblasen mit Kalk erreicht. Gefolgt von Nachblasen mit LD-Schlacke und Nachblasen mit FeSi. Bei Nachblasen mit FeSi ist die geringste Phosphorabnahme erkennbar. Dies liegt daran, dass bereits 75 % der Phosphorwerte nach dem Hauptblasen unter < 60 ppm liegen.

In **Abbildung 6-17** sind die Phosphorverteilungen der einzelnen Nachbehandlungsarten dargestellt. Die Nachspülbehandlungen mit Kalk, LD-Schlacke sowie ohne Zugabe starten alle bei ähnlichen Phosphorverteilungen nach dem Hauptblasen. Nachspülen mit Kalk erreicht die größte Zunahme in der Phosphorverteilung und der Median nach der Nachbehandlung liegt bei 113. Bei den übrigen Nachspülbehandlungen liegt der Median unter 100. Hier ist anzumerken, dass der angegebene Phosphorgehalt in den Schlacken dem relativen Phosphorgehalt entspricht. Durch die Nachspülbehandlung alleine nimmt die Schlackenmenge zwar nicht zu, durch die Zugabe von Kalk und LD-Schlacke erhöht sich die

Schlackenmenge jedoch signifikant. Die Zunahme des absoluten Phosphorgehaltes in der Schlacke bei den Schmelzen welche mit Kalk oder mit LD-Schlacke nachgespült werden ist deshalb höher.

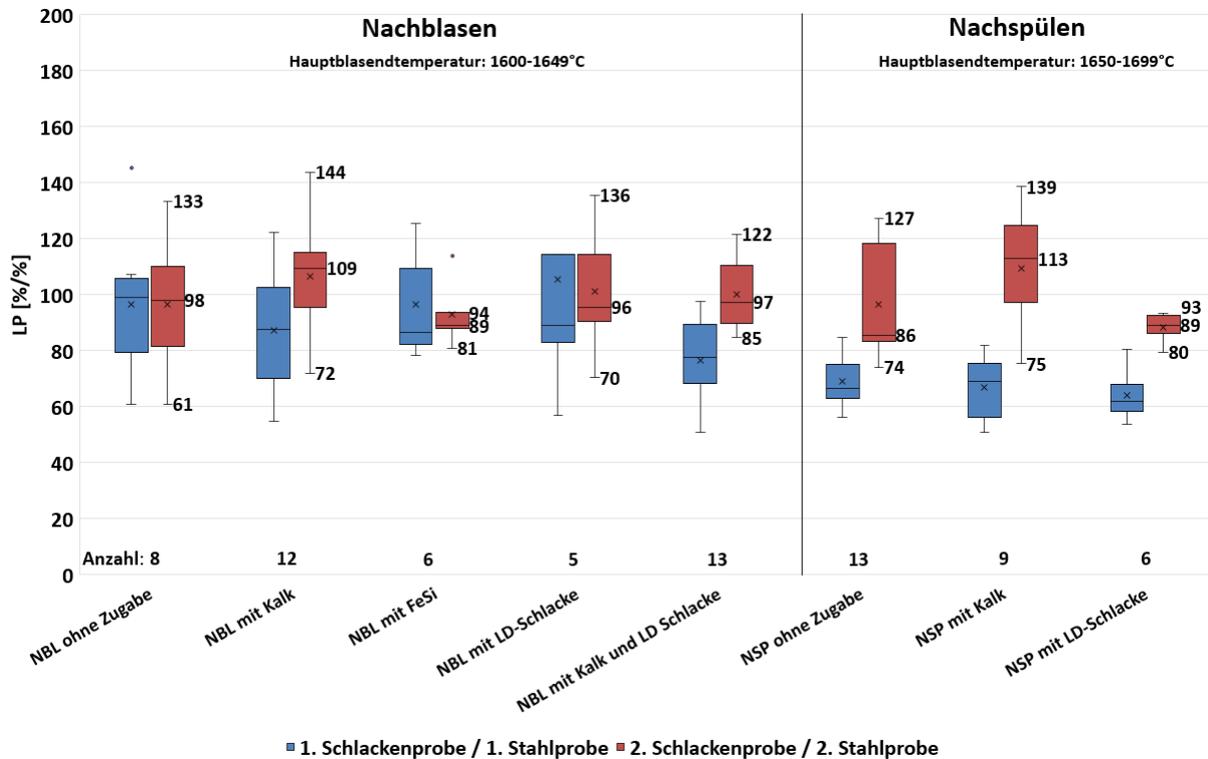


Abbildung 6-17: Phosphorverteilungen der einzelnen Nachbehandlungsarten

Dasselbe gilt für die nachgeblasenen Schmelzen. Durch das Nachblasen kommt es zu einer signifikanten Verschlackung von Eisen (siehe **Abbildung 6-20**) und somit auch ohne Zugabe während der Nachbehandlung zu einer Zunahme der Schlackenmenge. Es ist in **Abbildung 6-17** erkennbar, dass von den nachgeblasenen Schmelzen jene mit Kalkzugabe den höchsten Median erreichen. Durch Nachblasen mit FeSi kommt es zu einer leichten Zunahme des Medians, allerdings ist auch erkennbar, dass es zu einer Abnahme der Phosphorverteilung bei bereits hohen Phosphorverteilungen nach dem Hauptblasen kommt. Auffällig ist, dass sich der Medianwert bei den Schmelzen welche ohne Zugabe nachgeblasen werden durch die Nachbehandlung nach unten verschiebt. Generell bleibt der Bereich der Phosphorverteilungen auf einem ähnlichen Niveau wie nach dem Hauptblasen. Dasselbe gilt für die Schmelzen welche mit LD-Schlacke nachgeblasen werden, wobei der Median leicht zunimmt. Eine Erhöhung des Fe_{tot} Gehaltes in der Schlacke hätte aufgrund dieser Daten nur eine geringe Auswirkung auf die Phosphorverteilung, da es ohne Zugaben zu einer Abnahme des Medians kommt. Weitere mögliche Gründe für die Verringerung der Phosphorverteilung sind die Abnahme des Phosphorgehaltes in der Schlacke durch die Zunahme der Schlackenmenge

und die schlechte Abbindung des Phosphors in der Schlacke. Zusammenfassend ist eine signifikante Steigerung der Phosphorverteilung durch alle Nachspülbehandlungen und durch Nachblasen mit Kalk und Nachblasen mit Kalk und LD-Schlacke möglich.

In den ausgewerteten Daten wird die Schlackenmenge vor und nach der Nachbehandlung von einem Modell berechnet, da es keine Möglichkeit gibt das Schlackengewicht vor oder nach der Nachbehandlung im Betrieb zu messen. Da in den Modelldaten die Zugabemengen während der Nachbehandlung nicht in die Schlackenmenge einfließen wurde die „wahre“ Schlackenmenge mithilfe einer CaO-Bilanz berechnet. Die dafür verwendeten Formeln sind in **Gleichung (6-1)** und **Gleichung (6-2)** dargestellt.

$$\text{Schlackenmenge 1 [kg]} = \frac{(CaO_{\text{Eintrag}}[\text{kg}] + CaO_{\text{Hauptblasen}}[\text{kg}])}{\frac{CaO_{1.\text{Schlackenprobe}}[\%]}{100 [\%]}} \quad (6-1)$$

$$\text{Schlackenmenge 2 [kg]} = \frac{(CaO_{\text{Eintrag}}[\text{kg}] + CaO_{\text{Hauptblasen}}[\text{kg}] + CaO_{\text{Nachbehandlung}}[\text{kg}])}{\frac{CaO_{2.\text{Schlackenprobe}}[\%]}{100 [\%]}} \quad (6-2)$$

Das absolute Verhältnis zwischen Phosphor in der Schlacke und Phosphor im Stahl ist in **Abbildung 6-18** dargestellt. Es ist erkennbar, dass das Verhältnis beim Nachspülen mit Kalk und beim Nachblasen mit Kalk den höchsten Wert erreicht. Beim Nachspülen verschiebt sich das Verhältnis signifikant zu höheren Werten. Beim Nachblasen mit LD-Schlacke, mit FeSi sowie ohne Zugabe kommt es zu einer Zunahme des Verhältnisses. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass alle Nachbehandlungsarten eine Steigerung des Phosphorgehaltes in der Schlacke bewirken. Die Streubreiten der dargestellten Daten sind bei einigen Kategorien relativ groß und resultieren aus der geringen Anzahl der Proben.

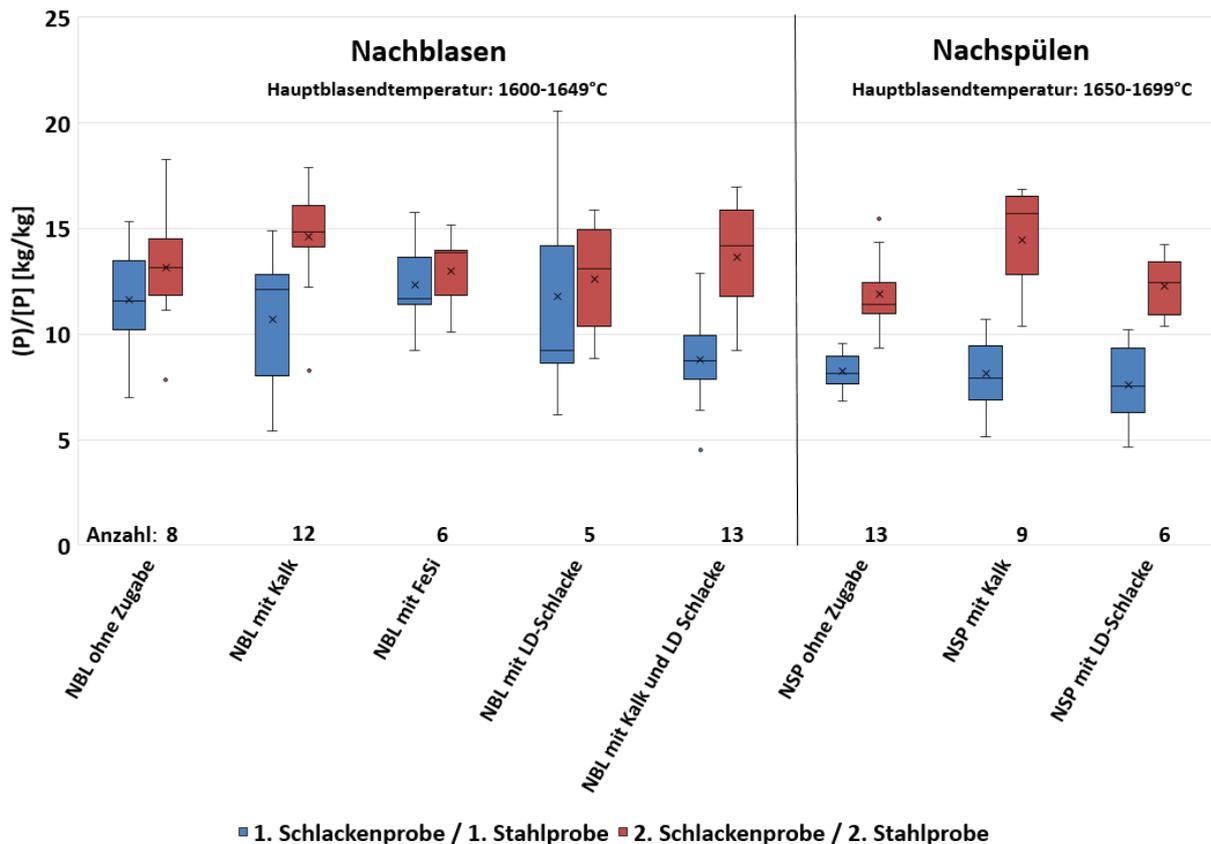


Abbildung 6-18: Darstellung des Verhältnisses zwischen Phosphor in der Schlacke und in der Schmelze

Die erreichten Entphosphorungsgrade der Nachbehandlungsarten sind in **Abbildung 6-19** angeführt. Die Nachbehandlungsart Nachblasen mit LD-Schlacke besitzt eine große Streuung des Entphosphorungsgrades. Daraus ist ableitbar, dass es durch die Zugabe von LD-Schlacke bei bereits sehr tiefen Phosphorgehalten nach dem Hauptblasen und tiefen Temperaturen nur zu einer gering ausgeprägten Entphosphorung kommt, sondern zum Teil auch zunimmt. Die höchsten Entphosphorungsgrade bei den Schmelzen, welche nachgeblasen werden, sind die Schmelzen, welche mit Kalk und LD-Schlacke nachgeblasen werden und jene welche nur mit Kalk nachgeblasen werden. Bei den Schmelzen, welche nachgespült werden, erreichen die Schmelzen die mit Kalk nachgespült werden, die höchsten Entphosphorungsgrade von rund 30 %.

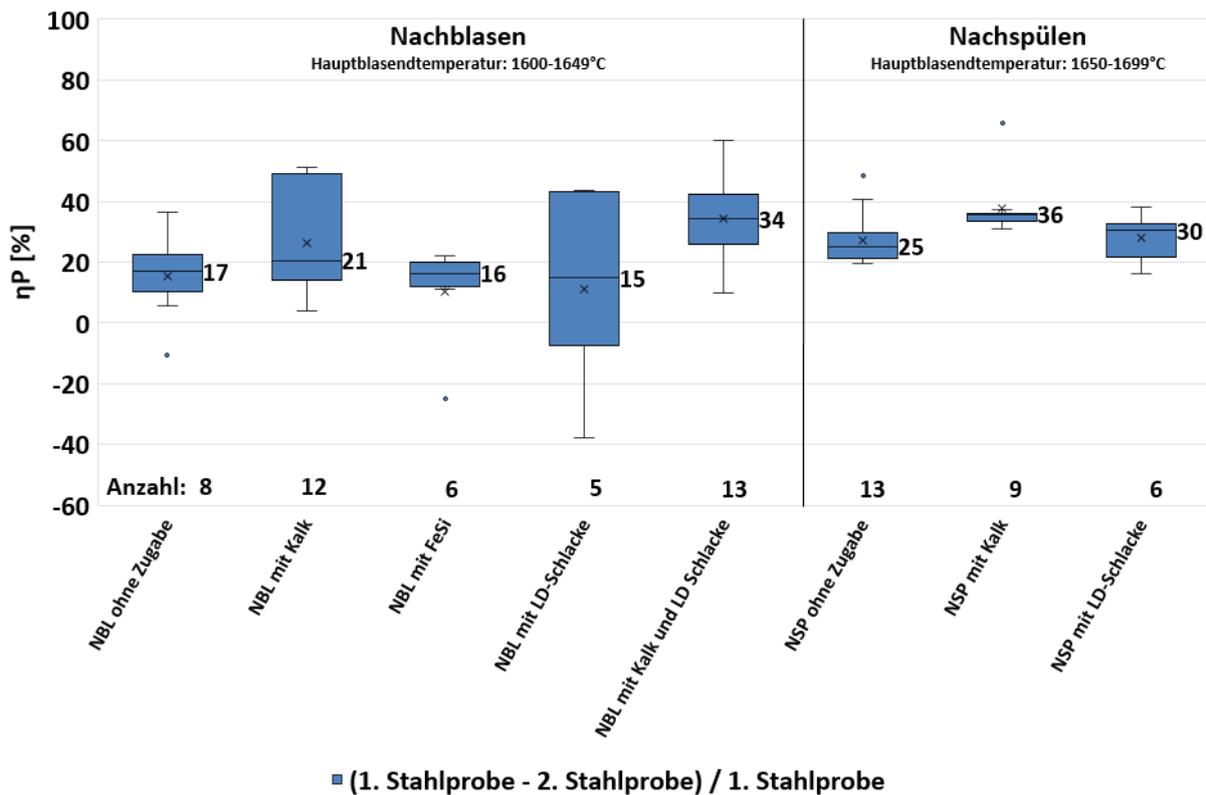


Abbildung 6-19: Entphosphorungsgrad der einzelnen Nachbehandlungsarten

Der Eisengehalt in der Schlacke vor und nach der Nachbehandlung ist in **Abbildung 6-20** dargestellt. Die starke Eisenverschlackung bei den nachgeblasenen im Vergleich zu den nachgespülten Schmelzen ist eindeutig zu erkennen. Die höchsten Eisengehalte in der Schlacke liegen bei einem Medianwert von 31,1 % bei den Schmelzen welche mit LD-Schlacke nachgeblasen wurden, wobei der Maximalwert bei 33 % Eisen in der Schlacke liegt. Die niedrigsten Eisengehalte nach der Nachbehandlung in der Schlacke treten bei nachgespülten Schmelzen ohne Zugabe auf. Der Medianwert liegt bei 19,3 % und ist vergleichbar mit dem Eisengehalt nach dem Hauptblasen bei den Schmelzen, welche ohne Zugabe nachgeblasen werden. Die Zunahme des Eisengehaltes in der Schlacke durch Nachblasen ohne Zugabe beträgt 6,5 %. Generell liegt der Fe_{tot} -Gehalt in der Schlacke nach dem Nachblasen bei bei rund 27 % und nach dem Nachspülen bei 19 %. Der Medianwert der Schmelzen, die mit LD-Schlacke nachgespült werden, liegt bei 22,2 % und somit um 3 % höher als der Durchschnitt trotz Temperatureinschränkung.

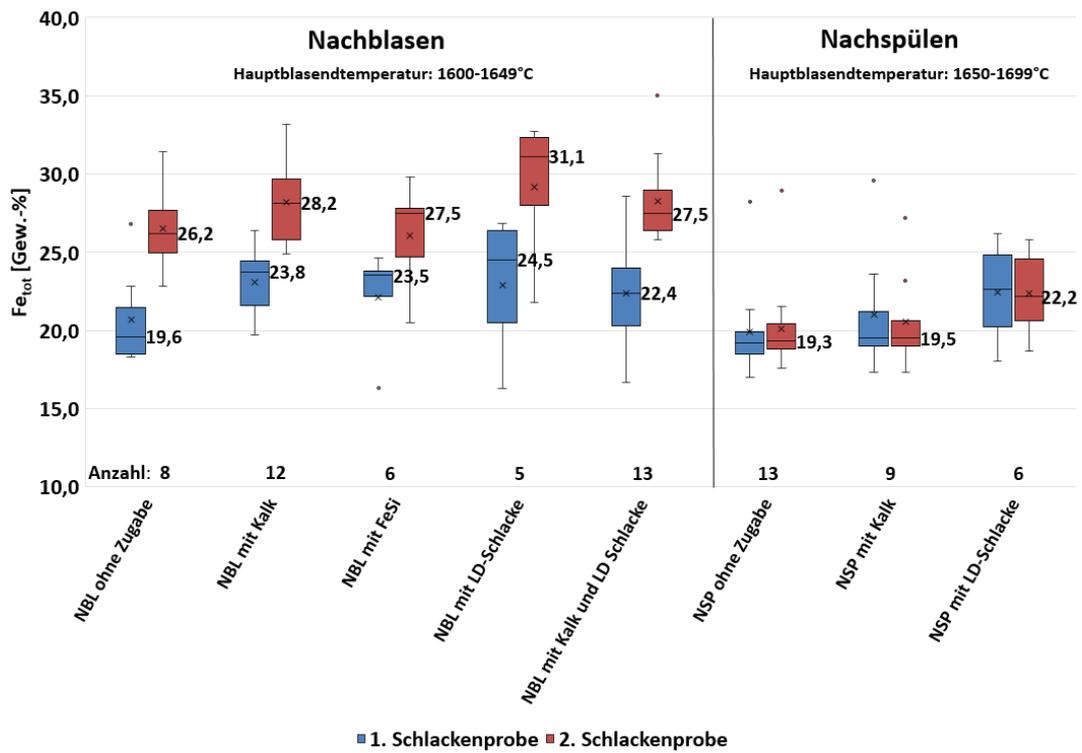


Abbildung 6-20: Darstellung der Eisenverschlackung vor und nach der Nachbehandlung

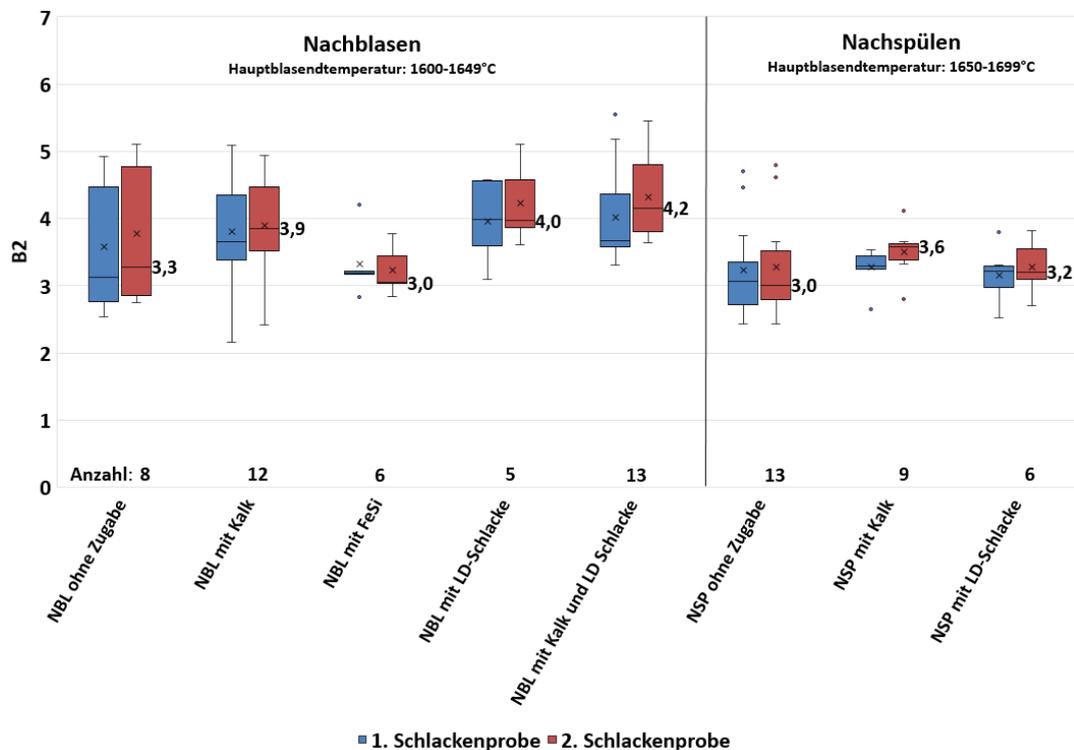


Abbildung 6-21: Basizität vor und nach der Nachbehandlung

In **Abbildung 6-21** ist die Veränderung der Basizität durch die Nachbehandlung angegeben. Die Basizität bei den Schmelzen welche ohne Zugabe nachgeblasen werden liegt in **Abbildung 6-21** nach dem Hauptblasen bei 3,1 und nach dem Nachblasen bei 3,3. Diese Zunahme lässt sich entweder dadurch erklären, dass bei manchen Schmelzen kurz vor Hauptblasende eine Kalkzugabe vorgenommen wurde, welche dann bei der ersten Messung noch ungelöst in der Schlacke vorliegt und durch das erneute Nachblasen aufgelöst werden kann. Durch die stichprobenartige Messung nur an einer Position der Schlackenoberfläche kann dies bei Schlacken mit hoher Viskosität und dadurch resultierenden inhomogenen Zusammensetzung zu abweichenden Basizitäten an unterschiedlichen Positionen führen. Bei den Schmelzen welche mit Kalk nachgeblasen wurden steigt die Basizität um 0,2. Dies passt mit den theoretischen Überlegungen überein, welche anhand des folgenden Beispiels erklärt sind. Bei einem durchschnittlichen Schlackengewicht von 20 t und ungefähr 40 % CaO und 12 % SiO₂ in der Schlacke steigert sich die Basizität bei einer Zugabe von 500-600 kg Kalk (Branntkalk besteht aus ~86 % CaO [49]) von 3,3 auf 3,5. Dasselbe gilt für die Schmelzen welche mit Kalk nachgespült werden. Durch Nachblasen mit FeSi nimmt die Basizität wie erwartet leicht ab. Bei einem durchschnittlichen Schlackengewicht von 20 t nimmt die Basizität bei einer Zugabe von 100 kg FeSi (FeSi77 besteht aus ~75 % Si [49]) von 3,3 auf 3,1 ab.

Durch die Zugabe von LD-Schlacke bleibt der Median vor und nach der Nachbehandlung konstant. Dies liegt daran, dass die Zugabe von LD-Schlacke eine ausgleichende Wirkung aufgrund ihrer mittleren Basizität von 3,3 besitzt. Diese Basizität kann jedoch aufgrund der Variation der Kühlschlackenzusammensetzung leicht schwanken. Deshalb nehmen hohe Basizitäten nach dem Hauptblasen durch Zugabe von LD-Schlacke ab, und niedrige durch Zugabe von LD-Schlacke zu. Dasselbe gilt für die Schmelzen welche mit LD-Schlacke nachgespült werden.

6.2.2 Datenauswertung für die Modellbildung

In diesem Kapitel werden die Temperaturbereiche nach dem Hauptblasen nach Häufigkeit der vorhandenen Daten ausgewählt. Die Temperatur der 2. Probe liegt in einem Temperaturbereich von 1640-1660°C und der angestrebte Phosphorgehalt sollte ≤ 60 ppm und ≤ 80 ppm nach der Nachbehandlung betragen. Wenn die Zieltemperatur bereits nach dem Hauptblasen erreicht ist, dann wird meist mit Kalk und LD-Schlacke nachgeblasen und ohne Zugabe nachgespült.

- **Nachblasen**

Die Versuchsbedingungen der einzelnen Kategorien sind in **Tabelle 6-2** dargestellt. Die Mengenangabe der Zugaben beim Nachblasen mit Kalk und LD-Schlacke beziehen sich auf die Gesamtmenge an Kalk und LD-Schlacke.

Tabelle 6-2: Versuchsbedingungen der Schmelzen für Nachblasen

	mit FeSi	ohne Zugabe	mit Kalk	mit Kalk und LD-Schlacke
Nachblasedauer [min]	1-1,5	1-1,5	1-1,5	1-1,5
Temperatur nach HBL [°C]	< 1625	1610-1650	1610-1650	1640-1660
Zugabe [kg]	100-300	/	400-500	800-1200 <small>(Σ Kalk+LD-Schlacke)</small>
Anzahl	5	7	10	6

In **Abbildung 6-22** sind die Phosphorwerte vor und nach dem Nachblasen unter den jeweils angeführten konstanten Bedingungen angegeben. Dabei ist erkennbar, dass die Schmelzen mit Temperaturen < 1625 °C häufig mit FeSi nachgeblasen werden. Dabei kommt es zu keiner Abnahme des Phosphorgehaltes mehr, da der Median hier bereits bei 50 ppm nach dem Hauptblasen liegt.

Im Temperaturbereich von 1610-1650 °C nach dem Hauptblasen wird besonders oft mit Kalk oder ohne Zugabe nachgeblasen. Dabei können mit Kalk tiefere Phosphorwerte eingestellt werden, jedoch liegt der Medianwert bereits nach dem Hauptblasen tiefer als bei den Schmelzen die ohne Zugabe nachgeblasen werden.

Bei Temperaturen die bereits der Zieltemperatur entsprechen, wird mit Kalk und LD-Schlacke nachgeblasen um den Phosphorgehalt zu senken. Dabei kommt es durch die Zugabe von Kalk und LD-Schlacke zu einer Kühlwirkung und deshalb zu einer geringeren Temperaturzunahme. Somit können auch höhere Phosphorgehalte nach dem Hauptblasen gezielt abgesenkt werden ohne eine hohe Temperaturzunahme zu gefährden.

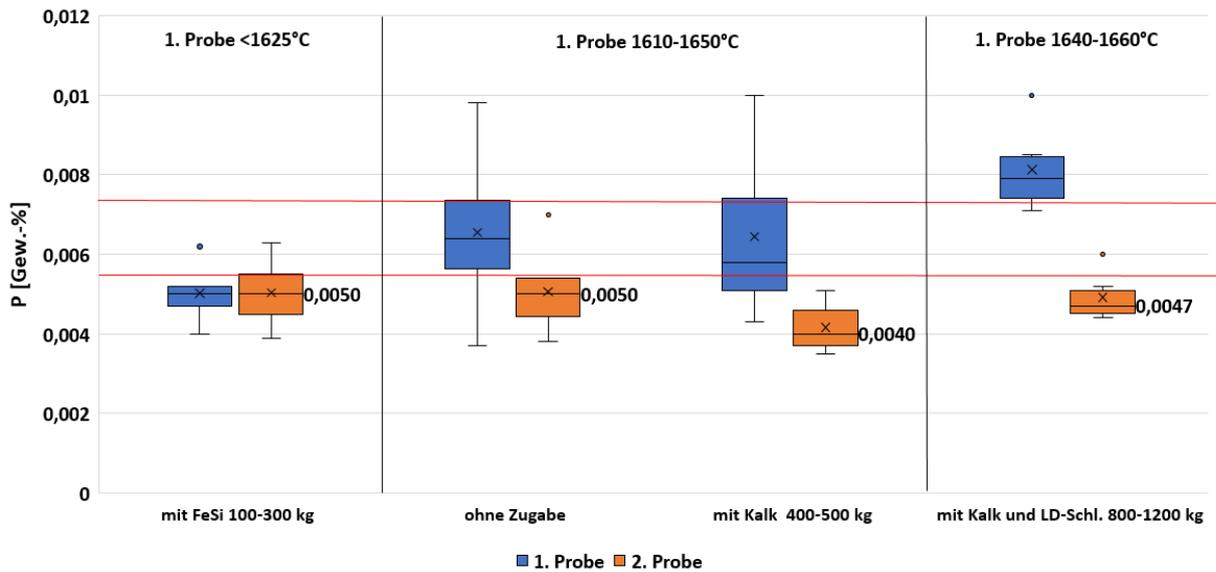


Abbildung 6-22: Phosphorwerte vor und nach dem Nachblasen (1-1,5 min)

In **Abbildung 6-23** sind die Entphosphorungsgrade der Nachbehandlungsarten in den jeweiligen Temperaturbereichen dargestellt. Dabei kommt es zu einem stetigen Anstieg der Medianwerte der Entphosphorungsgrade von tiefen zu höheren Temperaturen. Der beste Entphosphorungsgrad durch Nachblasen wird beim Nachblasen mit LD-Schlacke und Kalk bei bereits erreichter Zieltemperatur nach dem Hauptblasen erreicht.

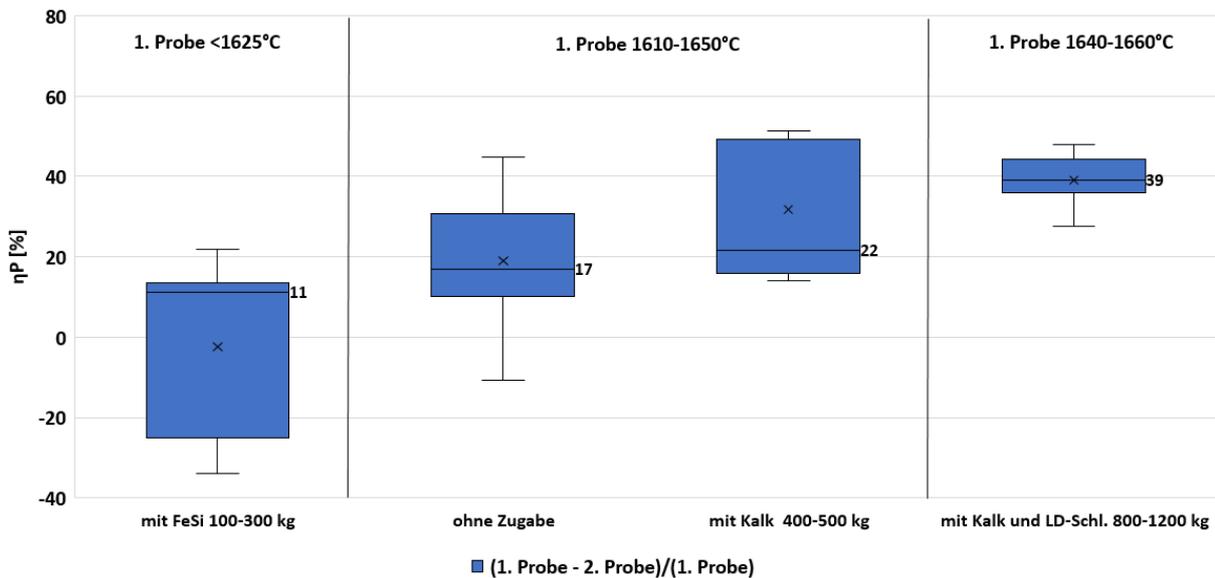


Abbildung 6-23: Entphosphorungsgrad durch Nachblasen (1-1,5 min)

In **Abbildung 6-24** sind die erreichten Phosphorverteilungen durch Nachblasen dargestellt. Dabei werden die höchsten Phosphorverteilungen durch Nachblasen mit Kalk erreicht. Durch Nachblasen mit FeSi nimmt die Phosphorverteilung stark ab. Beim Nachblasen ohne Zugabe

nimmt der Medianwert im Vergleich zur Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen leicht ab. Durch Nachblasen mit Kalk und LD-Schlacke kann eine ebenso große Steigerung der Phosphorverteilung erreicht werden wie durch Nachblasen mit Kalk.

