



LEHRSTUHL FÜR METALLURGIE
MONTANUNIVERSITÄT

Einfluss der Prozessparameter während der Nachspülphase auf die Konvertermetallurgie

Masterarbeit

eingereicht von

Paul Hädicke

am Lehrstuhl für Metallurgie an der Montanuniversität Leoben
zur Erlangung des akademischen Grades

Diplomingenieur

in der Studienrichtung Metallurgie





Herrn Paul HÄDICKE wird vom Lehrstuhl für Metallurgie folgendes
Masterarbeitsthema S667 gestellt:

Einfluss der Prozessparameter während der Nachspülphase auf die Konvertermetallurgie

Inhalte:

Bei den neuen Konverter der voestalpine Stahl in Linz soll die Bodenspülung in der Nachspülphase angepasst und optimiert werden, um in Abhängigkeit der geforderten metallurgischen Ergebnisse entsprechend die Spüldauer, Zusätze und Spülintensität vorzugeben.

Im Rahmen dieser Arbeit soll durch betriebliche Versuche die Basis für die notwendigen Adaptierungen im Korrekturmodell gelegt werden.

- Literaturstudium (Einfluss der Bodenspülung auf den LD-Prozess in der Nachspülphase, Anlagentechnik,...)
- Auswirkung verschiedener Nachspülrezepte (Variation: Spülgasdauer, Spülintensität) auf die metallurgischen Ergebnisse
- Einfluss von Kühlmittelzusätze
- Auswirkung eines geänderten Probenahmezeitpunkts

Industriepartner:

voestalpine

EINEN SCHRITT VORAUSS.

Leoben, im März 2010

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes Schenk

Kurzfassung

Im modernen kombinierten LD-Konverter wird das Bodenspülsystem gezielt in der Nachspülphase eingesetzt, um die Temperatur sowie die Konzentration einiger Elemente, wie Phosphor und Sauerstoff noch vor dem Abstich zu verändern. Das Nachspülen bewirkt dabei allgemein eine Verbesserung der Stahlqualität und Ausnutzung der Schlackenkapazität.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss des Nachspülens auf metallurgische Zielgrößen hin zu untersuchen. Mittels der Durchführung von Betriebsversuchen an den neuen Konvertern der voestalpine Stahl in Linz konnten die grundlegenden Zusammenhänge dokumentiert und ausgewertet werden. Hierzu fanden verschiedene Versuchsserien statt, welche den Einfluss der Spülparameter, wie Zeit und Intensität auf die chemische Analyse und der Temperatur erfassen soll. Ebenso galt es, den Effekt von Kühltisch und die Auswirkung eines veränderten Probenahmezeitpunktes auf den Rohstahl zu betrachten.

Die Spülintensität zeigt wenig Einfluss auf die untersuchten Zielgrößen. Als entscheidende Faktoren sind besonders der Ausgangswert der Zielgröße und vor allem die Spülzeit zu nennen. Letztere bewirkt ebenso eine Abnahme der Streuung der Messergebnisse. Der Kohlenstoff und die Temperatur zeigen eine lineare Abnahme während des Nachspülens, hingegen folgen Phosphor und Sauerstoff einem exponentiellen Abbau, sodass nach einer raschen Verminderung am Anfang die Abnahme sich verlangsamt bis ein konstantes Niveau erreicht wird. Einflüsse eines dezentralen Spülzentrums und Anzahl der Spüler bzw. Alter des Tiegels zeigten ebenfalls Korrelationen.

Abstract

The state of the art steel treatment in BOF converter uses bottom purging after main blowing to increase process accuracy, reproducibility and furthermore leads to better steel qualities. This process step shows significant effect on temperature and chemical composition of the elements carbon, oxygen and phosphorus.

In this thesis the influence of bottom purging after main blowing on the resulting metallurgical target values are determined. Due to field tests at the new converters of voestalpine Stahl in Linz the principal relations between the purging time, intensity and temperature to the change in the chemical composition of the steel have been recorded and analyzed. Additionally experimental series have been carried out to clarify the effect of cooling slag and the influence regarding the sample time.

The purging intensity shows no observable effect on the process target values. In fact the start value of the process parameter and the purging time after main blowing are the most crucial factors. The latter shows an improvement in the spreading of the results. Carbon and temperature decline linear after main blowing while phosphorus and oxygen reveal an exponential decrease. The influences of an off-center purging, the number of plugs in operation and the number of heats after the last reline reveal an impact on metallurgical results.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei jenen Personen bedanken die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes Schenk, Leiter des Lehrstuhls für Metallurgie, und Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Peter Reisinger, Leiter der Abteilung B2E der voestalpine Stahl Linz GmbH, die mir diese Arbeit ermöglicht haben.

Besonders herzlich möchte ich mich bei meinem Betreuer Herrn Ing. Reinhard Apfalterer der voestalpine Stahl Linz GmbH bedanken, der mich durch die ganze Arbeit hindurch begleitet und unterstützte hat. Neben einer guten Zusammenarbeit konnte ich vor allem aus der langjährigen Erfahrung im Bereich Stahlherstellung lernen.

Auch gilt Herrn Dr.techn. Herbert Mizelli, Dipl.-Ing. Wolfgang Höfer und Herrn Mag. Yuriy Lytvynuk Dank für den gegebenen Rat und das Feedback während der Durchführung der Arbeit.

Ebenso möchte ich mich noch bei der Schicht A des Konverterbereichs bedanken, dass sie mich bei der Durchführung der Versuche tatkräftig unterstützte hat und auch neben der Vollproduktion Platz für meine Versuche schaffte.

Schließlich gilt ein besonderer Dank meiner Familie, die das nötige Umfeld für die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte und mich über die ganze Zeit meines Studiums unterstützt hat.

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.

.....
Name des Verfassers

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract.....	II
Danksagung.....	III
Eidesstattliche Erklärung	IV
Inhaltsverzeichnis	V
Allgemeine Formelzeichen	VIII
Akronyme.....	IX
Abbildungsverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis	XV
1 Einleitung	1
2 Grundlagen des LD-Prozesses.....	3
2.1 Allgemein.....	4
2.2 Reaktionen	5
2.2.1 Kohlenstoff.....	6
2.2.2 Silizium	7
2.2.3 Mangan.....	8
2.2.4 Phosphor	8
2.2.5 Schwefel	10
2.2.6 Stickstoff	10
2.2.7 Schlacke	10

2.3	Spüler und Spülersysteme	12
2.3.1	Spüler	12
2.3.2	Anzahl und Anordnung	14
2.3.3	Anlagen- und Steuerungstechnik	17
2.4	Einfluss des Bodenspülens auf die Metallurgie des Konverters	19
2.4.1	Kohlenstoff und Sauerstoff	19
2.4.2	Eisengehalt der Schlacke	21
2.4.3	Mangan	21
2.4.4	Phosphor	22
2.4.5	Stickstoff	23
2.4.6	Betrieblich Vorteile	26
2.5	Einfluss des Bodenspülens nach dem Hauptblasen	26
2.5.1	Kohlenstoff und Sauerstoff	27
2.5.2	Weitere Elemente	29
3	Untersuchungen der Bodenspülung in der Nachspülphase	34
3.1	Zielvorgaben	36
3.2	VS1 / Einfluss des Bodenspülens in der Nachspülphase	37
3.2.1	Durchführung	37
3.2.2	Statistische Versuchsaufteilung	38
3.3	VS2 / Wirkung von Kühltischlacke bei einem 2 minütigen Nachspülen	41
3.3.1	Durchführung	42
3.3.2	Statistische Versuchsaufteilung	42
3.4	VS3 / Einfluss des Probenahmezeitpunktes	43
3.4.1	Durchführung	43
3.4.2	Statistische Versuchsaufteilung	44
3.5	Berechnungen und Messgenauigkeit	46
3.5.1	Zentrum der Spülintensität	46
3.5.2	Mixing Energy / Mixing Time	48
3.5.3	Messgenauigkeit des optische Funkenspektrometers	49
4	Ergebnisse und Diskussion	50
4.1	VS1 / Einfluss des Bodenspülens in der Nachspülphase	51
4.1.1	Temperatur	51
4.1.2	Kohlenstoff	57
4.1.3	Sauerstoff	62
4.1.4	Produkt [C]x[O]	68

4.1.5	Phosphor	71
4.1.6	Stickstoff	76
4.1.7	Restliche Elemente	79
4.2	VS2 / Wirkung von Kühle Schlacke bei einem 2 minütigen Nachspülen	80
4.3	VS3 / Einfluss des Probenahmezeitpunktes.....	83
4.3.1	Temperatur	84
4.3.2	Kohlenstoff.....	85
4.3.3	Sauerstoff	86
4.3.4	Phosphor	88
4.3.5	Model zur Abschätzung des Verlaufes der Temperatur, O-Aktivität, C- und P-Gehalts beim Nachspülen	89
5	Zusammenfassung	91
6	Ausblick.....	94
	Literaturverzeichnis	96
	Anhang A: Messgenauigkeit	A1
	Anhang B: Auswertungen	B1
	Anhang C: Modelle.....	C1

Allgemeine Formelzeichen

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

Akronyme

LD	Linz Donawitz
OBM	Oxygen-Bottom-Maxhütte oder Oxygen-Bodenblas-Metallurgie (-Verfahren)
C ₂ S	Dicalziumsilikat
C ₂ F	Dicalziumferrit
VS	Versuchsserie
SD	Standardabweichung

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Allgemeine Prozessführung beim LD-Prozess mit Bodenspülung^[3]5

Abbildung 2-2: Verhalten der Elemente während des Blasprozesses^[4]6

Abbildung 2-3: Ternäres System CaO-SiO₂-FeO_n^[9] 11

Abbildung 2-4: Verlauf der Masse pro Tonne Stahl der Schlackenbestandteilen in Bezug auf die Blasezeit^[4] 12

Abbildung 2-5: Verschiedene Spülsteine. Poröser Spülstein, Spülstein mit gerichteter Porosität und mehrteilige Spüler (v.l.n.r.)^[12] 13

Abbildung 2-6: Annäherung an ein Gleichgewicht durch eine unterschiedliche Anzahl und Konstellation von Spülern^[13, 14] 14

Abbildung 2-7: Abhängigkeit der mixing time τ_{95} und τ_{99} von der Geometrie des Stahlbades^[16] 15

Abbildung 2-8: Variation der Spülsteinkonfiguration^[16] 16

Abbildung 2-9: Darstellung der τ_{95} und τ_{99} mixing time für alle Spülsteinkonfigurationen^[16] ..16

Abbildung 2-10: Typischer Verlauf der Bodenspülung einer Charge 18

Abbildung 2-11: Kohlenstoffgehalt und Sauerstoffaktivität nach dem Hauptblasen eines Konverters ohne Bodenspülung (rot) mit dem eines mit Bodenspülung (blau)^[20, 21] 19

Abbildung 2-12: Veränderung des [C]x[O] Produkts mit der Temperatur^[22] 20

Abbildung 2-13: Beziehung des Kohlenstoff- mit dem Mangangehalt im Rohstahl im Vergleich mit unterschiedlich betriebenen Konvertern^[24] 22

Abbildung 2-14: Phosphorkonzentration nach dem Hauptblasen dargestellt gegen deren gemessenen Häufigkeit bei einem klassischem Konverter und einem kombinierten ^[24]	23
Abbildung 2-15: Abhängigkeit des Stickstoffgehalts zu Blasende in Bezug auf die Spülgasrate bei durchgehender Spülung mit Stickstoff oder Argon ^[24]	24
Abbildung 2-16: Auswirkung des Umschaltzeitpunkts auf den zu erwartenden Endstickstoffgehalt bei unterschiedlichen Spülgasraten ^[24]	25
Abbildung 2-17: Auswirkung des Stickstoffgehalts des Schrotts auf den Endgehalt bei einem Umschaltzeitpunkt bei 50 % der Blasezeit ^[26]	25
Abbildung 2-18: Lage des [C]x[O] Produkts nach dem Blase bei einem LD-Konverter mit und ohne Bodenspülung. Auswirkung des Nachspülens von 4-6 Minuten bei einer Spülgasrate von 0,8 Nm ³ /t min ^[24]	28
Abbildung 2-19: Darstellung der Abstichgehalte von C und O nach dem Nachspülen von wenigen Minuten ^[5]	28
Abbildung 2-20: Sauerstoffabbau gegen den Endsauerstoffgehalt zu Blasende ^[27]	29
Abbildung 2-21: Phosphorverteilung zwischen Schlacke und Stahl gegen die Spülgasrate nach Blasende und mit einem 3-4 minütigen Nachspülen ^[5, 24]	30
Abbildung 2-22: Phosphorabnahme beim Nachspülen mit zwei unterschiedlichen Spülgasmengen in Bezug auf den Gehalt nach dem Hauptblasen ^[27]	30
Abbildung 2-23: Manganverteilung zwischen Schlacke und Stahl gegen die Spülgasrate ohne und mit einem 3-4 minütigen Nachspülen ^[24]	31
Abbildung 2-24: Schwefelverteilung zwischen Schlacke und Stahl gegen die Spülgasrate ohne und mit einem 3-4 minütigen Nachspülen ^[24]	32
Abbildung 2-25: Abfall der Temperatur mit Zunehmende Spülzeit bzw. Liegezeit ^[24]	32
Abbildung 2-26: Auswirkung der Zugaben von Schlackengranulat auf den Temperaturabbau in der Nachspülphase bei gleichzeitiger Bodenspülung ^[24]	33
Abbildung 3-1: Zustellungszeichnung des Konverters Nummer 8 Reise 3 repräsentativ für alle Tiegel.....	34
Abbildung 3-2: Anordnung der Spüler im Konverter.....	35
Abbildung 3-3: Qualitativer Ablauf der VS1 (ohne zusätzlicher Kühltacke)	38
Abbildung 3-4: Aufteilung der vorliegenden Mess- und Analyseergebnisse	39

Abbildung 3-5: Aufteilung der Nachspüldauer.....	39
Abbildung 3-6: Verteilung der Spülgasraten auf die durchgeführten Messungen	40
Abbildung 3-7: Verteilung der Messungen auf die verschiedenen Konverter	40
Abbildung 3-8: Verteilung der Haltbarkeiten (durchgeführten Chargen pro Konverter).....	41
Abbildung 3-9: Qualitativer Verlauf der Spülintensität gegen die Prozesszeit einer Charge bei der VS2	42
Abbildung 3-10: Verteilung der Spülgasrate bei der zweiten Versuchsserie (VS2)	43
Abbildung 3-11: Darstellung der Zeitpunkte der Probenahme für die 3. Versuchsserie kombiniert mit dem idealisierten Spülintensitätsverlauf.....	44
Abbildung 3-12: Verteilung der Messungen je Versuchsvariation.....	45
Abbildung 3-13: Verteilung der Spülgasraten der verschiedenen Versuchsvariationen.....	45
Abbildung 3-14: Darstellung der errechneten Spülzentren im Vergleich zur Neuzustellung und der Lage der Spüler.....	47
Abbildung 4-1: Zusammenhang Spüleranzahl und Haltbarkeit	51
Abbildung 4-2: Verteilung der Blasendtemperatur der zur Auswertung heran gezogenen Messungen.....	52
Abbildung 4-3: Temperaturabnahme bei einer 2 oder 4 minütigen Nachspülzeit	53
Abbildung 4-4: Abfall der Temperatur mit Zunehmende Spülzeit bzw. Liegezeit ^[22]	53
Abbildung 4-5: Temperaturabnahme gegen die Spülgasrate	54
Abbildung 4-6: Temperaturabnahme über die eingespülte Menge an Inertgas bei 2 und 4 Minuten	55
Abbildung 4-7: Temperaturabnahme gegen die Temperatur zu Blasende	55
Abbildung 4-8: Vergleich der Temperaturabnahme mit der mixing-time.....	56
Abbildung 4-9: Verteilung der Kohlenstoffgehalte der Messdaten nach dem Hauptblasen..	58
Abbildung 4-10: Kohlenstoffabbau bei zwei bzw. vier Minuten Bodenspüldauer	59
Abbildung 4-11: Kohlenstoffabbau gegen die Spülgasrate	59
Abbildung 4-12: Kohlenstoffabbau gegenüber dem C-Ausgangsgehalt	60

Abbildung 4-13: Kohlenstoffabbau gegen Gehalt zu Blasende in Abhängigkeit der Entfernung des Spül- vom Konverterzentrum	61
Abbildung 4-14: Kohlenstoffabbau in Bezug zur mixing-time	61
Abbildung 4-15: Verteilung der Sauerstoffaktivität der Messdaten nach dem Hauptblasen .	63
Abbildung 4-16: Verteilung des Sauerstoffabbaus beim Nachspülen von 2 und 4 Minuten .	63
Abbildung 4-17: Einfluss der Spülgasrate auf die Verminderung der Sauerstoffaktivität	64
Abbildung 4-18: Sauerstoffabbau gegen den Sauerstoffgehalt zu Blasende	65
Abbildung 4-19: Sauerstoffabbau gegen den Sauerstoffgehalt zu Blasende ^[27]	65
Abbildung 4-20: Einfluss der Haltbarkeit auf den Sauerstoffabbau	66
Abbildung 4-21: Einfluss der Spüleranzahl auf der Sauerstoffabbau	66
Abbildung 4-22: Sauerstoffabbau in Bezug zur mixing-time	67
Abbildung 4-23: Veränderung des Kohlenstoffgehalts und der Sauerstoffaktivität bei einem Nachspülen mit 2 und 4 Minuten. Darstellung des entsprechenden [C]x[O] Partialdrucks nach Vacher-Hamilton.....	68
Abbildung 4-24: Darstellung der Abstichgehalte von C und O und einem Nachspülen von wenigen Minuten ^[27, 19]	69
Abbildung 4-25: Veränderung der Kohlenstoffkonzentration und der Sauerstoffaktivität durch das Nachspülen für einen Tiegel mit mehr als 8 aktive Spüler	69
Abbildung 4-26: Veränderung der Kohlenstoffkonzentration und der Sauerstoffaktivität durch das Nachspülen für einen Tiegel mit weniger als 8 aktive Spüler.....	70
Abbildung 4-27: Nach Vacher-Hamilton berechneten und gemessene [C]x[O] Produkte gegen die Temperatur	71
Abbildung 4-28: Verteilung der Phosphorkonzentration nach dem Hauptblasen	71
Abbildung 4-29: Differenz der Phosphorgehalt nach 2 und 4 Minuten Spülzeit gegen die Phosphorkonzentration zu Blasende	72
Abbildung 4-30: Relativer Phosphorabbau in Prozent gegen die Spülzeit.....	73
Abbildung 4-31: Phosphorkonzentration gegen Temperatur zu Hauptblasende.....	73
Abbildung 4-32: Relativer Phosphorabbau gegen Temperatur zu Blasende	74
Abbildung 4-33: Relativer Phosphorabbau in Prozent gegen die Spülgasrate.....	74

Abbildung 4-34: Relativer Phosphorabbau der 2 Minuten gespülten Versuche gegen Abstand des Spülzentrums von der Konvertermitte	75
Abbildung 4-35: Vergleich des relative Phosphorabbaus mit der mixing-time.	75
Abbildung 4-36: Verteilung der Spülmedien der Versuchsserie	77
Abbildung 4-37: Stickstoffgehalt zu Blasende bei unterschiedlichen Spülmedien	77
Abbildung 4-38: Box-Plot der Stickstoffzunahme bei unterschiedlichen Spülmedien	78
Abbildung 4-39: Stickstoffzunahme gegen Spülgasrate der 2 Minuten Versuchsanordnung	78
Abbildung 4-40: Relative Abnahme der restlichen Elemente bei einer 2 Minuten Spüldauer	79
Abbildung 4-41: Temperaturabbau mit und ohne Kühle Schlacke bei einem Nachspülen von 2 Minuten	80
Abbildung 4-42: Sauerstoffabbau mit und ohne Kühle Schlacke bei einem Nachspülen von 2 Minuten	81
Abbildung 4-43: Manganabbau mit und ohne Kühle Schlacke bei einem Nachspülen von 2 Minuten	82
Abbildung 4-44: Schwefelabbau mit und ohne Kühle Schlacke bei einem Nachspülen von 2 Minuten	82
Abbildung 4-45: Box-Plot der Temperatur der einzelnen Versuchsvariationen.....	84
Abbildung 4-46: Verlauf der Temperatur mit der Zeit	85
Abbildung 4-47: Box-Plot der Kohlenstoffkonzentration der Versuchsvariationen	85
Abbildung 4-48: Verlauf der Kohlenstoffkonzentration beim Nachspülen über die Zeit	86
Abbildung 4-49: Box-Plot der Sauerstoffaktivität der Versuchsvariationen	87
Abbildung 4-50: Verlauf der Sauerstoffaktivität über die Spülzeit.....	87
Abbildung 4-51: Box-Plot der Phosphorkonzentration der Versuchsvariationen.....	88
Abbildung 4-52: Verlauf der Phosphorkonzentration über die Spülzeit.....	89
Abbildung 4-53: Eingabe- und Ergebnismaske des Phosphormodells	90

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Typische chemische Zusammensetzung von Roheisen und Rohstahl ^[2]	3
Tabelle 3-1: Analysegrenzen und Streuung der Messungen im angegebenen Gehaltsbereich für das optische Funkenspektrometer	49
Tabelle 4-1: Bewertung der Einflüsse auf die Temperaturabnahme	57
Tabelle 4-2: Bewertung der Einflüsse auf die Temperaturabnahme	62
Tabelle 4-3: Bewertung der Einflüsse auf der Sauerstoffabbau	67
Tabelle 4-4: Bewertung der Einflüsse auf die Phosphorabnahme	76
Tabelle 4-5: Einfluss der Kühlt Schlacke auf den Abbau verschiedener Elemente	83

1 Einleitung

Das Prinzip des LD- Prozesses ist seit seiner Erfindung in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts das am meisten angewandte Verfahren im Bereich der Stahlerzeugung. Ca. 70 % des weltweit erzeugten Stahls wird über die Oxygen-Varianten (LD, OBM) produziert^[1]. Mit einem Anteil von 85 % stellt der LD-Konverter mit Bodenspülung das bei weitem am häufigsten benutzte Aggregat dar^[2]. Durch die kontinuierliche Forschungstätigkeit wurde der Prozess weiter optimiert, mit zusätzlichen Funktionen ausgerüstet, um heute die Anforderungen von Wirtschaftlichkeit, Prozesssicherheit und Qualität zu erreichen. Durch die Einführung des Bodenspülensystems mit Inertgas konnte eine gesteigerte Treffsicherheit von Zielgrößen sowie die Prozessgeschwindigkeit stark erhöht werden. Die Spülensysteme werden seitdem auf jeden neuen Konverter zugeschnitten und für den zu erzeugende Produktmix optimiert. Für die Erzeugung hochwertiger Produkte ist das genaue Zusammenspiel von Sauerstoffblasen und Bodenspülung essentiell.