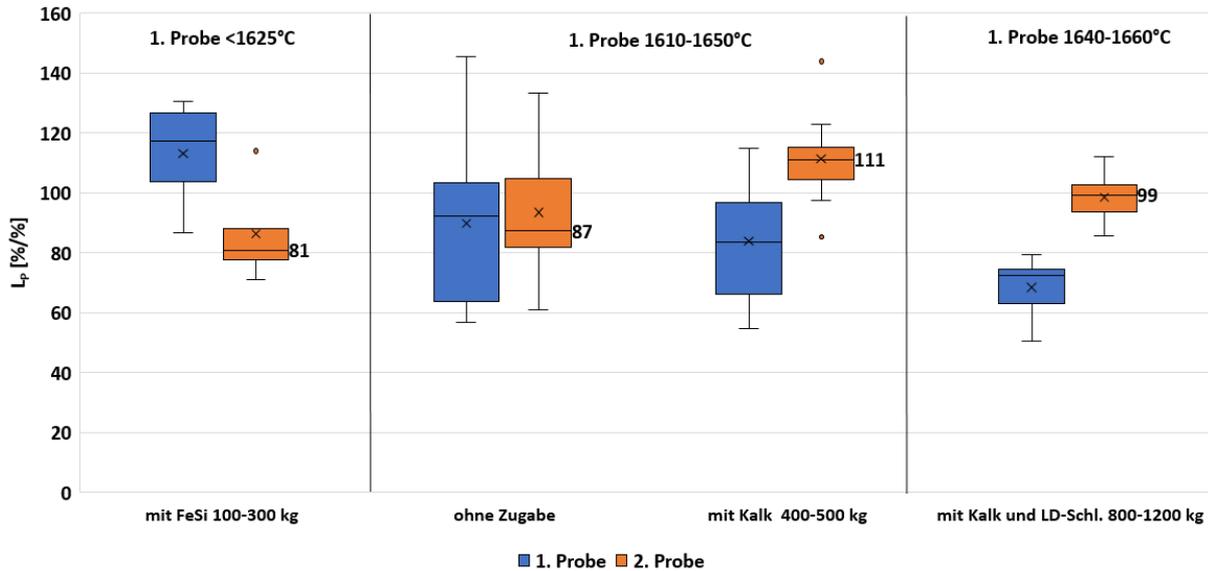


Abbildung 6-24: Erreichte Phosphorverteilungen durch Nachblasen (1-1,5 min)

- **Nachspülen**

In **Tabelle 6-3** sind die Versuchsbedingungen angegeben, unter denen die nachfolgenden Behandlungsarten durchgeführt wurden. Die Auswahl der Temperaturintervalle erfolgt anhand der Häufigkeit der vorliegenden Versuchsdaten.

Tabelle 6-3: Darstellung der Versuchsbedingungen für Nachspülen

	ohne Zugabe		mit Kalk	mit LD-Schlacke	mit LD-Schlacke
Nachspüldauer [min]	2-3	3-4	3-4	3-4	3-4
Temperatur nach HBL [°C]	1640-1660	1640-1660	1650-1680	1650-1680	>1680
Zugabe [kg]	/	/	500-750	500	1000-3000
Anzahl	9	5	6	3	6

In **Abbildung 6-25** sind die Phosphorwerte vor und nach dem Nachspülen in dem jeweiligen Temperaturintervall und der jeweiligen Zugabenart dargestellt. Es ist erkennbar, dass durch Nachspülen von 2-3 min bei Temperaturen von 1640-1660 °C nach dem Hauptblasen ein Phosphorgehaltsmedian von 48 ppm erreicht werden kann. Durch Nachspülen von 3,1-4 min im selben Temperaturintervall kann ein Phosphorgehalt von 44 ppm erzielt werden, obwohl der Medianwert nach dem Hauptblasen im Vergleich zu den Schmelzen welche 2-3 min nachgespült werden höher liegt. Im Temperaturintervall 1650-1680°C werden die meisten Schmelzen mit Kalk oder LD-Schlacke nachgespült. Durch Nachspülen mit Kalk kann ein Phosphoranteil von 46 ppm erreicht werden. Ähnlich verhält es sich bei Nachspülen mit LD-Schlacke wo ebenfalls tiefe Phosphorwerte erzielbar sind. Im direkten Vergleich der beiden ist jedoch die Entphosphorungsfähigkeit von Nachspülen mit Kalk besser, da hier die größte Abnahme des Phosphorgehaltes erzielt werden kann. Dies ist auch in **Abbildung 6-26** anhand des Entphosphorungsgrades erkennbar.

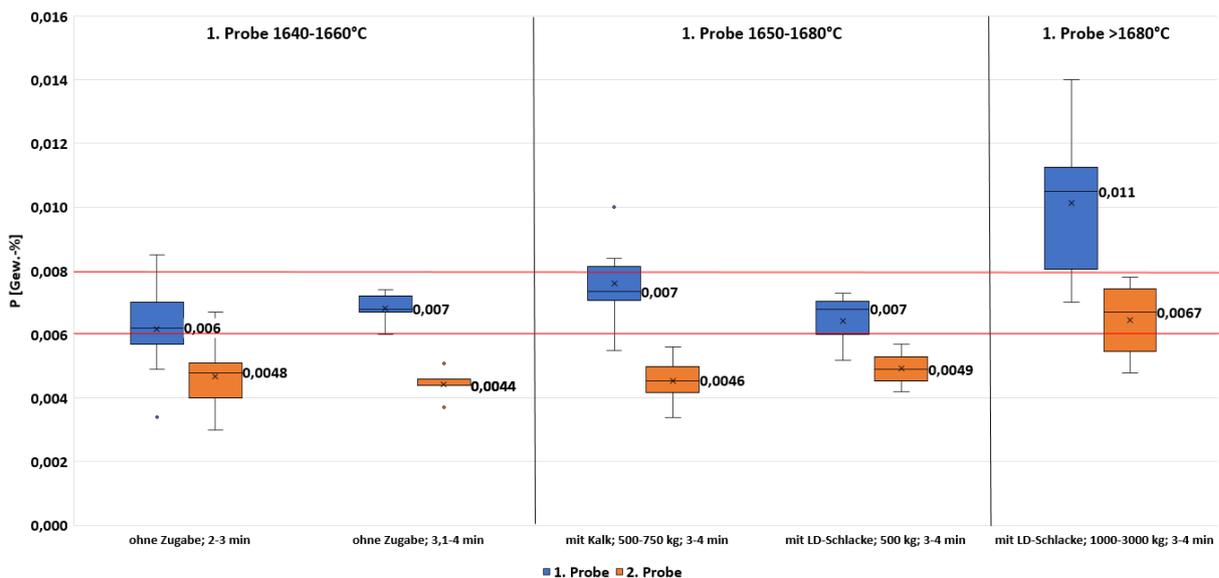


Abbildung 6-25: Phosphorwerte vor und nach dem Nachspülen

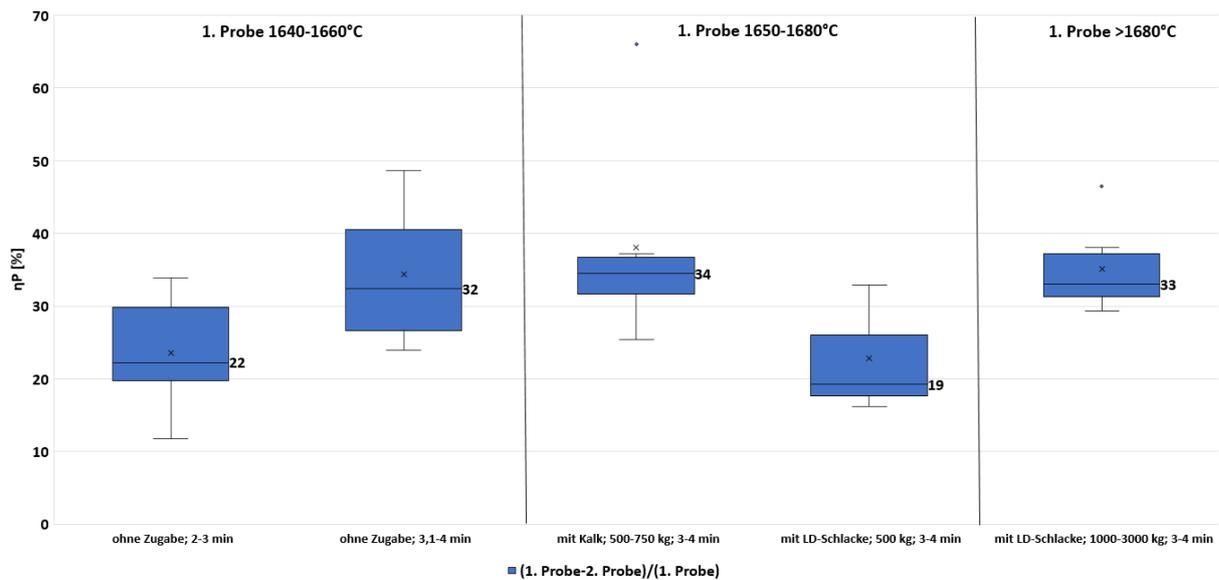


Abbildung 6-26: Erreichter Entphosphorungsgrad durch Nachspülen

Durch Nachspülen ohne Zugabe im selben Temperaturintervall können höhere Entphosphorungsgrade durch längeres Nachspülen erreicht werden. Durch Nachspülen mit 500-750 kg Kalk wird ein Entphosphorungsgrad von 34 % erzielt. Im Vergleich dazu wird durch Nachspülen mit LD-Schlacke nur ein Entphosphorungsgrad von 19 % erreicht. Bei hohen Temperaturen können Entphosphorungsgrade von 33 % durch Nachspülen mit 1-3 t LD-Schlacke eingestellt werden. Grundsätzlich ist jedoch zu erkennen, dass die Phosphorwerte im Stahl nach dem Nachspülen bei einem Gehalt von ~ 45 ppm liegen.

In **Abbildung 6-27** sind die Phosphorverteilungen der Schmelzen dargestellt. Durch 3,1-4 min Nachspülen nimmt die Phosphorverteilung von 85 auf 125 zu. Ähnlich gute Werte können auch durch Nachspülen von 2-3 min und durch Nachspülen mit Kalk erzielt werden. Es ist erkennbar, dass mit steigender Temperatur die Werte der Phosphorverteilung stark abnehmen. Die erreichte Phosphorverteilung durch Nachspülen mit 1-3 t LD-Schlacke liegt bei 82.

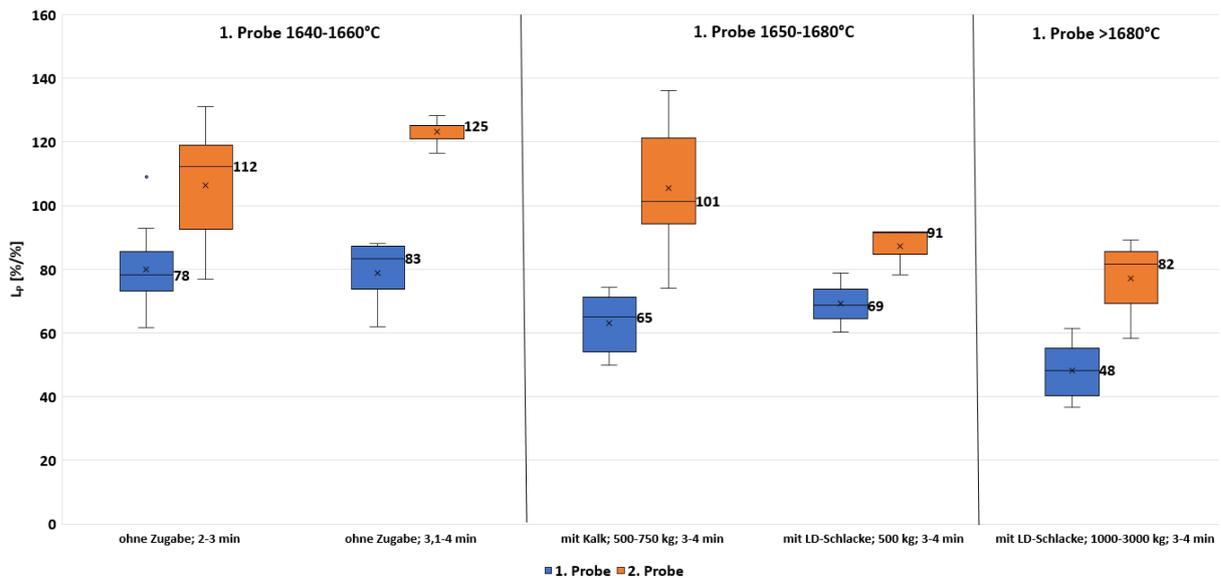


Abbildung 6-27: Phosphorverteilungen vor und nach der Nachbehandlung

6.2.3 Einfluss auf die Phosphorverteilung

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Temperatur und der Schlackenkomponenten auf die Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen und nach der Nachbehandlung dargestellt werden. Dabei wurden die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Entphosphorung ausgewählt und nach ihrer Priorität geordnet dargestellt. Der Einfluss von MgO auf die Phosphorverteilung wurde ebenfalls untersucht und im Anhang dargestellt, da kein Einfluss auf den Phosphorgehalt in dem gemessenen Gehaltsbereich festgestellt werden konnte. Da der Al_2O_3 Gehalt bei den beprobten Schlacken bei $\sim 1,5\%$ liegt ist der Einfluss von Al_2O_3 auf die Phosphorverteilung vernachlässigbar.

- **Temperatur**

In **Abbildung 6-28** und **Abbildung 6-30** ist die Phosphorverteilung abhängig von der Temperatur und der Basizität nach dem Hauptblasen dargestellt. Um die Auswirkungen der Nachbehandlung auf die Phosphorverteilung besser auswerten zu können, wurden die Daten in Nachblasen und Nachspülen eingeteilt. Die Phosphorverteilung abhängig von der Basizität und der Temperatur nach der Nachbehandlung ist in **Abbildung 6-29** und **Abbildung 6-31** dargestellt.

Die starke Abhängigkeit der Phosphorverteilung von der Temperatur ist in allen Abbildungen zu sehen. Je höher die Temperatur nach dem Hauptblasen ist, desto geringer ist die Phosphorverteilung. Dabei ist erkennbar dass die Phosphorverteilung bei Temperaturen unter 1600 °C und Basizitäten von > 4 nach dem Hauptblasen Werte von 140 erreicht. Die niedrigste

Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen wird bei Temperaturen von 1730 °C und einer Basizität > 4 gemessen. Durch das Nachblasen verschieben sich die Werte in **Abbildung 6-29** zu höheren Temperaturen und die meisten Schmelzen steigern ihre Phosphorverteilungen auf Werte über 80.

Der Basizitätseinfluss ist in **Abbildung 6-29** im Vergleich zu **Abbildung 6-28** stärker ausgeprägt und es fällt auf, dass die höchsten Phosphorverteilungen mit einer Basizität von 3,5-4 und > 4 erreicht werden. Phosphorverteilungen von 140 werden hier jedoch nicht mehr erreicht.

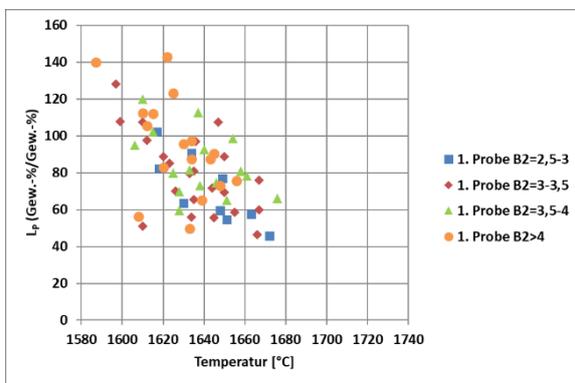


Abbildung 6-28: Datensatz Nachblasen - Einfluss der Temperatur nach dem Hauptblasen auf die Phosphorverteilung

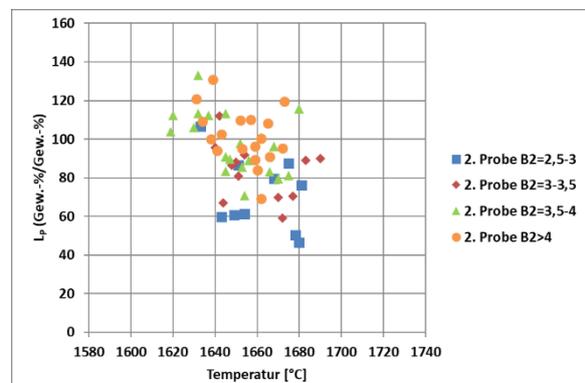


Abbildung 6-29: Datensatz Nachblasen - Einfluss der Temperatur nach dem Nachblasen auf die Phosphorverteilung

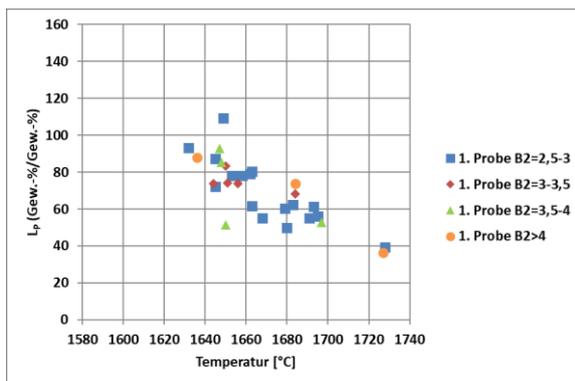


Abbildung 6-30: Einfluss der Temperatur nach dem Hauptblasen auf die Phosphorverteilung

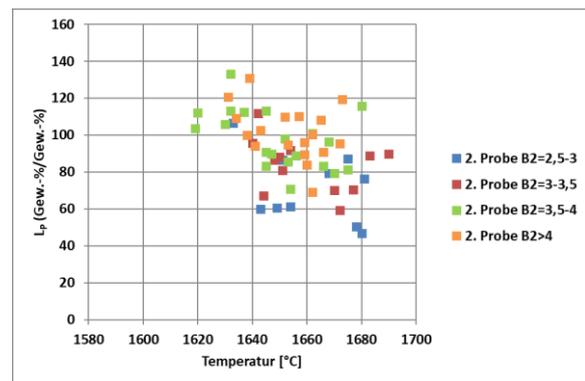


Abbildung 6-31: Einfluss der Temperatur nach dem Nachspülen auf die Phosphorverteilung

Durch die Temperaturabnahme bei der Nachspülbehandlung verschieben sich die Werte in **Abbildung 6-31** im Vergleich zu **Abbildung 6-30** zu tieferen Temperaturen. Die höchste

Phosphorverteilung wird bei einer Temperatur von 1623 °C und einer Basizität von 2,5-3 erreicht. Der Einfluss der Basizität ist hier im Vergleich zum Temperatureinfluss nicht eindeutig.

- **Basizität**

In **Abbildung 6-33** - **Abbildung 6-34** ist die Phosphorverteilung in Abhängigkeit von der Basizität und der Temperatur dargestellt. Dabei wurde der Datensatz in nachgespülte und nachgeblasene Schmelzen aufgeteilt.

Bei Betrachtung von **Abbildung 6-32** und **Abbildung 6-34** fällt auf, dass die Phosphorverteilungen bis zu einer Basizität von 4 steigen. Für Basizitäten > 4 kann keine merkliche Zunahme der Phosphorverteilung mehr erreicht werden. In **Abbildung 6-32** wird jedoch die höchste Phosphorverteilung durch zwei Schmelzen mit einer Basizität von 5 erreicht. Diese besitzen dafür sehr geringe Temperaturen, das ist mit großer Wahrscheinlichkeit der Grund für die hohe Phosphorverteilung.

In **Abbildung 6-35** ist der Einfluss der Nachspülbehandlung auf die Phosphorverteilung erkennbar, dabei verschiebt sich die Datenmenge von Phosphorverteilungen zwischen 40 bis 100 zu Werten von 60 bis 150. Auch hier ist ersichtlich, dass ab einer Basizität von 4 keine Zunahme der Phosphorverteilung mehr erreicht wird.

In **Abbildung 6-33** ist der Einfluss des Nachblasens auf die Phosphorverteilung dargestellt. Die Phosphorverteilungen verschieben sich leicht nach oben und die Temperatur nimmt zu. Die niedrigsten Phosphorverteilungen werden bei Basizitäten < 3 erreicht und die höchsten bei einer Basizität von > 4. Es ist erkennbar, dass die Phosphorverteilungen mit zunehmender Basizität von 2 bis 4 zunehmen. Zwischen den Basizitäten 4 und 5 ist keine signifikante Erhöhung der Phosphorverteilungen mehr ersichtlich.

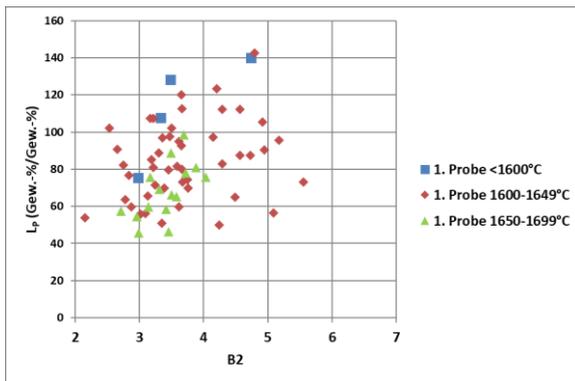


Abbildung 6-32: Einfluss der Basizität auf die Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen

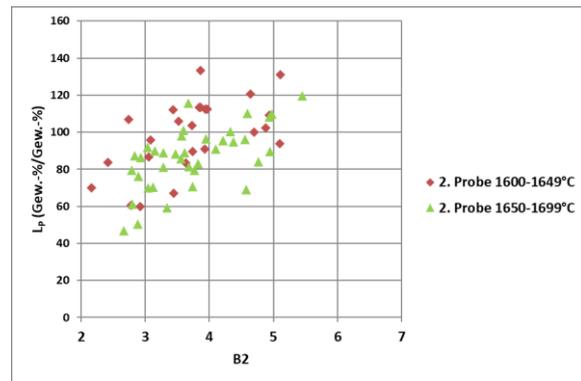


Abbildung 6-33: Einfluss der Basizität auf die Phosphorverteilung nach dem Nachblasen

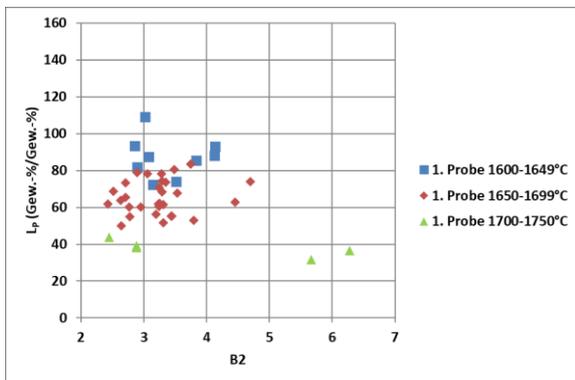


Abbildung 6-34: Einfluss der Basizität auf die Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen

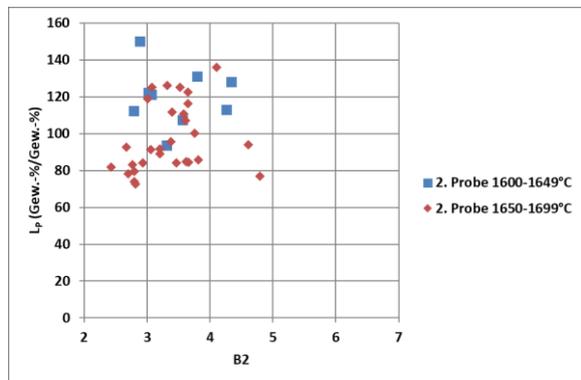


Abbildung 6-35: Einfluss der Basizität auf die Phosphorverteilung nach dem Nachspülen

- **Eisengehalt in der Schlacke**

In **Abbildung 6-37 - Abbildung 6-38** ist der Einfluss des Eisengehaltes in der Schlacke auf die Phosphorverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Dabei ist in **Abbildung 6-38** und **Abbildung 6-39** auffällig, dass die Phosphorverteilung ab einem Eisengehalt von 25 % in der Schlacke abnimmt und davor zwischen 20-25 % bei einer Temperatur von 1650-1699 °C nach dem Hauptblasen ein Maximum erreicht. Für Temperaturen von 1600-1650 °C ist die Phosphorverteilung auch bei höheren Eisengehalten hoch. Es ist anhand der Daten keine Abnahme ab einem definierten Fe_{tot} Gehalt in der Schlacke erkennbar. Dasselbe gilt für die Datenpunkte in **Abbildung 6-39**.

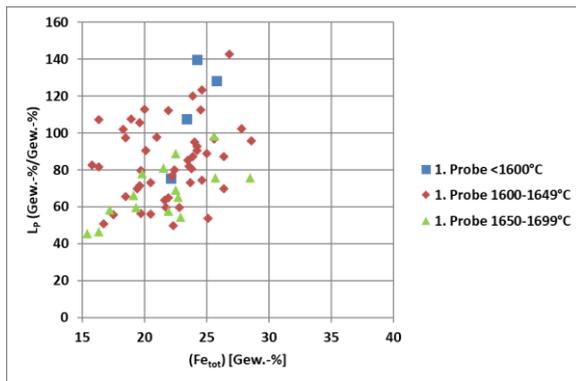


Abbildung 6-36: Einfluss des Eisengehaltes in der Schlacke nach dem Hauptblasen auf die Phosphorverteilung

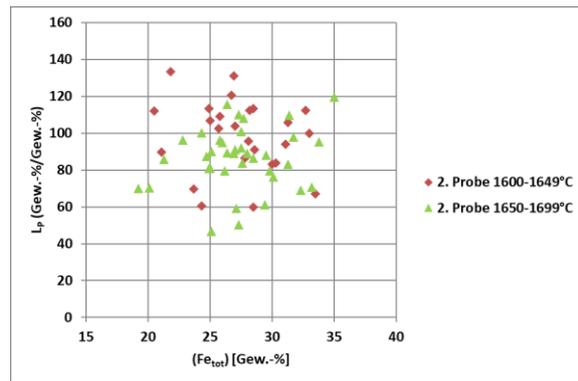


Abbildung 6-37: Einfluss des Eisengehaltes in der Schlacke nach dem Nachblasen auf die Phosphorverteilung

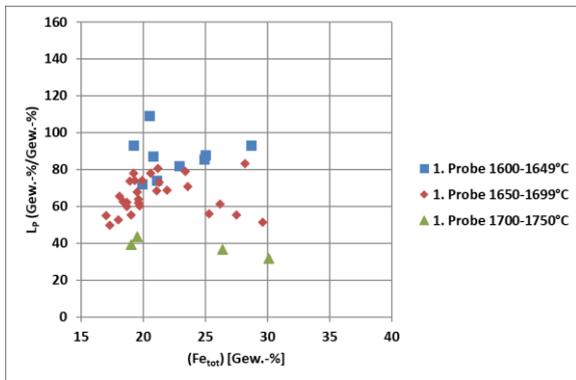


Abbildung 6-38: Einfluss des Eisengehaltes in der Schlacke nach dem Hauptblasen auf die Phosphorverteilung

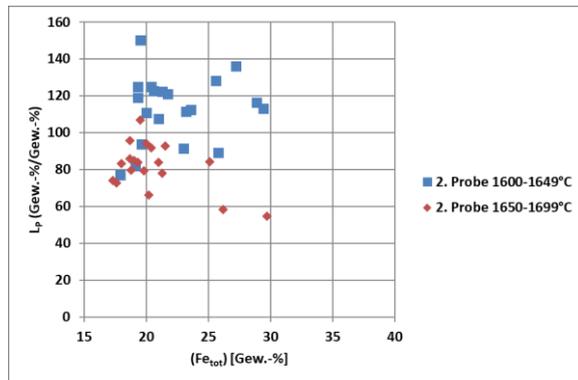


Abbildung 6-39: Einfluss des Eisengehaltes in der Schlacke nach dem Nachspülen auf die Phosphorverteilung

Abbildung 6-36 zeigt jene Schmelzen nach dem Hauptblasen, die nachgeblasen werden. Es ist keine Abnahme der Phosphorverteilung anhand der gemessenen Datenpunkte ab einem Gehalt von 25 % Fe_{tot} in der Schlacke erkennbar. Weiters weisen die Daten im Temperaturbereich von $1600-1649^{\circ}\text{C}$ eine große Streuung auf. Für die Schmelzen zwischen $1650-1699^{\circ}\text{C}$ ist jedoch erkennbar, dass die Phosphorverteilung bis 25 % Eisen in der Schlacke zunimmt. Derselbe Datensatz hat nach dem Nachblasen eine starke Streuung und die Werte bewegen sich nun in einem Bereich zwischen 20-35 % Fe_{tot} in der Schlacke. In **Abbildung 6-37** ist kein Einfluss des Fe_{tot} Gehaltes in der Schlacke erkennbar, der Temperatureinfluss ist dafür umso eindeutiger.

• Vergleich mit der Literatur

In **Abbildung 6-40 - Abbildung 6-42** werden die Korrelationen aus der Literatur mit den gemessenen Werten verglichen. Dabei wurde für jede Darstellung der Datensatz ausgewählt, der eine möglichst hohe Vergleichbarkeit mit den Daten aus der Literatur hat. In **Abbildung 6-40** sind die gemessenen Werte nach dem Hauptblasen der nachgespülten Proben erkennbar.

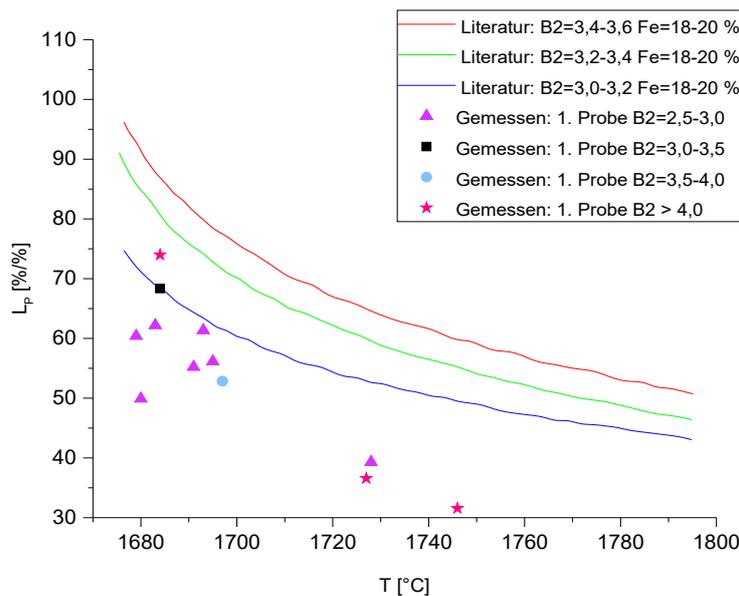


Abbildung 6-40: Korrelationsfunktionen zu Messdaten aus der Literatur [34] und gemessene Werte aus den Betriebsversuchen

Es ist in **Abbildung 6-40** erkennbar, dass die Temperatur die Phosphorverteilung stark beeinflusst. Verglichen mit den Korrelationen aus der Literatur, liegen die meisten gemessenen Werte der Betriebsversuche in einem niedrigeren Temperaturbereich. Für Temperaturen zwischen 1680-1700 °C liegt die Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen zwischen 50-65 für Basisitäten von 2,5-3. Die Hüttenwerke Krupp Mannesmann (HKM) geben eine Phosphorverteilung zwischen 1680-1700 °C und einer Basisität von 3-3,2 bei ~ 65 an [34]. Die gemessene Phosphorverteilung der Hatch LTD (Chattopadhyay [31]) liegen bei einer Temperatur von 1700 °C und einer Basisität von 3,5 bei 98, jedoch mit einem MgO-Gehalt von 0,8 % [31]. Da bei den Betriebsversuchen, welche nachgespült werden, ein mittlerer MgO Gehalt von 8 % gemessen wurde, lassen sich die höheren Phosphorverteilungswerte von Chattopadhyay damit erklären. Da für die Literaturstelle [34] kein MgO-Gehalt angegeben wurde, kann keine Aussage getroffen werden, welche Schlackenzusammensetzung genau vorliegt. Dennoch ist aufgrund der höheren Lage der gemessenen Phosphorverteilungen bei

höheren Temperaturen, davon auszugehen, dass der MgO-Gehalt in der Schlacke geringer ist. In **Abbildung 6-41** sind die gemessenen Werte nach dem Hauptblasen der nachgeblasenen Proben im Vergleich zu den Korrelationsfunktionen zu Messdaten aus der Literatur [34] dargestellt.

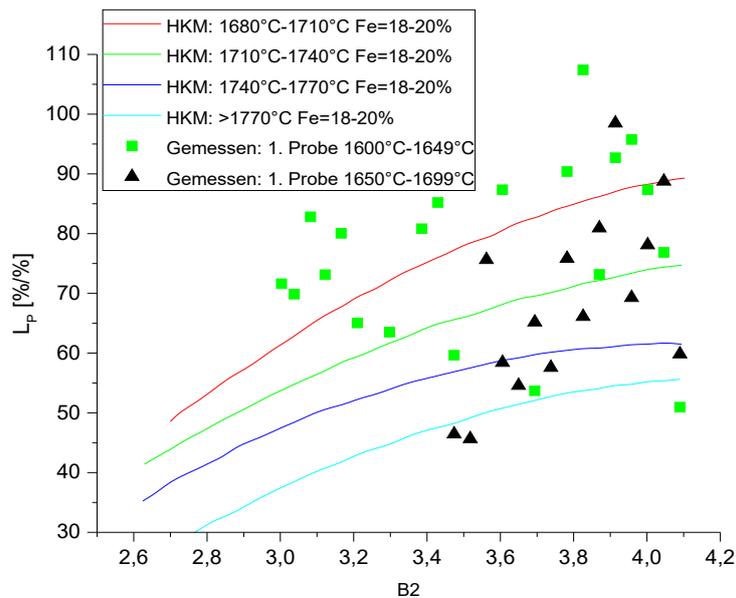


Abbildung 6-41: Gemessene Werte aus den Betriebsversuchen und Werte aus der Literatur [34]

Es ist anhand der Betriebsdaten in diesem Wertebereich, ein leichter Trend hinsichtlich der Steigung der Phosphorverteilung hin zu höheren Basizitäten erkennbar, jedoch besitzen die Daten in diesem Bereich eine große Streuung. Verglichen mit den Daten der Hüttenwerke Krupp Mannesmann, kann eine Zunahme der Phosphorverteilung bis zu einer Basizität von 4 bestätigt werden [34]. Die Autoren geben als Annahme in ihrer Veröffentlichung an, dass eine Zunahme der Phosphorverteilung bis zu einer Basizität von 4 erfolgt und danach die Phosphorverteilung abnimmt. Diese Aussage kann anhand von Datensatz 4 nicht bestätigt werden. Die Phosphorverteilungen von HKM liegen bei einer Temperatur von 1680-1710 °C und eine Basizität von 4 bei einem Wert von 90. Bei den Betriebsdaten werden ebenfalls bei einer Temperatur von 1650-1699 °C und einer Basizität von 4 Phosphorverteilungen bis zu 90 erreicht. Ähnliche Erkenntnisse können auch aus den gemessenen Daten von Chattopadhyay abgeleitet werden [31]. In seinen Betriebsdaten steigen die Phosphorverteilungen für Konverter A bis zu Basizitäten von 3,8 und für Konverter B bis zu Basizität von 4,65 an, darüber hinaus sind keine gemessenen Werte vorhanden (siehe **Kapitel 3.3.1.**).

In **Abbildung 6-42** sind die gemessenen Daten mit der besten Vergleichbarkeit zu den Literaturwerten in Hinblick auf den Eisengehalt in der Schlacke dargestellt. Es ist aufgrund der Betriebsdaten bei einer Temperatur von 1650-1699 °C zwischen 20-24 Gew.-% Fe_{tot} ein Maximum der Phosphorverteilung bei 70-80 in der Schlacke erkennbar. In der Literaturstelle werden Werte bis zu ~89 für eine Temperatur von 1680-1710 °C bei einem Fe_{tot} Gehalt von 24 Gew.-% erreicht.

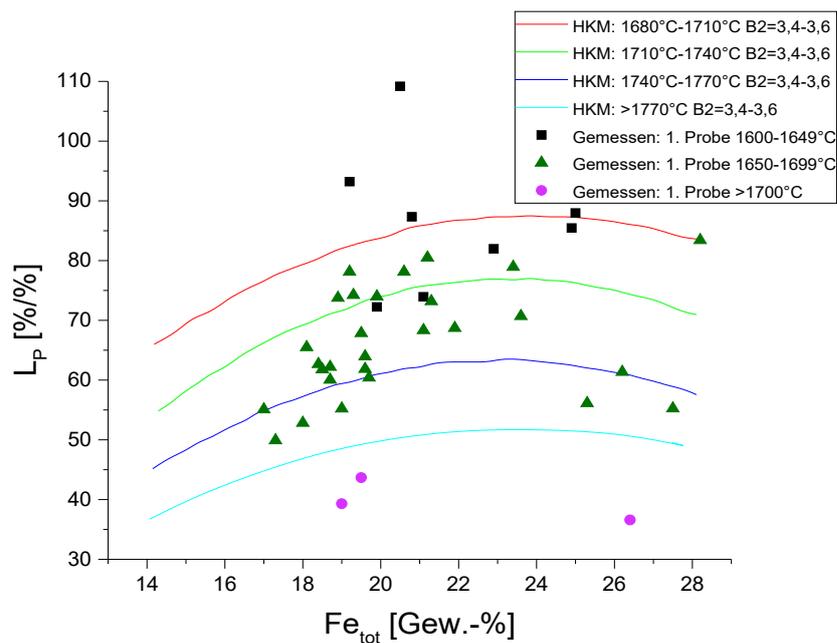


Abbildung 6-42: Gemessen Werte aus den Betriebsversuchen

Der Vergleich der Werte mit der Literatur zeigt, dass ein Maximum der Phosphorverteilung zwischen 23-25 % Fe_{tot} von der Hütte Krupp Mannesmann für Temperaturen zwischen 1680-1770 °C gefunden wurde. Aufgrund von Gleichgewichtsberechnungen von Bannenberg und Lachmund in Literaturstelle [40] kann in **Abbildung 3-9** ein Maximum der Gleichgewichts-Phosphorverteilung zwischen 25-30 % Fe_{tot} bei $B_2=3$ in der Schlacke ausgemacht werden.

Tabelle 6-4: Vergleichstabelle der maximalen Phosphorverteilungen

Maximale Phosphorverteilung			
Einflussgröße	Versuchsdaten	HKM [34]	Hatch LTD [31,32]
T = 1680-1700 °C	50-65	65	98
B ₂ = 4	90	90	105
Fe _{tot} = 24 %	70-80	89	/

6.2.4 Veränderung der Schlacken- und Stahlzusammensetzung durch die Nachbehandlung

- **Nachblasen**

In **Abbildung 6-43** ist die Eisenverschlackung durch Nachblasen aufgeteilt in die Untergruppen dargestellt. Die Zunahme der Eisenverschlackung durch Nachblasen liegt zwischen 3,6-4,1 Gew.-%/min, was einem zusätzlichen Verlust von 144-168 kg Eisen bei einem durchschnittlichen Schlackengewicht von 20 t entspricht. Nach dem Hauptblasen sind bereits ungefähr 20 Gew.-% Eisen in der Schlacke. Die zusätzliche Eisenverschlackung durch Nachblasen ist am geringsten bei den Schmelzen zu denen FeSi und Kalk während der Nachbehandlung zugegeben wird. Die höchste Zunahme wird durch Nachblasen mit LD-Schlacke gefolgt von Nachblasen mit LD-Schlacke und Kalk und Nachblasen ohne Zugabe erreicht. Die hohe Zunahme des Eisengehaltes in der Schlacke kann bei Nachblasen mit LD-Schlacke beziehungsweise mit LD-Schlacke und Kalk auch an der zugegebenen Schlacke liegen. Deren Zusammensetzung ist immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

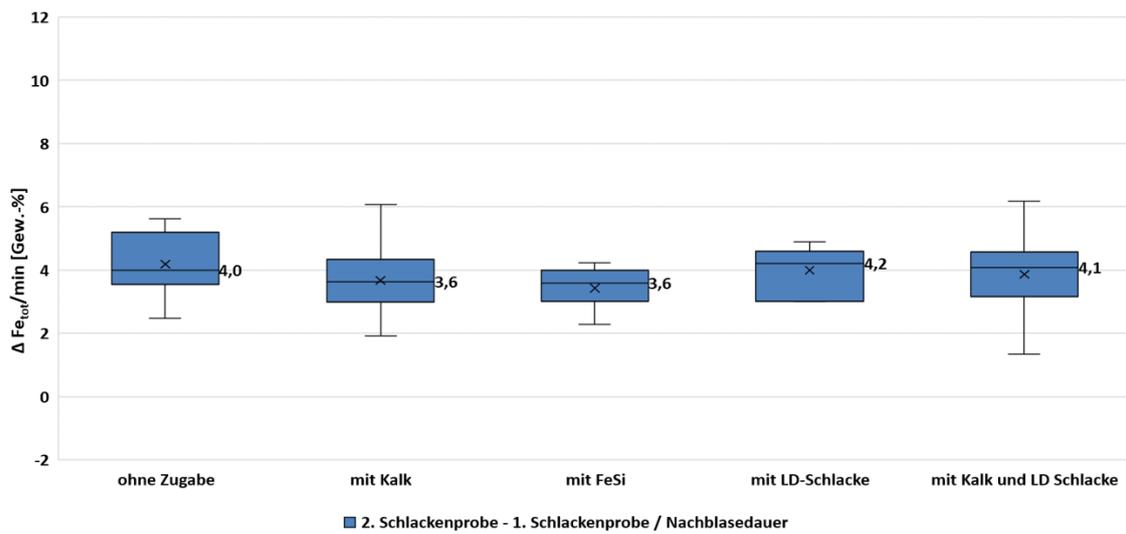


Abbildung 6-43: Eisenverschlackung durch Nachblasen

Nachblasen ist schädlich für die Feuerfestzustellung aufgrund des längeren Verbleibs der Schmelze im Tiegel bei hohen Temperaturen. Deshalb ist die Zunahme des MgO Gehaltes durch Nachblasen von Interesse, da die Feuerfestzustellung aus Magnesia-Steinen besteht. Durch Zugabe von LD-Schlacke (7,3% MgO) und Kalk (9,5% MgO) kann der Gehalt zusätzlich gesteigert werden. Grundsätzlich gilt wie bereits in **Kapitel 3.3.5** erwähnt, dass höhere MgO-Gehalte als die der MgO-Sättigung, aufgrund der Erhöhung der Schmelztemperatur der Schlacken, zu hohen Viskositäten führen und sich negativ auf die Entphosphorung auswirken.

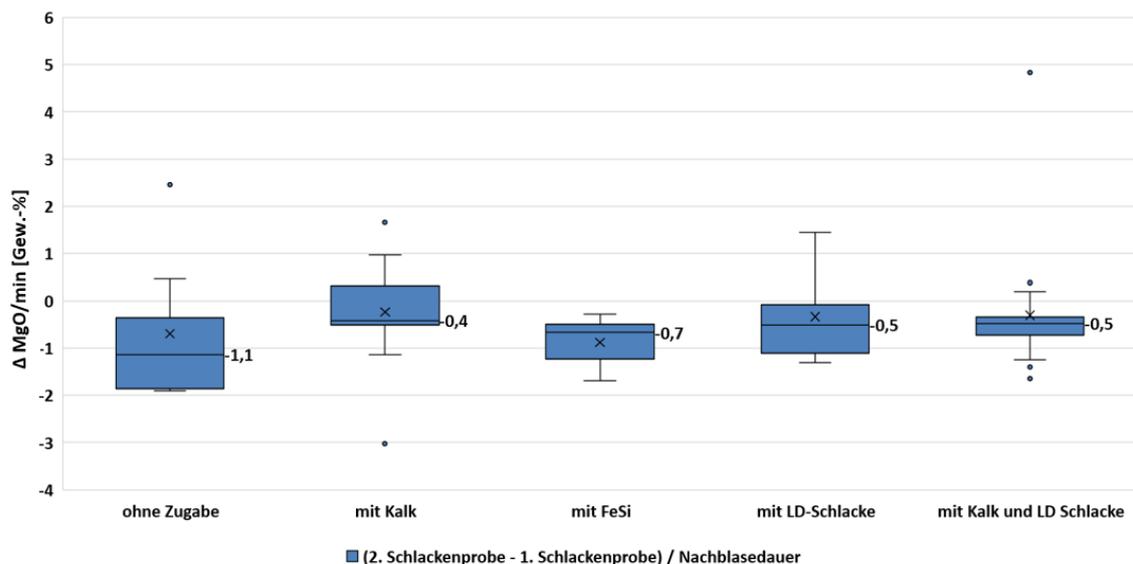


Abbildung 6-44: Verschlackung von MgO durch Nachblasen

In **Abbildung 6-44** ist die Veränderung des MgO-Gehaltes in der Schlacke durch Nachblasen erkennbar. Grundsätzlich ist eine Abnahme des MgO-Gehaltes in der Schlacke ersichtlich, was darauf zu führen ist, dass durch die Nachblasebehandlung sehr viel Eisen verschlackt wird und durch die Zugaben zusätzlich die Schlackenmenge erhöht wird. Deshalb nimmt der MgO Anteil aufgrund der Verdünnung ab. Bei den Schmelzen, die mit Kalk, LD-Schlacke oder mit Kalk und LD-Schlacke nachgeblasen wurden, nimmt der MgO Gehalt (im 3. und 4. Quantil) in manchen Fällen auch zu. Diese Zunahme lässt sich grundsätzlich anhand der Zugaben erklären, jedoch ist auch das Abplatzen von zuvor aufgebrachtener Schlacke mit hohem MgO-Gehalt (Slag-Splash) oder im schlimmsten Fall des Abbaus von Feuerfestmaterial im Bereich der Probennahme nicht auszuschließen. Die Möglichkeit, dass die MgO Zunahme von der Feuerfestzustellung bzw. von der zuvor aufgetragenen Slag-Splash Schicht stammt, erhärtet sich durch die Betrachtung der Schmelzen, welche ohne Zugabe nachgeblasen werden, da hier Schmelzen beprobt wurden, bei denen der MgO Gehalt nach dem Nachblasen zunimmt.

Die Abnahme des Mangangehaltes in der Schmelze durch Nachblasen ist in **Abbildung 6-45** dargestellt. Durch Zugabe von FeSi wird, am wenigsten Mangan in der Schmelze abgebaut. Die höchste Abnahme von Mangan in der Schmelze erfolgt durch Zugabe von LD-Schlacke während des Nachblasens. Durch Nachblasen mit Kalk sowie mit Kalk und LD-Schlacke nimmt der Mangangehalt ungefähr um 0,009 Gew.-%/min ab. Die Streuung der Werte ist jedoch bei Nachblasen mit Kalk und LD-Schlacke höher als bei Nachblasen mit Kalk. Es wird eine Manganabnahme bis zu 0,016 Gew.-%/min erreicht wobei der durchschnittliche Mangangehalt im Stahl bei 0,12 Gew.-% liegt.

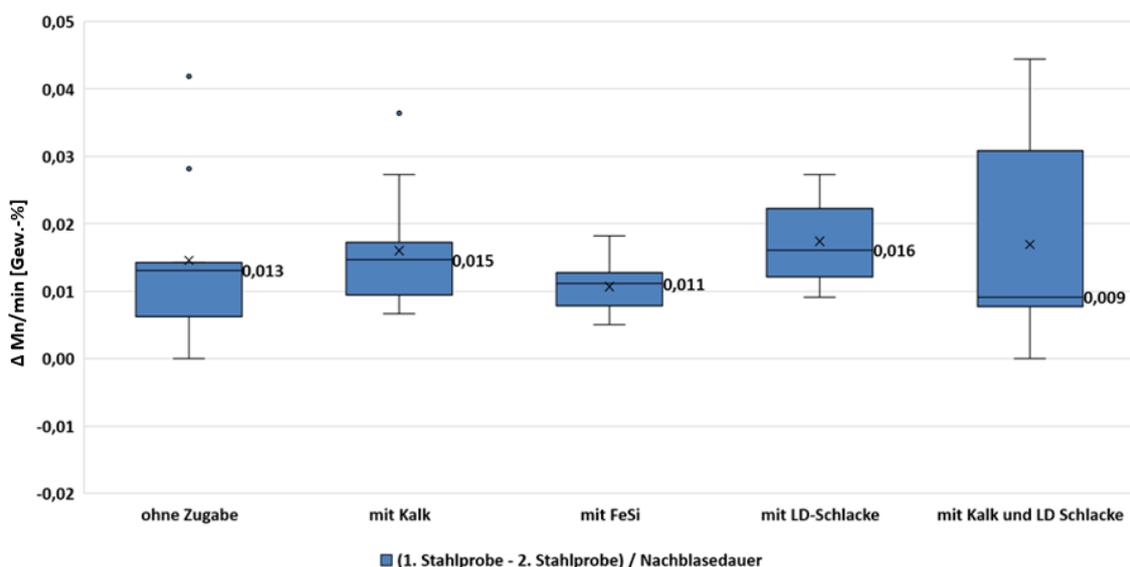


Abbildung 6-45: Abnahme des Mangangehaltes durch Nachblasen im Stahl

Die Veränderung des Sauerstoffgehaltes in der Schmelze durch das Nachblasen ist in **Abbildung 6-46** dargestellt. Dabei ist erkennbar, dass der Sauerstoffgehalt durch das Nachblasen nicht nur steigt, sondern auch fällt. Die tiefsten Werte der Sauerstoffabnahme liegen bei -150 ppm und die höchsten Werte der Zunahme bei 370 ppm.

Die Abnahme des gelösten Sauerstoffgehaltes im Stahl kann in manchen Fällen auf die Probenahme rückgeführt werden. Aufgrund der automatisierten Messung mithilfe der Sublanze kann es in manchen Fällen zu Problemen bei der Sauerstoffmessung kommen. Deshalb muss der Tiegel gekippt werden und eine erneute Sauerstoffmessung durchgeführt werden. Diese Messung erfolgt dann direkt vor der Schlacken-Probenahme. Deshalb kann aufgrund der Wartezeit und der durchgängigen Spülung ein Sauerstoffabbau (~100ppm) erfolgt sein.

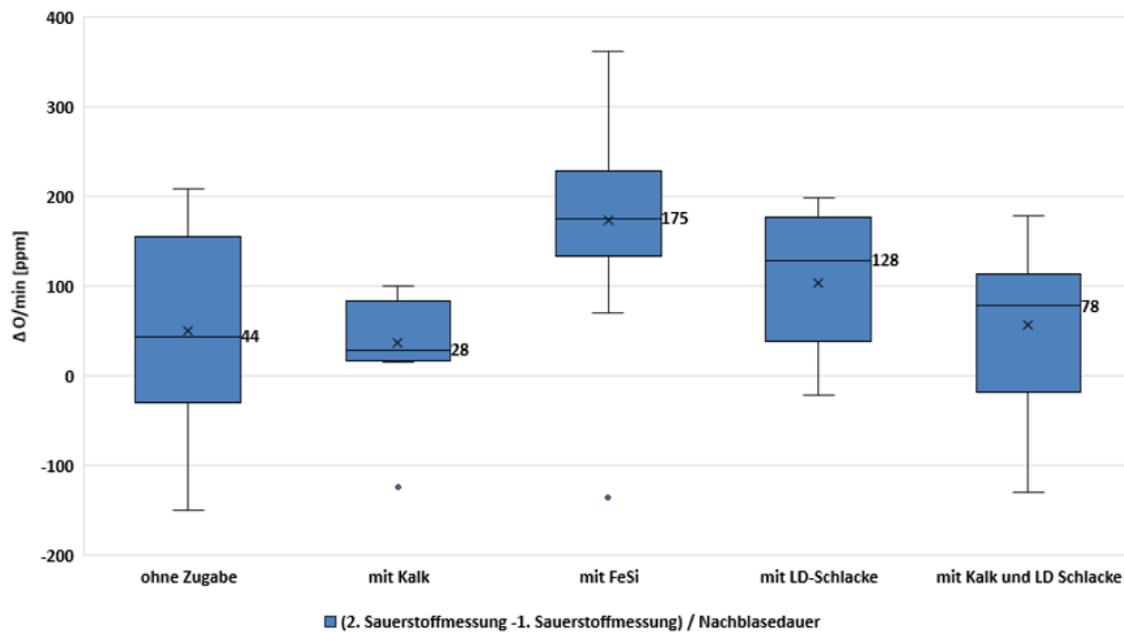


Abbildung 6-46: Sauerstoffzunahme in der Schmelze durch Nachblasen

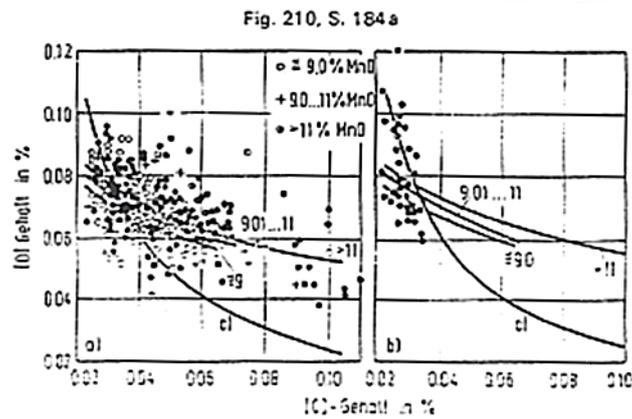


Abbildung 6-47: Vergleich des Oxidationsgrades der Schmelze bei niedrigen Kohlenstoffgehalten [58]

Eine weitere Erklärung für den Sauerstoffabbau ist in **Abbildung 6-47** dargestellt. Wenn der Kohlenstoffgehalt im Bad unter 0,05 Gew.-% sinkt, wird die Sauerstoffkonzentration durch den Zustand der Schlacke bestimmt. In **Abbildung 6-47** ist dargestellt, wie steigende MnO-Gehalte in der Schlacke die Form und Lage der Gleichgewichtskurven verändern. Der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes wird gleichzeitig geringer [58]. Somit kann durch eine Abnahme des MnO-Gehaltes in der Schlacke die Gleichgewichtslinie zu tieferen Werten hin verschoben werden und somit der Sauerstoffgehalt in der 2. Probe geringer ausfallen wie in der 1. Probe.

- **Nachspülen**

Die Verschlackung von Eisen durch Nachspülen ist in **Abbildung 6-48** dargestellt. Während des Nachspülens wird kein Sauerstoff mehr zugeführt und es kommt deshalb zu keiner beziehungsweise zu fast keiner Veränderung des Eisengehaltes in der Schlacke mehr. Die Abnahme des Eisengehaltes in manchen Fällen kann durch die Rückreduktion von FeO aus der Schlacke erklärt werden und die leichte Zunahme des Eisengehaltes bei den Schmelzen welche mit LD-Schlacke nachgespült werden, auch wieder durch die Zugabe von LD-Schlacke mit höheren Fe-Gehalt in der Schlacke bzw bei denen ohne Zugabe durch hohe Sauerstoffgehalte in der Schmelze nach dem Hauptblasen.

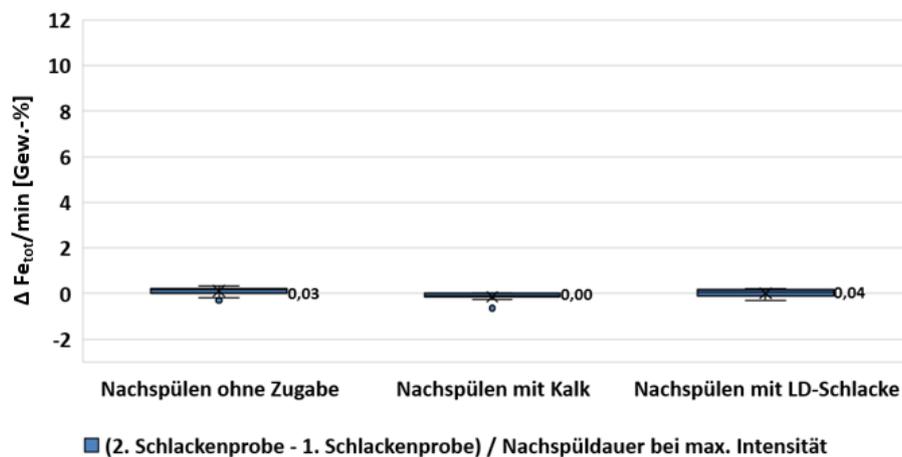


Abbildung 6-48: Verschlackung von Eisen durch Nachspülen

In **Abbildung 6-49** ist die Abnahme des Mangangehaltes durch Nachspülen dargestellt. Die Abnahme durch Nachspülen mit LD-Schlacke ist am Größten, wobei der Wert verglichen mit den Schmelzen, die nachgeblasen wurden sehr gering ist. Die zusätzliche Manganoxidation bei den Schmelzen, die mit LD-Schlacke nachgespült werden, lässt sich damit erklären, dass die Temperatur und somit meist auch der Sauerstoffgehalt nach dem Hauptblasen höher ist als bei den Schmelzen, die nur nachgespült bzw nur mit Kalk nachgespült wurden. Außerdem wird die Schlackenmenge durch die Zugabe von LD-Schlacke erhöht und somit die Reaktionsfläche vergrößert.

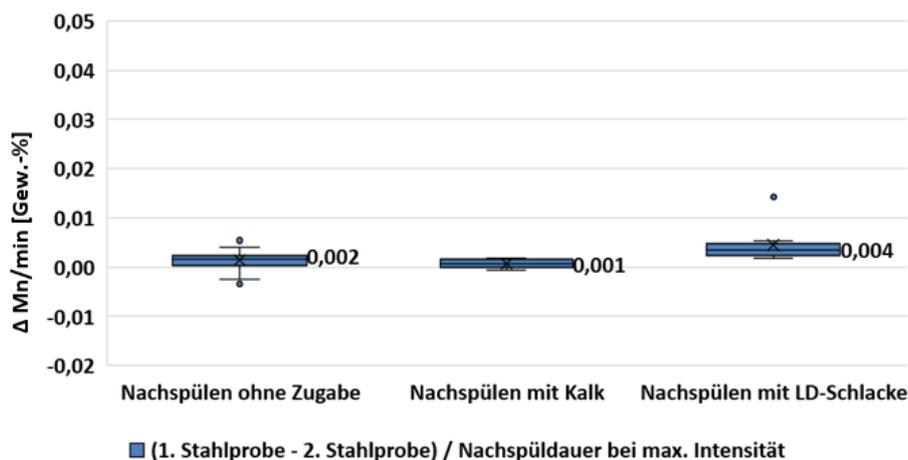


Abbildung 6-49: Abnahme von Mangan in der Schmelze durch Nachspülen

Die Zunahme des MgO-Gehaltes in der Schlacke ist in **Abbildung 6-50** dargestellt. Dabei ist erkennbar, dass fast die Hälfte aller Schmelzen, die ohne Zugabe nachgespült wurden, eine MgO Zunahme zwischen 0-1,9 % erreichen. Diese Zunahme lässt sich nur anhand des Feuerfestmaterials oder des Abplatzens von Slag-Splash Schlacke von der

Konverterausmauerung erklären, da zu keinem Zeitpunkt Rohmagnesit, Kalk oder zusätzliche LD-Schlacke zugegeben wurde. Bei den mit Kalk nachgespülten Schmelzen haben $\frac{3}{4}$ aller Schmelzen eine MgO Zunahme von 0-2,1 %. Die MgO Zunahme bei den mit LD-Schlacke nachgespülten Schmelzen, liegt bei etwas weniger als der Hälfte aller gemessenen Proben zwischen 0-1,8 %.

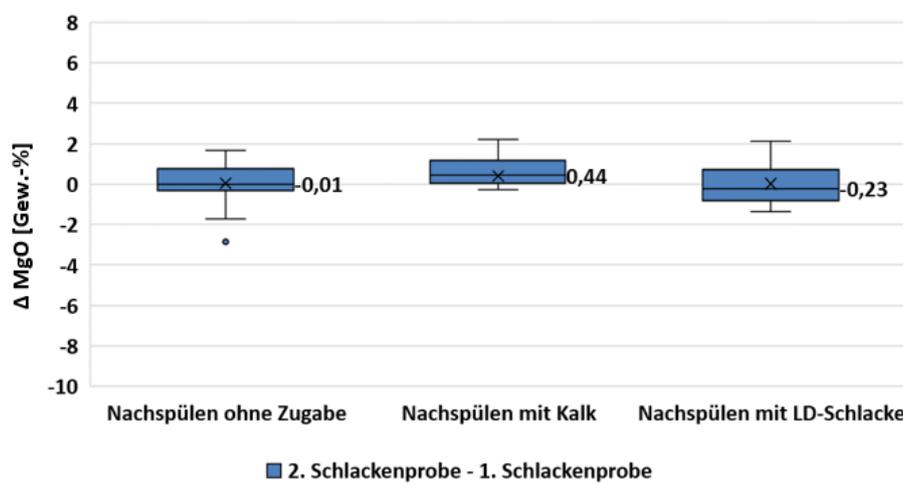


Abbildung 6-50: Zunahme des MgO-Gehaltes in der Schlacke durch nachspülen

Diese Zunahme lässt sich hier durch die Zugaben erklären. Da die MgO Verschlackung bei den Schmelzen, die nachgespült werden, höher ist als bei den Schmelzen die nachgeblasen werden, ist davon auszugehen, dass durch das Nachspülen bei höheren Temperaturen das Feuerfestmaterial stark angegriffen wird entgegengesetzt der gängigen Meinung, dass nur Nachblasen negative Auswirkungen auf das Feuerfestmaterial aufweist. Aufgrund der hohen Temperaturen nach dem Hauptblasen und der anschließend längeren Zeitspanne, um die Temperatur zu senken, ist der Angriff auf das Feuerfestmaterial ebenso gegeben. Dies lässt sich auch damit erklären, dass der Median bei den Schmelzen welche mit LD-Schlacke nachgespült werden, geringer ist, da die Abkühlung durch die Zugabe von Kühlmittel rascher erfolgt, als bei den Schmelzen die ohne Zugabe nachgespült werden.

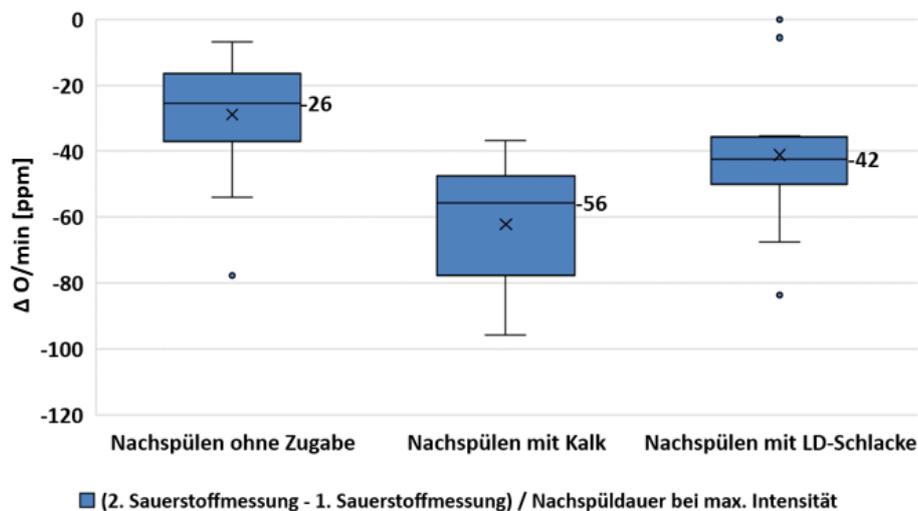


Abbildung 6-51: Sauerstoffabnahme in der Schmelze durch Nachspülen

In **Abbildung 6-51** ist die Sauerstoffabnahme im Stahlbad während der Nachspülbehandlung angeführt. Dabei nimmt der Sauerstoffgehalt am stärksten bei den Schmelzen ab, bei denen mit Kalk nachgespült wurde, gefolgt mit LD-Schlacke nachgespülten. Die Sauerstoffabnahme ist am geringsten bei den Schmelzen ohne Zugabe. Es ist jedoch eindeutig, dass der Sauerstoffgehalt durch Nachspülen abnimmt.

6.2.5 Veränderung der Phasenzusammensetzung durch die Nachbehandlung

Wie bereits in **Kapitel 2.2** erwähnt, besitzen die C2S und C3S Phasen die größte Abbindungsmöglichkeit für Phosphor. Eine zusätzliche Abbindung erfolgt noch in der Wüstitphase und im Freikalk. Um den Einfluss der Nachbehandlung auf die Phasenbildung herauszufinden, wurden zwölf Schlacken mithilfe von Röntgendiffraktometrie analysiert. Dabei repräsentieren jeweils zwei eine Schlacke vor und nach der Nachbehandlung. Es wurden somit insgesamt sechs Schmelzen mit unterschiedlicher Nachbehandlungsart ausgewertet. Die chemischen Formeln der gefundenen Phasen sind im **Anhang** dargestellt.

Die Schlackenproben wurden gezielt ausgewählt, um die Phasenzusammensetzungen von Proben mit tiefen Phosphorgehalten im Stahl zu analysieren. Aufgrund der rascheren Abkühlung der Schlackenproben nach der Probennahme, liegt es nahe, dass es zur Ausbildung von anderen Phasen wie bei langsamer Abkühlung in der Schlackengrube kommt. Ein Beispiel dafür sind die in **Abbildung 6-53** und **Abbildung 6-56** die gefundenen Harturite (C3S).