Die voestalpine hat mit der Modernisierung des Stahlwerks 2009 das Konvertervolumen von 155 t auf 175 t angehoben. Im Zuge dessen, musste der Großteil der Prozessführung dem neuen Umfeld angepasst werden. Mit dem Austausch der Konverter sollen gleichzeitig allgemeine Zusammenhänge neu erarbeitet und quantifiziert werden. Forschungsarbeiten im Bereich des Hauptblasens wurden bereits mit diesen neuen Convertern bereits durchgeführt. Im Speziellen ist nun die Auswirkung der Bodenspülung auf die metallurgischen Ergebnisse von Interesse.

Diese Arbeit widmet sich der Bodenspülung in der Phase zwischen Hauptblasende und Abstich des Converters. Diese so genannte Korrekturphase ermöglicht es dem Tiegel-Operator, bevor es zum Abstich kommt, die Stahlqualität auf die gewünschte chemische Analyse und Temperatur zu korrigieren. Die Dauer dieser Phase richtet sich nach dem

gewünschten Ziel und kann zwischen einer halben bis zu fünf oder mehr Minuten dauern. Da es im Sinne der Produktivität und des Verschleißes an Feuerfestmaterials ist die tap-to-tap Zeit auf ein Minimum zu reduzieren, ist es wichtig die Korrekturphase möglichst kurz zu halten.

In dieser Arbeit ist das Verhalten der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung des Rohstahls in der Korrekturphase in Bezug auf die Bodenspülung betrachtet worden. Genauer galt es, die Einflüsse der Bodenspülung auf die metallurgischen Ergebnisse dieses Zeitraums zu definieren und zu quantifizieren, um Rückschlüsse auf Betriebsparameter erreichen zu können. Ebenso galt es, den Einfluss von Kühltacke und des Probenahmezeitpunktes auf die Ergebnisse der Messung zu bestimmen. Durch diese Arbeit soll das Verständnis des Bodenspülens in der Korrekturphase erweitert werden und es sollen Möglichkeiten zur Optimierung des Prozesses aufgezeigt werden.

Im ersten Abschnitt der Arbeit werden die allgemeinen Grundlagen im Bereich der Konvertermetallurgie erörtern, der Einfluss des Spülens von Inertgas über Spülsteine auf den LD-Prozess bestimmt, sowie im Speziellen die Auswirkung des Spülens in der Korrekturphase betrachtet. Kapitel 3 und 4 widmet sich dem experimentellem Teil der Arbeit, bei dem Betriebsversuchen an den neuen Tiegel der voestalpine Linz durchgeführt wurden. Im letzten Kapitel wird das gewonnen Wissen zusammengefasst und auf deren Konsequenzen für den örtlichen Betrieb hin untersucht.

2 Grundlagen des LD-Prozesses

Der LD-Prozess ist ein oxidierender, mit technisch reinem Sauerstoff betriebener Raffinationsprozess des Roheisens zu Stahl. Dabei wird durch Verschlacken oder Austreiben von unerwünschten Begleitstoffen wie Kohlenstoff, Silizium, Mangan und Phosphor unter Zugaben von Schlackenbildner Rohstahl erzeugt. Die Reihenfolge des Abbrandes der Begleitelemente erfolgt vorwiegend unter der Einhaltung der Thermodynamik. Auf Grund der zum überwiegenden Teil exotherm ablaufenden Reaktionen, wird dem Prozess Kühleis zugeführt. Die chemische Zusammensetzung der wichtigsten Elemente des Roheisen und des Rohstahl ist zu **Tabelle 2-1** entnehmen, wobei das Ziel je nach der zu produzierender Qualität anders definiert sein kann^[2].

Tabelle 2-1: Typische chemische Zusammensetzung von Roheisen und Rohstahl^[2]

Elemente [Masse-%]	Roheisen	Rohstahl
C	4,4	0,025 - 0,05
Si	0,5	0,02 - 0,1
Mn	0,6	0,1 - 0,3
P	0,08	0,005 - 0,0015
S	0,02	0,01
N	0,008	0,002

2.1 Allgemein

Der LD-Prozess läuft diskontinuierlich in Chargen ab. Dazu wird für jede Charge der Tiegel je nach physikalischen und chemischen Energie des Roheisens mit dem äquivalenten Schrott zur Erreichung einer bestimmten Temperatur chargiert. Hinzu kommen Schlackenbildern (Kalk) und Zuschlagstoffe wie Magnesit um das Feuerfestmaterial zu schonen. Nach Zugabe von Schrott und Roheisen erfolgt mit dem Einführen der Sauerstofflanze der Start des Hauptblasens. Die wassergekühlte Sauerstofflanze bläst dabei den technisch reinen Sauerstoff mit ca. 14-15 bar auf das Schmelzgut. Über Spülsteine im Boden erfolgt das Spülen von Inertgas, welches einerseits für eine gute Badhomogenisierung und Schrottauflösung sorgt und andererseits den Abtransport von verschiedenen gasförmigen Reaktionsprodukten fördert. Nach einer 13 – 18 minütigen Blasezeit sind die ungewünschten Begleitelemente soweit oxidiert, dass die Sauerstofflanze ausgefahren werden kann. Durch eine Messung mittels der Sublanzen-Probenahmeeinrichtung (infolge Sublanze) sind die Temperatur und die Sauerstoffaktivität unmittelbar ablesbar. Die Ergebnisse der chemischen Analyse der entnommenen Stahlprobe aus dem Schnelllabor sind nach etwa 4 - 6 Minuten verfügbar. In der Zwischenzeit besteht die Möglichkeit durch die Zugabe von Sauerstoff und Ferrosilizium den Rohstahl auf die gewünschte Abstichtemperatur zu bringen (Nachblasephase) oder mittels Kühltzuschlacke und oder Bodenspülung diese zu senken (Nachspülphase). Durch ein Umlegen des Konverters erfolgt der Abstich des Rohstahls durch das Abstichloch in eine im Übergabewagen bereitgestellte Pfanne für die Sekundärmetallurgie. Dabei ist es für die weitere Qualität des Stahls wesentlich wie viel Schlacke beim Abstich mit in die Pfanne gelangt, da verschiedene Elemente der Schlacke durch die sekundärmetallurgischen Behandlungen wieder in der Stahl zurück gelangen können. Durch ein optisches Schlackenerkennungssystem und einen pneumatischen Schließhammer kann der Schlackentransport auf niedrige Werte herabgesetzt werden. Mit der Zugabe von Desoxidations- Legierungselementen beim Abstich wird der vorhandene Sauerstoff im Stahl und das FeO der Schlacke reduziert. Die Entleerung der Schlacke findet in entgegengesetzter Richtung über den Mund des Konverters in einen Schlackenkübel statt. Der prinzipielle Ablauf des LD-Prozesses ist in **Abbildung 2-1** dargestellt^[2, 3].

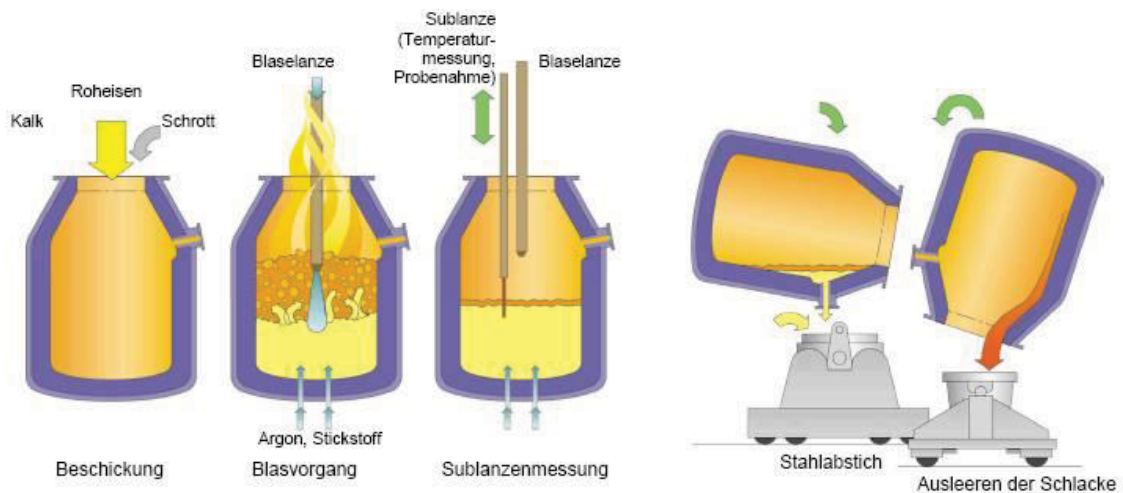


Abbildung 2-1: Allgemeine Prozessführung beim LD-Prozess mit Bodenspülung^[3]

2.2 Reaktionen

Grundsätzlich wird der Großteil der Begleitelemente des Roheisens durch die Zugabe von Sauerstoff je nach thermodynamischer Lage im Richardson-Ellingham-Diagramm direkt oder indirekt oxidiert, dabei bis auf geringe Werte entweder gasförmig ausgetrieben oder verschlackt. Durch die Abnahme der Konzentration der Begleitelemente kommt es zum verstärkten Oxidieren des Eisens. Dieser Fall stellt eine natürliche Grenze für den Raffinationsprozess des Roheisens dar, weil es dadurch zu großen Verlusten des Eisens kommt. Auf Grund von Änderungen der thermodynamischen Bedingungen, wie Temperatur und Konzentration kann es ebenso in bestimmten Phasen des Prozesses zu einer Rückreduzierung einzelner bereits verschlackter Elemente zurück in den Rohstahl kommen. **Abbildung 2-2** illustriert hierbei die Konzentrationen der Elemente während des Frischens^[2, 4].

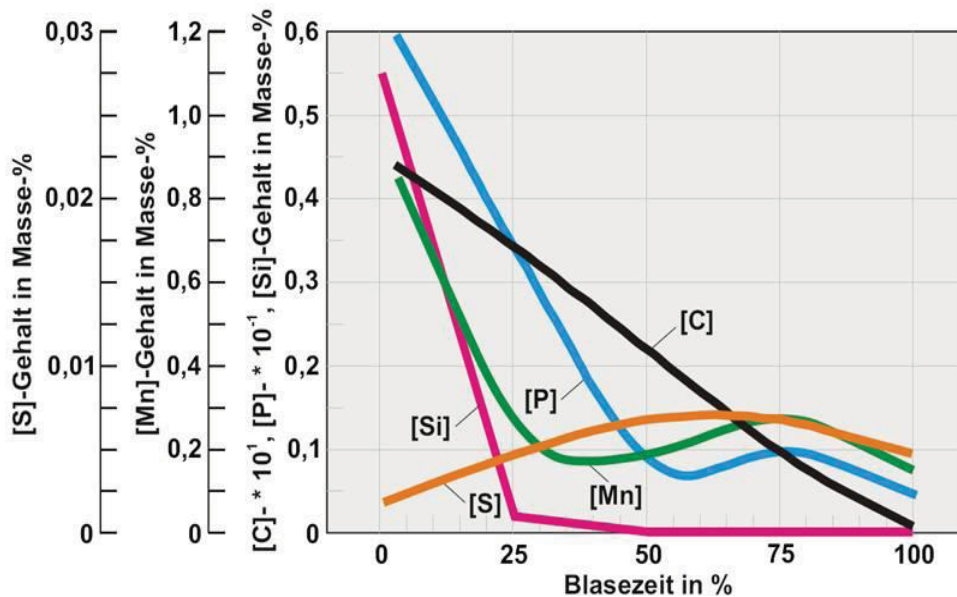


Abbildung 2-2: Verhalten der Elemente während des Blasprozesses^[4]

2.2.1 Kohlenstoff

Durch die Reduktion des Eisenerzes im Hochofen mittels Koks ist das Roheisen mit einer durchschnittlichen Konzentration von 4,4 Massen-% Kohlenstoff beladen. Um gewisse Eigenschaften im späteren Werkstoff zu erzeugen, muss der Kohlenstoff-Gehalt auf Bereiche von bis zu 0,02 Massen-% im Konverter gebracht werden. Allgemein wird im Konverter ein möglichst niedriger Kohlenstoffgehalt angestrebt, da durch das Legieren von Ferrolegierungen oder das Heizen mittels Pfannenofen der Kohlenstoffgehalt zum Teil wieder ansteigt. Ebenso ist bei Qualitäten, wie ULC oder IF Stählen ein möglichst niedriger Endkohlenstoffgehalt nach dem Abstich aus dem Konverter erwünscht, da bei der nachfolgenden Vakuumbehandlung ein zu hoher Ausgangsgehalt die Behandlungszeit und -kosten stark erhöht. Bei derzeitigen Convertern lassen sich Endkohlenstoffgehalte von etwa 0,02 Massenprozent erreichen. Werte wie dieser und leicht darunter sind jedoch nur mit einer gut angepassten und funktionierenden Bodenspülung erreichbar.

Im Allgemeinen kann die Entkohlung in drei Bereiche gegliedert werden. Anfänglich wird, bedingt durch das weiche Blasen, versucht möglichst schnell eine reaktive Schlacke zu bilden, da ein Anstieg des FeO_n in der Schlacke zu einem beschleunigten Kalkauflösen führt. Sauerstoff beginnt sich im Stahl zu lösen und reagiert dabei mit Kohlenstoff. Die Kinetik des Blasestrahls und die Bildung von CO bewirken eine gute Baddurchmischung, sodass

genügend neue Schmelze zum Brennfleck transportiert wird. Dort stellt sich das Gasfrischen ein:



Der Abbrand des Kohlenstoffs findet dabei vorwiegend über den gasförmigen Sauerstoff statt. In der zweiten Phase ca. 20 – 90 % der Blasezeit, bei niedrigeren Lanzenstellungen kommt es zum Emulsionsfrischen. Dabei werden Eisentröpfchen durch das harte Blasen in die Schlacke gerissen, wo diese mit der FeO_n -reichen Schlacken reagieren.



Das bilden von CO-Blasen beschleunigt dabei das Bilden der Schaumslacken, welches zu einer weiteren Vergrößerung der Reaktionsfläche führt. Während dieser Phase ist die größte Entkohlungsgeschwindigkeit zu erkennen. In der Endphase nimmt die Gesamtkonzentration von Kohlenstoff so weit ab, dass der Antransport von Kohlenstoff zu einem der bestimmenden Faktoren der Entkohlungsgeschwindigkeit wird^[2, 5].

2.2.2 Silizium

Der Siliziumgehalt im Roheisen ist stark vom verwendeten Erz, der Möllierung bzw. den allgemeinen Bedingungen im Hochofen abhängig. Die Konzentration kann in Bereichen von 0,2 bis 1,0 Massenprozent schwanken. Dieser Streubereich beeinflusst wesentlich den berechneten Schrottsatz, da das Silizium einen Großteil des Wärmeeintrages beisteuert. Ebenso richtet sich der zu verwendete Kalksatz nach dem Gehalt an Silizium, da um eine gute Entphosphorung zu gewährleisten, eine bestimmte Basizität eingestellt werden muss.

Gleich am Anfang der Blasezeit wird das Silizium wegen dessen Affinität zum Sauerstoff umgehend oxidiert und bildet mit FeO und Magnesit als Zuschlagstoff die erste Schlacke. In dieser wird nach und nach der beigefügte Kalk aufgelöst. Nach etwa 25 % der Blasezeit ist der Großteil des Siliziums verbrannt. Es stellt sich ein Wert von etwa 0,1 Masse-% ein, welcher bis zum Ende des Blasens noch weiter auf etwa 0,01 sinkt. Folge Reaktionen sind dabei hauptsächlich anzutreffen:

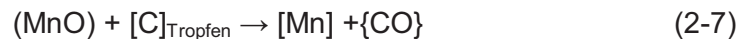


2.2.3 Mangan

Die direkte Manganoxidierung mit Sauerstoff läuft anfänglich ebenso im Brennfleck wie beim Silizium ab.



Ab 20 – 75 % der Blasezeit kommt es zu einer teilweisen Rückreaktion, zur Reduktion des Manganoxids aus der Schlacke. Die Reaktion



bewirkt den Anstieg des Mangangehalts im Stahlbad. Auf Grund der Erhöhung der Temperatur durch die bereits abgeschlossene Schrottauflösung und die weiterhin ablaufenden exothermen Reaktionen, verändert sich der Stabilitätsbereich der Oxide. Somit reduziert der vorhandene Kohlenstoff bei geringen Sauerstoffquellen der Schlacke das Manganoxid. Um die Rückreduktion zu vermindern ist eine Bereitstellung von instabileren Oxiden, wie FeO sinnvoll.

Bedingt durch den abnehmenden Kohlenstoffgehalt oxidiert das Mangan gegen Ende der Blasezeit wieder zurück in die Schlacke. Geringe Mangangehalte sind durch einen niedrigen Kohlenstoffgehalt, großen Schlackenmengen, niedrigen Temperaturen und geringeren Schlackenbasizität erreichbar^[2, 5].

2.2.4 Phosphor

Phosphor beeinträchtigt die Qualität des Stahls im großen Umfang, sodass große Bemühungen unternommen werden müssen, diesen unter ein bestimmtes Niveau abzubauen. Die Entphosphorung erfolgt im europäischen Raum im Konverter, im Gegensatz zur Praxis in Asien (vorwiegend in Japan, Korea und China), bei dem die Entphosphorung vor dem Konverter und nach einer Entsilizierung (thermodynamisch bedingt) durchgeführt wird. Damit ist in Europa ein wesentlicher Schwerpunkt der Konvertermetallurgie die Absenkung des Phosphor-Gehaltes. Die größte Aufnahmekapazität des Phosphors bietet dabei die Dicalziumsilikat-Phase (C_2S), welche sich bei einer einfachen Basizität ($(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$) von 1,8 bildet. Ebenso ist auch notwendig eine ausreichend große Menge dieser Phase bereitzustellen, um genügend Kapazität für die Phosphorabbinding zu

schaffen. Das zu Blasebeginn nicht flüssige und damit auch nicht reaktiv vorliegende CaO wird durch FeO, welches als Flussmittel dient, aufgelöst. Die Korngröße und Porosität des verwendeten Kalks stellen dabei die wichtigsten Qualitätsfaktoren dar. Der Hauptumsatz der Entphosphorungsreaktion findet dabei innerhalb des heterogenen Gemisches aus Schlacke und Metalltröpfchen, welche aus dem Brennfleck heraus geschlagenen wurden, statt. Wegen der großen Phasengrenzfläche kann der Stoffübergang rasch vollzogen werden, sodass sich eine hohe Reaktionsrate einstellt. Ebenso findet die Entphosphorung an der Grenzfläche Stahlbad und Schlacken statt. Aus diesen Gründen ist mit dem Einsatz einer Bodenspülung eine Beschleunigung der Reaktion möglich, da durch die Erhöhung der Turbulenz die Auflösung des Kalks verbessert wird und andererseits immer ausreichend Phosphor an die Phasengrenzfläche geliefert wird. Die Reaktion kann über den im Stahl gelöste Sauerstoff oder vorzugsweise über das Eisenoxid der Schlackenphase ablaufen. An der Entphosphorung ist ebenso Kalk beteiligt, sodass sich ein stabiles Kalziumphosphat bildet.



Die Entphosphorung läuft zu Beginn der Blasezeit schnell ab und findet einen Wendepunkt bei etwa 50 % der Blasezeit. Die Temperaturzunahme, die sich schlecht auf das Gleichgewicht der exotherme Reaktion der Phosphoroxidation auswirkt und das Vorhandensein von Kohlenstoff und Mangan, welche unter diesen Bedingungen als Reduktionsmittel für Phosphoroxide dienen, haben zu Folge, dass der Phosphor wieder aus der Schlacke in den Stahl rückreduziert wird. Kann jedoch genügend Sauerstoff über die Sauerstofflanze und über FeO angeboten werden, so ist eine starke Ausprägung des Phosphorbuckels vermeidbar. Hohe Gehalte von Silizium und Mangan zu Blaseanfang bewirken einerseits einen schnellen Temperaturanstieg, welches die Phosphoroxidation negativ beeinflusst, andererseits wird dabei die Schlackenmenge bei gleicher Basizität gesteigert und somit die Kapazität für Phosphor erhöht.

Ab etwa 75 % der Blasezeit nimmt der Phosphorgehalt der Schmelze wieder ab. Der sich zu Blasende einstellende Gehalt ist dabei primär von der Blasendtemperatur abhängig. Allgemein gesehen kann unter optimalen Bedingungen eine Verschlackungsleistung von über 90 % erreicht werden. Es ist somit sehr stark von dem ursprünglichen Phosphorgehalt des Roheisens abhängig inwieweit niedrige Gehalte erreicht werden können^[2, 5].

2.2.5 Schwefel

Der LD-Konverter ist für eine Entschwefelung nur unzureichend geeignet. Der vorwiegend aus dem Schrott und dem Roheisen eingebrachten Schwefel kann bis zu 45 % wieder aus dem Stahlbad entfernt werden. Dies hat zu Folge, dass niedrigste Schwefelgehalte im Rohstahl nur durch niedrige Roheisenschwefelgehalte bzw. nur mit schwefelarmen Schrott (Eigenschrott) erreichbar sind^[2].

2.2.6 Stickstoff

Das Konvertereisen ist durchschnittlich mit einem Gehalt von 80 ppm Stickstoff beladen. Dieser kann durch das Bilden von CO oder durch eine Bodenspülung mit Argon herabgesetzt werden. Da es unwirtschaftlich ist den ganzen Prozess mit Argon zu betreiben, welches um ein vielfaches teurer als Stickstoff ist, wird zu einer gewissen Blasezeit die Spülung von Stickstoff auf Argon gewechselt. Dieser Umschaltzeitpunkt und das Nachliefern von Stickstoff aus dem Schrott beeinflussen primär die Stickstoff-Konzentration zu Blasende. Je nach Qualität muss für einen bestimmten Stickstoffzielbereich eine spezielle Einstellung der Bodenspülung oder Schrottmix gefunden werden. Weitere Einflüsse wie die Reinheit der verwendeten Prozessgase sind ebenfalls zu berücksichtigen^[2].

2.2.7 Schlacke

Die Schlacke setzt sich aus oxidierten Bestandteilen des Stahls und aus Schlackenbildern zusammen. Die Hauptkomponenten sind dabei CaO, SiO₂, FeO_n, und MnO. Es ist bekannt, dass verschlacktes MnO sich ähnlich dem FeO verhält und somit dieses für die weitere Erklärung zum FeO dazu addiert wird. Dadurch ist es leicht die Schlacke anhand des Quasiternärensystems CaO – SiO₂ – FeO_n (+MnO) zu erklären. Zugegebener Magnesit erfüllt allgemein den Zweck die MgO-Steine der Schlackenzone zu schützen und sich statt diesem in der, zu Blaseanfang sauren Schlacke zu lösen. Zu Chargenbeginn erfolgt umgehend die Verschlackung des Eisen, Mangans und Phosphors. Dies führt allgemein zu einer sauren Schlacke, welche sich wie bereits genannt schlecht auf die Feuerfestzustellung auswirkt. Durch einen hohen FeO und MnO Gehalt wird die Auflösung des Kalkes gefördert, welches zu einem neutralisieren bzw. zu einer basischen Schlacke führt. In **Abbildung 2-3** ist der Weg der Schlackenzusammensetzung im ternären System eingezeichnet^[6-8].

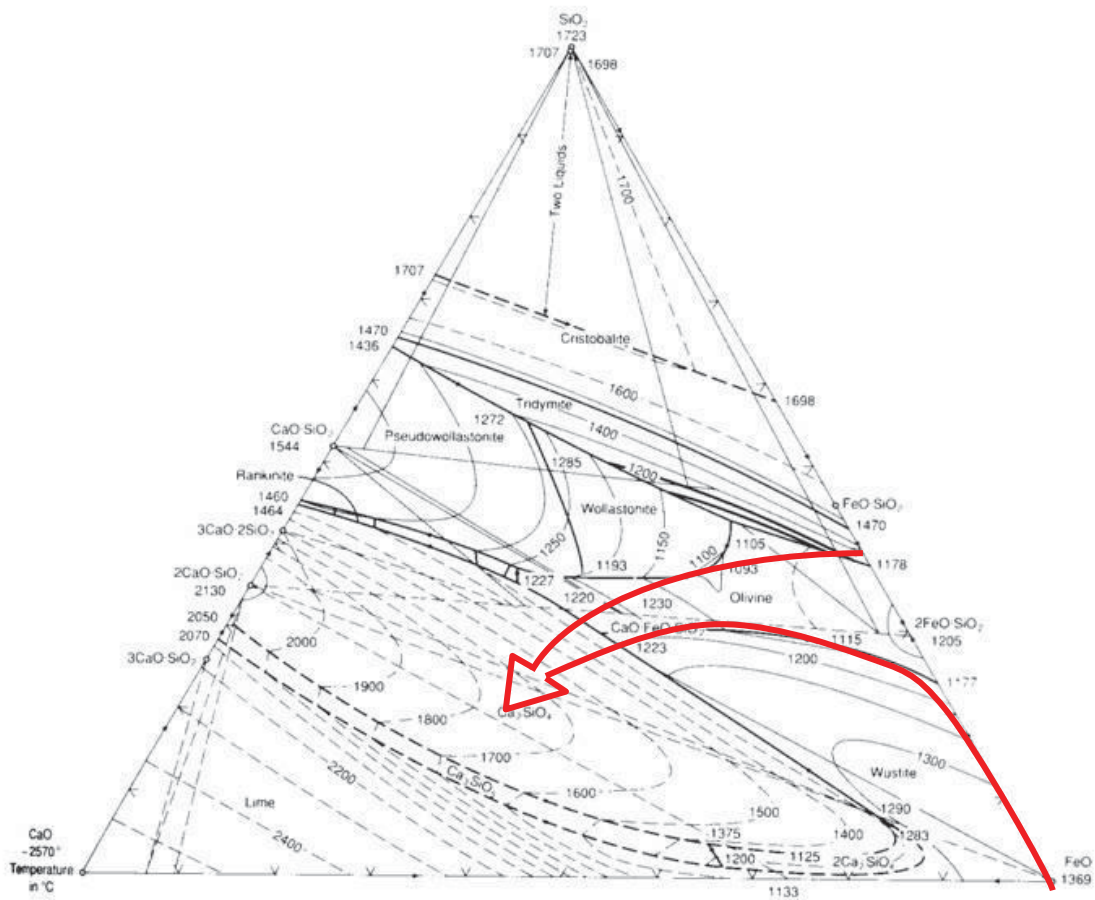


Abbildung 2-3: Ternäres System $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_n$ ^[9]

Bei etwa 50% der Blasezeit beträgt die Menge an $\text{FeO} + \text{MnO}$ 42 %, CaO 38 % und SiO_2 20 %. Gegen Ende wird eine Zusammensetzung der Schlacke gewählt, bei der es zu einer größtmöglichen Aufnahmefähigkeit an Phosphor kommt. Die drei hauptsächlich vorliegenden Mischkristalle Dicalciumsilikat ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_2S), Dicalciumferrit ($2\text{CaO}\cdot\text{FeO}$, C_2F) und Wüstit (FeO) bilden dabei die Hauptphasen des Systems, wobei die C_2S -Phase die größte Aufnahmekapazität an Phosphor aufweist. Der Ausdruck Mischkristall soll hierbei die oft nicht rein stöchiometrische Zusammensetzung der Phasen unterstreichen. Versuche haben ergeben, dass die besten Entphosphorungsbedingungen bei einer Basizität von etwa 3,3 und einem FeO Gehalt von 17 % anzutreffen sind. Eine Erhöhung des Kalksatzes führt zur Bildung von Tricalciumsilikat (C_3S), welches für die Entphosphorung nicht weiter hilfreich ist, jedoch die Entschwefelung begünstigt^[4, 7].

In Anbetracht des Verlaufs der chemischen Zusammensetzung und der vorherrschenden Temperatur ist über die Blasezeit mit einer heterogenen Schlacke, d.h. mit primär Ausscheidungen und freiem Kalk, zu rechnen und nicht mit einer durchgehend flüssigen Schlackenphase. **Abbildung 2-4** zeigt den Verlauf der Masse an Schlackenbestandteilen pro

Tonne Stahl in Bezug auf den Blasefortschritt. Hierbei ist nochmals die anfangs rasche Verschlackung der Roheisenbestandteile und das Abfallen der Oxidationsrate nach etwa 50 % Blasezeit zu erkennen. Die Kalkzugabe bzw. -auflösung findet dabei kontinuierlich über den ganzen Prozess statt^[4, 8].

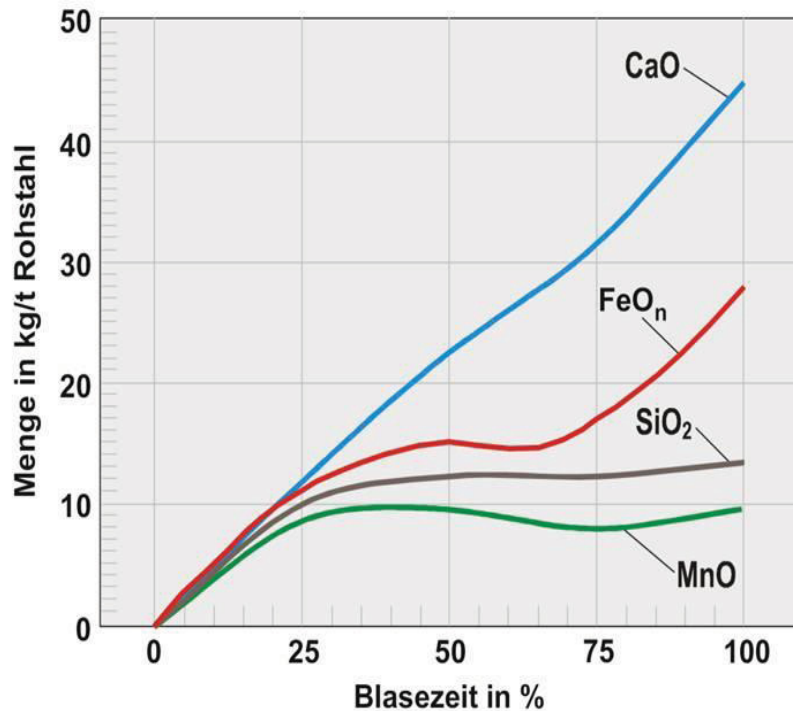


Abbildung 2-4: Verlauf der Masse pro Tonne Stahl der Schlackenbestandteile in Bezug auf die Blasezeit^[4]

2.3 Spüler und Spülersysteme

Der klassische LD-Prozess ohne Bodenspülung neigte zur Überoxidation, zeigt eine geringe Reaktionsrate zwischen Stahlbad und Schlacke und lässt nur eine geringe Baddurchmischung zu. Mit der Entwicklung der kombinierten Blasverfahren in den 80er wurden diese Nachteile durch das integrieren einer Inertgasbodenspülung kompensiert, sodass der Prozess heute der meist verwendete Prozess der Oxygenstahlroute ist^[10].

2.3.1 Spüler

Seit der Einbindung des Bodenspülsystems in den LD-Konverter wird gleichzeitig nach dem idealen Bodenspülstein gesucht. Beginnend von simplen Einfachrohrspülern, über

Spülsteine mit gerichteter Porosität, Gabelflachrohrspülern hin zu Mehrfachlochspülern (Multi Hole Plugs, MHP) oder Ringspaltspülern sind unterschiedliche Ideen verwirklicht worden. Entscheidende Faktoren sind dabei die Durchbruchbarkeit, Kontrollierbarkeit, Verfügbarkeit, Abnutzung und die Kosten des Spülsteins. Je nach Spülkonzept und geplante Stahlqualität wird mehr oder weniger der Schwerpunkt auf einzelne Eigenschaften gesetzt.

Allgemein verschlechtert das Eindringen des Metalls in den Spüler dessen Spüleistung und kann bis zu einem vollkommenen Verstopfen dieses führen. Eine Mindestspülmenge verhindert dies, jedoch muss dadurch zu jeder Zeit, auch wenn kein flüssiger Stahl im Konverter vorhanden ist, die Spülung aktiv sein. Um diese Gasmenge gering zu halten ist es von Nutzen den Öffnungsquerschnitt der Spüler möglichst klein zu halten. Ein kleiner Querschnitt birgt auch den Vorteil, dass die Oberflächenspannung zwischen flüssigem Stahl und Inertgas das Eindringen des Stahls in den Spüler verhindert. Kleine Bohrungen haben den Nachteil keine hohen Spülgasmengen ausströmen zu lassen, welches wiederum nicht für eine ausgeprägte Turbulenz im Stahlbad sorgt. Zwischen diesen Möglichkeiten wird stets ein Kompromiss gesucht. Heutzutage ist in vielen Convertern ein Ringspaltspüler, Mehrfachlochspüler oder Kombinationen aus porösen und Spaltspüler zu finden^[11, 12].

Die Herstellung von porösen Spülern erfolgt über das Pressen und Sintern von hochwertigem Magnesiagranulat. Diese weisen dabei gute Anspüleigenschaften auf, können hingegen keine großen Durchflussmengen verwirklichen bzw. neigen bei großen Gasmengen zum stoßartigen Spülen, welches den Verschleiß stark erhöht. Einteilig gegossene Spüler mit gerichteter Porosität werden über das Vergießen der Magnesiamasse und einer hydraulischen Bindung hergestellt. Diese Art der Spüler bewältigt große Spülmengen, jedoch haben sie den Nachteil des erhöhten Risikos der Infiltration von Stahl und des Verstopfens des Spülers. **Abbildung 2-5** zeigt verschiedene Bauarten^[12].

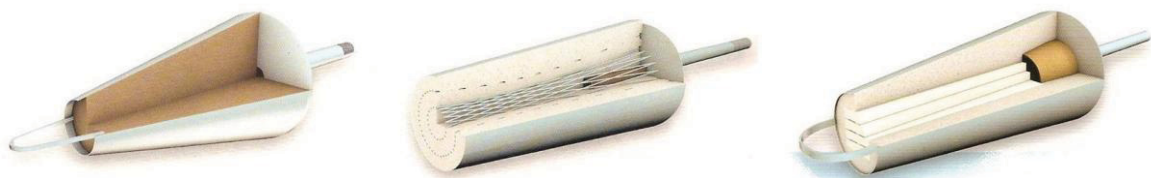


Abbildung 2-5: Verschiedene Spülsteine. Poröser Spülstein, Spülstein mit gerichteter Porosität und mehrteilige Spüler (v.l.n.r.)^[12]

2.3.2 Anzahl und Anordnung

Sowohl die Anordnung und die Anzahl der Spüler haben eine Auswirkung auf das metallurgische Ergebnis. Eine zusätzliche Herausforderung hierbei ist, dass sich die Konvertergeometrie über die Ofenreise hinweg ändert. Durch den Verschleiß des Feuerfestmaterials wird die Länge der Steine kleiner, sodass der Konverter bauchiger wird und das Stahlbadniveau bei gleichem Volumen sinkt. Es kann somit nicht von einer idealen Lösung der Spüleranordnung für die gesamte Lebensdauer der Feuerfeststeine ausgegangen werden, vielmehr muss ein Kompromiss gefunden werden, der im Mittel die besten Ergebnisse liefert. Kennzahlen um die Auswirkung des Spülsystem auszudrücken, ist die Zeit, welche benötigt wird um das System vollständig zu homogenisieren (mixing-time) oder wie nahe man sich an einem definierten Gleichgewicht befindet. Zur Berechnung des letzteren Falles wurde der Wert R_p eingeführt.

$$R_p = \frac{L_p}{L_{p,e}} \quad (2.10)$$

L_p ist hierbei der aktuelle Verteilungskoeffizient ($(\%P_{\text{Schlacke}})/(\%P_{\text{Stahl}})$) vom Gehalt des Phosphors in der Schlacke zu dem im Stahl und $L_{p,e}$ der Verteilungskoeffizient bei Gleichgewicht. Ein Großteil der Homogenisierung in der Korrekturphase lässt sich auf die Bodenspülung zurückführen, welches den R_p -Wert als eine Qualitätskriterium zu Charakterisierung des Bodenspülsystems zu verwenden, legitimiert. Im Fall der folgenden **Abbildung 2-6** sind unterschiedliche Kombinationen von Spülsteinarrangements mit einander verglichen worden. Die Betrachtung des R_p -Werts der einzelnen Systeme lässt erkennen, dass sich eine Erhöhung der Anzahl an Spüler positiv auf den R_p -Wert auswirkt, welches gleichbedeutend mit einer verbesserten Phosphorverschlackung ist^[13-15].

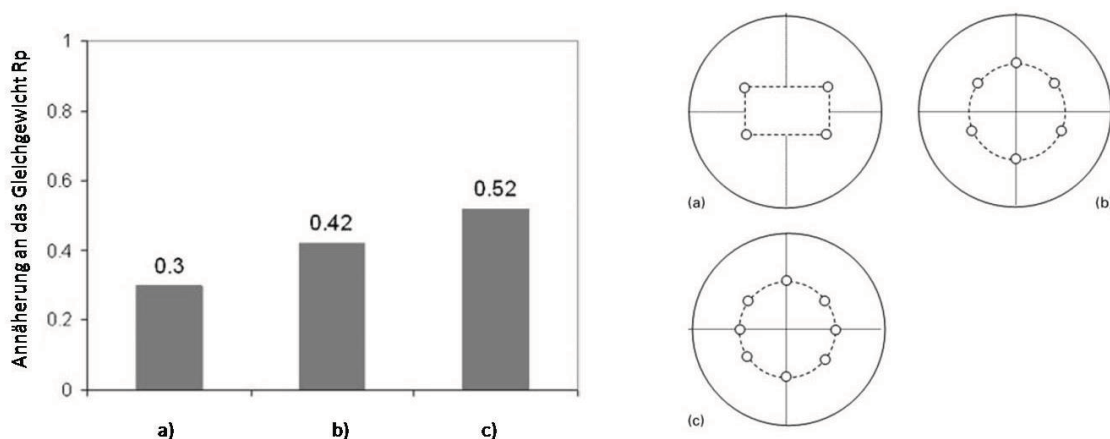


Abbildung 2-6: Annäherung an ein Gleichgewicht durch eine unterschiedliche Anzahl und Konstellation von Spülern^[13, 14]

Andere Experimente benutzen den Begriff der mixing-time, welche die vergangene Zeit zwischen der Zugabe eines Stoffes bis zur 95 oder 99 %igen stabilen Homogenisierung beschreibt. Bei CFD-Simulationen der Bodenspülung im Konverter mit unterschiedlicher Geometrie konnte die Wirksamkeit von einem Spülersystem über die Lebenszeit der Konverterausmauerung verfolgt werden. Die Konvertergeometrie wird dabei über das Verhältnis des mittleren Durchmessers zur Höhe des Stahlbades berechnet, **siehe Abbildung 2-7**. Zu erkennen ist, dass sich die mixing-time zu höheren Werten verschiebt je flacher und breiter das Stahlbad wird. Bei einem neuen Konverter mit geringem Durchmesser-Höhe Verhältnis können die aufsteigenden Blasen beträchtliche Menge an kinetischer Energie aufbringen, sodass sie den Stahl aus der Mitte heraus radial bis zur Konverterwand und an dieser hinunter strömen lassen kann. Diese Kraft kann bei einem seichten Stahlbad von den aufsteigenden Blasen nicht aufgebracht werden, welches sich in der Bildung von toten Strömungszonen entlang der Ausmauerung ausdrückt. Zu erwähnen ist hierbei, dass eine lange Haltbarkeit der Ausmauerung sich nicht mit einem starken Strömungsfeld an dieser vereinbaren lässt, da es durch diese immer zu einer starken Erosion des Feuerfeststeins kommt. Ideale Verhältnisse bei gleichzeitig langer Haltbarkeit der Konverterausmauerung sind nur durch einen Kompromiss lösbar^[16].

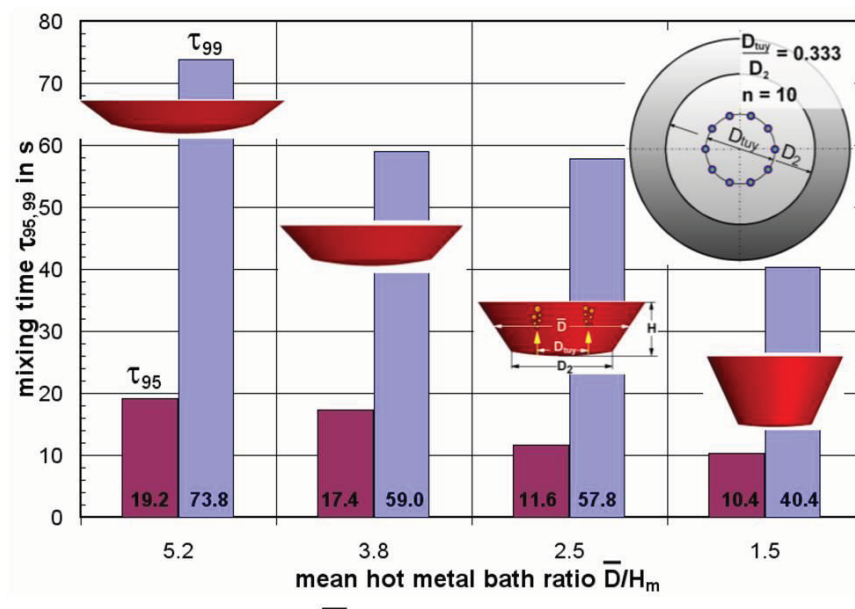


Abbildung 2-7: Abhängigkeit der mixing time τ_{95} und τ_{99} von der Geometrie des Stahlbades^[16]

Um den Einfluss von verschiedenen Spülerkonfigurationen zu untersuchen, wurden die Anzahl und die Lage zu einander variiert, siehe **Abbildung 2-8**.

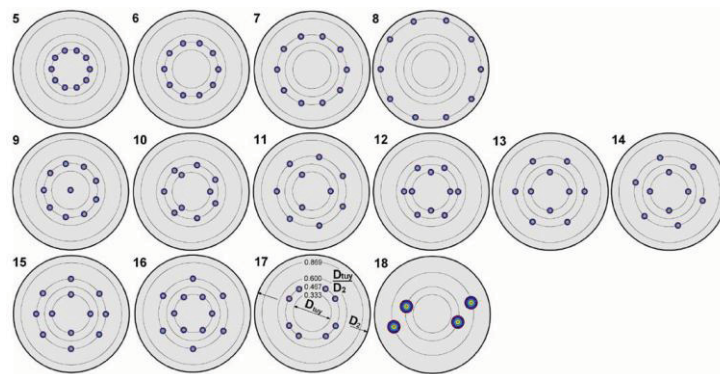


Abbildung 2-8: Variation der Spülsteinkonfiguration^[16]

Es konnte festgestellt werden, dass die Konfigurationen 7, 10 und 13-15 geringe τ_{95} und τ_{99} erreichen (vgl. **Abbildung 2-9**). Die Konfiguration 7 bei dem alle 10 Spüler in einem Kreis angeordnet sind, bietet dabei gleichgute Spüleigenschaften wie ein teils asymmetrisches, auf zwei Kreisen aufgeteiltes System wie Konfiguration 14. Eine asymmetrische Aufteilung kann eine stabilere Strömung im gesamten Stahlbad bewirken und damit auch die mixing-time verringern. Ein Erhöhen der Spüleranzahl geht nicht automatisch mit einer Verringerung dieser einher. So kann von einer kritischen Spüleranzahl gesprochen werden. Es wird angenommen, dass dabei die Strömung in kleinere Strömungszellen unterteilt wird, innerhalb denen der Austausch von Energie und Masse zwar sehr gut, aber zwischen diesen nur äußerst schwach ist. Mit mehr Spülern erhöht sich die Anzahl der Systeme mit geringer Massen- und Energietransferrate, sodass schlussendlich eine längere mixing-time gemessen wird^[16-18].