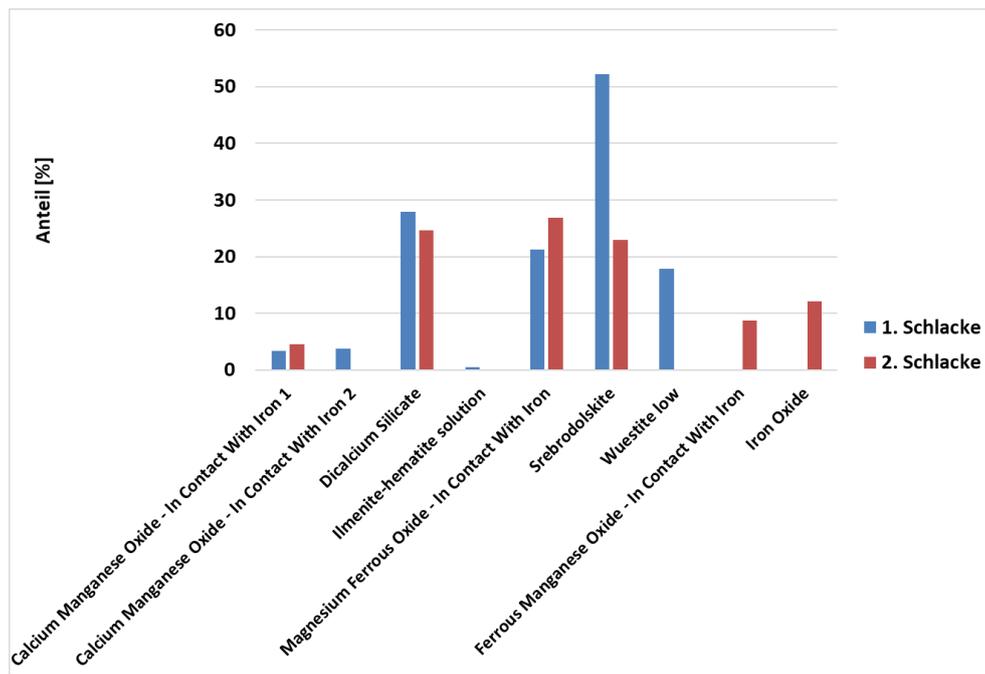


Abbildung 6-52: Phasenänderung durch Nachblasen ohne Zugabe

In **Abbildung 6-52** ist die Bildung von Eisenoxid und Eisenmanganoxid durch Nachblasen erkennbar. Es kommt zu einer Abnahme der Dikalziumsilikate, der Srebrodolskite und der Magnesiumoxide. Die chemische Analyse zeigt außerdem eine Abnahme der Phosphorverteilung von 145 auf 111. Die Phosphorwerte im Stahl liegen bei 37 und nach dem Nachblasen bei 41 ppm. Aufgrund der Zunahme von FeO durch Nachblasen in der Schlacke kommt es zu einer Verschiebung in Richtung des FeO Eckes im Ternären System. Die Phasenzusammensetzung verschiebt sich somit aus dem C2S Bereich heraus und bewirkt somit eine Abnahme der vorher gebildeten Phase.

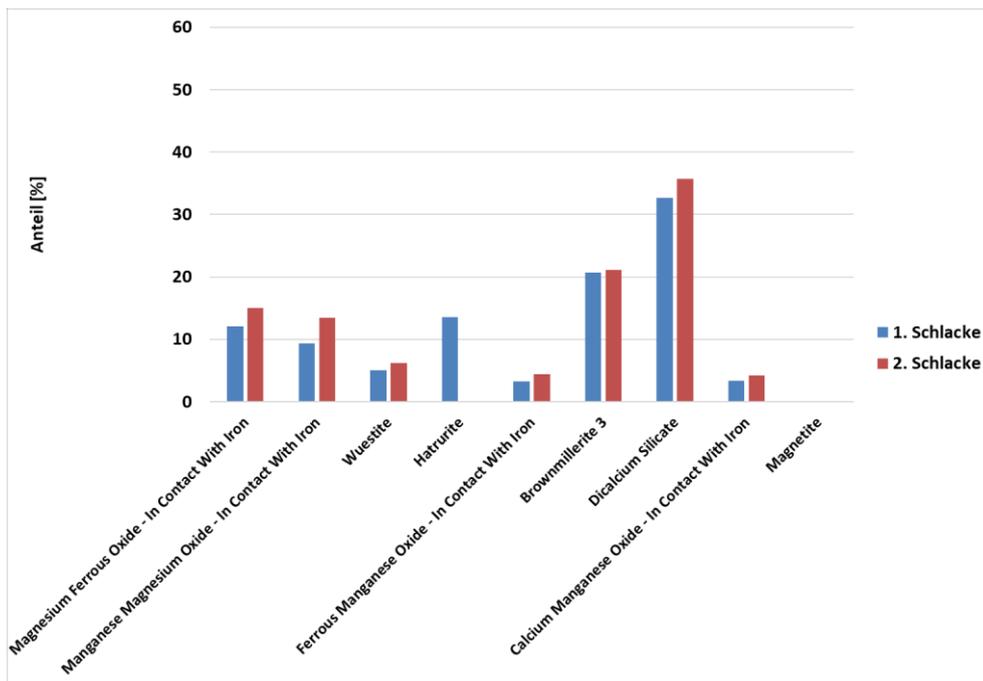


Abbildung 6-53: Phasenänderung durch Nachblasen mit Kalk

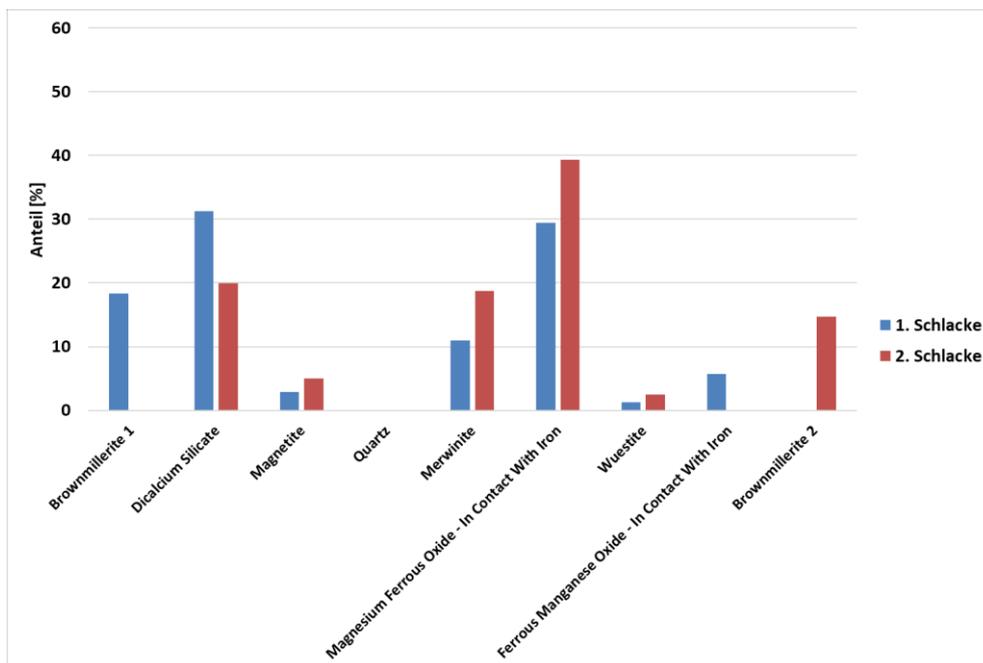


Abbildung 6-54: Phasenänderung durch Nachblasen mit FeSi

In **Abbildung 6-53** kommt es durch das Nachblasen mit Kalk zu einer Zunahme der Dicalciumsilikate. Es werden Hartrurite (C3S) in der 1. Schlacke gefunden, welche in der 2. Schlacke nicht mehr vorhanden sind. Zusätzlich nimmt der Anteil der Wüstite, Braunmillerite, Magnesiumoxide und der Mn-, Mg-Oxide zu. Bei Betrachtung der chemischen Analyse

nehmen die gemessene Phosphorverteilung von 114 auf 115 durch die Nachbehandlung zu und der Phosphorgehalt im Stahl von 41 auf 37 ppm ab. Durch die Zunahme der Mangan- und Magnesiumoxide nach dem Nachblasen, verschiebt sich die C3S und C2S Phase in das CaO Eck im ternären System und somit liegt die Zusammensetzung nur mehr im C2S Gebiet. Durch die Zugabe von Kalk kommt es zu einer Stabilisierung der C2S Phase.

Durch Nachblasen mit FeSi kommt es in **Abbildung 6-54** zur Zunahme von Magnetit und Merwinit sowie Magnesiumoxid. Durch die Zunahme von MgO in der Schlacke verschiebt sich das C2S Gebiet in die CaO-Ecke des ternären Systems. Als Folge nehmen die Dikalziumsilikate stark ab. Zusätzlich verringert die Zugabe von FeSi die Basizität der Schlacke und trägt somit zur Auflösung der gebildeten Dikalziumsilikate bei. Diese Schlackenzusammensetzung hat sehr niedrige Phosphorverteilungen von 55 vor der Nachbehandlung und 51 nach der Nachbehandlung. Der Phosphorgehalt im Stahl liegt vor der Nachbehandlung bei 100 ppm und nach der Nachbehandlung bei 96 ppm. Der quantitative Anteil der Dikalziumsilikate ist im Vergleich zu den anderen Schlackenzusammensetzungen relativ gering. Er liegt bei 20 % im Vergleich zu 40 % in **Abbildung 6-55**. Dies ist ein Indiz für die relativ schlechte Abbindung von Phosphor in der 2. Schlacke.

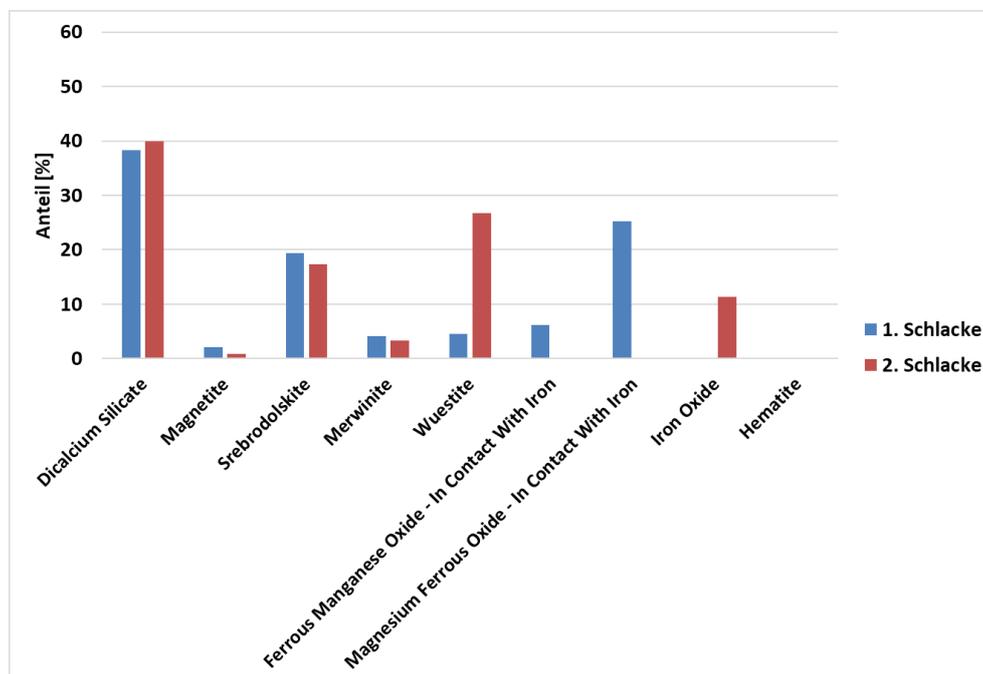


Abbildung 6-55: Phasenänderung durch Nachspülen mit LD-Schlacke

In **Abbildung 6-55** kommt es durch die Zugabe von LD-Schlacke zu einer leichten Zunahme des Dikalziumsilikates von 38 auf 40 %. Eine große Zunahme ist bei den Wüstiten von 4,5 auf 27 %. Da auch Wüstit eine Aufnahmefähigkeit für Phosphor besitzt, kann die Zunahme der

Phosphorverteilung von 56 auf 89 und die Abnahme des Phosphorgehaltes in der Schmelze von 70 auf 48 erklärt werden.

Die Phasenzusammensetzung der Schmelze mit dem tiefsten erreichten Phosphorgehalt in der Schmelze bei den Betriebsversuchen ist in **Abbildung 6-56** dargestellt. Dabei kommt es durch Nachspülen mit Kalk zu einer Abnahme des Phosphorgehaltes von 42 auf 27 ppm. Diese gute Entphosphorungsfähigkeit der Schlacke liegt am großen Anteil von C2S in der Schlacke. Das Nachspülen mit Kalk führt zu einer leichten Abnahme des Dikalziumsilikates von 40 auf 36 % jedoch werden 10 % C3S gefunden. Diese Phase bildet sich durch die Zunahme der Basizität und der Verschiebung der Zusammensetzung in das CaO-Eck im Dreistoffsystem.

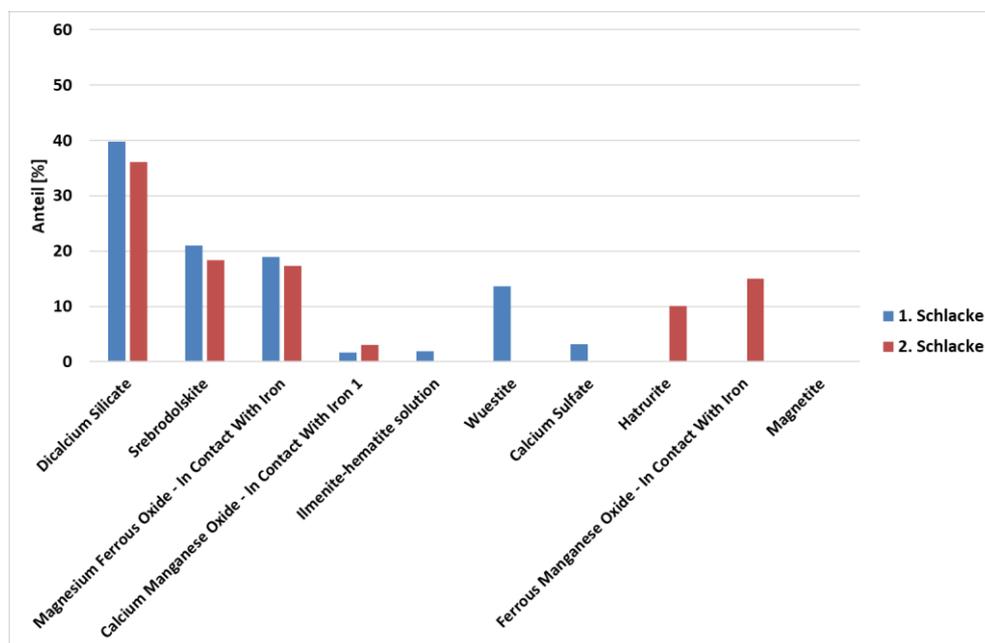


Abbildung 6-56: Phasenänderung durch Nachspülen mit Kalk

In **Abbildung 6-57** sind die Schlackenproben vor und nach dem Nachblasen mit FeSi dargestellt. Durch Nachblasen mit FeSi und Kalk kommt es zu einer Abnahme der Dikalziumsilikate, Srebrodolskite, Eisenmanganoxide und zu einer Zunahme der Merwinite, Wüstite, Brownmillerite und Magnesiumeisenoxide. In der chemischen Analyse nimmt der P_2O_5 Gehalt in der Schlacke von 1,03 auf 0,8 Gew.-% ab und der Phosphorwert im Stahl von 44 auf 52 ppm zu. Diese Entwicklung lässt sich anhand der Abnahme der C2S Phase erklären. Die Abnahme ist ähnlich stark wie bei der Schmelze, die nur mit FeSi nachgeblasen wird.

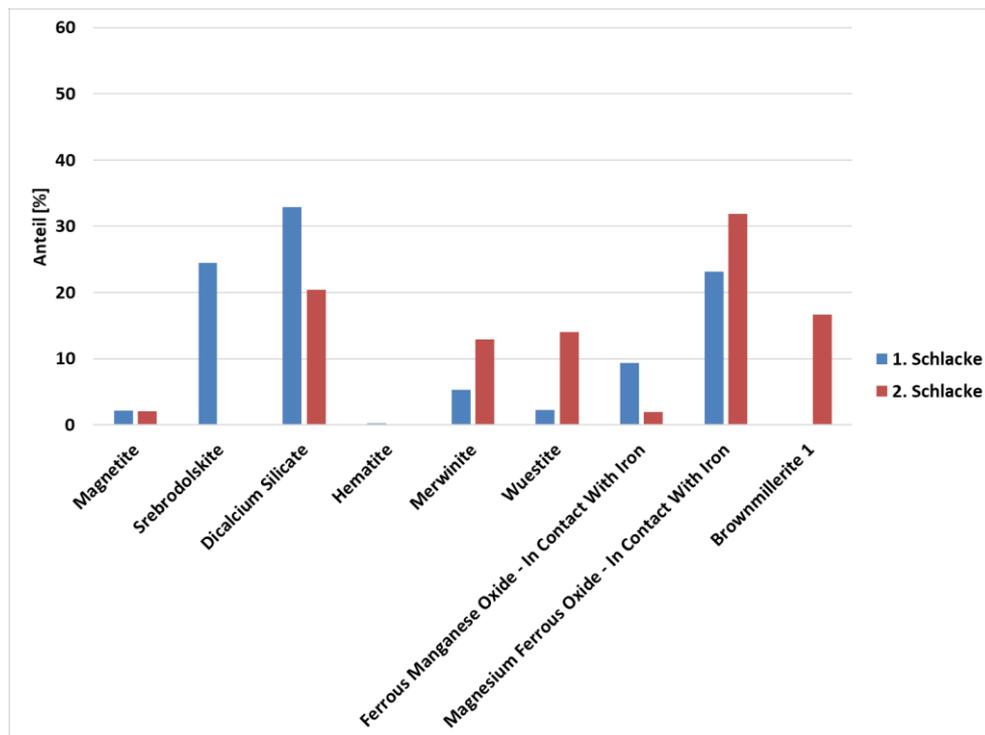


Abbildung 6-57: Phasenveränderung durch Nachblasen mit Kalk und FeSi

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein hoher Anteil an C2S bei den Schlacken mit tiefen Phosphorwerten gefunden wurde. Zusätzlich konnte C3S bei den Schmelzen, welche mit Kalk nachgeblasen und nachgespült wurden, festgestellt werden. Da bei beiden Schlacken tiefe Phosphorgehalte vorhanden sind, ist das Auftreten von C3S ein weiteres Indiz für eine gute Entphosphorung.

6.2.6 Veränderung der Temperatur durch die Nachbehandlung

Nachdem die Temperatur als einer der wichtigsten Einflussfaktoren zur Beeinflussung der Phosphorverteilung identifiziert wurde, können anhand von Datensatz 4 folgende Aussagen über die Temperaturveränderung durch die jeweilige Nachbehandlungsart getroffen werden.

- **Nachspülen**

Während der gesamten Behandlung der Schmelze im Konverter ist die Bodenspülung in Betrieb, jedoch mit unterschiedlicher Spülintensität. Aufgrund der unterschiedlichen Zeitspannen zwischen den Schlackenproben konnte die Spüldauer nicht konstant gehalten werden. Deshalb wurde die Zeitspanne zwischen den Probenahmen aufgeteilt in den Zeitraum, in dem das Spülprogramm mit maximaler Spülleistung (100 %) und mit minimaler Spülleistung (70 %) betrieben wird. Die Schmelzen, bei denen mehr als 70 % der

Gesamtspüldauer zwischen den Probenahmen mit maximaler Spülleistung gespült wurden, haben eine durchschnittliche Temperaturabnahme von 4 °C pro Minute. Jene Schmelzen, welche eine lange Verweilzeit haben und die Dauer der maximalen Spülleistung <70 % von der Gesamtspüldauer ist, haben eine Temperaturabnahme von 3 °C pro Minute. Diese Auswertung wurde, wie in **Abbildung 6-58** dargestellt, mithilfe der Schmelzen durchgeführt, welche ohne Zugabe nachgespült wurden.

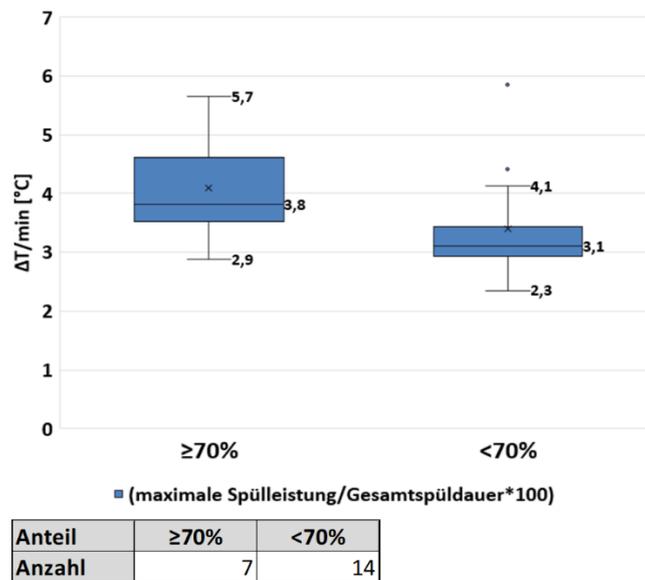


Abbildung 6-58: Einfluss der Spülintensität auf die Temperaturabnahme

Die Nachspüldauer mit maximaler Spülleistung der Schmelzen, welche mit LD-Schlacke nachgespült wurden, liegt zwischen 3-4 Minuten. Deshalb ist mit einer Temperaturabnahme von 12-16 °C nur aufgrund der Spülung der Schmelze ohne Zugabe zu rechnen. Diese Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen in der Literatur überein. In der Arbeit von Hädicke [44], nimmt die Temperatur der Schmelze bei einer 2-minütigen Nachspüldauer ungefähr 12 °C ab und bei einer Nachspüldauer von 4 Minuten ungefähr 16 °C.

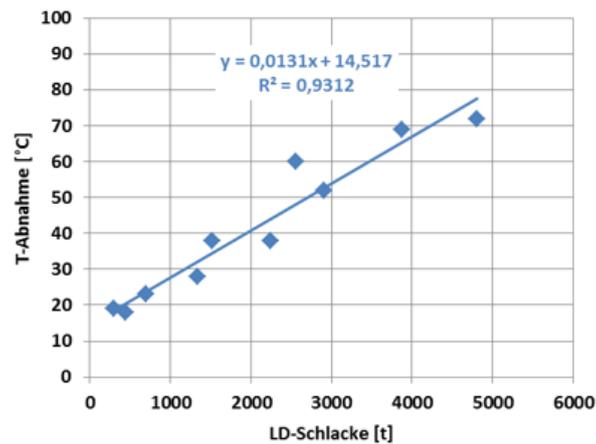


Abbildung 6-59: Temperaturabnahme durch Zugabe von LD-Schlacke

Durch die Zugabe von LD-Schlacke, siehe **Abbildung 6-59**, kann eine zusätzliche Temperaturabnahme von 13 °C/t erreicht werden. Die zugegebene Schlacke wird aufgrund ihrer Dichte hauptsächlich in der Schlackenphase aufgenommen und verflüssigt. Aus dieser Überlegung folgt, dass die Schlacke eine weitaus effektivere Kühlung erfährt als das Stahlbad.

Durch die Zugabe von Kalk kann aufgrund der ähnlichen Zugabemengen keine Aussage über die Abnahme der Temperatur bei höheren Kalkmengen getroffen werden. Der gemessene mittlere Temperaturverlust liegt bei einer Kalkzugabe von 500 kg, ohne die Kühlwirkung durch eine Nachspüldauer von 3-4 min, bei 9 °C.

- **Nachblasen**

Die Temperaturzunahme durch Nachblasen ohne Zugabe, ohne die jeweilige Temperaturabnahme durch die Bodenspülung während des Nachblasens, ist in **Abbildung 6-60** dargestellt. Bei einer Nachblasedauer von einer Minute und einer Blaserate von 500 Nm³/min beträgt die Zunahme der Temperatur ungefähr 34 °C, bei 1,5 Minuten rund 56 °C. Diese Temperaturzunahme entspricht jener ohne Bodenspülung. Diese Werte stimmen mit den theoretischen Berechnungen im Nachbehandlungsmodell überein. Hier werden Temperaturzunahmen ohne Bodenspülung von 39 °C bei einer Minute und 59 °C bei 1,5 Minuten nachblasen erreicht. Aufgrund dessen, dass die lineare Regression nicht durch den Nullpunkt geht, bei 0 Minuten Nachblasen, ist davon auszugehen, dass die Aufheizung des Stahlbades nicht linear erfolgt. Da keine Temperaturmessungen vor einer Minute nachblasen vorhanden sind, kann dies nicht dargestellt werden.

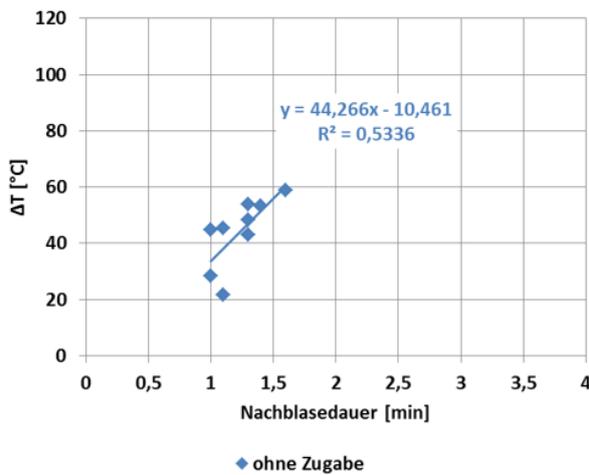


Abbildung 6-60: Zunahme der Temperatur durch Nachblasen ohne Zugabe abzüglich des Temperaturverlustes verursacht durch das gleichzeitige Spülen während des Nachblasens

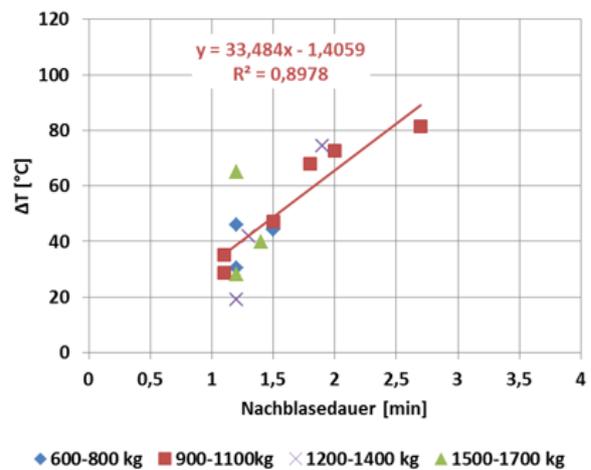


Abbildung 6-61: Zunahme der Temperatur durch Nachblasen mit Kalk und LD-Schlacke abzüglich des Temperaturverlustes verursacht durch das gleichzeitige Spülen während des Nachblasens

Durch die Zugabe von Kalk und LD-Schlacke nimmt die Temperatur der Schmelze um 32 °C bei einer Nachblasedauer von 1 Minute zu und bei 1,5 Minuten um 49 °C. Es wurden 900-1100 kg LD-Schlacke für die Auswertung in **Abbildung 6-61** während des Nachblasens zugegeben. Die Steigung der Temperaturzunahme ist geringer, als bei den Schmelzen die ohne Zugabe nachgeblasen werden, was darauf hindeutet, dass die Kühlung und Auflösung der LD-Schlacke und des Kalkes zuerst in der Schlacke passiert und erst danach das Stahlbad gekühlt wird. Es ist anhand der Daten erkennbar, dass es durch die Zugabe von LD-Schlacke und Kalk zu einer verzögerten Kühlwirkung des Bades kommt. Eine Aussage zur Kühlwirkung bei höheren Schlackenzugaben kann anhand dieses Datensatzes nicht getroffen werden.

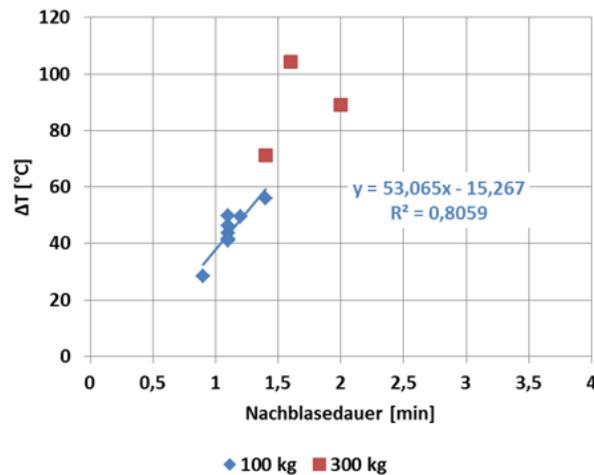


Abbildung 6-62: Zunahme der Temperatur durch Nachblasen mit FeSi abzüglich des Temperaturverlustes verursacht durch das gleichzeitige Spülen während des Nachblasens

In **Abbildung 6-62** ist die Zunahme der Temperatur durch die Zugabe von 100 kg FeSi dargestellt. Bei einer Nachblasezeit von einer Minute nimmt die Temperatur um 38 °C zu. Bei einer Nachblasedauer von 1,5 Minuten nimmt die Temperatur um 64 °C zu. Die Schmelze heizt sich im Vergleich zu den Schmelzen, welche ohne Zugabe nachgeblasen werden, um 4 °C schneller auf bzw. nach 1,5 Minuten um 8 °C.

Tabelle 6-5: Zusammenfassung der Temperaturwerte

NBH-Art	Dauer [min]	Zugaben [kg]	Datensatz 4	Literaturstelle [44]
NSP ohne ZG	2	/	8°C	12°C
NSP ohne ZG	3	/	12°C	/
NSP ohne ZG	4	/	16°C	16°C
NSP mit LD-Schlacke	/	1000	13°C	/
NSP mit Kalk	/	500	9°C	/
NBL ohne ZG	1	/	34°C	/
NBL ohne ZG	1,5	/	56°C	/
NBL mit Kalk + LD-Schlacke	1	1000	32°C	/
NBL mit Kalk + LD-Schlacke	1,5	1000	49°C	/
NBL mit FeSi	1	100	38°C	/
NBL mit FeSi	1,5	100	64°C	/

6.2.7 Prognose des Phosphorgehaltes anhand der Temperatur

Die Prognose der Gleichgewichts-Phosphorverteilung bzw. der Phosphorverteilung wird in vielen Modellen, siehe Kapitel 3, behandelt. Diese Modelle basieren meist auf Daten der Schlackenzusammensetzung. Da diese Daten nach dem Hauptblasen und nach der Nachbehandlung nicht vorhanden sind, ist die Sinnhaftigkeit dieser Modelle für den betrieblichen Einsatz zu hinterfragen. Durch die Analyse dieser Elemente mithilfe einer Stahl- und Schlackenprobe wird gleichzeitig der Phosphorgehalt bestimmt. Es müsste daher ein Modell geben, das anhand der gemessenen Daten, welche sofort nach dem Hauptblasen vorhanden sind, den Phosphorgehalt voraussagt. Da lediglich der gelöste Sauerstoff im Stahl und die Temperatur der Schmelze nach dem Hauptblasen direkt nach der Messung vorliegen, kann das Modell nur auf diesen Eingangsdaten basieren. Aufgrund der zusätzlichen Abhängigkeit des Phosphorgehaltes nach dem Hauptblasen vom Phosphoreintrag durch das Roheisen sollte auch dieser mitberücksichtigt werden. Für die Prognose des Phosphorgehaltes nach der Nachbehandlung muss außerdem der Phosphorgehalt nach dem Hauptblasen berücksichtigt werden. Zusätzlich gibt es einen berechneten Basizitätswert, der weiters für eine Modellbildung verwendet werden kann.

Es wurde in **Abbildung 6-63** und **Abbildung 6-64** versucht, den Phosphorgehalt nur anhand der gemessenen Temperatur zu prognostizieren. Es ist für die Temperaturbereiche von 1620-1639 °C und von 1640-1659 °C erkennbar, dass die Lage des Phosphorgehaltes zwar vorhersehbar ist, der exakte Gehalt von vielen Einflussfaktoren, wie Tiegelzustand sowie der Roheisen- und Schlackenzusammensetzung abhängig ist. In **Abbildung A-6** und **Abbildung A-7 (Anhang A)** ist kein direkter Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf den Phosphorgehalt erkennbar, weshalb dieser hier vernachlässigt wird. Es ist jedoch aus der Literatur bekannt [34], dass bei hohen Sauerstoffgehalten im Stahl nach dem Hauptblasen der Phosphorgehalt meist niedriger liegt als bei niedrigen Sauerstoffgehalten. Aufgrund der derzeitigen Fahrweise sind hohe Sauerstoffgehalte meistens ein Zeichen für hohe Temperaturen nach dem Hauptblasen und der Phosphorgehalt besitzt höhere Werte.

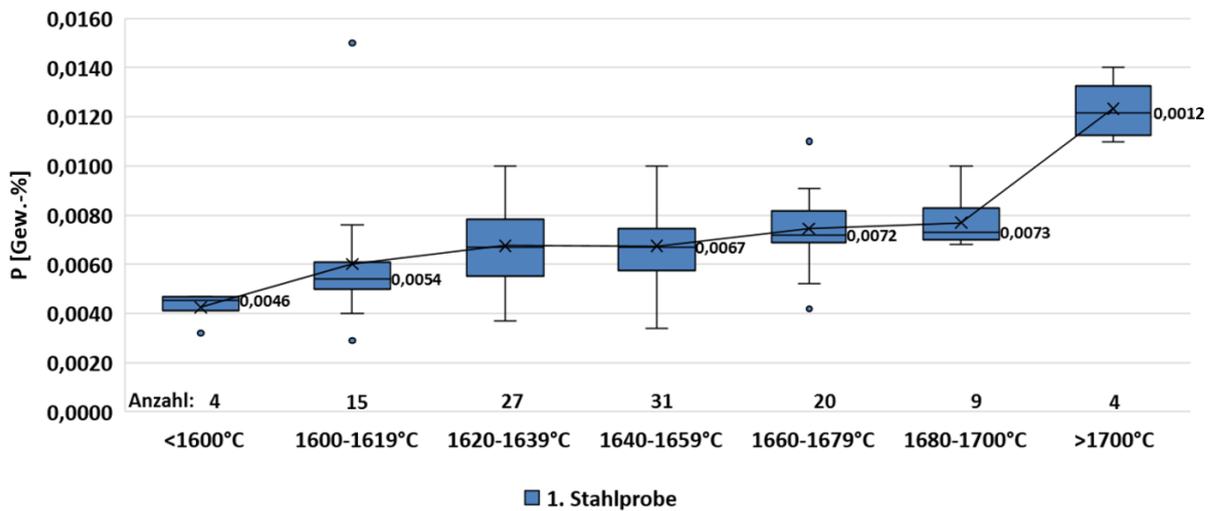


Abbildung 6-63: Phosphorprognose anhand der Temperatur nach dem Hauptblasen

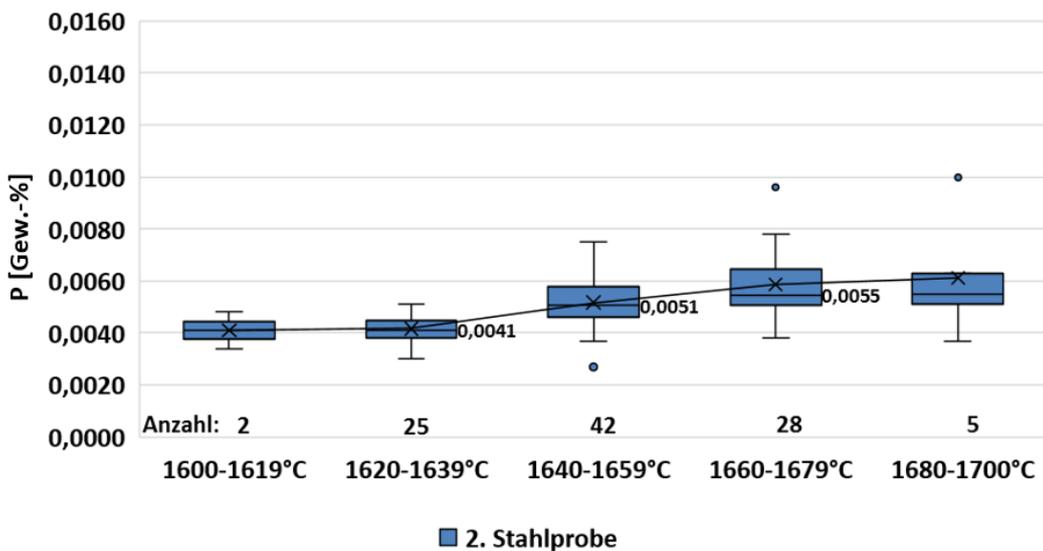


Abbildung 6-64: Phosphorprognose anhand der Temperatur nach der Nachbehandlung

Die Lage des Phosphorgehaltes im Stahl nach der Nachbehandlung in Abhängigkeit von der Temperatur ist in **Abbildung 6-64** dargestellt. Die exakte Vorhersage des Phosphorgehaltes nach der Nachbehandlung anhand der Temperatur ist ebenso schwierig und liefert nur eine ungefähre Lage des Phosphorgehaltes. Es ist jedoch anzumerken, dass bei einer Temperatur von 1640-1659 °C, 75 % aller Phosphorwerte unter 60 ppm Phosphor im Stahl liegen.

6.3 Thermodynamische Berechnungen

Während der gesamten Arbeit stand stets die Frage im Raum, wie weit die Betriebsergebnisse vom theoretisch erreichbaren Phosphorgleichgewicht entfernt sind. Um diese Frage zu beantworten und die Schlackenfahrweise der Konverter in Linz hinsichtlich ihrer Entphosphorungswirkung zu beurteilen, wurden Gleichgewichtsberechnungen mithilfe von FactSage™ 6.4 durchgeführt.

6.3.1 Annäherung an das theoretisch erreichbare Gleichgewicht durch Nachspülen

Die Berechnung des theoretisch erreichbaren Phosphorgleichgewichts wurde für 21 Schmelzen nach dem Hauptblasen durchgeführt. Es wurden bewusst jene Schmelzen ausgewählt, welche während der Nachbehandlung nur nachgespült wurden, um zu beurteilen ob das Nachspülen eine Annäherung an das Phosphorgleichgewicht bewirkt.

Für die Berechnung der Gleichgewichts-Phosphorverteilung wurden in FactSage™ 6.4 im Unterprogramm „Equilib“ die Gleichgewichtswerte für Phosphor im Stahl und in der Schlacke berechnet. Bevor die Berechnung gestartet werden konnte, mussten in einem anderen Unterprogramm namens „Mixture“ die chemischen Zusammensetzungen von Stahlprobe und Schlackenprobe für die jeweilige zu berechnende Charge eingegeben werden. Mithilfe dieses Schrittes konnte im Unterprogramm „Equilib“ durch Laden der vorher eingegebenen „Mixtures and Streams“ die Gleichgewichts-Phasenzusammensetzung im Temperaturbereich zwischen 1550-1750 °C und bei 1 atm berechnet werden. Wichtig sind die richtige Einstellung der Einheiten (g, °C, atm, J) und die verwendeten Datenbanken. Als Datenbanken für die Berechnung sind die „CON1“, „FELQ“, „STLQ“ sowie die „SGPS“ Datenbank benutzt worden. Bei den „CON1“, „FELQ“ und der „STLQ“ Datenbanken handelt es sich um eine „Steelmaking Consortium Database“ welche aus den Jahren 2013, 2014 und 2015 stammen und von der voestalpine in Linz mitentwickelt wurden. Die „SGPS“ Datenbank ist eine „pure substance“ Datenbank (vergleichbar mit der „FactPS“-Datenbank) und ist eine Standard - Datenbank von FactSage™.

Um die Frage zu beantworten, ob eine Nachspülbehandlung eine Annäherung an das Gleichgewicht ermöglicht, wurde der Abstand zwischen der Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen und der Gleichgewichts-Phosphorverteilung nach dem Nachspülen gemessen. Es ist anhand der statistischen Datenauswertung eine geringe Abnahme des Abstandes erkennbar, da der Median für die erste Probe bei 21 und für die zweite Probe bei 18 liegt. Die

Annäherung ist jedoch nicht eindeutig, da die Streuung der Werte relativ groß ist. Das berechnete erste Quantil liegt bei der ersten Probe bei einem Wert von sieben und das berechnete zweite Quantil liegt bei einem Wert von 32. Die zweite Probe hat einen Wert für das erste Quantil von vier und einen Wert für das zweite Quantil von 33.

Deshalb wurden in **Abbildung 6-65** drei Schmelzen ausgewählt, um die Annäherung an das Gleichgewicht besser zu erklären. In **Abbildung 6-65** ist zu erkennen, dass das Nachspülen zwar eine Zunahme der Phosphorverteilung bei allen drei Schmelzen bewirkt, jedoch nimmt aufgrund der Temperaturabnahme durch die Nachspülbehandlung auch $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ zu, wodurch die Zunahme der Phosphorverteilung rein durch den Temperaturabfall begründet werden könnte. Da im Konverter keine Nachspülbehandlung bei konstanter Temperatur durchgeführt werden kann, können diese beiden Effekte grundsätzlich nicht voneinander getrennt werden.

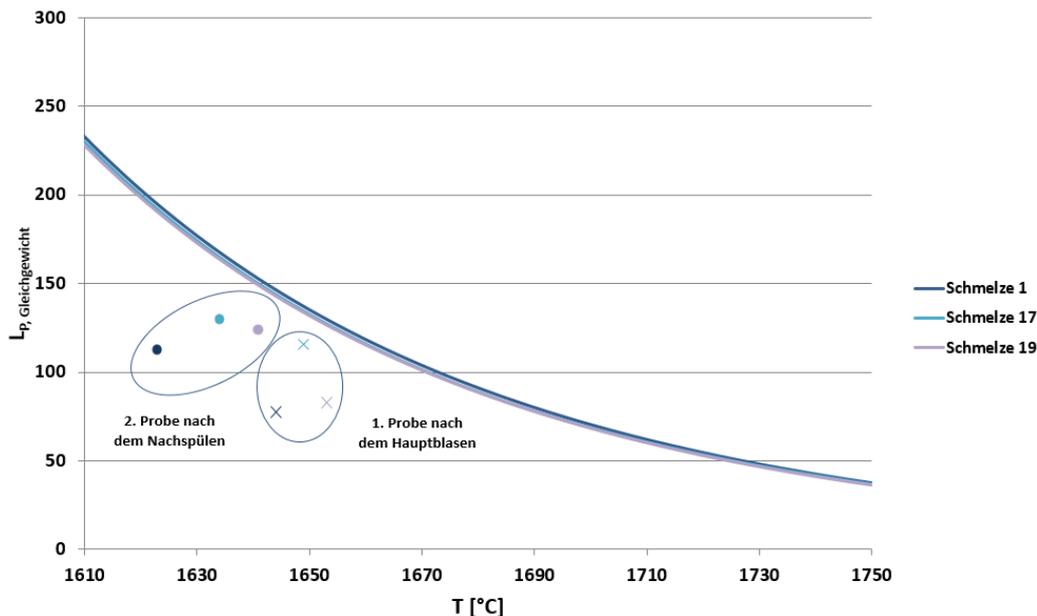


Abbildung 6-65: Beispielhafte Darstellung der Verschiebung von $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ durch Nachspülen anhand von drei ausgewählten Schmelzen

6.3.2 Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung ist in **Kapitel 3.3.2** beschrieben. Um zu überprüfen ob die in der Literatur gefundenen Erkenntnisse auch mit den Proben in dieser Arbeit übereinstimmen, wurden mithilfe von FactSage™ 6.4 Berechnungen durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung für die Versuchsschmelzen zu überprüfen. Es wurde der Mittelwert der Schlackenzusammensetzung nach dem Hauptblasen aus den 21 Schmelzen, welche nur

nachgespült wurden gebildet und danach für jede Berechnung nur die CaO und SiO₂ Werte der Schlackenzusammensetzung variiert. Die Stahlzusammensetzung entspricht ebenso dem Mittelwert aus den 21 Schmelzen. Die Schritte der Berechnung erfolgten analog zu der bereits angegebenen Vorgangsweise in Kapitel 6.3.1. Somit wurden 6 verschiedene Schlacken mit Basizitäten von 2,5-5 berechnet.

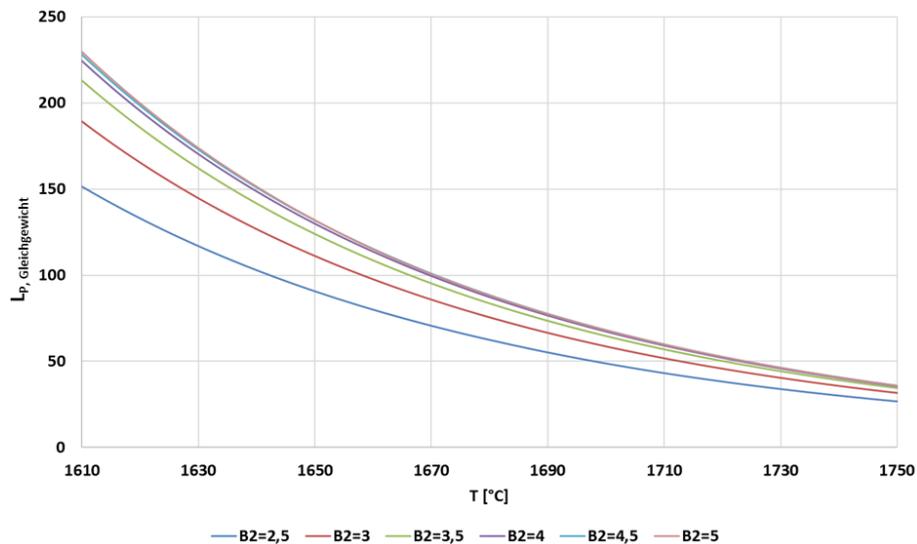


Abbildung 6-66: Berechnete Gleichgewichtsphosphorverteilungen der 21 beprobten Schmelzen nach dem Hauptblasen zwischen 1610 und 1750 °C.

In **Abbildung 6-66** sind die Gleichgewichtslinien der berechneten Phosphorverteilungen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Basizität dargestellt. Es ist in **Abbildung 6-66** ersichtlich, dass $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ sehr stark von der Temperatur abhängt. Die Gleichgewichts-Phosphorverteilung ist bei allen Schmelzen bei einer Temperatur von 1630 °C größer als 100. Wenn jedoch die Temperatur 1640 °C bei einer B2 von 2,5 erreicht sinken die $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ Werte unter 100. Bei Temperaturen unter 1700 °C sind die Unterschiede zwischen den $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ Werten abhängig von der Basizität relativ groß und nehmen über 1700 °C ab. Daraus ist erkennbar, dass bei hohen Temperaturen die Entphosphorung nicht mehr durch eine Veränderung der Schlackenzusammensetzung verbessert werden kann, da der Temperatureinfluss zu signifikant wird.

6.3.3 Einfluss der Basizität

Die Darstellung in **Abbildung 6-67** erfolgte mithilfe der berechneten Daten aus **Kapitel 6.3.2**. Der Einfluss der Basizität auf $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ abhängig von der Temperatur ist in **Abbildung 6-67** dargestellt. Bei einer Temperatur von 1600 °C ist eine Steigerung von

$L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ bis zu einer Basizität von 5 möglich, jedoch ist die Zunahme von $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ ab einer Basizität von 4 sehr gering. Durch Zunahme der Temperatur auf 1650 °C verschiebt sich die Gleichgewichts-Phosphorverteilung auf einen Wert unter 100 bei einer Basizität von 2,5. Die Werte für die Gleichgewichts-Phosphorverteilung steigen bei einer Temperatur von 1650 °C bis zu einer Basizität von 4 signifikant an und bleiben danach konstant. Dasselbe gilt für eine Temperatur von 1700 °C wobei der Maximalwert der Gleichgewichts-Phosphorverteilung bei einer Basizität von 4 bei ungefähr 60 liegt.

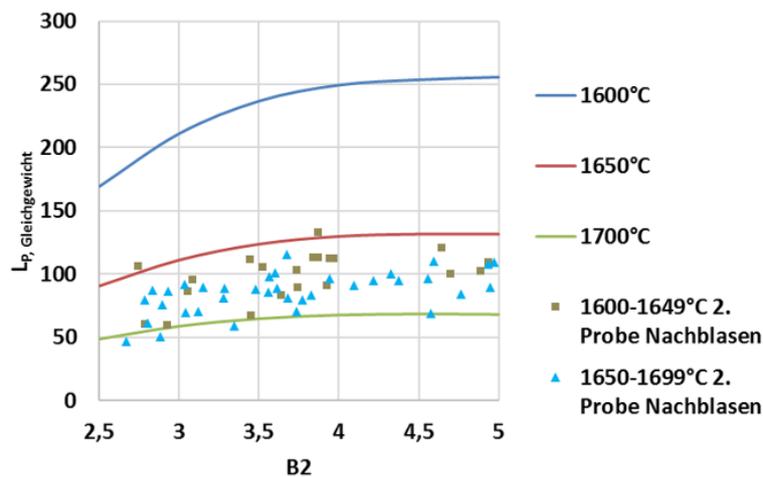


Abbildung 6-67: Einfluss der Basizität auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung bei konstanter Stahlzusammensetzung und konstanter Schlackenzusammensetzung mit variierender B_2

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Einstellung der Schlackenbasizität auf ungefähr 4,5 für 1650-1700 °C die höchste Gleichgewichts-Phosphorverteilung erreicht, jedoch aufgrund der geringen Zunahme von 3,5 auf 4,5 eine Basizität von 3,5-4 aus ökonomischer Sicht durchaus ausreichend ist, um eine maximale Entphosphorung zu erreichen. Für Temperaturen von 1600 °C liegt der Maximalwert in **Abbildung 6-67** bei einer Basizität von 5. Die Zunahme der Gleichgewichts-Phosphorverteilung von 3,5-5 ist jedoch so gering, dass eine Basizität von 3,5-4 ähnlich gute Ergebnisse liefert.

6.3.4 Einfluss von Fe_{tot} Gehalt in der Schlacke

Der Einfluss des Fe_{tot} Gehaltes wurde mithilfe von FactSage™ 6.4 berechnet. Dabei wurde der Mittelwert der Zusammensetzung aus 21 Versuchsschmelzen und Schlacken berechnet und danach der Fe_{tot} Gehalt in der Schlacke variiert. Die Basizität wurde bei einem Wert von 3,5 konstant gehalten. Die Berechnungsschritte erfolgten analog zu den Berechnungen in **Kapitel 6.3.1**.

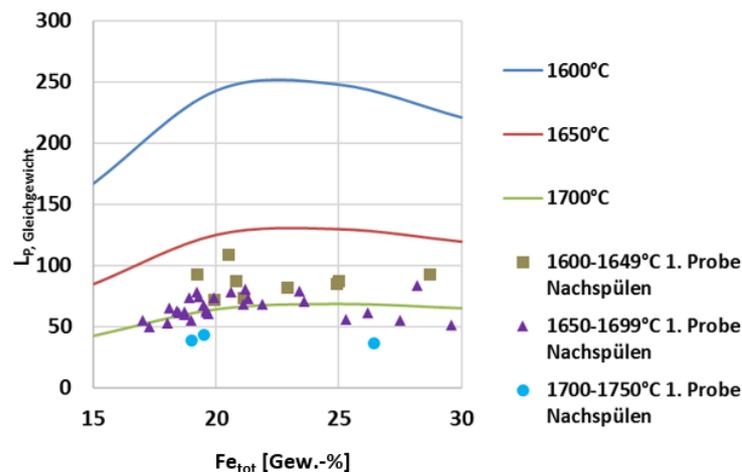


Abbildung 6-68: Einfluss von Fe_{tot} auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung bei konstanter Stahlzusammensetzung und konstanter $B_2=3,5$ mit variierenden Fe_{tot} Gehalten.

In **Abbildung 6-68** ist der Einfluss des Fe_{tot} Gehalts in der Schlacke auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung bei konstanter Stahlzusammensetzung und Basizität. Die mittlere Schlackenzusammensetzung verändert sich im Verhältnis mit der Variation der Fe_{tot} Werte (15-30 Gew.-%) für die jeweils berechnete Schmelze. Aus **Abbildung 6-68** ist erkennbar, dass für eine Basizität von 3,5 und einer Temperatur von 1650 °C ein Fe_{tot} Gehalt in der Schlacke von 20-25 % ausreicht um den maximalen $L_{P, Gleichgewicht}$ Wert zu erreichen. Ab einem Fe_{tot} Wert von 25 % kommt es zu einer Abnahme des $L_{P, Gleichgewicht}$ Wertes egal bei welcher Temperatur. Die Zunahme der theoretisch möglichen Entphosphorungswirkung zwischen 20-25 % Fe_{tot} ist so gering, dass ein Gehalt von 20 % Fe_{tot} in der Schlacke ausreichend ist, um den maximalen $L_{P, Gleichgewicht}$ Wert zu erreichen. Dies ist besonders wichtig, da der Fe_{tot} Gehalt in der Schlacke möglichst geringgehalten werden sollte, um eine hohe Ausbringung in der Praxis zu erreichen.

6.3.5 Vergleich mit der Literatur

Ein Vergleich der berechneten Werte mit FactSage™ mit den in der Literatur gefundenen Werten ist in diesem Kapitel dargestellt.

- **Einfluss der Temperatur**

Der Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung ist in **Abbildung 6-69** dargestellt. Dabei werden die Daten von Chattopadhyay [31] mit den mit FactSage™ berechneten Werten verglichen. Bei einer Temperatur von 1620 °C und einer Basizität von 3,5 liegen die Werte von $L_{P, Gleichgewicht}$ bei den mit FactSage™ berechneten Werten bei 170. Bei den Werten von Chattopadhyay liegt die Gleichgewichtsphosphorverteilung bei einem Wert

von 245 bei einer Basizität von 3,5. Dieser erreicht erst Werte < 200 bei einer Temperatur von $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei den berechneten Werten mit FactSage™ liegt die Gleichgewichtsphosphorverteilung bei einer Temperatur von $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer B_2 von 3,5 bei 130.

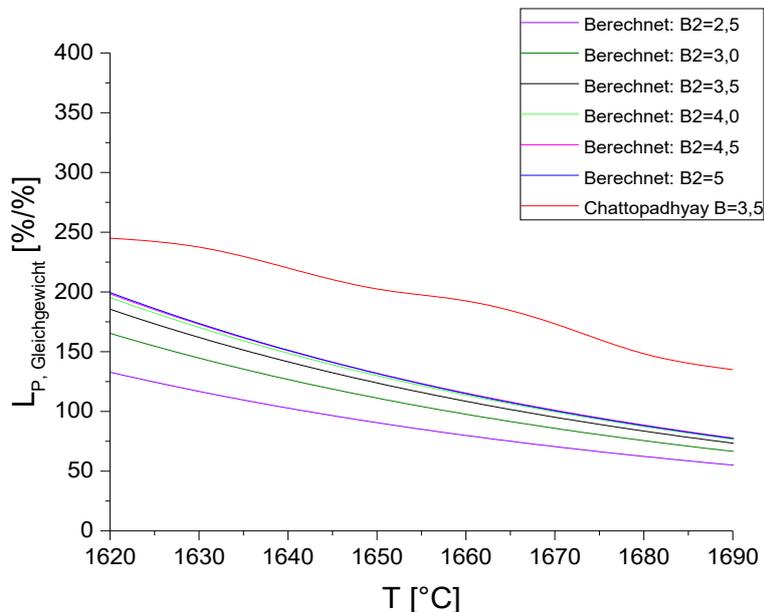


Abbildung 6-69: Einfluss der Temperatur auf $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ berechnet mit FactSage™ 6.4
Einfluss der Temperatur auf $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ berechnet von Chattopadhyay [31]

Die höheren erreichten Phosphorgleichgewichtswerte von Chattopadhyay [31] liegen vermutlich am geringeren MnO und MgO Gehalt. Der MnO Gehalt der Schlacke liegt bei einem Wert von 5,7 % und der MgO Gehalt bei einem Wert von 8 %.

- **Einfluss der Basizität**

In **Abbildung 6-70** sind die mithilfe von FactSage™ berechneten Gleichgewichts-Phosphorverteilungen und die Gleichgewichts-Phosphorverteilungen von Basu [35,36] in Abhängigkeit von der Basizität und der Temperatur dargestellt. Grundsätzlich ist erkennbar, dass die berechneten Werte nicht mit den von Basu veröffentlichten Werten übereinstimmen. In Basu's Daten kommt es zu $L_{P, \text{Gleichgewichtswerten}}$ bei einer Basizität von 2,5 bei $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ von 290 und bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ von 240. Außerdem wird der Maximalwert der Gleichgewichtsphosphorverteilung in **Abbildung 3-3** bei einer Basizität von 3 bei einer Temperatur von 1600 und $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht. Es ist jedoch anzumerken, dass Basu keine weiteren Daten ab einer Basizität von 3,5 angibt und somit offen bleibt, ob die Gleichgewichts-Phosphorverteilung danach fällt oder konstant bleibt.

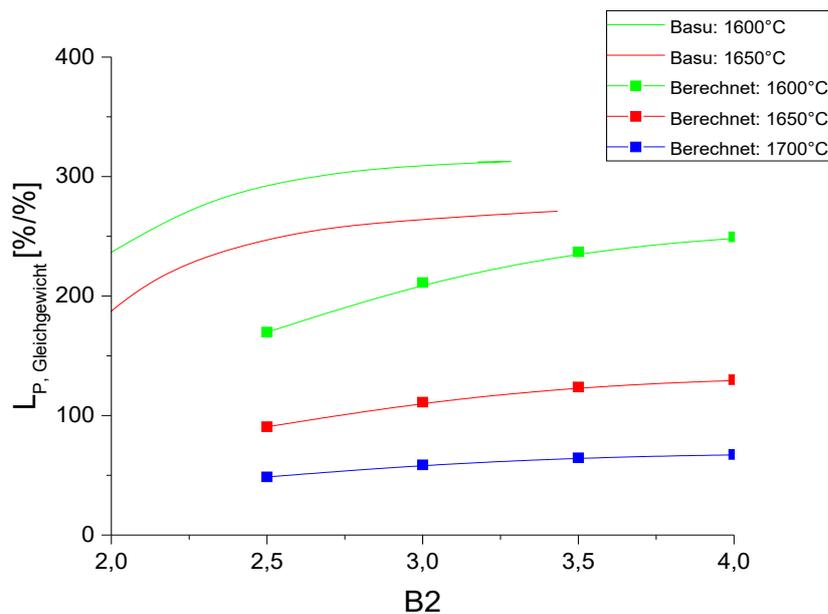


Abbildung 6-70: Einfluss der Basizität auf $L_{P, Gleichgewicht}$ berechnet mit FactSage™ 6.4
Einfluss der Basizität auf $L_{P, Gleichgewicht}$ nach Basu [36]

In Chattopadhyays Auswertung liegt die Gleichgewichts-Phosphorverteilung für Konverter A (1620 °C) bei einer $B_{Chattopadhyay}$ von 2,75 bei ähnlichen Werten. In **Abbildung 6-70** sind berechnete $L_{P, Gleichgewicht}$ Werte von 170 bei einer Temperatur von 1600 °C und einer B_2 von 2,5 erreichbar. Bei Chattopadhyays Auswertung ist die Zunahme des Gleichgewichts-Phosphorgehalts über den Basizitätsbereich des jeweiligen Konverters konstant und flacht nicht ab. Ein wesentlicher Unterschied ist, dass in Chattopadhyay's Auswertung in Konverter B höhere $L_{P, Gleichgewicht}$ swerte erreicht werden, obwohl dieser bei höheren Temperaturen betrieben wird. Chattopadhyay's Erklärung dafür ist, dass hohe Basizitäten den Temperatureffekt wieder ausgleichen sollen. In **Abbildung 6-67** ist jedoch erkennbar, dass die Temperatur einen weitaus größeren Einfluss auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung hat als die Basizität.

- **Einfluss von Fe_{tot} in der Schlacke**

In **Abbildung 6-71** sind die mit FactSage™ berechneten und die aus der Literaturstelle [40] bekannten Gleichgewichts-Phosphorverteilungen in Abhängigkeit vom Fe_{tot} Gehalt in der Schlacke und der Temperatur dargestellt. Allgemein stimmen die berechneten Ergebnisse nicht mit den Literaturergebnissen in überein, da das Maximum der Gleichgewichtsphosphorverteilung bei den Werten von Bannenberg [40] bei 25-35 Gew.-% Fe_{tot} und bei den berechneten Werten bei 20-25 Gew.-% Fe_{tot} in der Schlacke liegt. Die berechnete Gleichgewichtsphosphorverteilung beträgt jedoch bei einer Temperatur von

1600 °C und einem Fe_{tot} Gehalt von 25 % 250. Dieser Wert stimmt mit dem in der Literatur überein, da auch in Literaturstelle [40] bei einer Temperatur von 1600 °C und einem Fe_{tot} Gehalt von 25 % die Gleichgewichtsphosphorverteilung bei 250 liegt. Jedoch erreicht Bannenberg [40] höhere Gleichgewichts-Phosphorverteilungen (~170) bei einer Temperatur von 1650 °C und einer B_2 von 3.

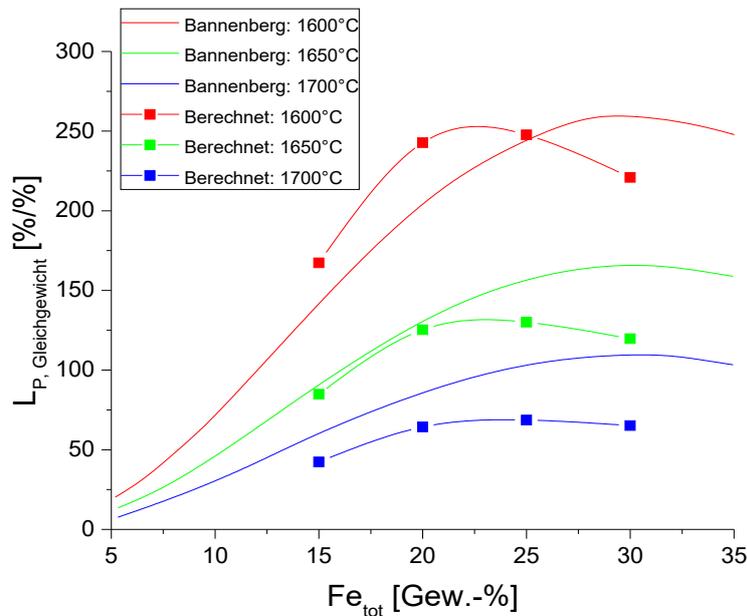


Abbildung 6-71: Einfluss von Fe_{tot} in der Schlacke auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung berechnet mit FactSage™ 6.4 und nach Bannenberg [40]

Für Temperaturen von 1700 °C liegen die berechneten Gleichgewichtsphosphorverteilungen bei weit geringeren Werten als bei den Werten der Literaturstelle [40]. Diese erreichen einen Wert bei 25 % Fe_{tot} in der Schlacke von 60 im Vergleich zu 100 in der Literaturstelle.

6.3.6 Lage der Schlacken im System CaO-FeO-SiO₂-MgO-MnO

Die Lage der Schlackenzusammensetzungen aller beprobten Schmelzen aus Datensatz 4 sind in **Abbildung 6-72 - Abbildung 6-79** dargestellt. Es wurde das quinäre Schlackensystem CaO-FeO-SiO₂-MgO-MnO aus dem normierten Mittelwert der Schlackenzusammensetzungen von 21 Schlacken nach dem Hauptblasen mithilfe von FactSage™ 6.4 bei einer Temperatur von 1650 °C berechnet. Das zweiwertige Fe wird durch Zugabe einer geringen Menge Eisen (0,001 %) stabilisiert.

Die Zusammensetzung der einzelnen Punkte entspricht der normierten chemischen Analyse der jeweiligen Schlacke. Diese wurde immer in dasselbe quinäre System - unterteilt in die Nachbehandlungsarten - eingetragen. Der Einfachheit halber wurde darauf verzichtet ein quinäres System für jede Schlackenzusammensetzung bei jeder Temperatur zu zeichnen, da so keine Vergleichbarkeit mehr gegeben ist. Die grünen Linien beschreiben die konstanten Basizitätslinien wobei die oberste Linie einer Basizität von 2 entspricht und die unterste Linie einer Basizität von 5. Die Linien dazwischen sind jeweils in Schritten von 1 gestaffelt. Die blauen Punkte geben die Zusammensetzung der Schlacke vor der Nachbehandlung und die gelben Punkte die Zusammensetzung der Schlacke nach der Nachbehandlung an.

In **Abbildung 6-72** bis **Abbildung 6-74** sind die Schmelzen dargestellt, welche nachgespült werden. Die Schlacken liegen in **Abbildung 6-72** in einem Basizitätsbereich von 2,5 bis 5. Dabei liegen sie im Bereich der C_2S und C_3S Phasen, welche für ihre stabile Abbindung von Phosphor bekannt sind. Eine leichte Zunahme der Basizität ist in **Abbildung 6-73** erkennbar. Die Schlacken befinden sich bereits im Bereich von C_2S und werden durch die Zugabe von Kalk mehr in Richtung C_3S Phase und flüssiger Schlacke verschoben. In **Abbildung 6-74** sind die Schlacken dargestellt die mit LD-Schlacke nachgespült werden. Diese liegen in einem Basizitätsbereich von 2,5 bis 4 mit zwei Ausreißer mit Basizitäten > 5 . Auch diese Schlacken befinden sich im Bereich von C_2S und C_3S , jedoch ist an den beiden Schlacken welche eine Basizität > 5 besitzen erkennbar, dass sich dies in einem Bereich von flüssiger Schlacke und Freikalk befinden. Deshalb sind hohe Kalkzugaben kontraproduktiv, da sich der Kalk nicht mehr löst und als Freikalk in der Schlacke vorliegt. Grundsätzlich wird die Schlackenzusammensetzung aufgrund des Nachspülens nicht stark verändert, eine Aussage über einzelne Punkte kann jedoch anhand dieser Darstellung nicht getroffen werden.