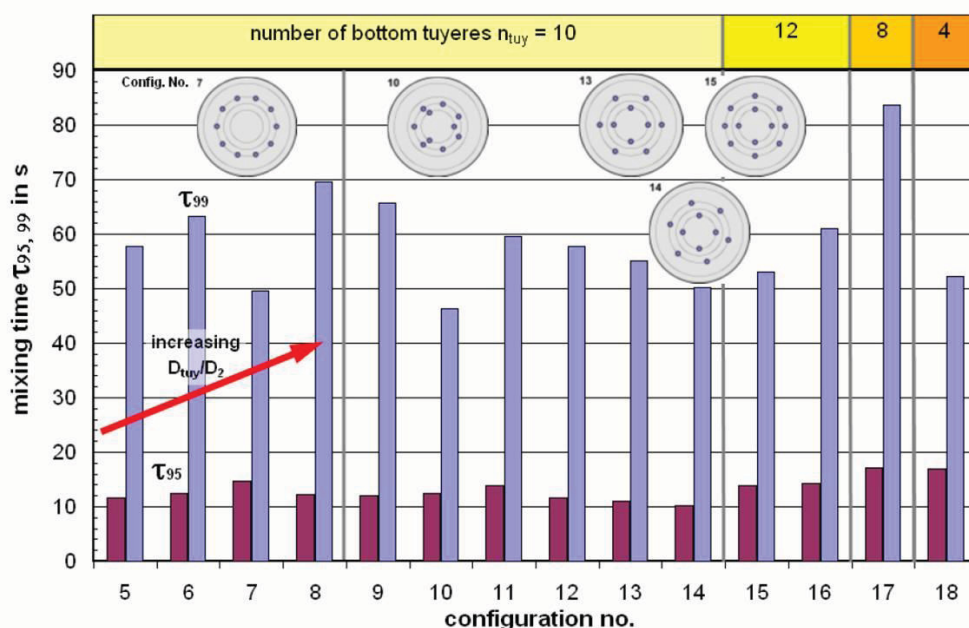


Abbildung 2-9: Darstellung der τ_{95} und τ_{99} mixing time für alle Spülsteinkonfigurationen^[16]

Aus Versuchen mit Wassermodellen und Experimenten an Konvertern konnte eine Formel zur Berechnung der mixing-time (ideale Mischungszeit) gefunden werden. Diese nach Nakanishi benannte Formel leitet sich aus der mixing-energy des Bodenspülsystems ab.

$$\varepsilon_B = \left(28,5 Q_B \frac{T}{W} \right) \log \left(1 + \frac{H}{148} \right) \quad (2.11)$$

Der Faktor Q_B ist die Spülgasrate der Bodenspülung in Nm^3/min , T die absolute Temperatur in K, W das Gewicht des flüssigen Metalls in Tonne und H die Tiefe des Metallbads in cm. Aus der Mischungsenergie der Bodenspülung wird die ideale Mischungszeit wie folgt berechnet, wobei N_t die Anzahl der Spülsteine beinhaltet:

$$\tau_B = 800 \left(2 \varepsilon_B N_t^{-0,833} \right)^{-0,4} \quad (2.12)$$

Mittels dieser Gleichung lässt sich für ein bestimmtes System die ideale Mischungszeit berechnen. Diese gilt als Charakteristikum für die mechanische Kinetik des Systems. Eine Verringerung des Gewichts oder die Erhöhung der Spülrate oder Spüleranzahl kann verbessert Mischungszeit hin zu geringeren Werten bringen^[15, 19].

2.3.3 Anlagen- und Steuerungstechnik

Üblicherweise sind die einzelnen Spüler über einen der Lagerzapfen des Konverters mit der Gasleitung verbunden. Alle Spüler sind dabei einzeln steuerbar. Dies ist prozesstechnisch wichtig, da über die Lebensdauer der Spüler der Druckverlust bei konstantem Durchfluss variieren kann. Innerhalb des zu Verfügung stehenden Drucks kann somit für jeden der Spüler die Solldurchflussmenge eingestellt werden. Ebenso ist es möglich auch nur einzelnen Spüler, bei einer Infiltration und einem daraus folgendem Verschluss abzustellen. Die Regeltechnik der Bodenspülung wird dabei gemeinsam in einem Steuerschrank untergebracht. Je nach Stahlqualität ist ein eigenes Spülprogramm zu fahren, bei der Spülintensität und Umschaltzeitpunkt individuell einstellbar ist. Da beim kompletten Abstellen des Gases die Bodenspüler unwiederherstellbar verstopfen, muss eine Mindestdurchflussmenge garantiert sein.

In **Abbildung 2-10** ist ein typischer Verlauf der Bodenspülung einer Charge abgebildet. Mit dem Anheben der Soll-Spülgasmengen aus dem Grundniveau (1), beginnt das Hauptblasen der Charge. Bis zum Punkt 2, dem Umschaltzeitpunkt, wird nur mit Stickstoff gespült, im letzten Drittel des Hauptblasens nur noch mit Argon. Hierbei erfolgt eine stufenweise Erhöhung der Spülgasrate. Die Soll-Spülgasrate gibt dabei die zu erreichende Spülrate vor, welche in diesem Fall jedoch nicht erreicht wird, da nicht mehr alle Spüler verfügbar sind. Ab Ende des Hauptblasens (3) wird die Bodenspülrate zurück auf die Mindestmengen gefahren, um eine wirksame Probenahme (Temperatur, Sauerstoffaktivität und Stahlprobe) mittels Sublanze-Probenahmeeinrichtung zu gewährleisten. Nachdem die Sublanze ausgefahren ist (4) wird bis zum Abstich (5) wieder mit einer leicht zur Mindestmenge gesteigerten Bodenspülrate weitere gespült.

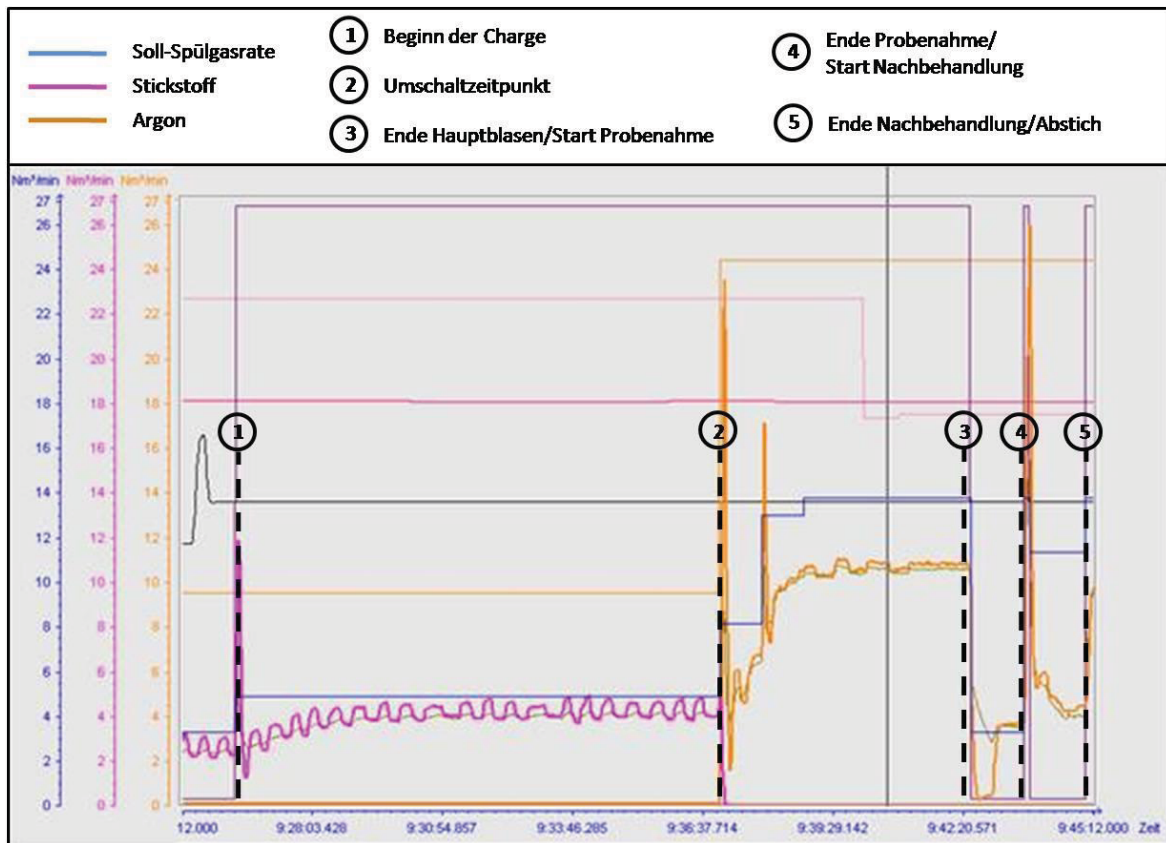


Abbildung 2-10: Typischer Verlauf der Bodenspülung einer Charge

2.4 Einfluss des Bodenspülers auf die Metallurgie des Konverters

Grundsätzlich bewirkt Bodenspülen eine Steigerung der Flexibilität in der Prozessführung des Konverters. Im Speziellen wird nun der Effekt auf einige Elemente erörtert.

2.4.1 Kohlenstoff und Sauerstoff

Durch das Einblasen von Inertgas durch die Spülsteine des Konverterbodens verändert sich die Entkohlungsgeschwindigkeit. **Abbildung 2-11** zeigt dabei die gleichzeitige Abnahme der Sauerstoffaktivität und des Kohlenstoffgehalts im Vergleich mit einem ohne Bodenspülung betriebenen LD-Konverter. Die Bodenspülung erleichtert die Entgasung des CO aus der flüssigen Phase, da die Kontaktfläche zur Gasphase erhöht wird. Ebenso nimmt die Streuung der Messpunkte ab^[20, 21].

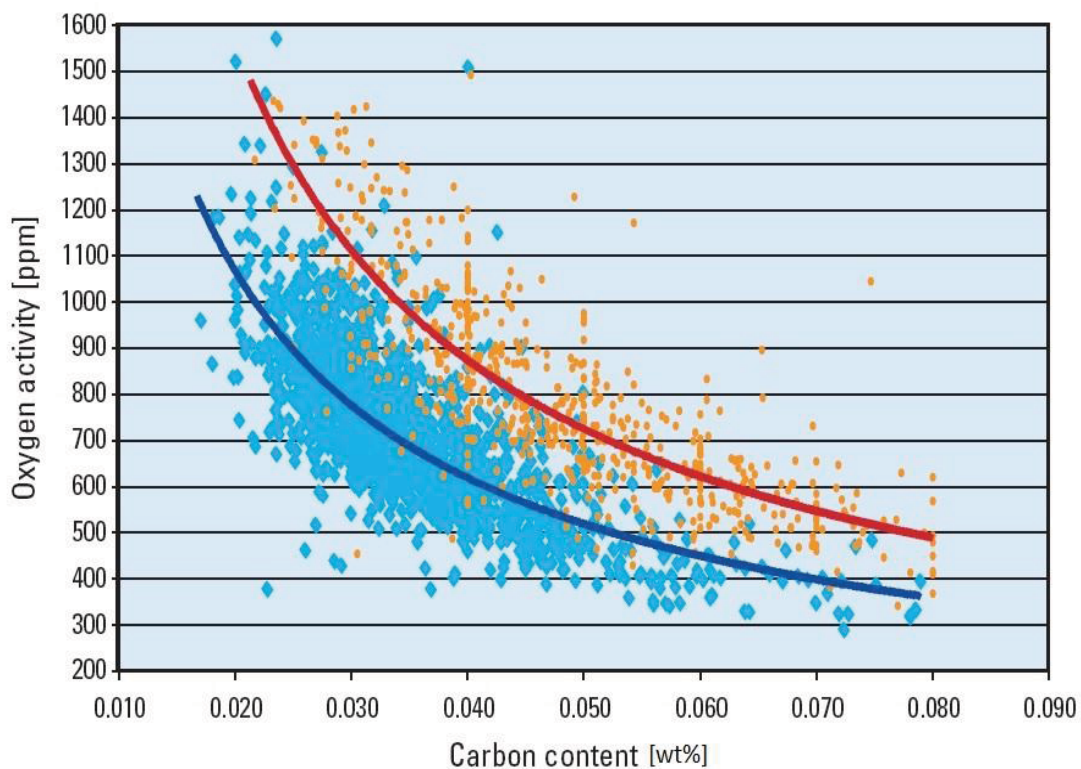


Abbildung 2-11: Kohlenstoffgehalt und Sauerstoffaktivität nach dem Hauptblasen eines Konverters ohne Bodenspülung (rot) mit dem eines mit Bodenspülung (blau)^[20, 21]

In einer anderen Darstellung wird das Produkt $[C] \times [O]$ eines Konverters mit und ohne Bodenspülung sowie der berechnete Wert des $[C] \times [O]$ bei einer Atmosphäre gegen die Temperatur aufgetragen (**Abbildung 2-12**). Die Gleichgewichtslinie des Produkts steigt auf Grund des größeren Lösungsvermögens bei höherer Temperatur von Kohlenstoff und

Sauerstoff an. Ebenso ist der Trend der Messergebnisse der $[C] \times [O]$ Produkten bei höheren Temperaturen wieder zu finden. Signifikant stellt sich aber die Differenz der Resultate zwischen den unterschiedlichen Konvertern dar. So liegt das $[C] \times [O]$ Produkt eines mit Bodenspülung betriebenen Konverters nahezu um die Hälfte geringer als bei einem klassischen LD-Prozess.

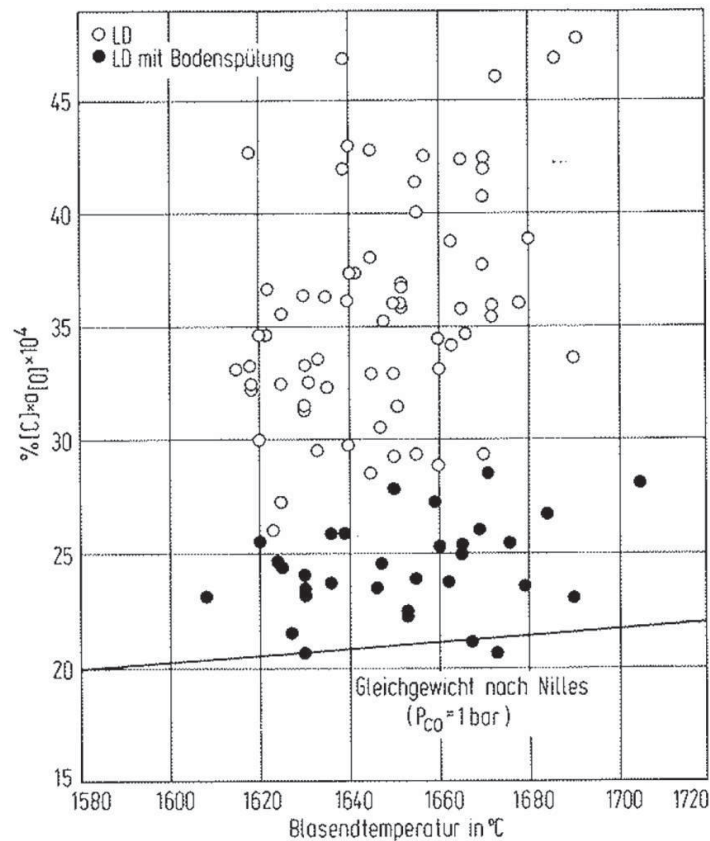


Abbildung 2-12: Veränderung des $[C] \times [O]$ Produkts mit der Temperatur^[22]

Dies hat zur Folge, dass bei gleichem Kohlenstoffgehalt eine niedrigere Sauerstoffaktivität bei einem bodengespültem Konverter zu messen ist. Dies führt wiederum zu einem geringeren Verbrauch an Desoxidationsmitteln beim Abstich und in der Sekundärmetallurgie und ebenso zu einer positiven Beeinflussung des Reinheitsgrads der Charge.

Durch das gezielte Behandeln mit Inertgas nach dem Hauptblasen kann der Gehalt noch weiter gesenkt werden, auf Werte bis zu 150 ppm Kohlenstoff. Chargen, welche diesen Kohlenstoffgehalt mit einem ohne Bodenspülung betriebenen Konverter erreichen, sind meist stark überblasen, d.h. es ist zu lange Sauerstoff zugegeben worden. Das Resultat ist ein extrem hoher Sauerstoffgehalt, welcher wiederum beim Abstich und in Sekundärmetallurgie abgebaut werden muss. Ein tiefer Kohlenstoffgehalt ist ebenso eine große Entlastung für das

nachgeschaltete Tiefentkohlungsaggregat, der RH-Anlage. Kosten werden gesenkt sowie die Verfügbarkeit des Aggregats erhöht^[23].

2.4.2 Eisengehalt der Schlacke

Allgemein wird der Eisengehalt der Schlacke stark von drei Faktoren beeinflusst:

- dem Endkohlenstoffgehalt nach dem Hauptblasen
- der Schlackenführung
- der Roheisenzusammensetzung

Durch den Einsatz der Bodenspülung ist ein geringerer FeO-Gehalt zu Blasende in der Schlacke zu verzeichnen. Dies ist auf die verbesserte Entkohlung mit Bodenspülung zurückzuführen, da am Ende der Entkohlungsreaktionen das Verschlacken von Eisen zu nimmt. Da jedoch die Entkohlung beim Bodenspülen verbessert abläuft, zeigt sich, bei gleicher Kohlenstoffkonzentration ein geringerer FeO-Gehalt in der Schlacke. Allgemein steigt der Gehalt prozentuell mit zunehmender Basizität entlang der Kalksättigung an. So muss, um den freien Kalk zu verflüssigen immer mehr Eisen oxidiert werden. Der Einfluss der Roheisenzusammensetzung bzw. des zugegebenen FeSi wirkt sich ebenfalls auf den Eisengehalt der Schlacke aus. Mehr Silizium ist gleichbedeutend mit einer größeren Schlackenmenge. Bei gleichem Kalksatz fällt somit die Basizität ab und weniger FeO muss gebildet werden, um den Kalk vollständig aufzulösen. Ein Sinken der Basizität hat in diesem Fall auch keine Verschlechterung der Phosphoraufnahmekapazität als Folge, da die erhöhte Schlackenmenge dies ausgleicht. Wie der Kalksatz für eine verbesserte Eisenausbringung im Speziellen auszusehen hat, muss von Fall zu Fall geklärt werden, wobei hierbei immer die tatsächlich verschlackte Menge an Eisen zu berücksichtigen ist^[23, 24].

2.4.3 Mangan

Der Mangangehalt bei Blasende liegt bei gleichem Ausgangsniveau im Roheisen in einem bodengespülten Konverter signifikant höher. Dabei ist der Mangangehalt auf Grund der Entkohlungsreaktion mit dem Kohlenstoff gekoppelt. **Abbildung 2-13** zeigt wie sich ein LD-Konverter mit Bodenspülung gegenüber einem nicht gespülten im Bereich der Mangan-Kohlenstoff-Ausbringung verhält. Es kann bei gleichem Endkohlenstoffgehalt mit wesentlich mehr Mangan im Rohstahl gerechnet werden. Um eine gute Manganverschlackung zu ermöglichen ist daher eine Reduzierung der Spülintensität während des Hauptblasens ratsam.

Eine installierte Bodenspülung ist dabei definitiv ein mehr Gewinn an Flexibilität beim Einstellen von einer bestimmten Mangankonzentration.

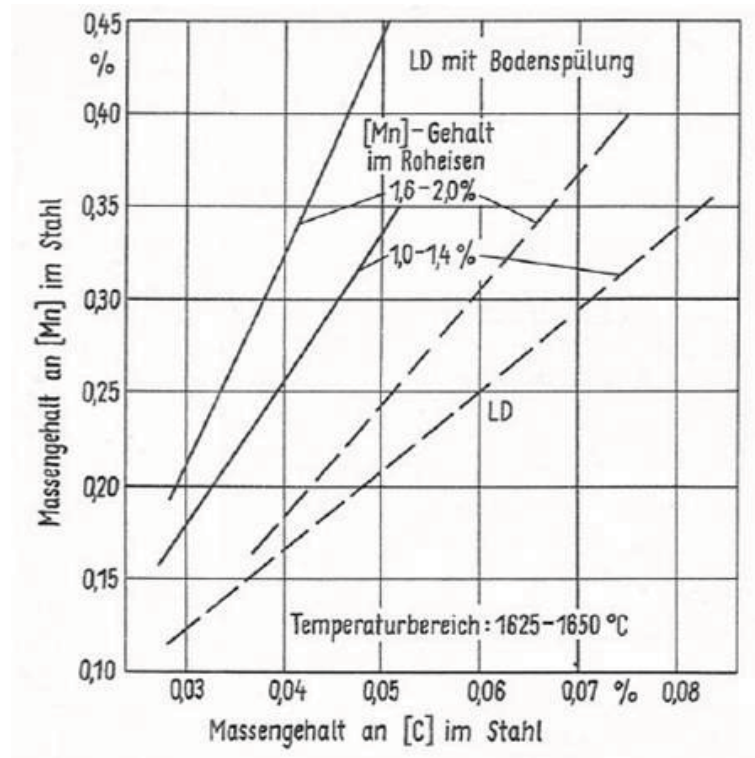


Abbildung 2-13: Beziehung des Kohlenstoff- mit dem Mangangehalt im Rohstahl im Vergleich mit unterschiedlich betriebenen Konvertern^[24]

2.4.4 Phosphor

Der Phosphorgehalt, als einer der wichtigsten Zielgrößen bei der Rohstahlherstellung, lässt sich durch die Bodenspülung sehr gut beeinflussen. Der wesentliche Abbau findet während des Hauptblasens statt. Ca. 90% des zu Verschlacken möglichen Phosphors wird in dieser Zeit abgebaut, der Rest, welcher für das Einstellen eines niedrigen Phosphorgehalt unerlässlich ist, erfolgt in der der Nachspülphase. Allgemein ist bei einem bodengespülten Konverter eine verbesserte Phosphorkapazitätsausnutzung der Schlacke zu erkennen. Es kann wie im Falle der **Abbildung 2-14** zu einer Reduktion der Schlackenmenge genutzt werden. In Summe kommt es mit dem Effekte des Nachspülens, welcher im nächsten Kapitel besprochen wird, zu wesentlich geringeren Endgehalten von Phosphor als bei einem klassischen LD-Konverter sogar bei einer Fahrweise mit einer geringeren Schlackenmenge. Phosphorgehalte bis zu 50 ppm sind dabei reproduzierbar erreichbar^[24, 25].