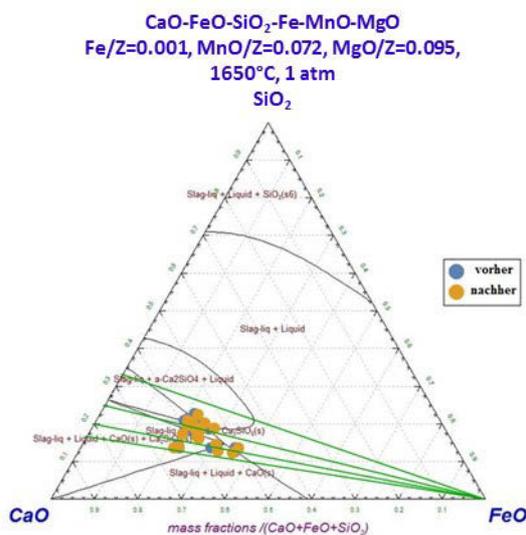


Abbildung 6-72: Nachspülen ohne Zugabe

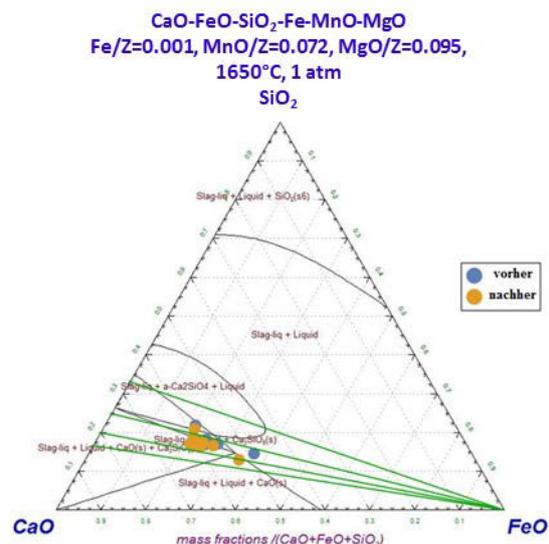


Abbildung 6-73: Nachspülen mit Kalk

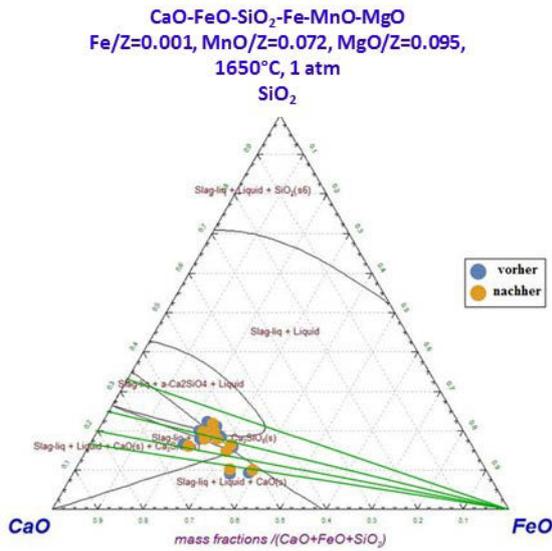


Abbildung 6-74: Nachspülen mit LD-Schlacke

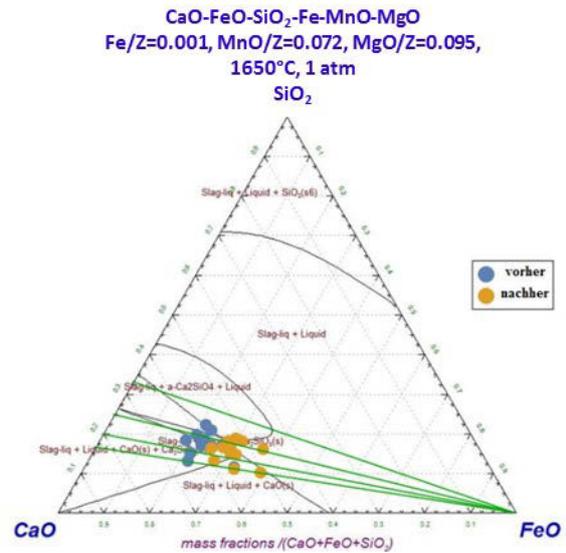


Abbildung 6-75: Nachblasen ohne Zugabe

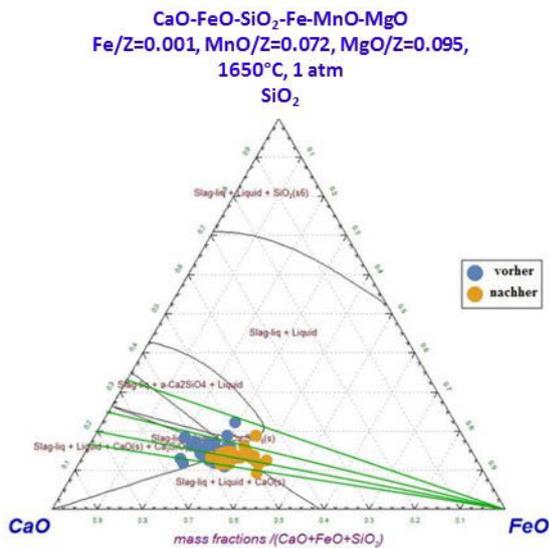


Abbildung 6-76: Nachblasen mit Kalk

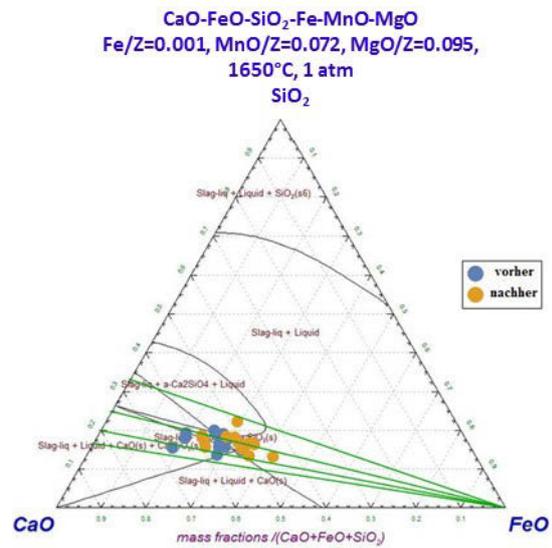


Abbildung 6-77: Nachblasen mit FeSi

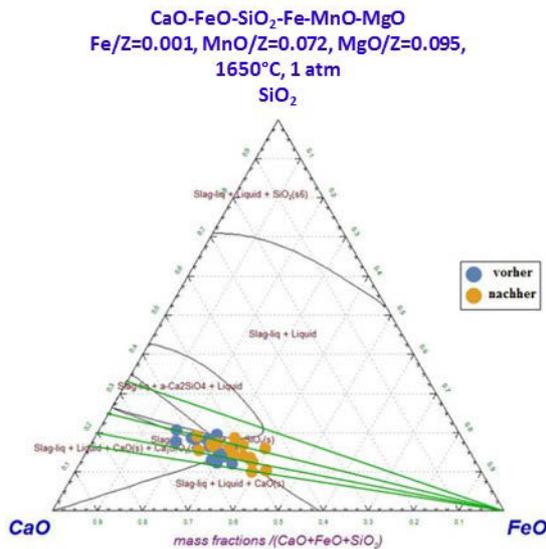


Abbildung 6-78: Nachblasen mit LD-Schlacke

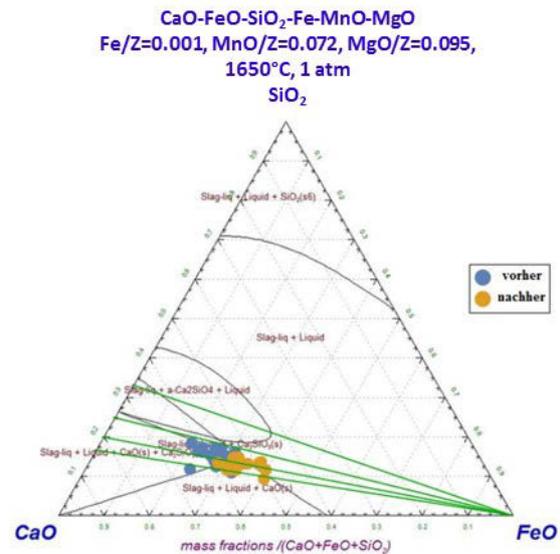


Abbildung 6-79: Nachblasen mit Kalk und LD-Schlacke

In **Abbildung 6-75 - Abbildung 6-79** sind die quinären Systeme mit den eingetragenen Schlackenzusammensetzungen dargestellt, welche nachgeblasen werden. Es ist bei allen erkennbar, dass sich die Schlackenzusammensetzungen nach dem Nachblasen in das FeO – Eck verschieben. Bei Basizitäten von > 4 werden diese in den Phasenbereich der flüssigen Schlacke und des Freikalks geschoben. In **Abbildung 6-75** verschieben sich die Schlackenzusammensetzungen entlang der Basizitätslinien in Richtung FeO. Durch die Zugabe von Kalk ist in **Abbildung 6-76** eine geringe Steigerung der Basizität erkennbar. Die Zugabe von LD-Schlacke und LD-Schlacke und Kalk bewirkt keine Veränderung der Basizität. Für den Einzelfall kann hier wiederum keine Aussage getroffen werden.

Der Einfluss von MnO und MgO auf die Verschiebung der Phasen ist in **Abbildung 6-80** und **Abbildung 6-83** dargestellt. Es wurde der normierte Mittelwert aus allen Schlackenzusammensetzungen berechnet und für jedes quinäre System jeweils der Anteil an MnO und MgO variiert. Dabei wurde jeweils der höchste und niedrigste Wert von allen gemessenen Gehalten gewählt. Die normierten Gehalte von MnO liegen zwischen 4 und 12 %, die normierten Gehalte von MgO zwischen 6 und 12 %. Mithilfe von FactSage™ 6.4 wurden die quinären Systeme berechnet und die univarianten Linien und die Isothermen bei 1600 °C, 1650 °C und 1700 °C dargestellt. Die univarianten Linien stellen die schwarzen Linien im quinären System dar und beschreiben jene Phasen, die sich durch Abkühlen der Schmelzen bei Raumtemperatur bilden. Die Isothermen sind jene Linien welche die Phasengrenzen bei einer bestimmten Temperatur beschreiben. Von Bedeutung für die Entphosphorungsfähigkeit ist die Betrachtung des Gebietes von Ca_2SiO_4 und von Ca_3SiO_4 , da diese Phasen die höchste

Aufnahmekapazität für Phosphor besitzen. Anhand der Isothermen ist in **Abbildung 6-80** bis **Abbildung 6-81**, die Verkleinerung des Phasengebietes von Ca_2SiO_4 bei höheren Temperaturen erkennbar.

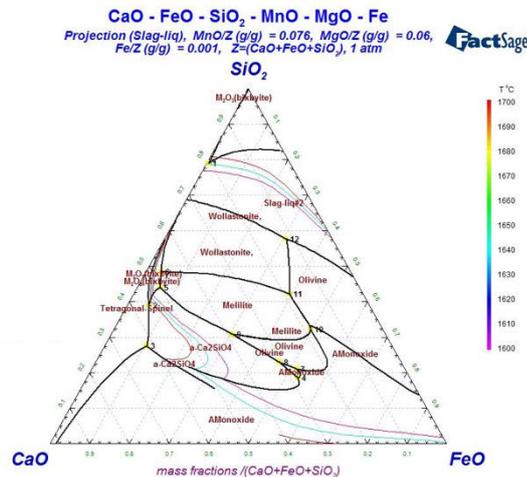


Abbildung 6-80: Einfluss des MnO – Gehaltes von 7,6 % und des MgO – Gehaltes von 6 % auf die Phasen in einem Temperaturbereich von 1600-1700 °C

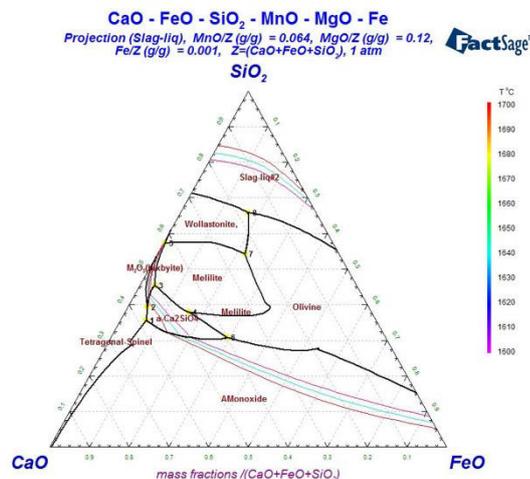


Abbildung 6-81: Einfluss des MnO-Gehaltes von 6,4 % und des MgO Gehaltes von 12 % auf die Phasen in einem Temperaturbereich von 1600-1700 °C

Bei einem normierten MgO-Gehalt von 6 % in der Schlacke verändert sich der anteilige MnO-Gehalt auf einen Wert von 7,6 %. Dasselbe gilt für die Berechnung der Schlacke mit 12 % MgO und die Verschiebung des anteiligen MnO-Gehaltes auf einen Wert von 6,4 %. Es ist in **Abbildung 6-80** im Vergleich zu **Abbildung 6-81** erkennbar, dass sich durch die Erhöhung des MgO-Gehaltes das Phasengebiet von C_2S stark verkleinert.

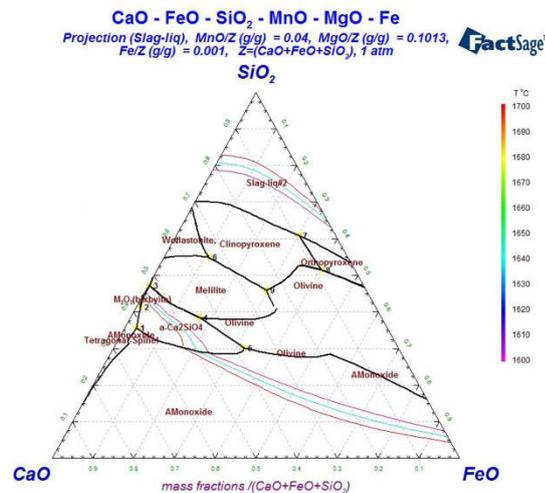


Abbildung 6-82: Einfluss des MnO-Gehaltes von 4 % und des MgO Gehaltes von 10 % auf die Phasen in einem Temperaturbereich von 1600-1700 °C

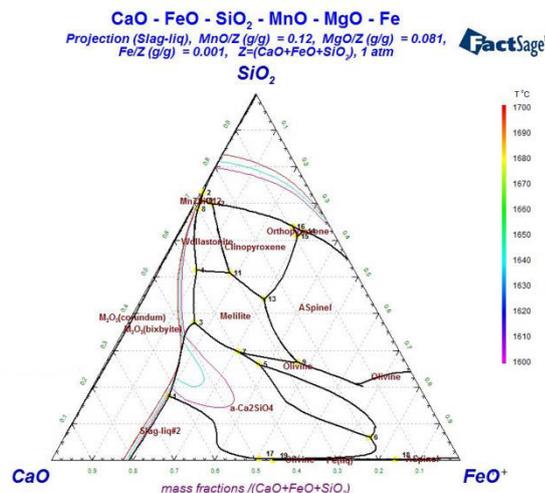


Abbildung 6-83: Einfluss des MnO-Gehaltes von 12 % und des MgO Gehaltes von 8,1 % auf die Phasen in einem Temperaturbereich von 1600-1700 °C

Bei einem normierten MnO-Gehalt von 4 % in der Schlacke verändert sich der anteilige MgO-Gehalt auf einen Wert von 10 %. Dasselbe gilt für die Berechnung der Schlacke mit 12 % MnO und die Verschiebung des anteiligen MgO-Gehaltes auf einen Wert von 6,4 %. Der Vergleich von **Abbildung 6-82** mit **Abbildung 6-81** zeigt, wie sich das C2S Gebiet durch eine Abnahme des MnO und MgO Gehaltes um 2 % verändert. Das Phasengebiet von C2S wird wieder deutlich größer und der flüssige Bereich der Schlacke nimmt ab. Durch Veränderung

der Schlackenzusammensetzung von 4 % MnO und 10 % MgO auf 12 % MnO und 8,1 % MgO vergrößert sich der flüssige Bereich der Schlacke. Der Bereich von C2S ist sehr stark von der Temperatur abhängig und ist bei Temperaturen von 1700 °C praktisch nicht mehr vorhanden. Anhand der Darstellung ist erkennbar, dass der größte C2S Phasenbereich bei Temperaturen zwischen 1600-1650 °C im Bereich der Schlacken mit MgO Werten von 6-8 % vorhanden ist. Die kleinsten Bereiche für das obige Temperaturintervall liegen bei 10-12 % MgO.

6.4 Auswahl der Nachbehandlungsmethode aus Sicht des Tiegelführers

Im Zeitraum von 01.08.2015-31.07.2016 wurden die in **Abbildung 6-84** angeführten Nachbehandlungsarten bei der jeweiligen Temperatur nach dem Hauptblasen durchgeführt. Es sind 28.122 Schmelzen entweder einmal nachgeblasen oder nachgespült worden. Alle Schmelzen, die mehr als einmal nachgeblasen wurden, sind nicht in **Abbildung 6-84** dargestellt. Insgesamt gibt es 13 praktizierte Nachbehandlungsarten, welche sich grundsätzlich in Nachblase- und Nachspülbehandlungen unterteilen und dazu anhand der Art der Zugabe unterscheiden.

Anhand der Darstellung ist kein Muster erkennbar, nach dem die Nachbehandlungsarten gewählt werden, da bei allen Temperaturen alle Strategien vorliegen. Bei hohen Temperaturen nach dem Hauptblasen sollte eher eine Kühlstrategie und bei niedrigen Temperaturen eher eine Heizstrategie verfolgt werden. Diese Einteilung in die beiden Strategien ist grundsätzlich anhand der Häufigkeit der durchgeführten Nachbehandlungsarten in **Abbildung 6-84** erkennbar. Es werden jedoch trotzdem Schmelzen bei Temperaturen > 1660 °C nachgeblasen und Schmelzen bei Temperaturen < 1610 °C nachgespült. Die Auswahl der Zugaben erfolgt wahllos und es sind alle Kombinationen vorhanden.

Um die Hintergründe und Gedanken der Tiegelführer für die Wahl der Nachbehandlungsmethode besser zu verstehen, wurde eine Befragung während der Betriebsversuche durchgeführt. Die Befragung fand 37 Mal nach Abstich der Schmelze statt und umfasste die Gründe für die Wahl der Nachbehandlung. Es wurden insgesamt 10 Tiegelführer befragt. Es soll hier angemerkt werden, dass die im folgenden Absatz aufgestellten Behauptungen auf jahrelangen Erfahrungen und Beobachtungen beruhen und deshalb bei der Erstellung eines Nachbehandlungsmodells unbedingt beachtet werden sollen.

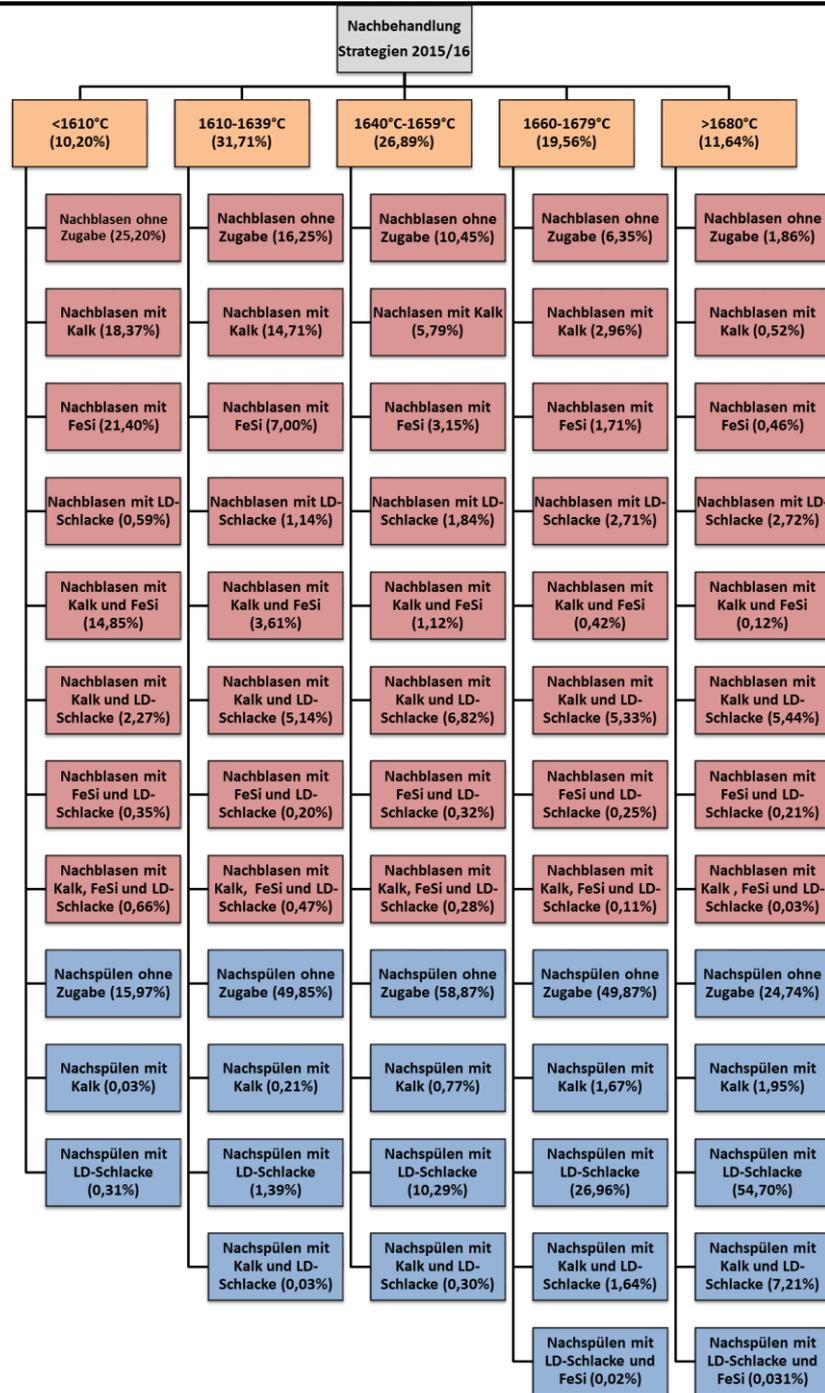


Abbildung 6-84: Darstellung aller durchgeführten Nachbehandlungen im Zeitraum 01.08.2015-31.07.2016 bei der jeweiligen Temperatur nach dem Hauptblasen

Grundsätzlich beginnt die Schicht für den Tiegelführer mit der Übergabe des Tiegels durch den Tiegelführer der vorigen Schicht. Dabei werden alle Auffälligkeiten während der letzten Schicht besprochen, unter anderem auch „wie der Tiegel geht“. Das Wichtigste zu Schichtbeginn ist die Betrachtung der letzten vier Schmelzen, hinsichtlich Treffsicherheit der Zieltemperatur nach dem Hauptblasen und des Phosphorgehaltes. Wenn der Tiegel eher dazu

neigt nach dem Hauptblasen tiefere Temperaturen als in der Zieltemperatur eingestellt zu erreichen, wird die Zieltemperatur nach oben korrigiert und umgekehrt. Liegt der Phosphorgehalt nach dem Hauptblasen bei den letzten Schmelzen bereits unterhalb des zu erreichenden Sollphosphorgehaltes, geht der Tiegelführer davon aus, dass auch die neue Schmelze in diesem Bereich liegt und kann somit direkt nach der Substanzenmessung (vorausgesetzt die neue Temperatur liegt in einem ähnlichen Bereich wie die vorige) abgestochen werden.

Eine Meinung die ausnahmslos von allen Tiegelführern vertreten wird ist, dass durch Nachblasen die tiefsten Phosphorgehalte eingestellt werden können. Auch bei höheren Temperaturen nach dem Hauptblasen kann ein niedriger Phosphorgehalt durch Nachblasen eingestellt werden, indem große Mengen an LD-Schlacke und Kalk chargiert werden. Ein Tiegelführer behauptet, dass Blasen auf eher tiefe Temperaturen und anschließendes Nachblasen mit Kalk das Beste für die Entphosphorung ist. Nachblasen mit Kalk und LD-Schlacke wird bei Temperaturen, die in der Nähe der gewünschten Zieltemperatur liegen, als effektiver für die Entphosphorung empfunden als Nachspülen. Grundsätzlich sind alle Aussagen richtig, jedoch entsteht oft der Eindruck, dass die Tiegelführer nur durch Auswahl des Nachblasens das Gefühl haben, aktiv den Phosphorgehalt zu beeinflussen, da die Bodenspülung sowieso immer im Hintergrund läuft und das Nachspülprogramm automatisch gestartet wird. Die Auswertungen der Versuche haben gezeigt, dass auch durch Nachspülen tiefe Phosphorgehalte erreicht werden können. Aus betrieblicher Sicht bringt diese Strategie eine Reihe an Vorteilen, wie ein höheres Fe-Ausbringen und eine geringere Belastung für das Feuerfest-Material.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Zugabezeitpunkt der Kühl- bzw. Heizmittel während der Nachbehandlung. Die meisten sind der Auffassung, dass die Zugaben am Anfang der Nachbehandlung erfolgen sollen. Es gibt jedoch auch die Meinung, dass eine erneute Zugabe von Kalk und/oder LD-Schlacke zu Ende der Nachbehandlung für einen tiefen Phosphorgehalt ausschlaggebend ist. Da eine Kalkauflösung kurz vor Abstich relativ unwahrscheinlich ist, kann dieser nur mehr gering zu einer Entphosphorung beitragen. Die Schlacke wird jedoch sehr wohl gekühlt durch die erneute Zugabe von LD-Schlacke und/oder Kalk, was wiederum positive Auswirkungen auf die Entphosphorung haben kann.

Nachblasen mit FeSi wird grundsätzlich nur dann verwendet, wenn die Temperatur nach dem Hauptblasen sehr gering ist, und die Temperaturdifferenz nur durch langes Nachblasen aufgeholt werden kann. Das eine FeSi – Zugabe schlecht für die Entphosphorung ist, wird von allen so gesehen. Manche vertreten jedoch auch die Meinung, dass bei hohen Kalkzugaben eine nachträgliche Zugabe von FeSi gut ist, um die Basizität wieder zu senken. Eine FeSi

Zugabe, nur um die Basizität zu erniedrigen, ist jedoch unnötig, da die Gleichgewichtsphosphorverteilung bis zu einer Basizität von 4 zunimmt und danach auf einem ähnlichen Niveau bleibt. Bei extrem hohen Basizitäten > 5 müsste sehr viel FeSi chargiert werden, um eine Senkung der Basizität auf 4 zu erreichen. Da durch die Zugabe von großen Mengen an FeSi die Temperatur stark ansteigt, überwiegt der schlechte Einfluss der Temperatursteigerung den Basizitätsausgleich um ein Vielfaches.

Nachspülen ohne Zugabe ist für die meisten ein Mittel, um den Phosphorgehalt etwas zu senken und wird meist dann durchgeführt, wenn die Zieltemperatur bereits erreicht ist und die vorigen Chargen gezeigt haben, dass der Phosphorgehalt nach dem Hauptblasen bereits niedrig liegt. Manchmal werden Schmelzen auch nachgespült ohne Zugabe bei höheren Temperaturen, wenn aus logistischen Gründen keine Pfanne vorhanden ist und eine längere Zeitspanne überbrückt werden muss. Eine Kalkzugabe wird von den meisten hier auch als sehr sinnvoll für die Entphosphorung erachtet. Jedoch ist die Anzahl der Schmelzen, welche mit Kalk nachgespült werden, eher gering und die Kalkzugabe wird hauptsächlich beim Nachblasen durchgeführt.

Grundsätzlich konnten mithilfe der Befragungen die Nachbehandlungen in 4 Strategien eingeteilt werden, wobei immer das erste Wort in der Strategie an vorderster Stelle steht:

- Heizen
- Heizen und Entphosphorung
- Kühlen und Entphosphorung
- Entphosphorung und Kühlen

Die dazugehörigen Nachbehandlungsarten werden im folgenden Kapitel erläutert und dargestellt.

6.5 Modell

Anhand der oben durchgeführten Auswertungen, ist es möglich einen Modellvorschlag für die beste Nachbehandlungsart hinsichtlich Phosphor bei der jeweiligen Temperatur nach dem Hauptblasen zu erstellen. Als Entscheidungshilfe für dieses Modell wurden alle Schmelzen aus Datensatz 2-4 gefiltert, deren Temperaturen vor dem Abstich zwischen 1640-1660 °C liegen. Daraus ergeben sich die Temperaturbereiche nach dem Hauptblasen, für die unterschiedlichen Nachbehandlungsarten, wie sie in **Abbildung 6-85** dargestellt sind.

Es wurden vier Strategien definiert, anhand welcher die Tiegelführer die Entscheidung für die Wahl der Nachbehandlungsart treffen, diese sind in **Kapitel 6.4** angegeben. Grundsätzlich wird das Nachspülen als Kühlstrategie und das Nachblasen als Heizstrategie verstanden. Es gibt jedoch eine Ausnahme, nämlich das Nachblasen, bei dem große Mengen an Kühlmittel zugegeben werden. Diese Behandlung wird nicht mehr mit der Intention durchgeführt, um die Temperatur zu erhöhen, sondern nur mehr um einen niedrigen Phosphorgehalt einzustellen. Die Nachbehandlungsarten Nachblasen mit Kalk und Nachblasen ohne Zugabe werden meist dann eingesetzt, wenn die Schmelze geheizt und der Phosphorgehalt niedrig eingestellt werden soll.

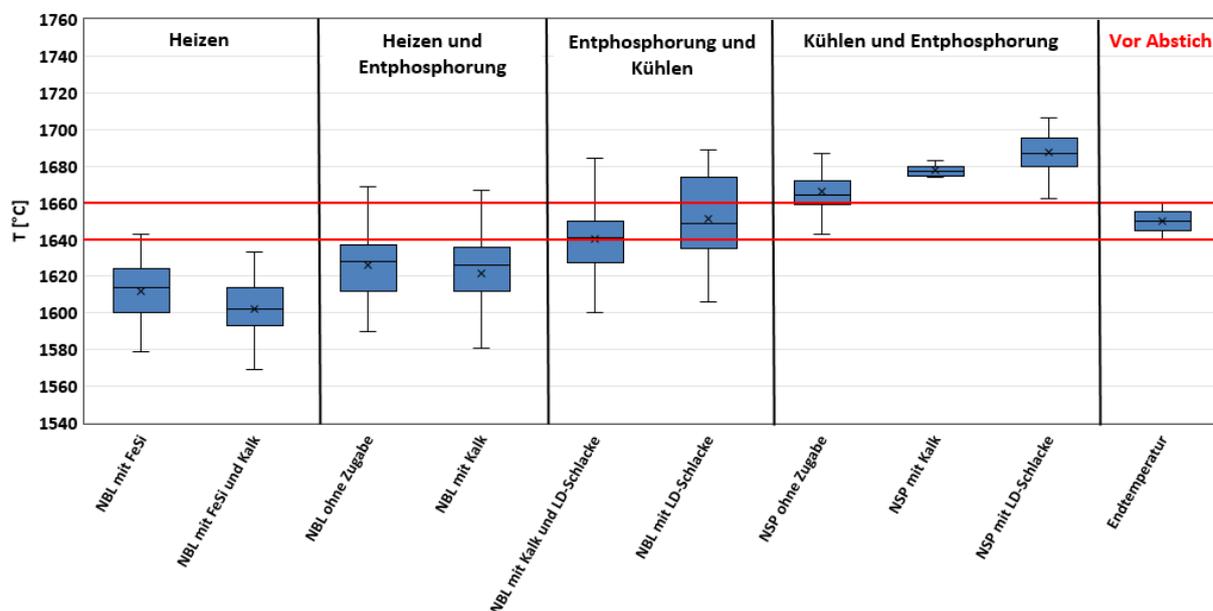


Abbildung 6-85: Erreichen der Zieltemperatur vor dem Abstich mithilfe der verschiedenen Nachbehandlungsarten.

Es dienen grundsätzlich alle Nachbehandlungsarten der Entphosphorung, jedoch wird Nachblasen mit FeSi primär zur schnellen Temperaturerhöhung eingesetzt. Die Entphosphorungswirkung von FeSi ist aufgrund der Auswertung von Datensatz 2 und 4 eher kritisch zu betrachten und das Risiko einer Rückphosphorung ist hier besonders groß. Deshalb soll diese Nachbehandlungsart nur dann zum Einsatz kommen, wenn große Temperaturdifferenzen überwunden werden müssen.

In **Abbildung 6-86** ist das Modell dargestellt, das für alle Temperaturbereiche nach dem Hauptblasen einen Vorschlag für die zu wählende Nachbehandlungsart angibt. Durch die dargestellten Nachbehandlungsarten werden die Zieltemperatur und ein tiefer Phosphorgehalt so gut wie möglich eingestellt. Die Temperaturbereiche und die vorgeschlagene Nachbehandlungsart zur Erreichung der Zieltemperatur von 1640-1660 °C für **Abbildung 6-86**

werden aus der Auswertung in **Abbildung 6-85** hergeleitet. Eine weitere Kennzahl für die Auswahl der Nachbehandlungsart ist die Basizität. Aufgrund der Berechnungen und Auswertungen von Datensatz 4 stellt die Basizität einen wichtigen Einflussfaktor dar, der als einziger durch die Zugaben noch beeinflusst werden kann. Die Basizität wird dem Tiegelführer als theoretisch berechneter Wert angezeigt, der eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten besitzt. Deshalb ist es möglich ohne Schlackenprobe eine Aussage über die Basizität nach dem Hauptblasen zu treffen und die vorgeschlagene Nachbehandlungsart auszuwählen.