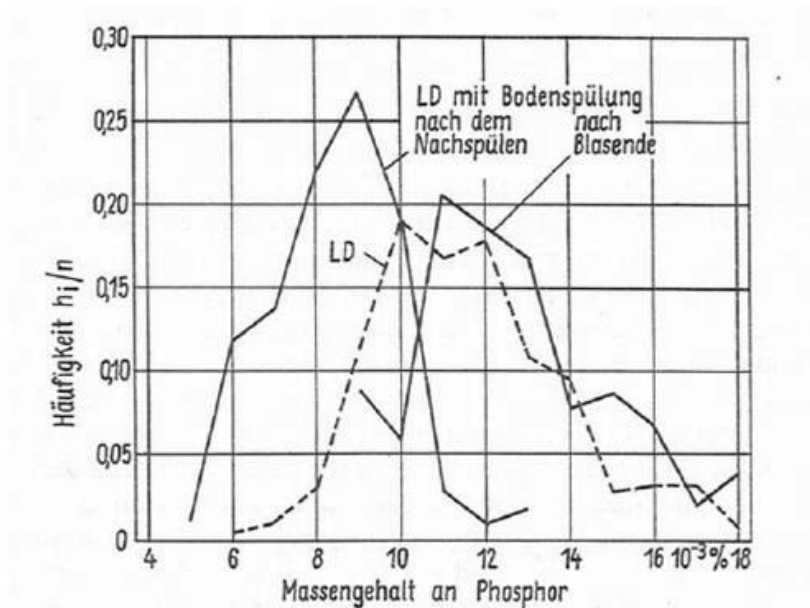


Abbildung 2-14: Phosphorkonzentration nach dem Hauptblasen dargestellt gegen deren gemessenen Häufigkeit bei einem klassischem Konverter und einem kombiniertem^[24]

2.4.5 Stickstoff

Die Möglichkeit zwischen Argon und Stickstoff als Spülmedium wählen zu können und dabei unterschiedliche Spülraten einzustellen, machen den Bodenspülprozess äußerst flexibel in Bezug auf das Einstellen bestimmter Stickstoffgehalte. Hierbei ist es vor allem der Umschaltzeitpunkt (Wechsel des Spülmediums von N₂ auf Ar), welcher den Stickstoffendwert stark beeinflusst. Bei einer durchgehenden Spülung mit Argon ist eine Verringerung des Stickstoffgehalts zu verzeichnen, auch wenn durch den Schrott zusätzlich Stickstoff eingetragen wird. Beim Betrieb der Bodenspülung mit Stickstoff wird eine Zunahme des Stickstoffgehalts bis zu einem Wert von ca. 50 ppm erreicht. In **Abbildung 2-15** wird die Abhängigkeit der Spülgasrate, ausgedrückt in Nm³/t min, und des Spülmediums auf den Endgehalt dargestellt.

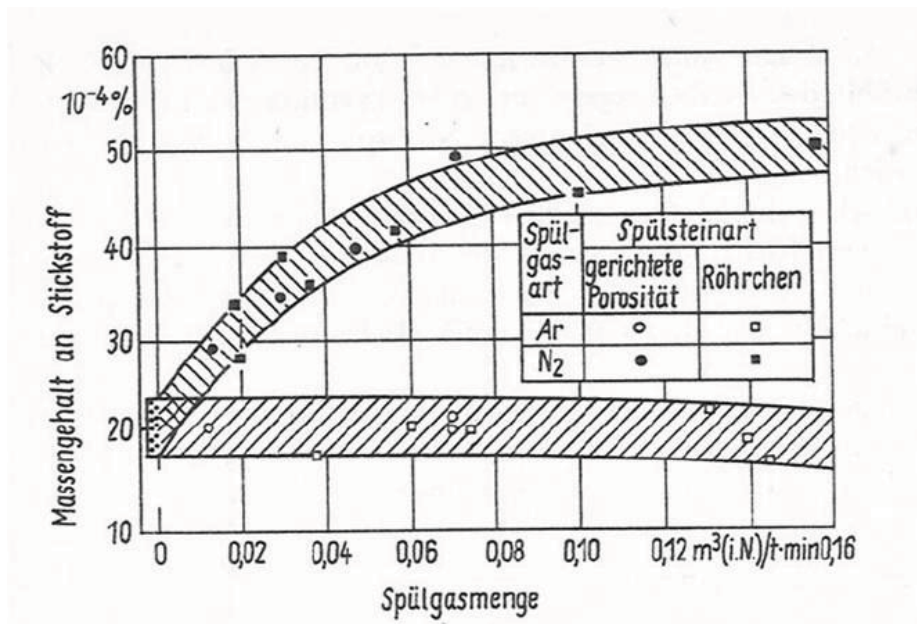


Abbildung 2-15: Abhängigkeit des Stickstoffgehalts zu Blaseende in Bezug auf die Spülgasrate bei durchgehender Spülung mit Stickstoff oder Argon^[24]

Zwischen den schraffierten Bereichen dieser Abbildung kann der Stickstoffgehalt rein über die geeignete Wahl des Umschaltzeitpunkts der Bodenspülung eingestellt werden. In Bezug auf die Wirtschaftlichkeit ist Stickstoff um ein vielfaches günstiger als Argon. Unter diesen Gesichtspunkt wird die Minimierung der Kosten für das zu erreichende Stickstoffziel angestrebt. Untersuchungen bestätigen, dass bei einem Umschalten der Spülung auf Argon in den ersten 40 % der Blasezeit kein Einfluss auf den Endstickstoffgehalt bei Blaseende erkennbar ist. Laut dieser Studie, treibt ein durchgehendes Spülen mit Argon lediglich die Produktionskosten in die Höhe ohne dabei das Resultat wesentlich zu beeinflussen. Es wird empfohlen den Umschaltzeitpunkt zwischen 40 und 60 % zu wählen um noch möglichst niedrige Stickstoffgehalte beim Abstich zu erhalten, siehe **Abbildung 2-16**. Im letzten Drittel des Sauerstoffblasens, nach erfolgtem Umschalten auf Argon, liefert eine erhöhte Spülintensität geringere Stickstoffendwerte und dazu ebenfalls ein geringeres [C]x[O] Produkt.

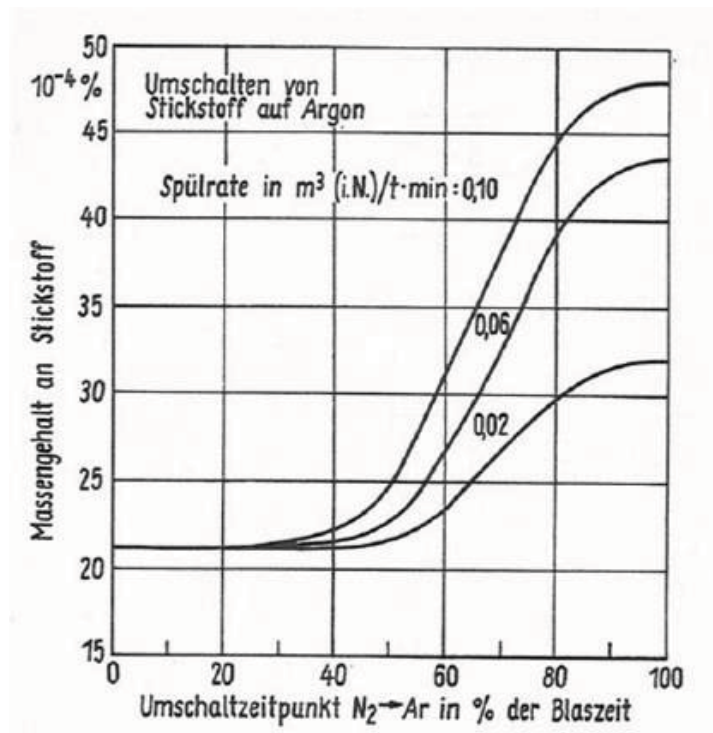


Abbildung 2-16: Auswirkung des Umschaltzeitpunkts auf den zu erwartenden Endstickstoffgehalt bei unterschiedlichen Spülgasraten^[24]

Um die Auswirkung des Stickstoffgehalts des Schrotts auf den Endgehalt bei einer mittleren Umschaltzeit darzustellen, ist **Abbildung 2-17** beigelegt. Nachdem schneller Abfall des Stickstoff zu Blasebeginn steigt dieser je nach Spülintensität bis zum Umschaltzeitpunkt an. Beim Argon-Spülen ist dabei der Einfluss des Schrottes zu bemerken, sodass der Endgehalt bei Schrott mit einer hohen Konzentration von Stickstoff wesentlich höher liegt^[5, 26].

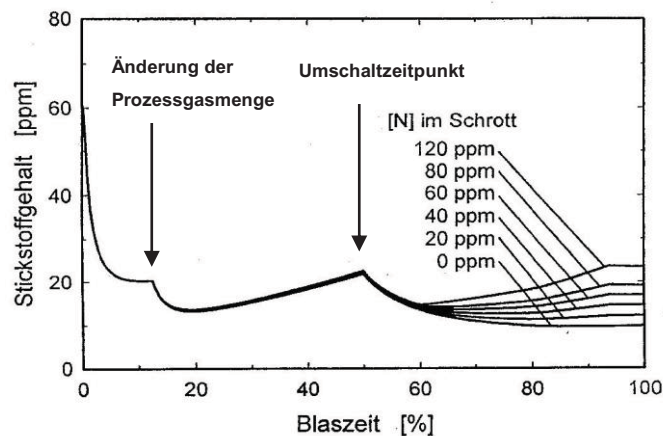


Abbildung 2-17: Auswirkung des Stickstoffgehalts des Schrotts auf den Endgehalt bei einem Umschaltzeitpunkt bei 50 % der Blasezeit^[26]

2.4.6 Betrieblich Vorteile

Bei einem Betrieb mit Bodenspülung ist eine Verbesserung der Auswurfcharakteristik zu verzeichnen. Dies kann sich zum Teil nicht unwesentlich in der Eisenausbringung ausdrücken. Allgemein ist von einem ruhigerem Blasverhalten zu sprechen, welches sich durch die bessere Homogenisierung des Bades und der Schrottauflösung erklären lässt. Die Ausbringung wird dabei konkreter von der geringeren FeO-Menge in der Schlacke beeinflusst, da bei einem LD-Konverter mit Bodenspülung auf Grund der guten Reaktionskinetik und Ausnützung der Kapazität der Schlacke dieser mit einer geringeren Menge an Schlacke betrieben werden kann.

Einsparung im Bereich des Desoxydationsmittelverbrauchs ist ebenfalls durch eine installierte Bodenspülung möglich. Das Einstellen eines geringeren Produkts $[C] \times [O]$ ergibt bei gleichem Kohlenstoffgehalt eine geringere Sauerstoffaktivität. Da der Desoxydationsmittelverbrauch nach der Sauerstoffaktivität bemessen wird, ist bei einer mit Aluminium beruhigten Schmelze und einem Kohlenstoffgehalt von 0,05 % eine Einsparung von 0,25 kg Aluminium pro Tonne Stahl gegenüber einer Schmelze, bei der nicht bodengespült wird möglich.

2.5 Einfluss des Bodenspülers nach dem Hauptblasen

Generell sind Verbesserungen beim Betrieb des Converters mit Bodenspülung in der Nachspülphase auf folgende Punkte zurückzuführen:

- Die Homogenisierung wird verbessert. Nach dem Hauptblasen besteht ein großer Temperatur- und Konzentrationsgradient zwischen Schlacke und Stahlbad. Da keine wesentliche Entkohlung mehr abläuft, ist die Bodenspülung das einzige Element, welches kinetische Energie in das System bringen kann und dadurch für einen raschen Ausgleich sorgen kann.
- Die Reaktionswege zwischen den einzelnen Phasen werden herabgesetzt bzw. der Reaktionsbereich wird vergrößert. Die aufsteigenden Blasen bewirken einerseits eine Zirkulation im Stahlbad, welche die Geschwindigkeit mit der sich Schlacken- und Eisenphase trifft erhöht und somit für kleinere Diffusionswege sorgt. Andererseits durchbricht die Blase die Grenzflächen zwischen Schlacke und Stahl, welches für eine Durchmischung dieser sorgt. Je größer die Turbulenz, desto mehr Phasengrenzfläche wird gebildet, welches sich wiederum in einer Steigerung der

Phasengrenzfläche auswirkt. Beide dieser Faktoren bewirken eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Dies hat als Folge, dass zwischen Hauptblasende und Abstich, die Möglichkeit besteht den Rohstahl bei ausreichend hoher Temperatur in seiner chemischen Analyse allein mittels des Bodenspülens zu verändern.

2.5.1 Kohlenstoff und Sauerstoff

Mit dem Einbringen der gasförmigen Phase durch die Bodenspülung, sind die Elemente des Stahlbades bestrebt in das Gleichgewicht mit dieser Phase zu treten. CO als gasförmiges Frischprodukt wird dabei in der Inertgasblase gelöst und schlussendlich aus dem System befördert. Die sich von dem Spülstein lösende Blase weist bei einer noch geringen Größe auch eine geringe Phasengrenzfläche zum Stahlbad auf. Jedoch ist die CO-Konzentration in dieser zu diesem Zeitpunkt nahe zu null, welches die Diffusion in die Blase begünstigt. Beim Aufstieg bewirkt die Abnahme des ferrostatischen Druckes ein Wachstum der Blase, sodass die Phasengrenzfläche zunimmt und gleichzeitig immer mit neuem flüssigem Stahl umspült wird. Dieser Vorgang bewirkt insgesamt eine Abnahme des $[C] \times [O]$ Produkts im Stahlbad, da CO in der aufsteigenden Inertgasblase gelöst aus dem flüssigen System abtransportiert wird. **Abbildung 2-18** und **Abbildung 2-19** zeigen dabei den Unterschied eines klassischen Konverters mit einem kombinierten. Es ist zu erkennen, dass sich der LD-Prozess ohne Bodenspülung definitiv über dem errechneten $[C] \times [O]$ Produkt bei einer Atmosphäre wiederfindet. Schon nach Hauptblasende liegen die Analysewerte mit Bodenspülung mitten in den berechneten Werten und kann durch ein weiteres Nachspülen durchaus noch auf tiefere Werte gebracht werden. Der Abbau findet hierbei, wie an den eingezeichneten Pfeilen zu erkennen ist, nicht stöchiometrisch im Verhältnis 16/12 statt. Dies wird auch nicht näher von den Autoren begründet. Ursache für eine Abweichung können die Bildung anderer Oxide sein^[24, 27, 28].

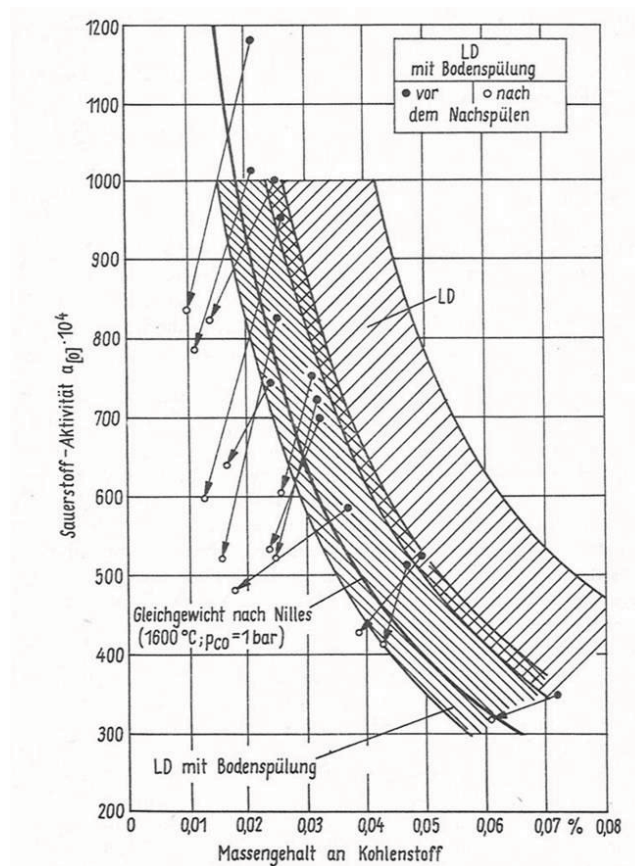


Abbildung 2-18: Lage des [C]x[O] Produkts nach dem Blase bei einem LD-Konverter mit und ohne Bodenspülung. Auswirkung des Nachspülens von 4-6 Minuten bei einer Spülgasrate von $0,8 \text{ Nm}^3/\text{t min}^{[24]}$

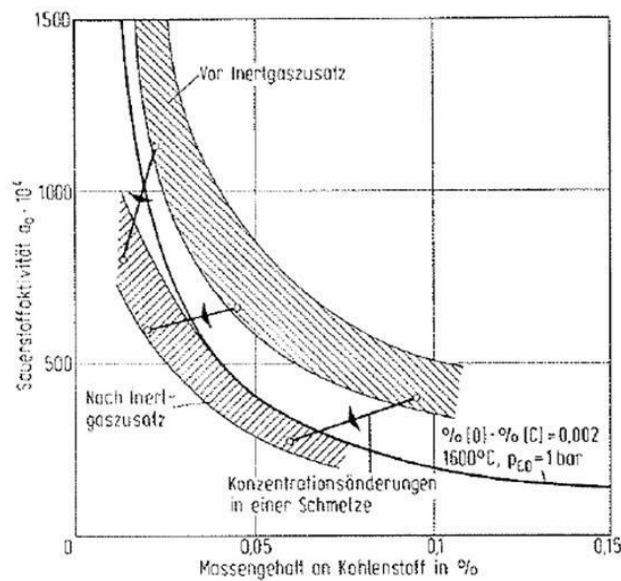


Abbildung 2-19: Darstellung der Abstichgehalte von C und O nach dem Nachspülen von wenigen Minuten^[5]

Weniger der Kohlenstoff als vielmehr der Sauerstoff wird von diesem Prozess beeinflusst. Beim Auftragen des Sauerstoffabbaus gegen den Gehalt zu Blasende zeigt sich ein linearer Zusammenhang, sodass bei höheren Konzentrationen generell mehr Sauerstoff abgebaut werden kann. Lediglich bei Werten unter 700 ppm ist eine weitere Reduktion laut dieser Versuchsreihen nicht mehr möglich (**Abbildung 2-20**)^[27].

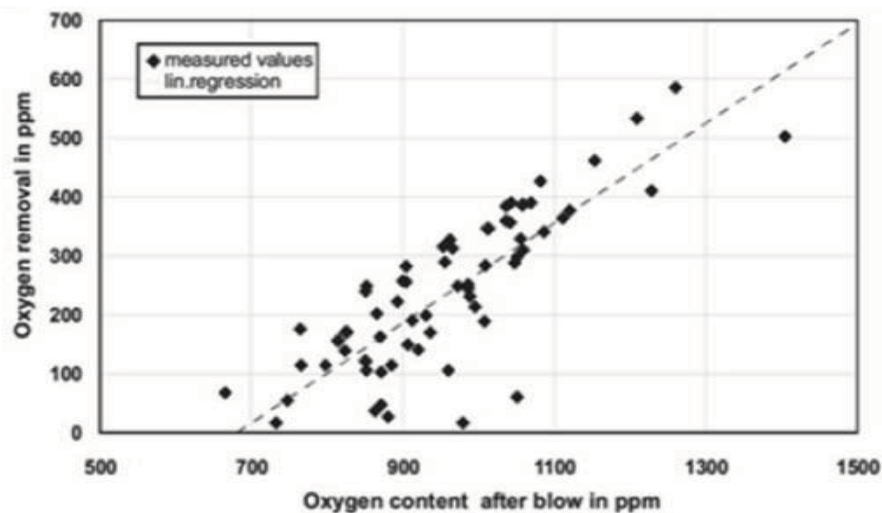


Abbildung 2-20: Sauerstoffabbau gegen den Endsauerstoffgehalt zu Blasende^[27]

2.5.2 Weitere Elemente

Das Aufsteigen der Blasen bewirkt, bestärkt durch die Volumenzunahme, das Ausbilden einer Strömung, welche zu einer Homogenisierung des Stahlbades und der Schlackenzone führt. Als Resultat wird die Aufnahmekapazität der Schlacke vollkommen ausgenutzt, sodass die Konzentration der Elemente wie Phosphor, Mangan und Schwefels im Stahl weiter sinkt. **Abbildung 2-18** zeigt das Verteilungsgleichgewicht von Phosphor zwischen Schlacke und Stahl gegen die Spülgasintensität, vor und während des Nachspülens bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,03 – 0,04 Massenprozent. Es ist erkennbar, dass ein Nachspülen von etwa 3-4 Minuten das Verteilungsgleichgewicht weiter in Richtung der Schlacke drängt, es somit zu einer Anreicherung des Phosphors in der Schlacke kommt. Grundsätzlich zeigt diese Abbildung eine gewisse Abhängigkeit gegenüber der Spülintensität, jedoch muss ebenfalls der große Streubereich der Ergebnisse mit einbezogen werden^[24, 25].

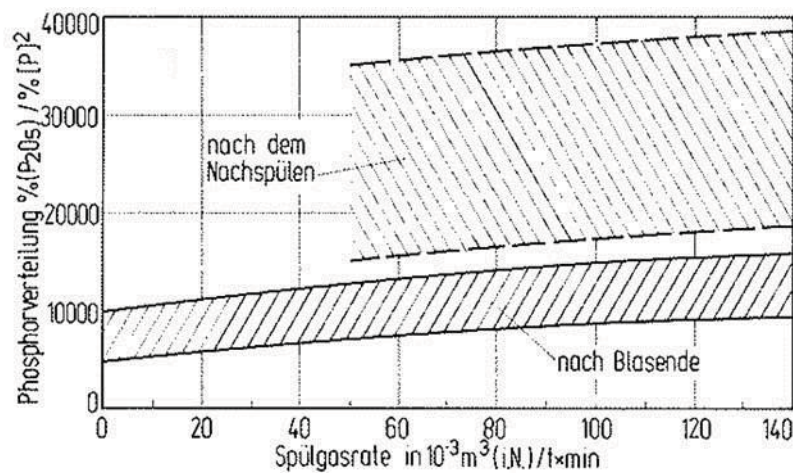


Abbildung 2-21: Phosphorverteilung zwischen Schlacke und Stahl gegen die Spülgasrate nach Blasende und mit einem 3-4 minütigen Nachspülen^[5, 24]

Abbildung 2-22 stellt die Phosphorabnahme beim Nachspülen mit zwei unterschiedlichen Spülintensitäten in Bezug auf den Phosphorausgangsgehalt dar. Hierbei wird kein Einfluss der Spülintensität beobachtet. Ersichtlich ist, dass bei einem hohen Gehalt zu Blasende grundsätzlich mehr Phosphor durch ein Nachspülen verschlackt werden kann. Es ist jedoch im Gegenzug nicht möglich bei sehr geringen Gehalten um 50 ppm allein durch das Nachspülen eine weitere Abnahme zu erzielen^[27].