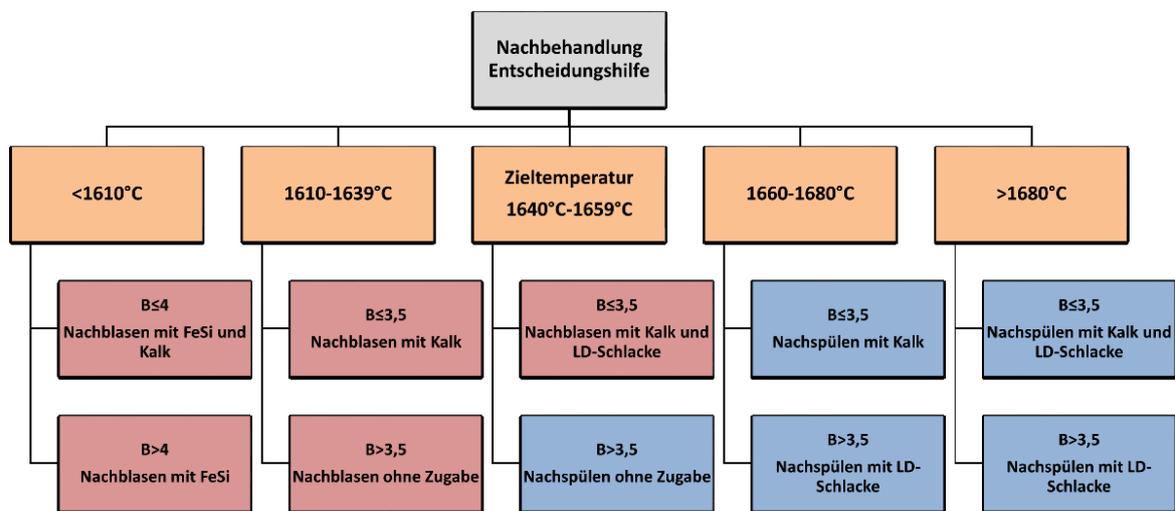


Abbildung 6-86: Entscheidungshilfe für die Wahl der Nachbehandlung, um eine Zieltemperatur von 1640-1660°C zu erreichen

Die Überlegungen hinsichtlich Basizität sollen helfen einzuschätzen ob eine Kalkzugabe Sinn macht oder ob Kalk gespart und LD-Schlacke stattdessen eingesetzt werden kann. Da die theoretische Zunahme der Gleichgewichts-Phosphorverteilung bei einer Temperatur von 1650 °C und 1700 °C ab einer Basizität von 3,5 nur mehr eine geringe Zunahme besitzt, soll im Betrieb eine Basizität von 3,5 angestrebt werden. Zu hohe Basizitäten sind für die Entphosphorung aus thermodynamischer Sicht unkritisch und können mithilfe von LD-Schlacke ausgeglichen werden. Auf keinen Fall soll FeSi zum Ausgleich der Basizität zugegeben werden, da dies aufgrund der stark steigenden Temperatur und der Rückreduktion des Phosphors aus der Schlacke eher den gegenteiligen Effekt bewirkt.

Für die Schmelzen mit Temperaturen <math>< 1610^{\circ}\text{C}</math> soll bei Basizitäten von

von 1600 °C noch einen signifikanten Anstieg zwischen einer Basizität von 3,5-4 erfährt. Um die Basizität nach dem Hauptblasen bei einer FeSi Zugabe von 100 kg konstant zu halten, müssen 750 kg Branntkalk (86 % CaO) zugegeben werden.

Die Schmelzen, welche nach dem Hauptblasen bereits eine Temperatur von 1640-1659 °C erreichen sind besonders kritisch zu betrachten. Es gibt hier drei Möglichkeiten, nämlich das Nachspülen ohne Zugabe bei Basizitäten $\geq 3,5$ (Temperaturverlust ~ 4 °C pro Minute), das Nachblasen mit Kalk und LD-Schlacke (mit angepasster Kalk und LD-Schlackenmenge um Temperatur möglichst konstant zu halten) oder den direkten Abstich nach der Probenahme. Da 75 % der gemessenen Daten bei dieser Temperatur nach dem Hauptblasen einen Phosphorgehalt von < 80 ppm haben, ist diese Option für phosphorunkritische Chargen zu erwägen.

6.6 Prognose von L_P , Gleichgewicht und L_P

Es sollen ausgewählte Gleichungen der in **Kapitel 3.1** und **3.2** vorgestellten Modelle zur Prognose der Gleichgewichts-Phosphorverteilung und der Phosphorverteilung mit den Betriebsdaten aus den durchgeführten Versuchen verglichen werden, und somit ihre Eignung für die Vorhersage des Phosphorgehaltes überprüft werden. Da die meisten dieser Modelle die betrieblichen Gegebenheiten in einem Konverter nur ungenügend widerspiegeln, kann damit nur eine grobe Abschätzung vorgenommen werden. Die Auswahl der Modelle erfolgte nach Bekanntheitsgrad (Healy [18]) und Aktualität (Assis [16,30]). Die Modelle von Chattopadhyay [31,32] und von Drain [33] wurden ausgewählt, da sie die neuesten Phosphorvorhersagemodelle auf der Basis von Betriebsdatenauswertungen sind.

6.6.1 Berechnung von L_P , Gleichgewicht nach Healy

Das Gleichgewichts Modell von Healy ist von der Temperatur (in Kelvin) und der Schlackenzusammensetzung abhängig. Es werden jedoch nur die Schlackenkomponenten Fe_{tot} und CaO berücksichtigt. In **Abbildung 6-87** und **Abbildung 6-88** werden die Werte der gemessenen Phosphorverteilung mit der Gleichgewichts-Phosphorverteilung, welche mithilfe der Gleichung von Healy berechnet wurde, verglichen. Aufgrund der großen Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts-Phosphorverteilung in diesem Modell, erzeugen die verschiedenen Temperaturen nach dem Hauptblasen (**Abbildung 6-87**) eine große Streuung. Diese ist in **Abbildung 6-88** geringer, da die Schmelzen immer eine ähnliche Zieltemperatur haben und somit die Bandbreite der Temperaturen geringer ist. Es ist

außerdem ein Unterschied in der Streuung zwischen den Schmelzen, welche nachgeblasen werden und welche nur nachgespült werden, erkennbar. Dies liegt daran, dass die Standardabweichung der CaO-Gehalte in der 1. Probe bei den Werten, welche nachgeblasen werden, höher als die der Schmelzen, welche nachgespült werden, ist. Nach der Nachbehandlung ist die Standardabweichung des CaO-Gehaltes und des FeO Gehaltes bei beiden gleich und somit die Streuung ähnlich gering.

Das $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ ist bei den Chargen, welche nachgeblasen werden, in der 1. Probe höher als in der 2. Probe. Dies liegt daran, dass sie nach dem Hauptblasen eine niedrigere Temperatur haben und somit der Temperaturterm einen größeren Wert ergibt. Durch die Nachblasebehandlung erhöht sich die Temperatur und der Temperaturterm verringert sich. Außerdem nimmt der Fe_{tot} Gehalt durch das Nachblasen zu, wodurch der Anteil an CaO abnimmt. Deshalb erreicht $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ in **Abbildung 6-88** keine so hohen Werte mehr wie in **Abbildung 6-87**.

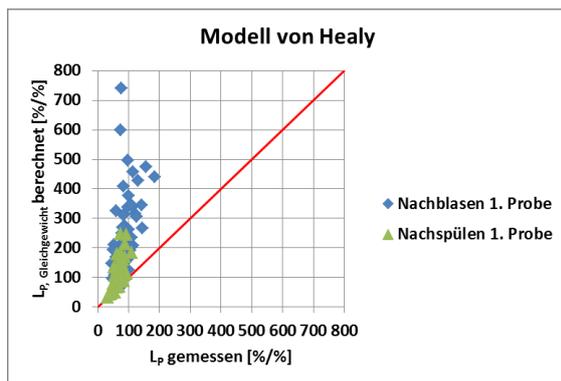


Abbildung 6-87: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit dem berechneten Phosphorgleichgewicht aus **Gleichung (3-18)**

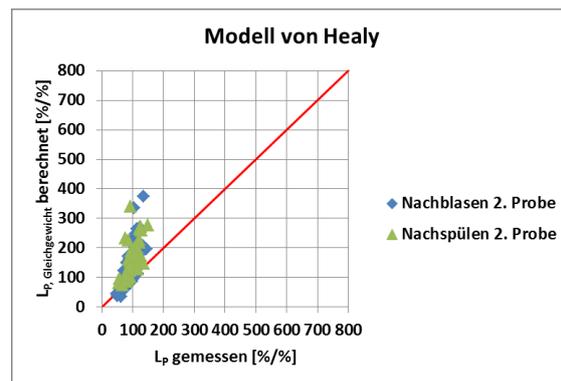


Abbildung 6-88: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit dem berechneten Phosphorgleichgewicht aus **Gleichung (3-18)**

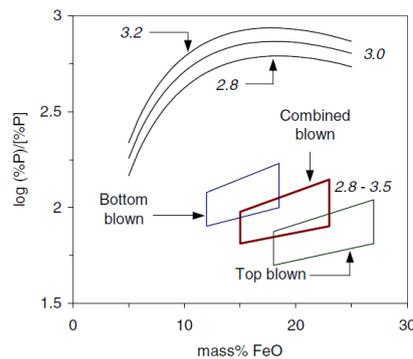


Abbildung 6-89: $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ vorhergesagt durch Healy's Gleichung für eine Temperatur von 1600°C im Vergleich zu den typischen Bereichen der Phosphorverteilung von drei Konverter [35]

Die Werte der Proben welche nachgespült werden sind in **Abbildung 6-87** und **Abbildung 6-88** ähnlich, jedoch sind höhere $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ Werte in **Abbildung 6-88** erkennbar, da der Temperaturterm größer wird aufgrund der Temperaturabnahme durch das Nachspülen. Es kommt außerdem zu keiner signifikanten Änderung des Fe_{tot} Gehaltes und somit zu keiner Erniedrigung von $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ durch die Abnahme des CaO-Einflusses.

In **Abbildung 6-89** ist der typische Bereich für die Phosphorverteilung für einen Konverter mit Bodenspülung und Basizitäten von 2,8-3,5 rot markiert. Die berechneten Werte für die Gleichgewichts-Phosphorverteilung mithilfe des Modells von Healy sind als Kurven für die jeweilige Basizität dargestellt. Es ist klar ersichtlich, dass die berechneten Gleichgewichtswerte viel höher liegen als die tatsächlichen Werte und dass somit im Konverter das Phosphorgleichgewicht nicht erreicht wird.

6.6.2 Berechnung von $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ nach Assis

Das Modell von Assis zur Vorhersage der Gleichgewichts-Phosphorverteilung ist wie das Modell von Healy von der Temperatur und der Schlackenzusammensetzung abhängig. Die Schlackenkomponenten welche einen Einfluss auf die Gleichgewichts-Phosphorverteilung haben, sind CaO, Fe_{tot} , MgO, P_2O_5 und SiO_2 . Die Temperatur hat dabei den größten Einfluss, gefolgt von Fe_{tot} , CaO, SiO_2 , MgO und P_2O_5 . In **Abbildung 6-90** und **Abbildung 6-91** sind die berechneten Gleichgewichts-Phosphorverteilungen nach Assis über den gemessenen Phosphorverteilungen aufgetragen. Die höchsten $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ Werte werden bei niedrigen Temperaturen und hohen CaO und Fe_{tot} Werten erreicht. In **Abbildung 6-90** sind die $L_{P, \text{Gleichgewicht}}$ Werte der nachgeblasenen Schmelzen im Gegensatz zu **Abbildung 6-91** höher, da die Temperatur nach dem Hauptblasen geringer ist. Die zweiten Proben der Schmelzen welche nachgespült werden erreichen höhere Gleichgewichts-Phosphorverteilungen aufgrund

der Abnahme der Temperatur durch das Nachspülen. Das mögliche Phosphorgleichgewicht wird, wie schon vorher erwähnt im Konverter nicht erreicht, da die Schmelze nicht 10 Stunden auf einer Temperatur konstant gehalten werden kann. Die Streuung der Nachblase Proben nimmt bei der zweiten Probe ab und erreicht nicht mehr so hohe Werte, da die Zieltemperatur ungefähr im selben Bereich liegt. Ähnliches konnte auch bei Healy's Modell beobachtet werden.

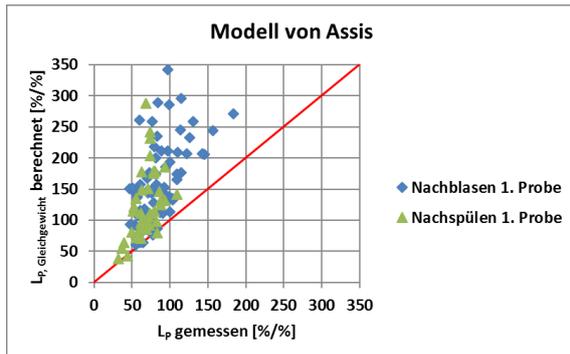


Abbildung 6-90: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit dem berechneten Phosphorgleichgewicht aus Gleichung (3-42)

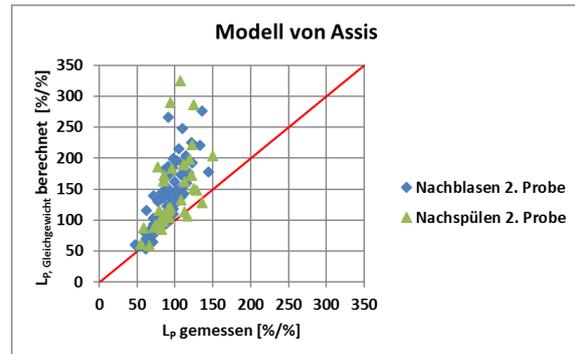


Abbildung 6-91: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit dem berechneten Phosphorgleichgewicht aus Gleichung (3-42)

6.6.3 Berechnung von L_p nach Chattopadhyay

Der Vergleich der berechneten Phosphorverteilung anhand des Modells für Konverter A von Chattopadhyay (**Gleichung (3-43)**) und der gemessenen Werte aus den Versuchen ist in **Abbildung 6-92** und **Abbildung 6-93** dargestellt. Die berechnete Phosphorverteilung ist von der Temperatur und der Schlackenzusammensetzung abhängig. Den größten Einfluss hat der Fe_{tot} Gehalt, gefolgt von CaO, Temperatur, Al₂O₃, MnO und MgO.

Mithilfe des Modells soll es möglich sein, die Phosphorverteilung vorauszusagen. Obwohl die Werte von Konverter A in einem ähnlichen Bereich liegen wie die Werte der Konverter der Voestalpine Linz, kommt es trotzdem zu einer großen Streuung. Dies liegt daran, dass die Gleichung nur dann gute Werte liefert, wenn die Grenzen der Wertbereiche auch wirklich eingehalten werden. Sobald der Fe_{tot} Gehalt zu hoch und der CaO Gehalt zu niedrig ist, wird das vorhergesagte Phosphorgleichgewicht zu hoch. Ist die Temperatur zu hoch, wird der Temperaturterm niedrig und die vorausgesagte Phosphorverteilung ist zu gering.

Außerdem ist die **Gleichung (3-43)** für Basizitäten $((CaO+0,3*MgO) / SiO_2)$ von 2,5-3,5 ausgelegt. Wenn zum Beispiel die geringste definierte CaO Menge (45 %) und die geringste

MgO Menge (7 %) eingesetzt wird, um damit die höchste Basizität (3,5) zu erreichen, dann ergibt sich für den geringsten SiO₂ Gehalt in der Schmelze 13%. Der Mittelwert des SiO₂ Gehaltes in den Versuchen beträgt ungefähr 11 %. Zusätzlich muss der Fe_{tot} Gehalt in der Schmelze bei den Werten von Chattopadhyay geringer sein aufgrund des höheren CaO und SiO₂ Gehaltes. Der Bereich für Al₂O₃ wird in der wissenschaftlichen Arbeit nicht angeführt und birgt deshalb ein weiteres Risiko für die Streuung. Aufgrund dieser Unsicherheiten ist ersichtlich, dass die **Gleichung (3-43)** nicht als Prognose für die voestalpine in Linz geeignet ist.

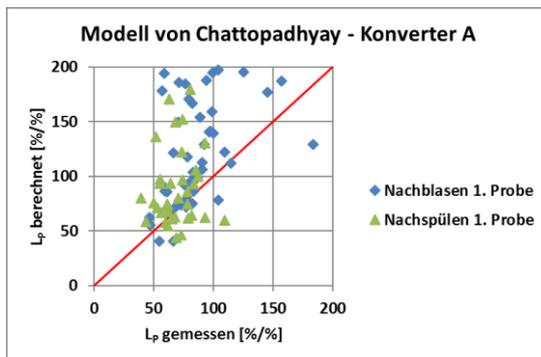


Abbildung 6-92: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit der berechneten Phosphorverteilung aus **Gleichung (3-43)**

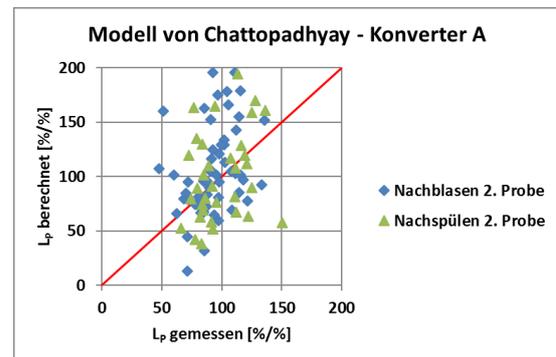


Abbildung 6-93: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit der berechneten Phosphorverteilung aus **Gleichung (3-43)**

Der Vergleich zwischen der berechneten Phosphorverteilung nach **Gleichung (3-44)** mit der gemessenen Phosphorverteilung ist in **Abbildung 6-94** und **Abbildung 6-95** dargestellt. Aufgrund dessen, dass es sich bei **Gleichung (3-44)** um eine Erweiterung der **Gleichung (3-43)** handelt, ist auch diese von der Temperatur und der Schlackenzusammensetzung abhängig. In diesem Fall jedoch, ist die Temperatur der größte Einflussfaktor, gefolgt von Fe_{tot}, CaO, Al₂O₃, MgO und MnO. Die Streuung der Werte ist mit dieser Gleichung geringer als mit **Gleichung (3-43)**, da diese auch für höhere Temperaturen und höhere Basizitäten ausgelegt ist. Es ist ein Zusammenhang erkennbar, jedoch verschiebt sich der Wert der vorhergesagten Phosphorverteilung bei höherer gemessener Phosphorverteilung zu geringeren Werten. Dieser Trend ist auch in **Abbildung 6-96** erkennbar und könnte durch Erniedrigung des Koeffizienten 11,4 angepasst werden. Es sind dieselben Unsicherheiten vorhanden wie bei **Gleichung (3-43)**, da auch hier kein Fe_{tot} und Al₂O₃ Wertebereich angegeben ist.

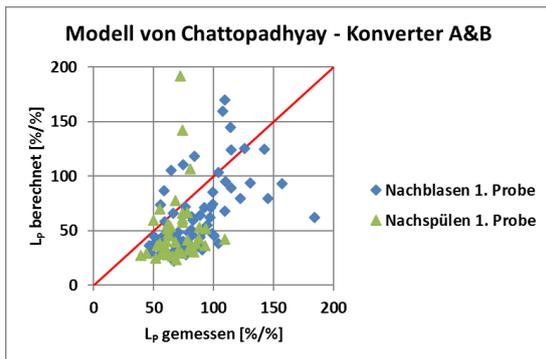


Abbildung 6-94: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit der berechneten Phosphorverteilung aus **Gleichung (3-44)**

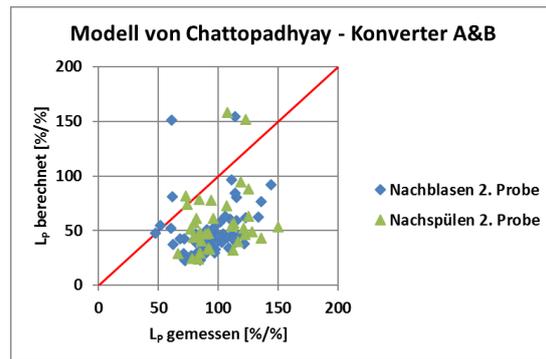


Abbildung 6-95: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit der berechneten Phosphorverteilung aus **Gleichung (3-44)**

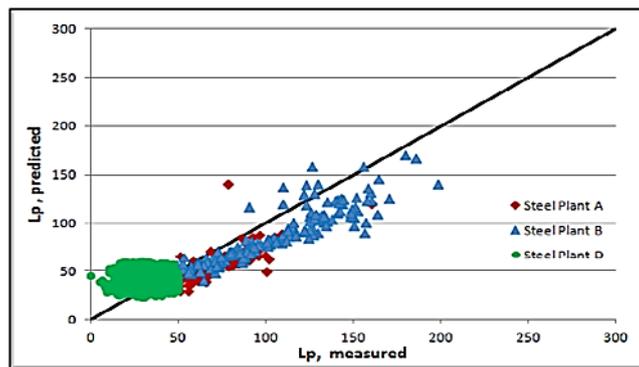


Abbildung 6-96: Vergleich der vorhergesagten Phosphorverteilung mit **Gleichung (3-44)** mit den gemessenen Daten von Chattopadhyay.

6.6.4 Berechnung von L_P nach Drain

In **Abbildung 6-97** und **Abbildung 6-98** ist die berechnete Phosphorverteilung mithilfe von **Gleichung (3-45)** dargestellt. Es ist eine gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den berechneten erkennbar, jedoch verschiebt sich der Wertebereich bei höheren gemessenen Phosphorverteilungen hin zu niedrigen berechneten Phosphorverteilungen. Das liegt daran, dass der Temperaturterm zu wenig Einfluss auf die berechnete Phosphorverteilung in **Gleichung (3-45)** hat. Durch Anpassung des Koeffizienten $-5,235$ auf $-5,12$ wird eine größere Zunahme der berechneten Phosphorverteilung ohne Veränderung des Temperaturterms erreicht. Die Ergebnisse nach der Veränderung des Koeffizienten sind in **Abbildung 6-99** und **Abbildung 6-100** dargestellt. Die Vorhersage von L_P ist mit diesem Modell nach dem Hauptblasen möglich. Jedoch ist in **Abbildung 6-98** und **Abbildung 6-100**

erkennbar, dass die Nachbehandlung den Phosphorgehalt beeinflusst und diese neuen Einflussfaktoren nicht in **Gleichung (3-45)** abgebildet sind.

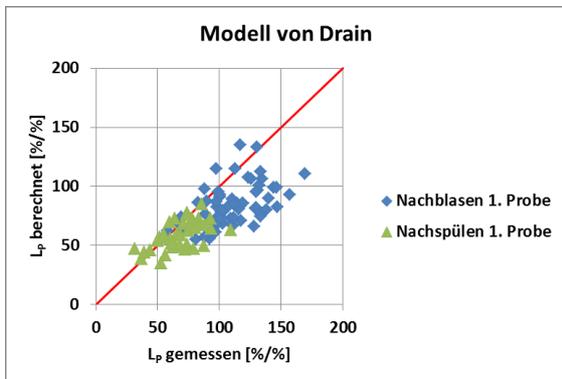


Abbildung 6-97: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit der berechneten Phosphorverteilung aus **Gleichung (3-45)**

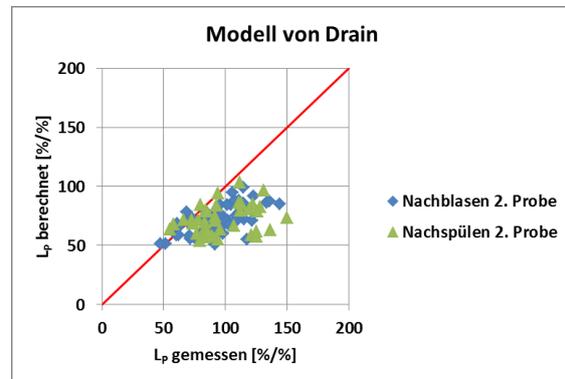


Abbildung 6-98: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit der berechneten Phosphorverteilung aus **Gleichung (3-45)**

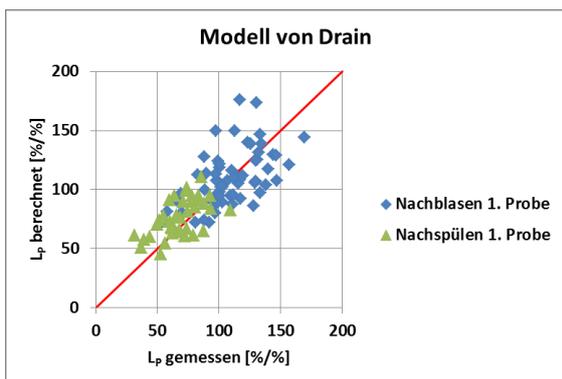


Abbildung 6-99: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit der berechneten Phosphorverteilung aus **Gleichung (3-45)** mit Anpassung des Koeffizienten -5,235 auf -5,12.

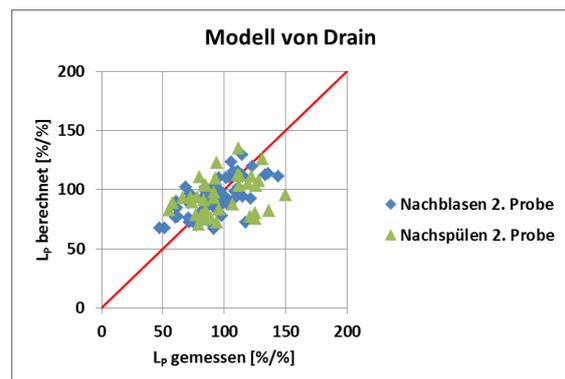


Abbildung 6-100: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit der berechneten Phosphorverteilung aus **Gleichung (3-45)** mit Anpassung des Koeffizienten -5,23 auf -5,12.

Außerdem ist der Temperatureinfluss deutlich erkennbar, da in **Abbildung 6-97** und **Abbildung 6-99** die nachgeblasenen Schmelzen tiefere Temperaturen nach dem Hauptblasen besitzen und somit auch höher L_P Werte erreichen können. In **Abbildung 6-98** und **Abbildung 6-100** ist erkennbar, dass die Temperaturen der Schmelzen nach der Nachbehandlung in einem ähnlichen Bereich liegen.

Aufgrund der Einschränkung der wesentlichen Einflussfaktoren, bezüglich der Vorhersage der Phosphorverteilung in dieser Arbeit, wurde ein Vergleich der **Gleichung (3-46)**, welche nur von der Temperatur, Basizität und dem Fe_{tot} Gehalt in der Schlacke abhängt, mit den gemessenen Werten durchgeführt. Die Temperatur hat in diesem Modell wieder den größten Einfluss gefolgt von Fe_{tot} und der Schlackenbasizität. In **Abbildung 6-101** und **Abbildung 6-102** ist eine gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gemessenen erkennbar. Jedoch ist wie schon vorhin erwähnt die gemessene Phosphorverteilung in **Abbildung 6-102** auch von der Art der Nachbehandlung abhängig.

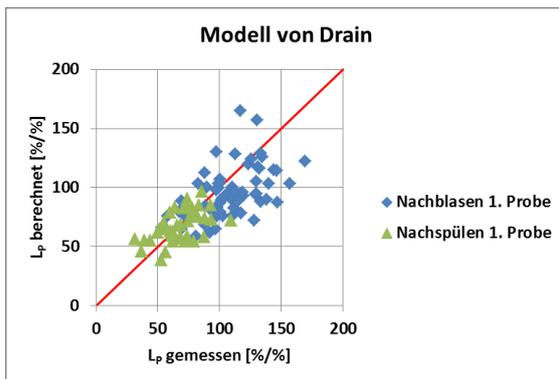


Abbildung 6-101: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit der berechneten Phosphorverteilung aus **Gleichung (3-46)**

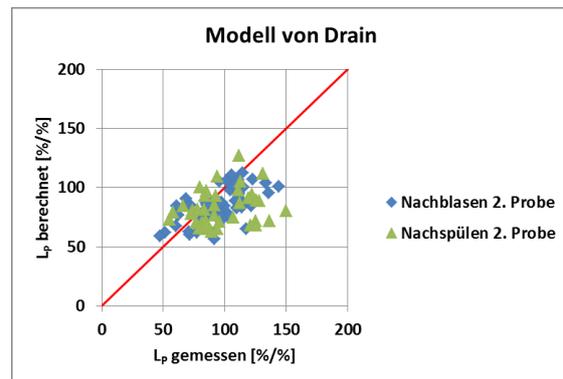


Abbildung 6-102: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit der berechneten Phosphorverteilung aus **Gleichung (3-46)**

Während der Produktion ist meist keine Zeit mehr, um auf eine Analyse der Stahlprobe zu warten, deshalb wird nach einem Modell gesucht, welches den Phosphorgehalt anhand der Daten nach dem Hauptblasen berechnet. Die **Gleichung (3-47)** ist nur von der Temperatur, der Basizität und dem Sauerstoffgehalt in der Schmelze abhängig.

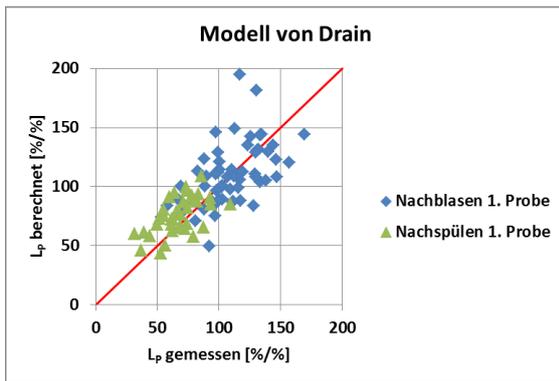


Abbildung 6-103: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen mit der berechneten Phosphorverteilung aus Gleichung (3-47)

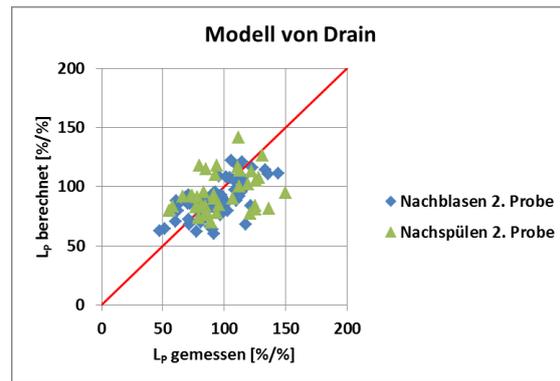


Abbildung 6-104: Vergleich der gemessenen Phosphorverteilung nach der Nachbehandlung mit der berechneten Phosphorverteilung aus Gleichung (3-47)

Der Vergleich der berechneten Werte mit dieser Gleichung und den gemessenen Werte ist in **Abbildung 6-103** und **Abbildung 6-104** dargestellt. Die Ausreißer in **Abbildung 6-103** sind jene Proben welche nach dem Hauptblasen Temperaturen von $< 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ haben und somit die berechnete Phosphorverteilung sehr hoch ist.

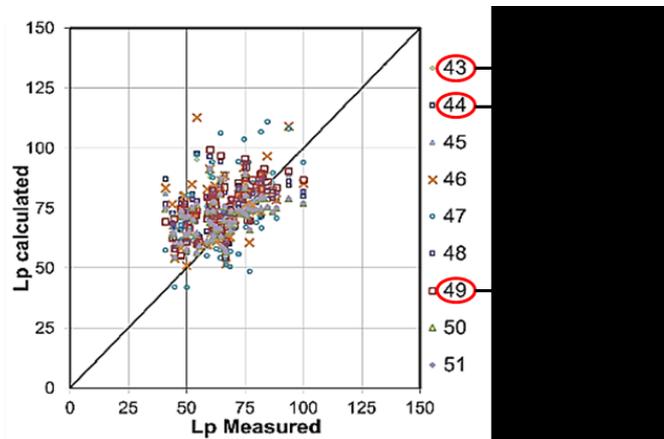


Abbildung 6-105: Darstellung der berechneten Phosphorverteilungen mit den Gleichungen von Drain im Vergleich zu den gemessenen Daten der BlueScope Port Kembla, NSW [33]

In **Abbildung 6-105** ist der Wertebereich aus den Versuchen von Drain dargestellt. Dieser Bereich entspricht ungefähr dem Bereich der voestalpine Linz, obwohl anhand der Versuchsdatenauswertung erkennbar ist, dass in der voestalpine in Linz sogar höhere Phosphorverteilungen erreicht werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Ergebnisse

Die Wirkungsweise der einzelnen untersuchten Nachbehandlungsarten auf die Phosphorkennwerte und die Temperatur sind in **Tabelle 7-1** dargestellt. Dabei bedeuten zwei Pfeile nach oben eine starke Zunahme und zwei Pfeile nach unten eine starke Abnahme des jeweiligen Wertes. In **Tabelle 7-2** sind die wichtigsten Werte und Ergebnisse die anhand der Betriebsdatenauswertung gewonnen wurden angeführt.

Tabelle 7-1: Bewertungsmatrix der einzelnen Nachbehandlungsarten hinsichtlich ihrer Wirkung auf die dargestellten Eigenschaften

Bewertungsmatrix	P[%]	η_p [%]	L_p (%/%)	T
NBL ohne ZG	↓↓	↑↓	↑	↑
NBL mit Kalk	↓↓	↑	↑↑	↑
NBL mit FeSi	↓↓	↑↓	↑↓	↑↑
NBL mit FeSi und Kalk	/	/	/	↑↑
NBL mit LD-Schlacke	↓↓	↑↓	↑	↑↓
NBL mit Kalk und LD-Schlacke	↓	↑↑	↑	↑↓
NSP ohne ZG	↓	↑	↑↓	↓
NSP mit Kalk	↓↓	↑↑	↑↑	↓
NSP mit LD-Schlacke	↓	↑↑	↑↓	↓↓
NSP mit Kalk und LD-Schlacke	/	/	/	↓↓

Tabelle 7-2: Zusammenfassung der ausgewerteten Ergebnisse

Ergebnisse	Nachblasen					Nachspülen		
	ohne ZG	mit Kalk	mit FeSi	mit LD-Schlacke	mit Kalk und LD-Schlacke	ohne ZG	mit Kalk	mit LD-Schlacke
P_{Min} [ppm]	38	35	38	39	37	37	27	42
P_{Median} [ppm]	49	41	48	46	50	53	44	51
P_{max} [ppm]	54	58	60	72	60	67	56	62
η_{P Median} [%]	18	21	16	15	34	25	36	30
L_{P Min} (%/%)	61	72	81	70	85	74	75	80
L_{P Median} (%/%)	93	109	88	96	97	86	113	89
L_{P Max} (%/%)	133	144	114	136	122	127	139	93
T-Bereich Auswertung [°C]	1600-1649	1600-1649	1600-1649	1600-1649	1600-1649	1650-1699	1650-1699	1650-1699
T-Bereich Strategie [°C]	1610-1639	1610-1639	< 1610	1640-1659	1640-1659	1640-1659	1660-1680	> 1660
ΔT/(100 kg*min) [°C]	+34*	/	+4 (8°C/1,5min)*	/	+0,2 (1°C/1,5min)*	-4**	-1,8	-1,3
ΔFe_{tot}/min [%]	4	3,6	3,6	4,2	4,1	0,03	0	0,04
ΔMn/min [%]	0,013	0,015	0,011	0,016	0,009	0,002	0,001	0,004
ΔMgO/min [%]	-1,1	-0,4	-0,7	-0,5	-0,5	0,02	0,14	0,16
ΔO/min [ppm]	44	28	175	128	78	-26	-56	-42

* ohne Kühlwirkung durch Nachspülen

** -3 bei Nachspülen mit minimaler Leistung

7.2 Wichtige Erkenntnisse

- Beste Entphosphorungswirkung durch Nachspülen mit Kalk im Temperaturbereich (1650-1699 °C) und Nachblasen mit Kalk und LD-Schlacke im Temperaturbereich von (1600-1649 °C).
- Negativste Entphosphorungswirkung durch Nachblasen mit FeSi im Temperaturbereich (1600-1649 °C) und Nachblasen mit LD-Schlacke (1600-1649 °C).
- Im Temperaturbereich von 1600-1650 °C sind die höchsten Gleichgewichtsphosphorverteilungen möglich.
- Ab einer Basizität von 4 kommt es zu keiner Zunahme der Gleichgewichtsphosphorverteilung mehr. Deshalb macht es keinen Sinn mehr weiter Kalk zuzugeben. Die Konsequenz wäre beispielsweise eine Warnung an den Tiegelführer, wenn zu hohe Basizitäten angestrebt werden.
- Zwischen 20-25 % Fe_{tot} in der Schlacke wird ein Maximum in der Gleichgewichtsphosphorverteilung erreicht.
- Durch Nachspülen von sehr hohen Temperaturen können keine ähnlich tiefen Phosphorgehalte mehr eingestellt werden, wenn im Vergleich dazu nach dem Hauptblasen die Temperatur in der Nähe der Zieltemperatur liegt. Konsequenz: Hohe Blasendtemperaturen (> 1700 °C) vermeiden.
- Durch Nachblasen mit FeSi wird weniger Eisen verschlackt als durch Nachblasen ohne dessen Zugabe. Nachblasen mit LD-Schlacke hat die höchste Eisenverschlackung.
- Temperaturabnahme während des Nachspülens liegt bei 4 °C/min bei maximaler Bodenspülleistung. Durch Nachspülen mit geringer Bodenspülleistung kommt es zu einer Temperaturabnahme von 3 °C/min.
- Durch Nachblasen werden geringere Entphosphorungsgrade erreicht, da die Schmelzen bei bereits niedrigen Temperaturen nach dem Hauptblasen (somit niedrigen Phosphorgehalten) nachgeblasen werden.
- Durch Nachspülen sind höhere Entphosphorungsgrade möglich, da die Schmelzen von hohen Temperaturen abgekühlt werden. Ein Nachteil ist jedoch die längere Dauer des Prozesses.
- Eine Prognose des Phosphorgehaltes anhand der vorhandenen Modelle ist möglich, jedoch nimmt mit zunehmender Anzahl an Einflussfaktoren auch die Präzision der Prognose ab.

7.3 Ausblick

Es konnte aufgrund der 2-Tiegelfahrweise und dem daraus resultierenden engen Zeitfenster im Betrieb nur eine begrenzte Anzahl an Probennahmen durchgeführt werden, da für die Schlackenprobennahmen ein größerer Zeitaufwand nötig ist. Trotzdem konnten 73 Schmelzen beprobt werden, was einer Probenanzahl von jeweils 146 Stahl und Schlackenproben entspricht. Aufgrund der großen Anzahl an Nachbehandlungskategorien, wird der Datensatz jedoch pro Kategorie stark reduziert. Um eine noch aussagekräftigere Auswertung zu erreichen, wären weitere Probennahmen von Vorteil. Da die Temperatur nach dem Hauptblasen den größten Einfluss auf den erreichbaren Phosphorgehalt hat, sollte bei einer erneuten Probennahme mehr Wert auf eine gezielte Beprobung der Schmelzen in einem engeren Temperaturfenster gelegt werden. Dies ist jedoch in der Praxis nur schwer zu bewerkstelligen, da die Treffsicherheit der Temperatur nach dem Hauptblasen erheblich schwankt und somit eine gezielte Provokation der Nachbehandlungsarten schwierig ist.

Grundsätzlich wäre eine automatisierte Schlackenprobennahme von großem Vorteil, da somit Prozesszeit eingespart und die zusätzlichen Einflussfaktoren, die durch das Kippen des Tiegels entstehen verhindert werden können. Zusätzlich könnte die Nachspüldauer konstant gehalten werden, was in diesem Datensatz nicht möglich war, da die Schlackenprobennahme nicht immer zur gleichen Zeit durchgeführt werden konnte (anderer Tiegel chargiert gerade, unterschiedliche Dauer des Tiegelkippen).

Weitere Einflussfaktoren sind die Fe_{tot} Gehalte, die Basizität und der MgO und MnO Gehalt in der Schlacke. Auch diese Einflussfaktoren schwanken von Schmelze zu Schmelze und können in der betrieblichen Praxis nicht konstant gehalten werden. Größere Datenmengen würden es somit auch erlauben, bei der Filterung auf mehrere Einflussfaktoren Rücksicht zu nehmen.

Zusätzlich wird die Wirkungsweise der jeweiligen Nachbehandlungsart von den Zugabemengen bzw. den Zugabemengenverhältnissen beeinflusst. Von den Tiegelführern wurde auch oft erwähnt, dass der Zugabezeitpunkt einen Einfluss auf die Entphosphorung haben soll. Dies konnte in dieser Arbeit nicht betrachtet werden.

Die Strategien hinter den Nachbehandlungsarten konnten mithilfe dieser Arbeit dargestellt werden, jedoch kann kein Vergleich angestellt werden, ob bei hohen Temperaturen durch Nachblasen mit hohen Zugaben ähnlich tiefe Phosphorwerte erreicht werden können. Da diese Strategie aus betrieblicher Sicht eher kontraproduktiv ist, wurde diese auch nicht provoziert.

In einer weiterführenden Arbeit könnten durch mikroanalytische Untersuchungen der gezogenen Schlackenproben weitere Erkenntnisse über die Wirkungsweisen der Nachbehandlungsarten gewonnen werden.

Grundsätzlich gibt es bereits ein in Entwicklung bestehendes Nachbehandlungsmodell der Dillinger Hütte. Eine Zusammenarbeit und ein Wissensaustausch, wären bei der Entwicklung eines Nachbehandlungsmodells bestimmt von Vorteil.

Literaturverzeichnis

- [1] Stahlzentrum VDEh., Stahlindustrie in Deutschland 2014, <http://www.stahl-online.de/index.php/statistiken/4/>.
- [2] Schober, M., Die Geschichte des Linz-Donawitz-Verfahrens, Corporate Communications, 2012.
- [3] Schenk, J., Eisen und Stahlmetallurgie I: Vorlesungsskriptum, Leoben, 2014/15.
- [4] Schmieding, P., Making in the Oxygen Converter: Introduction to the CourseSteel, Köln, 2016.
- [5] Steel Manufacture, http://www.steelconstruction.info/Steel_manufacture.
- [6] Ammer, R., Die Bodenspülung am LD-Konverter, Diplomarbeit, Graz, 2014.
- [7] Swinnerton, M., The influence of slag evolution on BOF dephosphorisation, Masterarbeit, Wollongong, 2005.
- [8] Preßlinger, H., Mikroanalytische Untersuchungen über die Einbindung von Phosphor in LD-Schlacken, Berg Huettenmaenn Monatsh 157 (2012), 3, 136–143.
- [9] Preßlinger, H., Phosphor bei der Stahlherstellung, Linz, 2007.
- [10] Schürmann, E., Schlackenbildung beim Sauerstoffaublasverfahren mit Bodenrühren durch Inertgas: Teil 2: Untersuchung der Anfangs- und Endschlacken des Blasprozesses, Stahl und Eisen 1986, 23, 49–55.
- [11] Chang, K., Investigations of Microstructure and Phosphorus Distribution in BOF slag, China Steel Technical Report 2008, 21, 1–6.

- [12] Antlinger, K., Untersuchungen zur Verschlackung von Phosphor und Schwefel im LD-Prozess, BHM 1988, 9, 401–407.
- [13] Cappel, J., Kostengünstige Arbeitsweise und optimierte metallurgische Reaktionen beim Sauerstoffaufblasverfahren, Stahl und Eisen 2008, 9, 55–66.
- [14] Basu, S., Production of Low-P Steel, IIM-Metallurgy Materials Engineering 2013, 66, 555–559.
- [15] Basu, S., Studies on dephosphorisation during steelmaking, Doctoral Thesis, Stockholm, 15.Juni.2007.
- [16] Assis, A., The Phosphorus Reaction in Oxygen Steelmaking: Thermodynamic Equilibrium and Metal Droplet Behavior, Dissertation, Pittsburgh, Pennsylvania, 2014.
- [17] Suito, H., Phosphorus Distribution between Liquid Iron and MgO Saturated Slags of the System CaO-MgO-FeOx-SiO₂, ISIJ 1981, 21, 250–258.
- [18] Healy, G.W., A new look at phosphorus distribution, J. Iron and steel institute 1970, 664–668.
- [19] Turkdogan, E.T., J. of Iron and Steel inst. 1953, 173, 217.
- [20] Turkdogan, E.T., Assessment of P₂O₅ Activity Coefficient in Molten Slags, ISIJ International (2000), 10, 964–970.
- [21] Suito, H., Phosphorus Distribution between MgO-saturated CaO-FeO-SiO₂-P₂O₅-MnO Slags and Liquid Iron, Transactions ISIJ 1984, 24, 40–46.
- [22] Zhang, X., An Equation for the Equilibrium Distribution of Phosphorus between Basic Slags and Steel, ISS Transactions 1985, 29–33.
- [23] Ide, K., Evaluation of Phosphorus Reaction Equilibrium in Steelmaking, Iron and Steelmaker (2000), 27, 65–70.
- [24] Turkdogan, E.T., Assessment of P₂O₅ Activity Coefficients in Molten Slags, ISIJ International 2000, 40, 964–970.
- [25] Turkdogan, E.T., Slag Composition Variations Causing Variations in Steel Dephosphorisation and Desulphurisation in Oxygen Steelmaking, ISIJ International 2000, 40, 827–832.
- [26] Lee, C.M., Phosphorus Equilibrium between hot metal and slag, Iron and Steelmaking 2005, 32, 503–508.

- [27] Tayeb, A.: Proceedings of the 2013 International Symposium on Liquid Metal Processing,
<https://books.google.at/books?hl=de&lr=&id=78YZAgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA353&dq=Tayeb+liquid+metal+processing+and+casting&ots=ial47ZvxeN&sig=oxNUr4SOoR8Mt339kaeM-e28UkA#v=onepage&q=Tayeb%20liquid%20metal%20processing%20and%20casting&f=false>, Abgerufen am: 04.01.2017.
- [28] Tayeb, A., The Noose of Sustainability and Renewability in Steelmaking, JOM 2014, 66, 1565–1571.
- [29] Tayeb, A., Dephosphorization in the DRI-EAF steelmaking and the effect of Alumina, Technical Report 2014.
- [30] Assis, A., Phosphorus Removal in Oxygen Steelmaking: A Comparison between Plant and Laboratory Data, AISTech Proceedings 2013, 889–895.
- [31] Chattopadhyay, K., Thermodynamic Analysis for Enhancing Phosphorus Removal in Steelmaking, AISTech Proceedings 2014, 1269–1279.
- [32] Chattopadhyay, K., Application of Thermodynamic Analysis for Developing Strategies to Improve BOF Steelmaking Process Capability, AISTech Proceedings 2013, 809–819.
- [33] Drain, P., Development of a New Phosphorus Partition Relation for Australian Steelmakers 2016.
- [34] Urban, W., Strategien und Modellierung der Entphosphorung von Roheisen im Sauerstoffaufblaskonverter 2014, 134, 27–39.
- [35] Basu, S., Phosphorus partition between liquid iron and CaO-SiO₂-FeOx-P₂O₅-MgO slag containing low Phosphorus content, Metallurgical and Materials Transactions 2007, 38B, 357–366.
- [36] Basu, S., Phosphorus Partition between Liquid Steel and CaO-SiO₂-FeOx-P₂O₅-MgO slag containing 15 to 25 Pct FeO, Metallurgical and Materials Transactions 2007, 38B, 623–630.
- [37] Basu, S., Change in Phosphorus Partition during Blowing in a Commercial BOF, ISIJ International 2007, 47, 766–768.
- [38] Turkdogan, E.T., Physicochemical aspects of reactions in ironmaking and steelmaking processes, ISIJ Int. 24 (1984), 8, 591–611.

- [39] Bannenberg, N., Metallurgical procedures to achieve very low phosphorus contents, *La Revue de Métallurgie* (1994), 1045–1051.
- [40] Bannenberg, N., Metallurgical procedures to achieve very low phosphorus contents, *La Revue de Métallurgie* 1994, 1044–1051.
- [41] Schürmann, E., Verknüpfung der Verschlackungsreaktionen von Mn, Si und P beim Sauerstoffaufblasverfahren mit Bodenrühren, *Stahl und Eisen* 1987, 17, 789–793.
- [42] Krieger, W., Metallurgical and Operational Advantages of LD-Process with Bottom Stirring, *Radex Rundschau* (1985).
- [43] Lachmund, H., Stirring Strategies to meet the highest Metallurgical Requirements in the BOF-Process: Iron and Steel Conference and Exposition, AISTECH 2007.
- [44] Hädicke, P., Einfluss der Prozessparameter während der Nachspülphase auf die Konvertermetallurgie, Masterarbeit, Leoben, 2010.
- [45] Wang, Z., Research on the Model of Reblow Process for Small- and Middle-Capacity Converters, *AISTech Proceedings* 2014, 1245–1255.
- [46] Dahlin, A., Influence of Ladle-slag Additions on BOF-Process Parameters, Licentiate Thesis, Stockholm, 2011.
- [47] Dahlin, A., Influence of ladle slag additions on BOF process performance, *Ironmaking and Steelmaking* 2012, 39, 378–385.
- [48] Kumar, S., Coolant strategies for BOF steelmaking, *Iron and Steelmaking* 2008, 35, 539–544.
- [49] Voestalpine Linz, EMSD: Einsatzmaterialstammdaten Datenbank, 2016.
- [50] Deng, T., Study on lime dissolution in converter slag, <http://www.pyrometallurgy.co.za/MoltenSlags2012/W148.pdf>.
- [51] Deo, B., *Fundamentals of steelmaking Metallurgy*, UK, 1993.
- [52] Bundschuh, P., K1 Met - Endbericht K 5.3.
- [53] Bandoniene, D., *Atomspektroskopische Methoden*, Leoben, 2010.
- [54] Pissenberger, A., *QS-Managementsystem Prozessanalytik: QI Analytische Kenndaten*. 5th ed., Linz, 2010.
- [55] Bandoniene, D., *Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*, Leoben, 2010.
- [56] Röntgenbeugung, <https://de.wikipedia.org/wiki/R%C3%B6ntgenbeugung>.

- [57] Sixsigmablackbelt, Boxplot in Excel erstellen - Erklärung,
<https://www.sixsigmablackbelt.de/boxplot/>, Abgerufen am: 05.07.2017.
- [58] Gmelin-Durrer (Ed.), Theorie der Stahlerzeugung: 5b.

A Anhang

- Einfluss auf die Phosphorverteilung

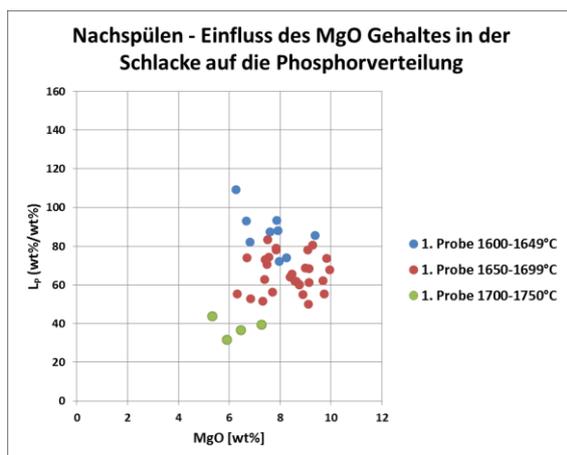


Abbildung A-1: Einfluss des MgO-Gehaltes auf die Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen

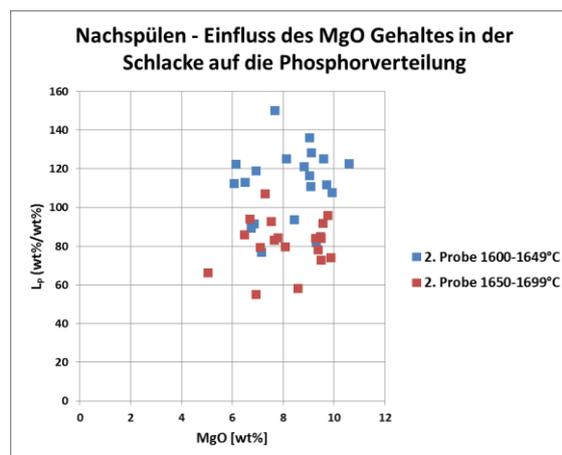


Abbildung A-2: Einfluss des MgO-Gehaltes auf die Phosphorverteilung nach dem Nachspülen

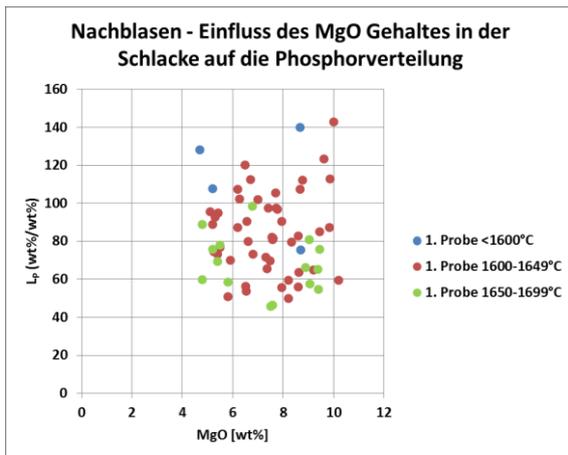


Abbildung A-3: Einfluss des MgO-Gehaltes auf die Phosphorverteilung nach dem Hauptblasen

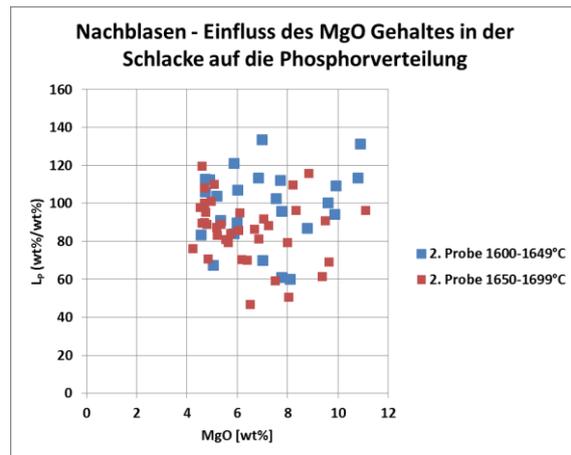


Abbildung A-4: Einfluss des MgO-Gehaltes auf die Phosphorverteilung nach dem Nachblasen

- **Veränderung der Temperatur durch die Nachbehandlung**

Die Phosphorabnahme bzw. Zunahme in Abhängigkeit von der Temperaturzunahme ist in **Abbildung 6-15** dargestellt. Es ist erkennbar, dass ab einer Temperaturzunahme von 45°C durch Nachblasen mit FeSi der Phosphorgehalt nicht mehr abnimmt, sondern zunimmt.

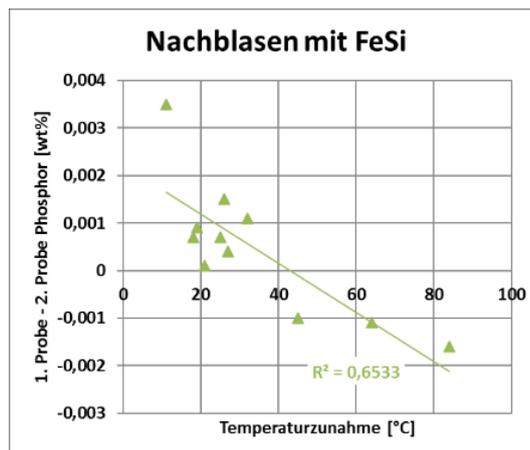


Abbildung A-5: Temperaturzunahme durch Nachblasen mit FeSi und der Einfluss auf die Phosphorabnahme bzw. Zunahme

- Einfluss des gelösten Sauerstoffs im Stahl auf den Phosphorgehalt im Stahl

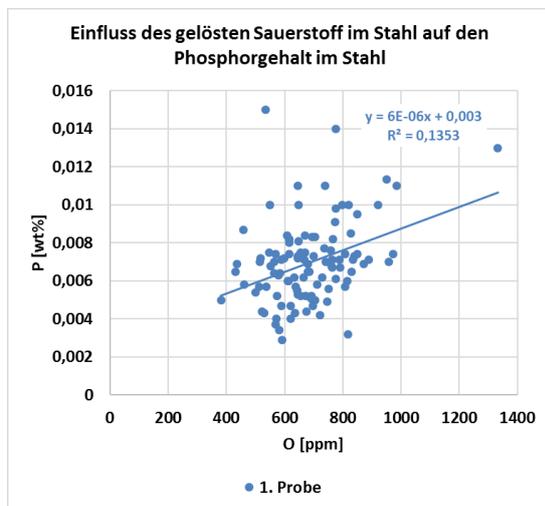


Abbildung A-6: Einfluss des gelösten Sauerstoffs im Stahl auf den Phosphorgehalt nach dem Hauptblasen

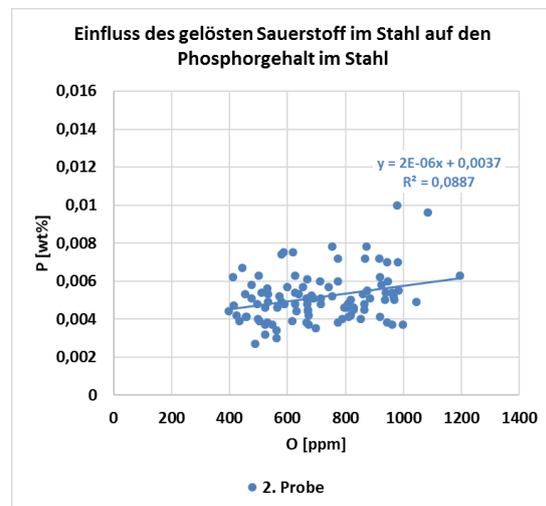


Abbildung A-7: Einfluss des gelösten Sauerstoffs im Stahl auf den Phosphorgehalt nach der Nachbehandlung

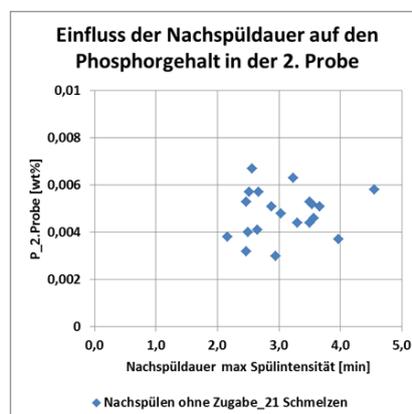


Abbildung A-8: Einfluss der Nachspüldauer auf den Phosphorgehalt in der 2. Probe

- **Veränderung der Phasenzusammensetzung durch die Nachbehandlung**

Tabelle A-1: Chemische Formeln der gefundenen Phasen

Calcium Manganese Oxide – In contact with Iron 1	Ca_5MnO_6
Calcium Manganese Oxide – In contact with Iron 2	Ca_3MnO_4
Dicalcium Silicate	Ca_2SiO_4
Ilmenite-hematite solution	$\text{Fe}_4\text{O}_9\text{Ti}_2$
Wüstite	FeO
Hartrurite	Ca_3SiO_5
Calcium Sulfate	CaSiO_4
Ferrous Manganese Oxide – In contact with Iron	$\text{FeMn}_9\text{O}_{10}$
Magnetite	Fe_3O_4
Brownmillerite 1	$\text{AlCa}_5\text{Fe}_4\text{O}_{12}$
Brownmillerite 2	$\text{Al}_2\text{Ca}_7\text{Fe}_5\text{O}_{18}$
Brownmillerite 3	$\text{Al}_2\text{Ca}_{20}\text{Fe}_{18}\text{O}_{50}$
Quartz	SiO_2
Magnesium Ferrous Oxide – In contact with Iron	$\text{Fe}_2\text{Mg}_3\text{O}_5$
Merwinite	$\text{Ca}_3\text{Mg}_2\text{SiO}_8$
Srebrodolskite	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
Iron Oxide	FeO
Hematite	Fe_2O_3
Manganese Magnesium Oxide – In Contact with Iron	$\text{Mg}_{16}\text{Mn}_3\text{O}_{19}$

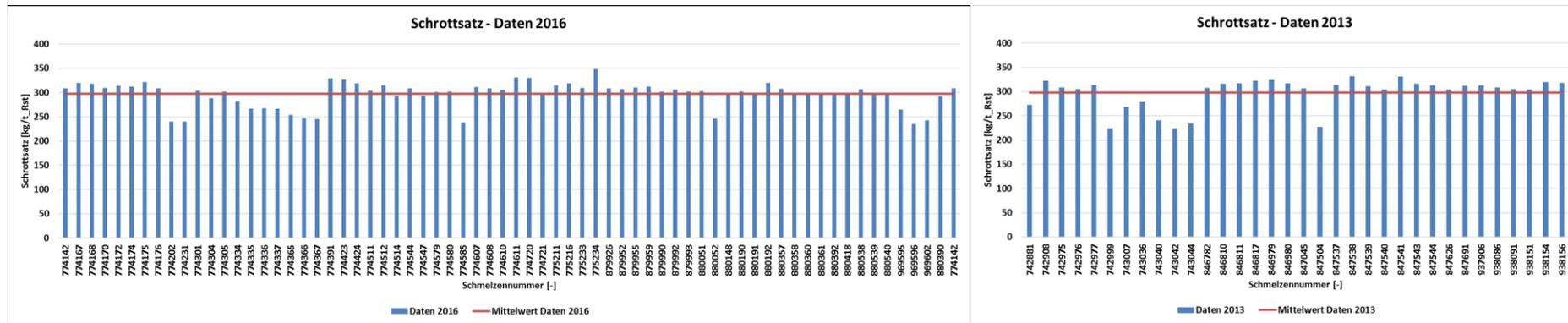


Abbildung A-9: Schrottsatz der Daten von 2016 und der Daten von 2013

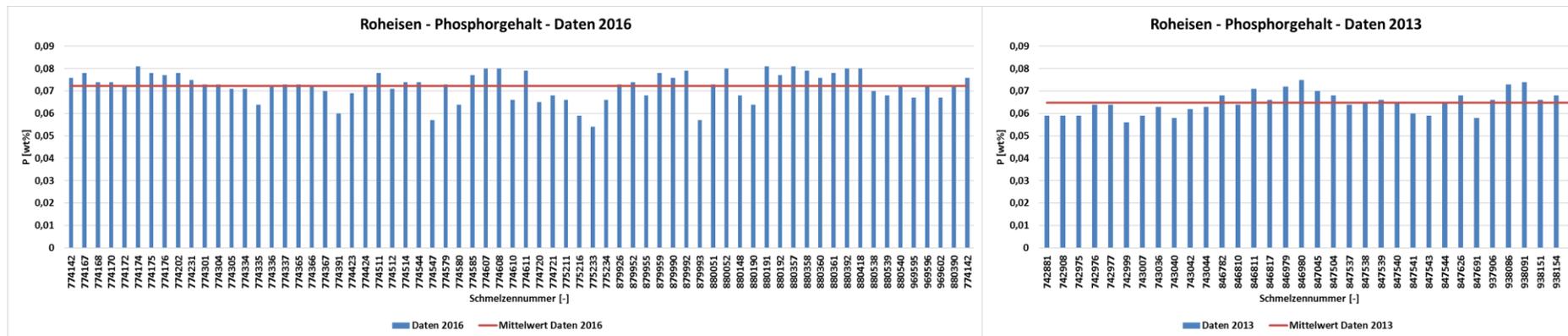


Abbildung A-10: Roheisenphosphorgehalt der Daten von 2016 und der Daten von 2013

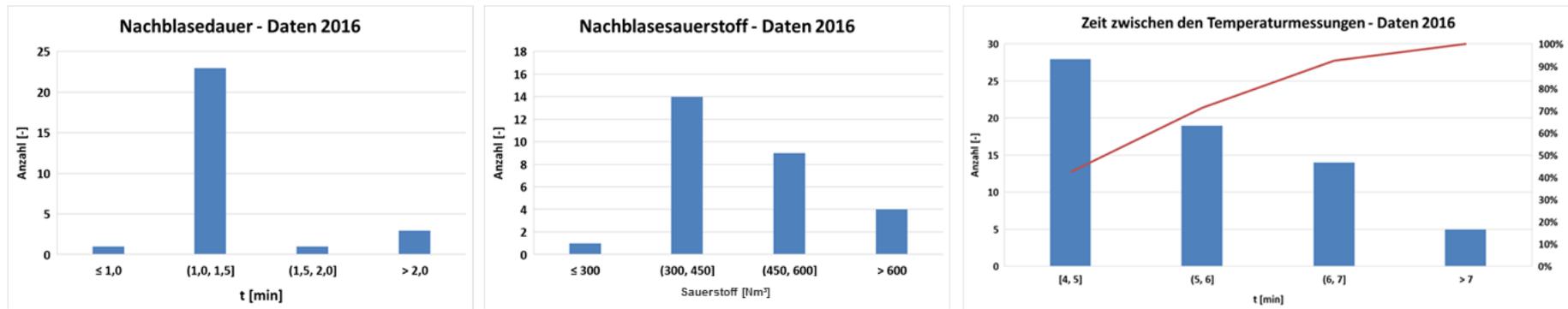


Abbildung A-11: Versuchsbedingungen Daten 2016

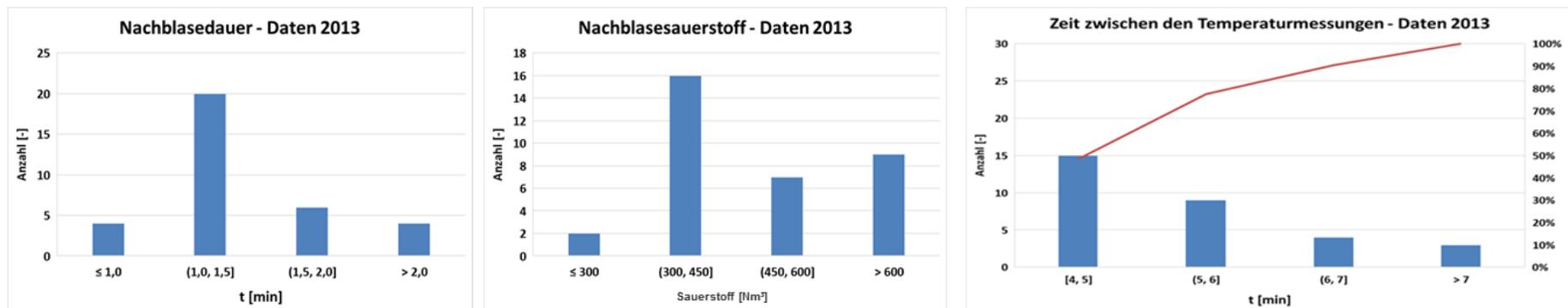


Abbildung A-12: Versuchsbedingungen Daten 2013