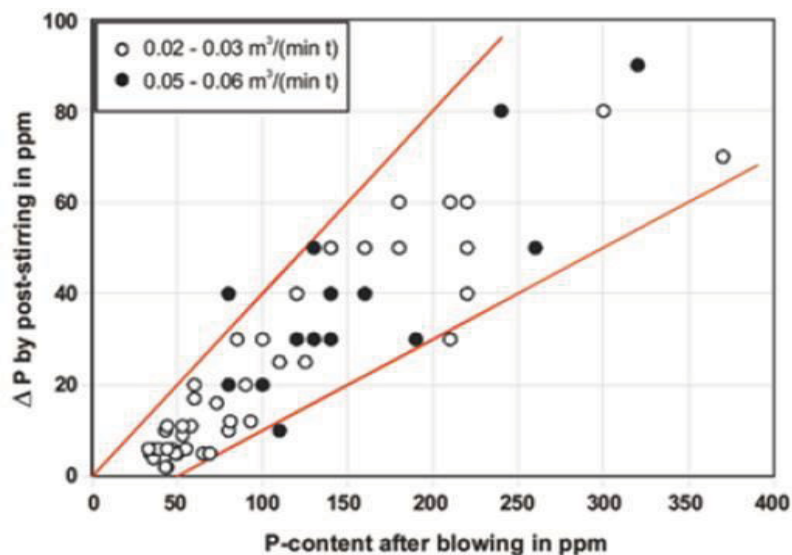


Abbildung 2-22: Phosphorabnahme beim Nachspülen mit zwei unterschiedlichen Spülgasmengen in Bezug auf den Gehalt nach dem Hauptblasen^[27]

Das Mangan, siehe **Abbildung 2-23** zeigt hingegen einen anderen Trend. Das Verteilungsgleichgewicht fällt mit zunehmender Spülintensität auf geringere Werte ab,

sodass mehr Mangan im Stahl wiederzufinden ist. Ein ähnlicher Trend ist ebenfalls nach einem Nachspülen zu erkennen. Die Manganverteilung nimmt ebenso mit steigender Spülgasrate ab. Es zeigt sich aber, dass durch das Nachspülen total etwa 10 % mehr Mangan verschlackt wird. Die Messungen sind bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,03 - 0,04 % und einer Blasendtemperatur von 1635 - 1650 °C durchgeführt worden.

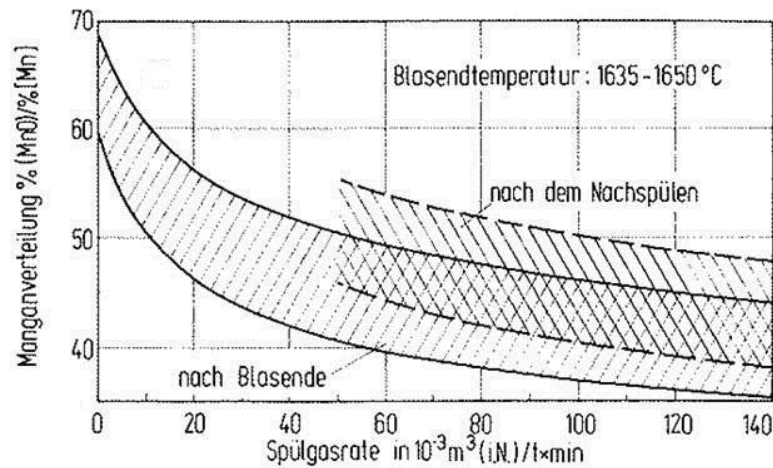


Abbildung 2-23: Manganverteilung zwischen Schlacke und Stahl gegen die Spülgasrate ohne und mit einem 3-4 minütigen Nachspülen^[24]

Anhand der Werte für die Schwefelverteilung ist zu erkennen, dass die Aufnahme des Elements in die Schlacke im Vergleich eher gering ist. Jedoch kann von einer signifikanten Erniedrigung des Schwefelgehalts bzw. mit einer erhöhten Schwefelverteilung nach der Durchführung einer Nachspülbehandlung gesprochen werden. Aus **Abbildung 2-24** ist dieser Zusammenhang erkennbar. Im mit 1 beschrifteten Bereich wurden alle Versuche durchgehend mit der gleichen Bodenspülintensität gespült, hingegen im Bereich 2 mit anfangs Grundmengen und in den letzten 5 Minuten mit der erhöhten Menge.

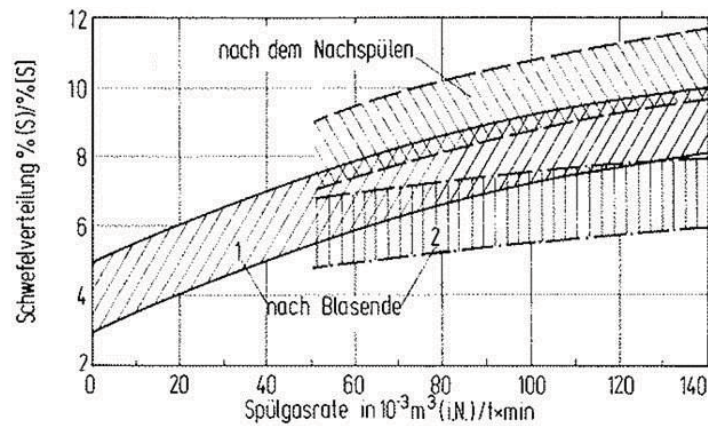


Abbildung 2-24: Schwefelverteilung zwischen Schlacke und Stahl gegen die Spülgasrate ohne und mit einem 3-4 minütigen Nachspülen^[24]

Durch die Ausbildung von unterschiedlichen Strömungssystemen innerhalb des Konverters, kommt es zu einem Ausgleich der Temperatur zwischen den kühleren Zonen im Bereich der Ausmauerung und den Hot-Spots. Dies und die erhöhten Wärmeverluste auf Grund der Konvektion bewirken eine Abkühlung des flüssigen Stahlbades. **Abbildung 2-25** illustriert die Temperaturabnahme bei zunehmender Nachspülzeit bzw. Liegezeit ohne Bodenspülung. Es muss jedoch Rücksicht auf die Art der Messung genommen werden, da bei einer manuellen Probenahme der Tiegel gekippt werden muss und es dabei zu einem zusätzlichen Temperaturverlusten kommt. Kurve b stellt dabei den Fall dar, bei dem der Tiegel mittels einer Messung bei stehendem Tiegel beprobt wurde. Es stellt sich ein Temperaturverlust von 10 ° bei einer Spüldauer von 4 Minuten ein. Bei den durchgeführten Versuchen handelt es sich um einen Konverter mit einem Fassungsvermögen von 130 t^[24, 25].

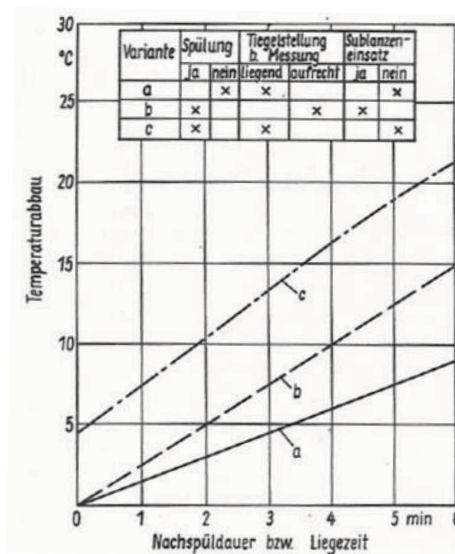


Abbildung 2-25: Abfall der Temperatur mit Zunehmende Spülzeit bzw. Liegezeit^[24]

Oft wird nicht nur die Bodenspülung allein eingesetzt, um eine bestimmte Abstichttemperatur einzustellen. Es wird üblicherweise bei zu hohen Temperaturen durch die Zugaben von LD-Schlacke als Kühlmedium das gewünschte Ziel um ein vielfaches rascher eingestellt. In **Abbildung 2-26** ist die Temperaturabnahme mit der zugegebenen Menge von Kühlschlacke gegenüber gestellt. Es zeigt sich, dass der berechnete Wert des Temperaturverlusts bei der Erhitzung und Schmelzen der Schlacke gut mit den gemessenen Ergebnissen übereinstimmen.

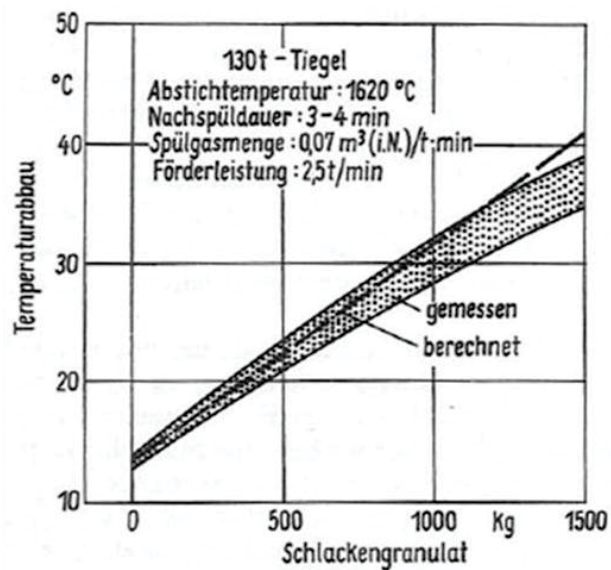


Abbildung 2-26: Auswirkung der Zugaben von Schlackengranulat auf den Temperaturabbau in der Nachspülphase bei gleichzeitiger Bodenspülung^[24]

3 Untersuchungen der Bodenspülung in der Nachspülphase

Die voestalpine Stahl in Linz betreibt drei Konverter mit einem Fassungsvermögen von je 130 m³ und einem Abstichgewicht von 175 t. Diese wurden im Jahr 2009 neu installiert, sodass bereits Erfahrung im Betrieb dieser gesammelt werden konnte. **Abbildung 3-1** zeigt die Geometrie der neuen Konverter.

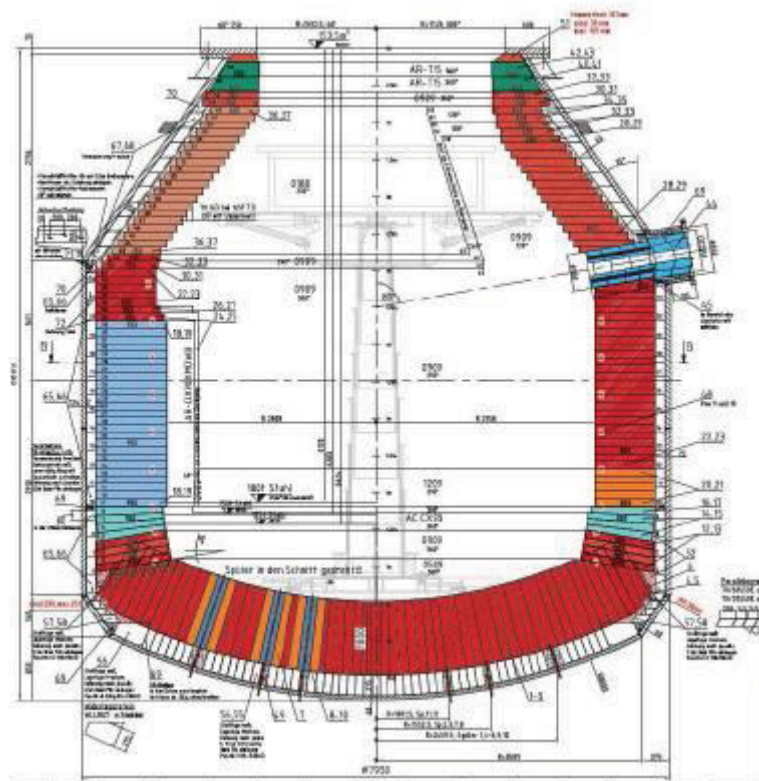


Abbildung 3-1: Zustellungszeichnung des Konverters Nummer 8 Reise 3 repräsentativ für alle Tiegel

Alle Konverter sind mit einem Spülsystem mit 12 Ringspaltspülsteinen ausgerüstet, welche nahezu symmetrische angeordnet sind. Der Innerkreis, welcher aus 4 Spülern gebildet wird hat einen Durchmesser von zwei und der Äußere einen Durchmesser von vier Metern. **Abbildung 3-2** illustriert diesen Aufbau.

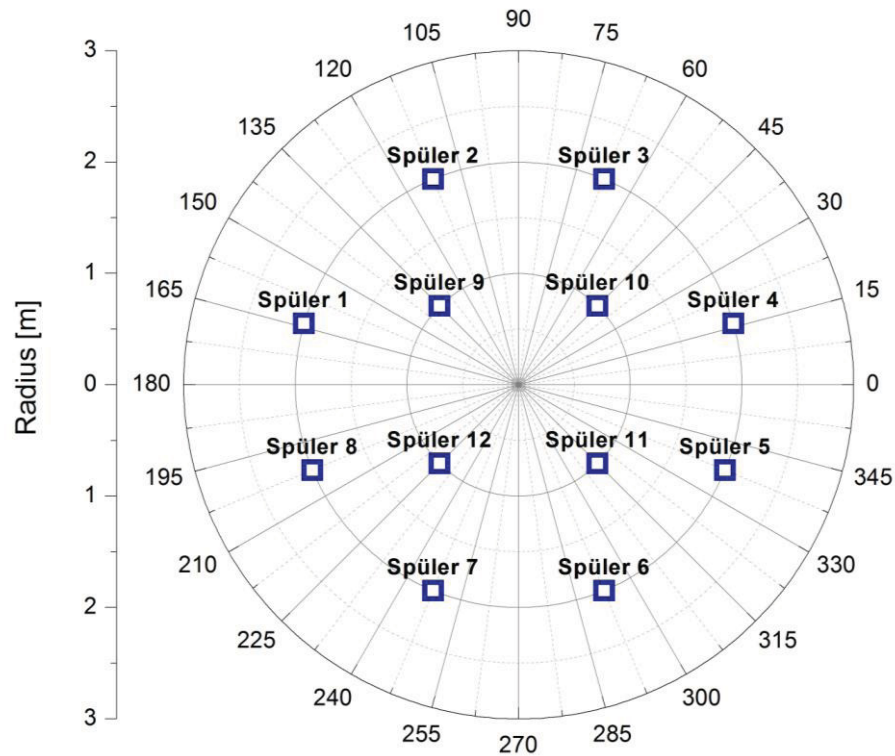


Abbildung 3-2: Anordnung der Spüler im Konverter

An diesen Konvertern erfolgte die Durchführung der verschiedenen Versuchsserien innerhalb eines Zeitraumes von vier Monaten. Alle durchgeführten Versuche sind persönlich begleitet und dabei auf Abweichung kontrolliert worden. Da die Untersuchungen innerhalb des Produktionsbetriebes getätigt worden sind, wurden die Versuchsserien dementsprechenden auf das Erzeugungsprogramm zugeschnitten, sodass diese nicht unmittelbar nach einander durchgeführt werden konnte. Aufgrund des Produktionsdruckes war die erforderliche Zeit für die Durchführung von komplexeren Versuchen (gleichzeitig Stahl- und Schlackenprobenahme, längere Nachspüldauer) nicht vorhanden. Auch besteht eine natürliche Ausfallquote der getätigten Messungen, da es vorkommt, dass die Probenahme gestört, die Analyse nicht möglich oder eine Sonderbehandlung notwendig war. Grundsätzlich konnten somit ca. zwei Drittel der durchgeführten Versuche zur Auswertung herangezogen werden.

3.1 Zielvorgaben

Die Korrekturphase stellt die letzte Möglichkeit im Bereich der Konvertermetallurgie dar, die Zielvorgaben in Bezug auf die chemischen Stahlanalyse und Temperatur unter dem Gesichtspunkt der Prozesszeit zu erreichen. In dieser Phase muss der Tiegel-Operator rasch entscheiden in wie weit die Schmelze behandelt werden soll. Es macht einen großen Kostenunterschied, ob es zum Nachblasen kommt oder ob ein Nachspülen mit Inertgas für die Zielerreichung ausreicht. Um diese Entscheidung eindeutig fällen zu können, müssen die Möglichkeiten und Grenzen der alternativen Verfahren klar sein. Die groben Zusammenhänge des Nachspülens sind bereits aus dem betreiben der älteren Konvertern bzw. aus der Literatur bekannt. Diese sollen jedoch für die derzeitigen Konverter neue erarbeitet und gleichzeitig quantifizierbar und detaillierter werden. Als weiteren Punkt von Interesse soll die Auswirkung des Probenahmezeitpunktes nach Blasende in Bezug auf die chemische Analyse der Stahlprobe, der Temperatur und der Sauerstoffaktivität untersucht und die Wirkung von zusätzlicher Kühle Schlacke in der Nachspülphase betrachtet werden.

Um diese Ziele zu erreichen wurden drei Versuchsserien (VS) definiert.

- VS1:** Untersuchung der Auswirkung der Spülparameter (Spülgasrate und Spülzeit) auf die Temperatur und die chemische Analyse des Stahls. Dabei soll vorrangig auf den Phosphor-, Sauerstoff-, Kohlenstoff-, Mangan-, Stickstoff- und Schwefelgehalt eingegangen werden. Weitere Einflüsse, wie die Haltbarkeit (Anzahl der getätigten Chargen einer Konverterreise), Spüleranzahl, Zentrum der Spülwirkung, etc. gilt es dabei ebenso zu berücksichtigen.
- VS2:** Untersuchung des Temperaturverlustes bei einer Zugabe von zusätzlicher Kühle Schlacken bei einer zwei minütigen Nachspüldauer. Hierzu sollen Veränderungen in der chemischen Analyse des Stahls im Vergleich zu den Ergebnissen ohne Kühle Schlacke dokumentiert werden.
- VS3:** Vergleich der Messergebnisse bei einem veränderten Probenahmezeitpunktes von 90 zu 60 und 30 Sekunden nach Blasende, unter der Berücksichtigung des Einfluss und Auswirkung auf eine spätere Probenahme nach einer Nachspülphase.

In den folgenden Kapiteln werden die genannten VS detaillierter vorgestellt, die genauen Versuchsabläufe beschrieben und auf die statistische Versuchsaufteilung eingegangen.

3.2 VS1 / Einfluss des Bodenspülens in der Nachspülphase

Es galt als Ziel den Einfluss der Spülintensität und der Spüldauer auf die Veränderung der Temperatur und Zusammensetzung des Stahls herauszuarbeiten. Um den Probenaufwand in einem überschaubaren Rahmen zu halten wurden zwei unterschiedliche Spüldauern gewählt, 2 und 4 Minuten. Die SOLL-Spülintensität wird vom Konverterspülmodell vorgegeben und gibt die maximal erreichbare Intensität vor. Da es auf Grund von Verschleißerscheinungen der Spüler zu meist niedrigeren Intensitäten kommt, findet hierbei eine natürliche Variation der Spülintensität statt. Aus diesem Grund wurde als Kriterium die IST-Spülgasrate, welche aus der mittleren Spülintensität nach einer Minute Spüldauer hervorgeht, zur Auswertung hinzugezogen.

3.2.1 Durchführung

Um möglichst viele unterschiedliche Zustände erfassen zu können, wurde die Versuchsserie an allen drei Konvertern bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen einer Reise und nicht in Abhängigkeit der zu erzeugenden Stahlqualität durchgeführt. Zeitlich fanden alle Versuche innerhalb von 3 Monaten statt. Die Probenahme erfolgt hierbei über eine modifizierte Sublanze, welche nicht wie üblich während des Blasebetriebs sondern erst nach dem Hauptblasen in das Schmelzgut des senkrecht stehenden Tiegels eintaucht. Bei dieser Versuchsserie taucht dabei die Sublanzen-Probenahmeeinrichtung 90 Sekunden nach Blasende, wie **Abbildung 3-3** illustriert, parallel zur Sauerstofflanze ca. 20 cm in das Stahlbad ein. Bei der Probenahme wird mittels einer Sonde Temperatur und Sauerstoffaktivität ermittelt und eine Stahlprobe gezogen (TSO-Sonde). Diese wird anschließend im Schnelllabor mittels Funkenspektrometer analysiert. Bei der Durchführung der Versuche war es nicht möglich ebenso Schlackenproben zu nehmen, da dies nur durch Kippen des Tiegels für eine manuelle Probennahme möglich gewesen wäre. Der Zeitverlust für die Produktion würde damit ansteigen und darüber hinaus wäre die gezogene Schlackenprobe nicht repräsentativ, wegen der zeitlichen Differenz zwischen Stahl- und Schlackenprobe. Zum Zeitpunkt der Probenahme mit der Sublanze erfolgt eine Drosselung der Bodenspülintensität auf ein niedriges Niveau, um den Probenerfolg zu gewährleisten. Nach dem Ausfahren der Sublanze wird die Bodenspülung wieder auf den gleichen Wert, wie bei der Endphase des Hauptspülens erhöht. Um die unterschiedliche Wirkung der Bodenspüldauer beurteilen zu können, findet nach einem zwei oder vier minütigen Spülen die zweiten Probenahme statt. Während des Versuchs ist streng darauf geachtet worden, dass keine weiteren Zugaben getätigt oder andere Anpassungen vom Operator gemacht

wurden. Je nach Betriebsbedingungen, wie Produktionsauslastung und vor allem Temperatur der Schmelze konnten unterschiedliche Spülparameter realisiert werden.

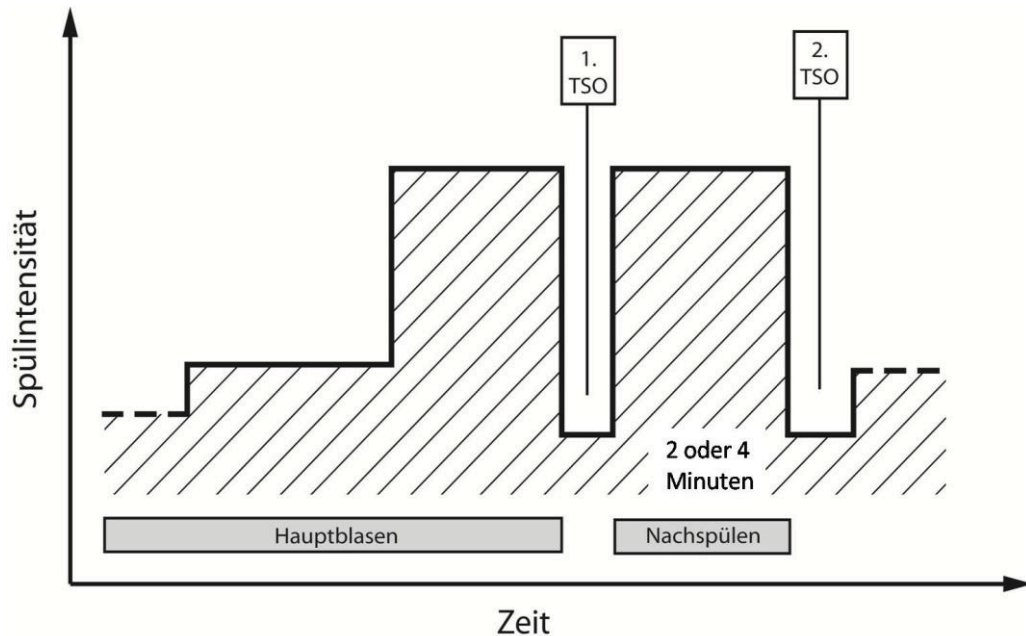


Abbildung 3-3: Qualitativer Ablauf der VS1 (ohne zusätzlicher Kühleisenschlacke)

3.2.2 Statistische Versuchsaufteilung

Insgesamt stehen 107 zuverlässige Schmelzen zur Auswertung der VS1 zur Verfügung. Von diesen sind 67 Chargen vollkommen für jede Auswertung nutzbar (Temperatur, Sauerstoffaktivität und chemische Stahlanalyse vorhanden), hingegen ist bei den restlichen 41 eine oder mehrerer Messungen nicht vorhanden. Für die Auswertung der Sauerstoffaktivität und der Temperatur stehen 94 Messergebnisse und für die chemische Stahlanalyse 84 zur Verfügung, wie **Abbildung 3-4** zeigt.

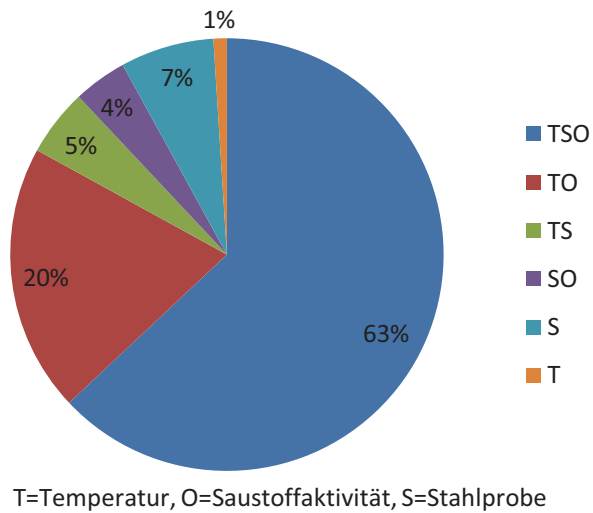


Abbildung 3-4: Aufteilung der vorliegenden Mess- und Analysenergebnisse

Die Prozesszeit des Konverters ist ein wesentlicher Faktor für die Produktivität eines Stahlwerks. Somit ist es in der Hochproduktionsphase immer eines der vorrangigsten Ziele diese Zeit möglichst kurz zu halten. Die Nachspülphase betrifft dies besonders. Anders als beim Hauptblasen finden hier keine fundamentalen Reaktionen mehr statt. Der Tiegel-Operator kann jederzeit eingreifen, die Rahmenbedingungen verändern und wenn nötig den Abstich umgehend einleiten. Demnach ist eine Nachspüldauer von vier Minuten im vollen Betrieb eine direkte Verzögerung des Prozesses. Dies zeigt sich, dass bei weitem mehr Messungen mit zwei Minuten Nachspülzeit als mit vier verwirklicht worden sind (**Abbildung 3-5**).

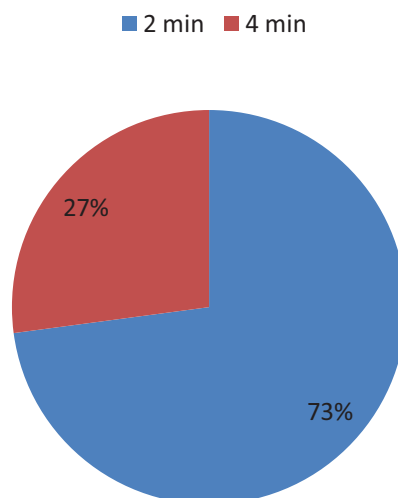


Abbildung 3-5: Aufteilung der Nachspüldauer

Wie **Abbildung 3-6** zeigt, konnte das ganze Spektrum der Spülintensität abgedeckt werden. Nur im Bereich von 5 - 6 Nm³/min wurden keine Versuche durchgeführt. Ebenso sind nahezu keine Schwerpunkte auf bestimmten Spülraten zu erkennen, sodass sich mögliche Zusammenhänge über die gesamte Spülintensität ähnlich genau abbilden lassen.

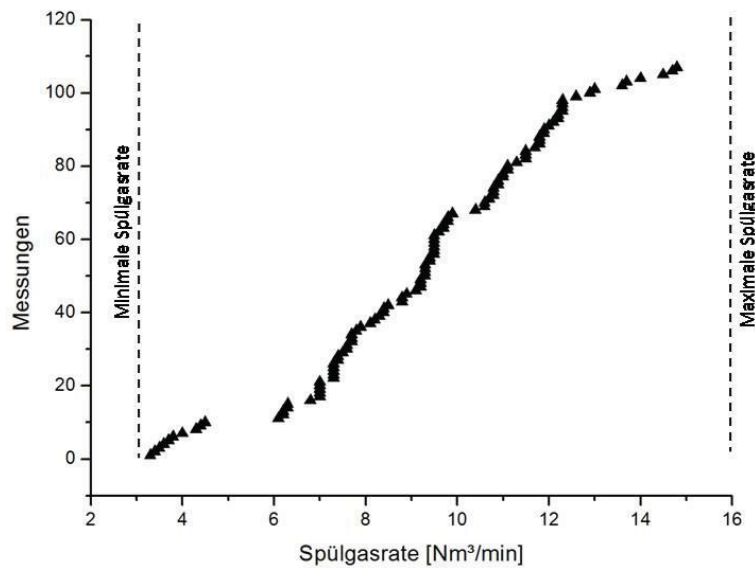


Abbildung 3-6: Verteilung der Spülgasraten auf die durchgeführten Messungen

Auch wurde versucht an alle drei Konverter gleichviele Messungen durchzuführen um mögliche Unterschiede heraus arbeiten zu können. Die Aufteilung ist **Abbildung 3-7** zu entnehmen.

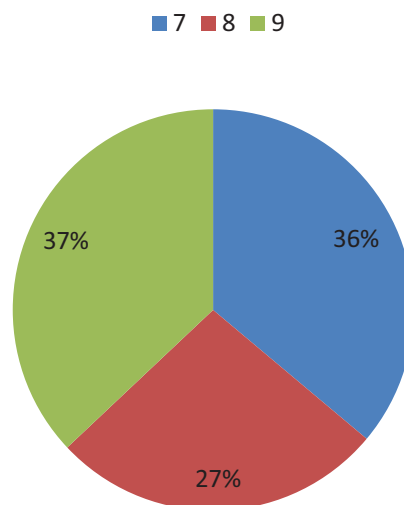


Abbildung 3-7: Verteilung der Messungen auf die verschiedenen Konverter

Da es wichtig ist ein möglichst vollständiges Abbild über den Lebenszyklus der Konverter zu erhalten, zeigt **Abbildung 3-8**, dass fast über alle Stadien einer Konverterreise Messpunkte vorhanden sind. Schwerpunkte sind zum Teil bei älteren Convertern um die 2700- 3000 Chargen zu erkennen.

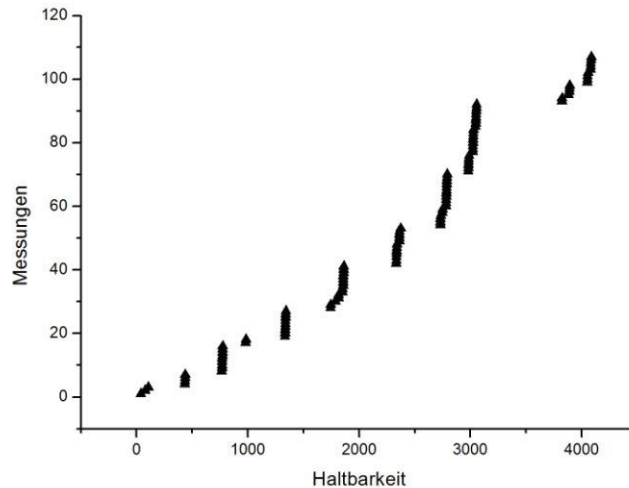


Abbildung 3-8: Verteilung der Haltbarkeiten (durchgeführten Chargen pro Konverter)

3.3 VS2 / Wirkung von Kühlschlacke bei einem 2 minütigen Nachspülen

Bei einer zu hohen Temperatur nach dem Hauptblasen besteht die Möglichkeit eine Korrektur allein mit Hilfe der Bodenspülung durchzuführen. Dies ist jedoch bei allzu großen Differenzen wenig empfehlenswert, da dabei wertvolle Prozesszeit verloren geht. So ist es üblich mit einem Einsatz von granulierter LD-Schlacke die gewünschte Zieltemperatur rascher einzustellen. Um für eine schnelle Auflösung der Schlacke sowie für eine gute Geschwindigkeit von möglichen Reaktionen zu sorgen, ist die Bodenspülung wie bei einer normalen Nachspülphase (VS1) aktiv. Die sich überlagernde Effekte der Kühlwirkung gilt es zu differenzieren. Ziel dieser Versuchsserie ist es quantifizierbare Daten für die Einstellung der Prozessparameter zu eruiern und dabei gleichzeitig mögliche Auswirkungen auf die chemische Analyse festzustellen.

3.3.1 Durchführung

Um die Bedingungen der Versuche möglichst konstant zu halten, erfolgte die Durchführung aller Versuche innerhalb einer Woche, am gleichen Tiegel und mit dem gleichen Tiegel-Operator. Der Ablauf der Serie ist in **Abbildung 3-9** einsehbar. Als gängig eingesetzte Menge im Tiegelbetrieb erwiesen sich 1000 kg Schlacke. Bei allen Versuchen diese VS erfolgte das Einbringen von 1000 kg direkt nach der ersten Substanzenmessung. Die Auflösung des Granulats erfolgt dabei sehr schnell, sodass unter Berücksichtigung einer möglichst geringer Betriebsstörung eine Spülzeit von zwei Minuten mit anschließender zweiten Probenahme gewählt wurde. Ein Versuch galt als positiv abgeschlossen, wenn von beiden Messungen Temperatur, Sauerstoffaktivität und chemische Analyse vorhanden, die zwei Minuten eingehalten und dabei die volle Menge von 1000kg +/- 30 kg in den Tiegel gelangt sind.

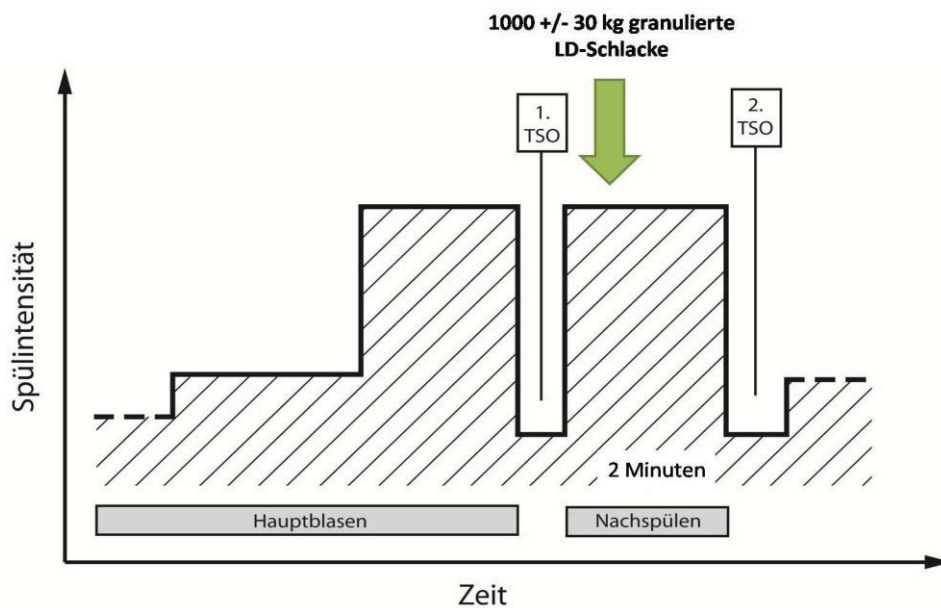


Abbildung 3-9: Qualitativer Verlauf der Spülintensität gegen die Prozesszeit einer Charge bei der VS2

3.3.2 Statistische Versuchsaufteilung

In der Versuchsserie 2 wurden insgesamt 14 mit Schlacke gekühlte Schmelzen untersucht, wobei nur in 10 Fällen Daten zur vollständigen Auswertung zur Verfügung stehen. Um für vergleichbare Bedingungen zu sorgen, sind nur Versuche mit einer Spülgasrate innerhalb von 11-15 Nm³/min zu gelassen worden. Die Verteilung ist **Abbildung 3-10** zu entnehmen.

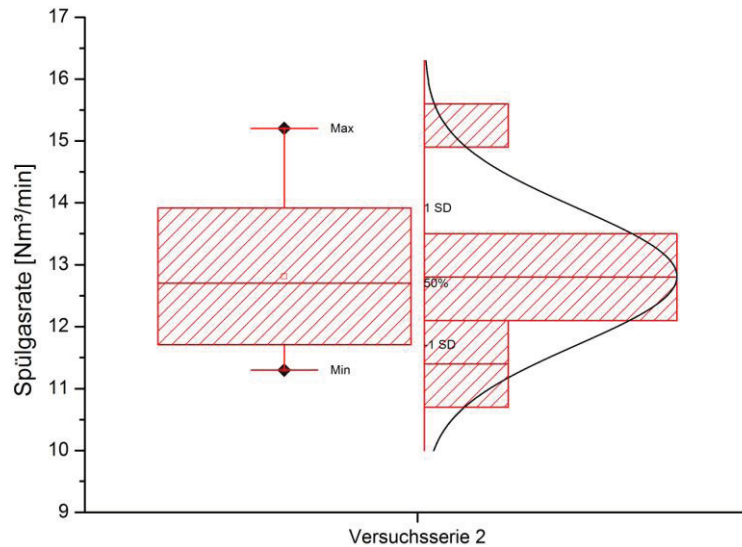


Abbildung 3-10: Verteilung der Spülgasrate bei der zweiten Versuchsserie (VS2)

3.4 VS3 / Einfluss des Probenahmezeitpunktes

Da es das allgemeine Ziel ist, die Konverterprozesszeit zu verkürzen, soll die Möglichkeit und vor allem die Auswirkungen einer Verschiebung des ersten Probenahmezeitpunktes nach Hauptblasende zu einer kürzeren Zeit hin untersucht werden. Bis dato galten 90 Sekunden Wartezeit als Standard, um für eine nötige Homogenisierung und Beruhigung des Stahlbades zu sorgen. Theoretisch betrachtet bewirkt eine Reduzierung dieser Zeit um 30 Sekunden einen Mehrgewinn an Verfügbarkeit eines Converters um nahezu 20 Minuten pro Tag, welches sich entweder wieder in Prozesszeit oder in Pflege- bzw. Instandhaltungsarbeiten umsetzen ließe.

3.4.1 Durchführung

Um das Ziel der VS3 zu erreichen wurden drei unterschiedliche Varianten festgelegt, siehe **Abbildung 3-11**. Der erste Messzeitpunkt erfolgt bei jeweils 30, 60 und 90 Sekunden nach Blasende. In dieser Wartezeit bis zu ersten Probenahme läuft die Bodenspülung noch auf dem gleichen Niveau weiter wie zu Hauptblasende. Es ist möglich, dass eine Verschiebung des Messzeitpunktes, welches ebenso eine vorübergehende Verringerung der Spülintensität bedeutet, Auswirkungen auf die Nachspülergebnisse hat. Um diesen Effekt zu untersuchen,

wurde die zweite Messung nicht genau zwei Minuten nach Ende der ersten Messung, sondern auf einen konstanten Wert nach dem Hauptblasen eingestellt. 3,5 Minuten nach Ende des Hauptblasens erfolgt die zweite Sublanzenmessung unabhängig davon zu welcher Zeit die erste Messung stattfand. Damit ist die eingespülte Menge an Inertgas für alle drei Versuchsvariationen gleich und somit vergleichbar. Um die Bedingungen der Versuche möglichst konstant zu halten, erfolgte die Durchführung aller Versuche innerhalb einer Woche, am gleichen Tiegel und mit dem gleichen Tiegel-Operator.

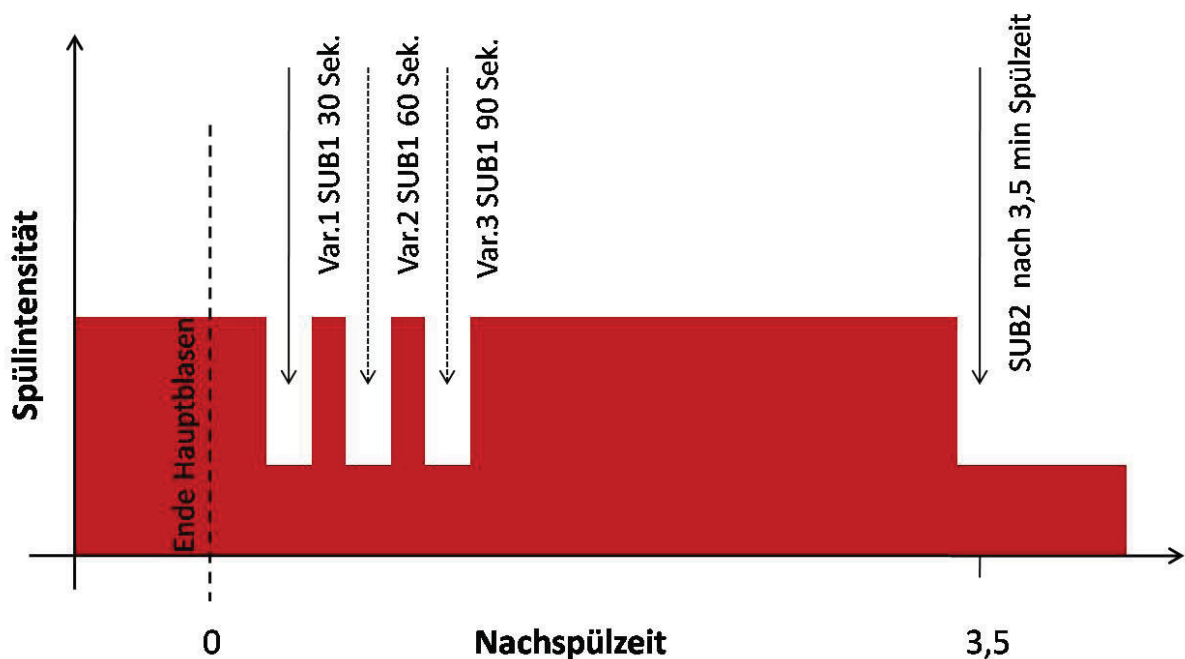


Abbildung 3-11: Darstellung der Zeitpunkte der Probenahme für die 3. Versuchsserie kombiniert mit dem idealisierten Spülintensitätsverlauf

3.4.2 Statistische Versuchsaufteilung

In dieser Versuchsserie wurden drei unterschiedliche Variationen untersucht. Insgesamt sind 25 Messungen komplett vorhanden (Messung der Temperatur, Sauerstoffaktivität und die Analyse der Stahlprobe), welche sich auf die verschiedenen Variationen wie in **Abbildung 3-12** aufteilen.

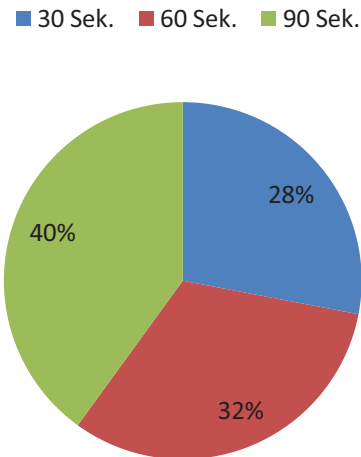


Abbildung 3-12: Verteilung der Messungen je Versuchsvariation

Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten sollen die Spülgasraten der einzelnen Versuchsvariationen in ähnlichen Bereichen liegen. Dazu ist die Verteilung der einzelnen Variationen in **Abbildung 3-13** dargestellt. Durchschnittlich befinden sich die Werte der zweiten Variation mit 60 Sekunden um etwa 0,5 Nm³/min höher als bei den anderen. Dies ist bei der Auswertung zu berücksichtigen.

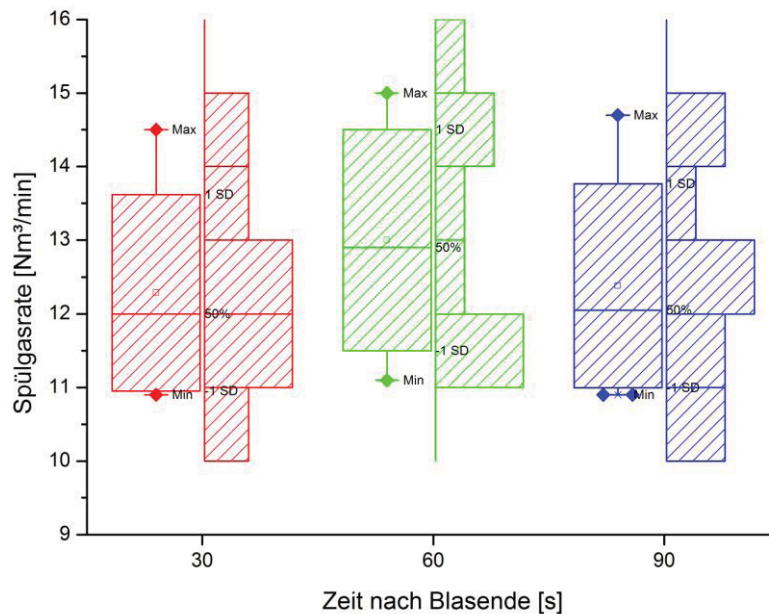


Abbildung 3-13: Verteilung der Spülgasraten der verschiedenen Versuchsvariationen

3.5 Berechnungen und Messgenauigkeit

Da in dieser Arbeit verschiedene Berechnungen aus den Rohdaten getätigt werden, sind jene nicht trivialen in den nächsten Punkten angeführt. Ebenso ist ein Beitrag zur Messgenauigkeit des optischen Funkenspektrometers, welches zur Analyse der Stahproben verwendet wurde, verfasst worden.

3.5.1 Zentrum der Spülintensität

Da, wie aus der Literatur bekannt eine asymmetrische Bodenspülung einen positiven Einfluss, auf die Homogenisierung, wegen der Bildung einer globaleren Spülung haben kann, soll dieser Zusammenhang in all den durchgeführten Versuchsserien überprüft werden^[18].

Über die Lebensdauer der Spüler hinweg durchlaufen diese unterschiedliche Stadien. Manche verschließen schon nach wenigen Chargen, andere öffnen sich zu weit, sodass sie reduziert bzw. abgedreht werden müssen. Andere wiederum überleben die gesamte Konverterreise mit relativ konstanten Spülwerten. Dies bedeutet, dass auch wenn mit einem symmetrischen System gespült wird, dies keine symmetrische Strömungsbildung bedeutet. Vielmehr ist auf Grund der Lebensdauer der Spüler immer mit einer Verschiebung des Strömungsbildes zu rechnen. Um ein Abbild der Asymmetrie zu gewinnen, erfolgt in dieser Arbeit eine Berechnung des Zentrums der Spülintensität. Dies ist mit der Berechnung des Massenschwerpunktes gleichzusetzen. Pro Tag und Konverter wurde die Lage dieses Zentrums in Bezug auf Abstand zum Tiegelzentrum, Winkel und Menge kalkuliert. **Formel 3.1** und **Formel 3.2** sind die abgewandelten Varianten des Massenschwerpunktes zur Berechnung des Zentrums der Spülwirkung.

$$x_s = \frac{\sum_{i=1}^{12} x_{s,i} \cdot I_{s,i}}{\sum_{i=1}^{12} I_{s,i}} \quad (3.1)$$

$$y_s = \frac{\sum_{i=1}^{12} y_{s,i} \cdot I_{s,i}}{\sum_{i=1}^{12} I_{s,i}} \quad (3.1)$$

x_s	X-Koordinate des errechnetes Spülzentrums
$x_{s,i}$	X-Koordinate des i-ten Spülers
y_s	Y-Koordinate des errechnetes Spülzentrums
$y_{s,i}$	Y-Koordinate des i-ten Spülers
$I_{s,i}$	Spülintensität des i-ten Spüler

Mit der Umformung der kartesischen auf Polarkoordinaten bekommt man den Abstand vom Spülzentrum zum Konvertermittelpunkt und den Winkel. Das Ergebnis dieser Rechenoperation ist für einige Chargen in **Abbildung 3-14** dargestellt. Dabei ist neben der Lage der Spüler im Konverter, ebenso das Spülzentrum bei Neuzustellung zu sehen. Die Abweichungen sind in der Regel nicht besonders groß, sodass sich Abstände bis zu einem halben Meter einstellen.

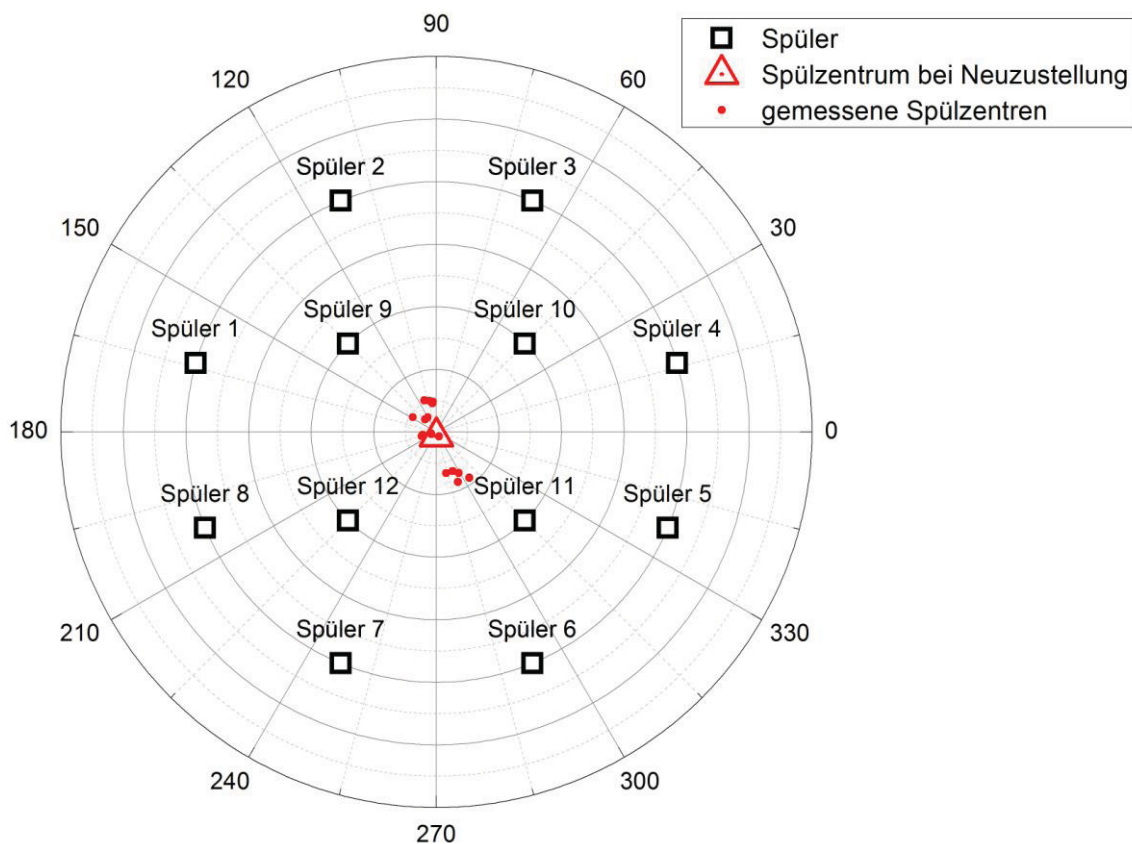


Abbildung 3-14: Darstellung der errechneten Spülzentren im Vergleich zur Neuzustellung und der Lage der Spüler

3.5.2 Mixing Energy / Mixing Time

Als Maß für die in das System eingebrachte kinetische Energie wird die mixing-energy aus den Daten des Konverters einer Charge berechnet. Die bereits vorgestellte **Formel 3.3** nach Nakanishi liefert dabei eine Möglichkeit diesen Wert zu bestimmen.

$$\varepsilon_B = \left(28,5 Q_B \frac{T}{W} \right) \log \left(1 + \frac{H}{148} \right) \quad (3.3)$$

Unter der Vorstellung von Kai-Mori werden auch die Einflüsse der Ausdehnung des Gases in Bezug auf dessen Ausgangstemperatur bzw. auch der Umgebungsdruck berücksichtigt, siehe **Formel 3.4**.

$$\varepsilon_B = \frac{6,18 Q_B T}{W} \left\{ \ln \left(1 + \frac{\rho g H}{P} \right) + \eta \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right\} \quad (3.4)$$

Um aus den beiden errechneten Werten auf die mixing-time zu schließen, wird in die empirische **Formel 3.5** eingesetzt.

$$\tau_B = 800 \left(2 \varepsilon_B N_t^{-0,833} \right)^{-0,4} \quad (3.5)$$

ε_B	mixing energy [J/t s]
Q_B	Spülrate [Nm ³ /min]
T	Temperatur des Stahlbades [K]
T_0	Temperatur des Spülgases [K]
W	Gewicht Stahlbad [t]
H	Höhe des Stahlbades [cm]
ρ	Dichte des Stahls [kg/m ³]
g	Erdbeschleunigung [m/s ²]
P	Atmosphärischer Druck [P]
η	Energieeffizients des Gases bei Expansion (0,06)
τ_B	mixing time [s]
N_t	Anzahl der Spüler

Mit der Berechnung der mixing-time für jede Charge wird ein neuer Wert generiert, welcher eine Aussage über die mechanische Kinetik des Systems liefert. Wenn kein Zusammenhang zwischen den ermittelten Daten und diesen Werten besteht, sind die in der Nachspülphase ablaufenden Reaktionen unter diesen Prozessparametern wenig von der Kinetik beeinflusst. Besteht eine Korrelationen, muss abgeschätzt werden, wie die Einstellungen der Parameter auszusehen haben, um das gewünschte Ziel der Reaktionen zu erreichen.

3.5.3 Messgenauigkeit des optische Funkenspektrometers

Alle entnommenen Stahlproben wurden mittels eines optischen Funkenspektrometers analysiert. In **Tabelle 3-1** ist ein Auszug der Analysegrenzen, des Streu- und des Gehaltsbereiches bei dem diese Streuung vorgefunden wird, dargestellt. Die vollständige Liste ist dem Anhang zu entnehmen. Entscheidend ist, dass bei keiner getätigten Messung außer bei Stickstoff die Analysegrenze erreicht wurde bzw. beim Vergleich zweier Messungen der Streubereich unterschritten wurde. Die Differenzen der Messungen beim Stickstoff lagen teilweise unter dem Streubereich der Analyse der für diesen Bereich angegeben wurden, sodass kein signifikanter Unterschied der beiden Messungen gefunden werden konnte.

Tabelle 3-1: Analysegrenzen und Streuung der Messungen im angegebenen Gehaltsbereich für das optische Funkenspektrometer

Element	Messgrenze	Streubereich	Gehaltsbereich
C	0,0002	0,0016	< 0,1
P	0,002	0,0002	< 0,005
Si	0,001	0,0016	0,05 - 0,1
Mn	0,002	0,0009	0,05 - 0,1
S	0,0005	0,0003	0,002 - 0,005
N	0,0005	0,00025	0,002 - 0,005

4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsserien (VS1-3) dargestellt, mit denen der Literatur verglichen und diskutiert. Alle gezeigten Regressionen und Ellipsen sind stets berechnet worden, wobei im letzteren Fall das Innere der Ellipse alle Messungen mit maximal einer Standardabweichung (SD) vom Mittelwert beinhaltet. Auf Grund der Instabilität von Regressionen bei einer großen SD und kleinen Messbereichen wird auf die Ellipsen-Darstellung zurückgegriffen. Ergebnisse, welche keine unmittelbaren Zusammenhänge liefern sind im Anhang wiederzufinden.

Mitunter zeigen gewissen Betriebsdaten Korrelationen, welche nur schwer von einander unterscheidbar sind. So ist z.B. die Haltbarkeit des Tiegels eng mit der Anzahl der verfügbaren Spüler verknüpft, da mit fortlaufendem Alter des Konverters immer mehr Spüler ausfallen. **Abbildung 4-1** stellt deren Abhängigkeit graphisch dar. Es kommt zu einer relativ starken Spülerausfallquote an Anfang der Tiegelreise, welche in einen konstanten Verlust von einem Spüler pro 1000 Chargen endet. Die rote Linie beschreibt hierbei das idealisierte Ausfallverhalten eines technischen Gerätes mit Einlaufphase. Durch diesen Zusammenhang kann bei der gesamten Auswertung nicht zwischen dem Einwirken einer geänderten Konvertergeometrie, durch den Feuerfestverschleiß, und dem Einfluss einer veränderten Spüleranzahl unterschieden werden.

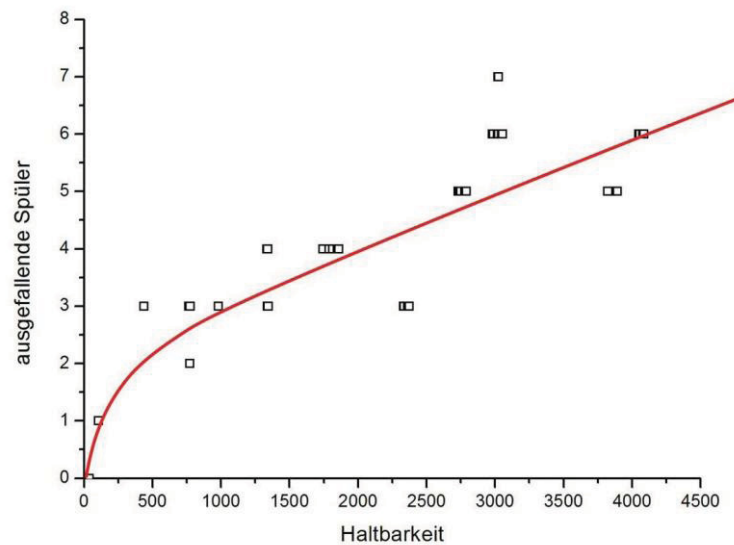


Abbildung 4-1: Zusammenhang Spüleranzahl und Haltbarkeit

4.1 VS1 / Einfluss des Bodenspülens in der Nachspülphase

Folgende Versuchserie beschäftigt sich mit den allgemeinen Entwicklungen der Temperatur und Elemente und setzt diese untereinander und zu weiteren Prozessparameteren in Beziehung.

4.1.1 Temperatur

Bei den Untersuchungen des Einflusses der Stahltemperatur wurden insgesamt 95 Chargen ausgewertet. Die Verteilung der Blasendtemperatur ist in **Abbildung 4-2** zu erkennen, welche sehr gut mit einer Normalverteilung (gestrichelte Linie im Box-Plot) zusammen fällt. Die Messungen bewegen sich zwischen 1570 – 1700 °C bei einem Mittelwert von 1640 °C.

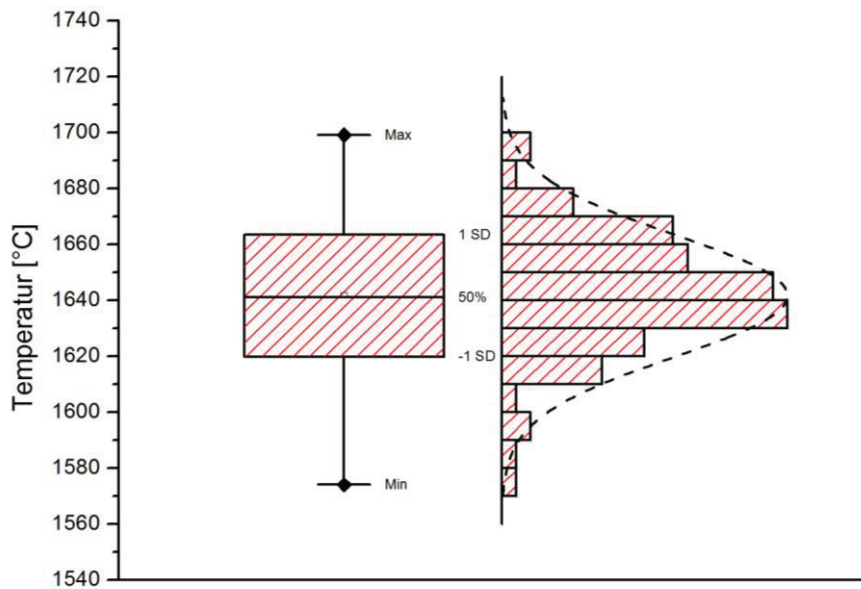


Abbildung 4-2: Verteilung der Blasendtemperatur der zur Auswertung heran gezogenen Messungen

Durch ein Nachspülen ist eine signifikante Temperaturabnahme feststellbar, welcher minimal 4 und maximal 28 °C ausmacht. In **Abbildung 4-3** ist in einem Boxdiagramm die Verteilung der Temperaturabnahme bei einer 2 und einer 4 minütigen Spüldauer aufgetragen. Im Mittel beträgt der Temperaturverlust bei 2 Minuten spülen 12 ° und bei 4 Minuten 16 °C. Die Abnahme läuft somit nicht linear über die Zeit ab, da in den ersten Minuten nach Hauptblasende der Verlust an Wärme am größten ist. Dies lässt sich am besten mit den Vorgängen der Homogenisierung erklären, bei dem sich kalte und warme Zonen im System Stahlbad und Schlacke ausgleichen. Dies ist innerhalb der ersten zwei Minuten bereits vollständig abgeschlossen, sodass bei einem weiteren Nachspülen die Temperaturverluste vielmehr dem Wärmeabtransport des Mauerwerks, der Konvektion und der Strahlung zu zurechnen sind.

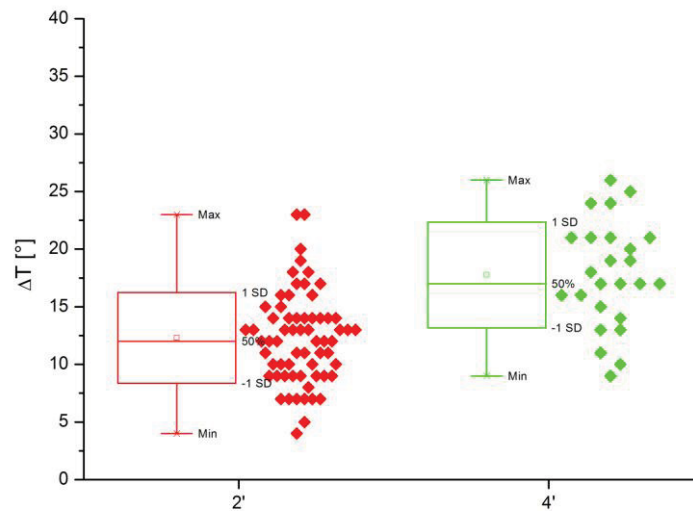


Abbildung 4-3: Temperaturabnahme bei einer 2 oder 4 minütigen Nachspülzeit

Im Literaturteil wurde folgende **Abbildung 4-4** vorgestellt. Linie b zeigt bei einem 2 Minuten Spülphase einen Temperaturabbau um 5 ° bzw. bei 4 Minuten 10 °C. In den vorliegenden Messungen ist ein Unterschied zwischen den beiden Spüldauern von 4 °C feststellbar. Der in der Literaturstelle gefundene lineare Anstieg des Temperaturverlustes von Null weg, kann nicht bei den hier getätigten Messungen wiedergefunden werden. Es soll dabei betont sein, dass keine Rahmenbedingungen aus der Literatur wie zum Beispiel Probenahmezeitpunkt vorliegen und somit dieser anfängliche Abbau nicht direkt verglichen werden kann.

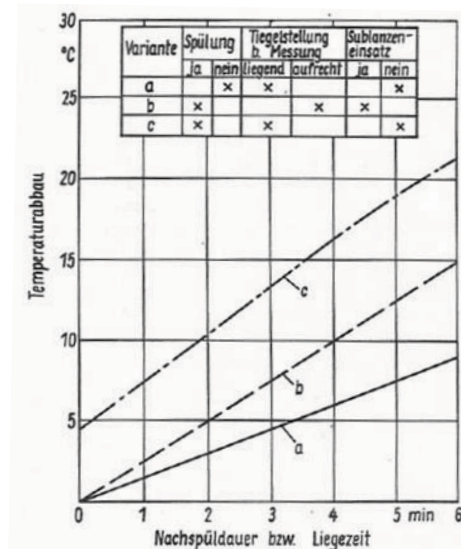


Abbildung 4-4: Abfall der Temperatur mit Zunehmende Spülzeit bzw. Liegezeit^[22]

Ein Zusammenhang des Temperaturverlusts beim Nachspülen mit der Spülgasrate ist aus den hier durchgeführten Versuchen nicht zu beobachten, siehe **Abbildung 4-5**. Die Ellipse des vier minütigen Nachspülens hat zwar eine leichte Abweichung von einer horizontalen Lage, jedoch ist diese stark von den wenigen Datenpunkten bei einer sehr niedrigen Spülrate in ihrer Ausrichtung beeinflusst. Das diese Ellipse bei höheren Werten der Temperaturabnahme liegt, ist auf die längere Spüldauer zurückzuführen.

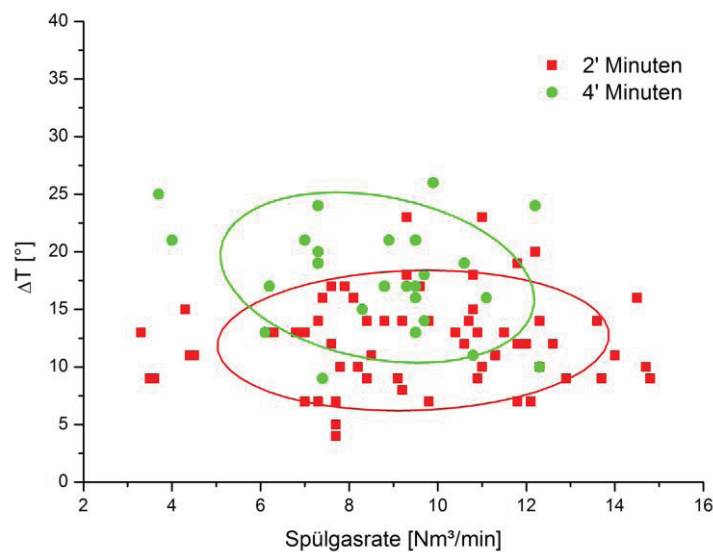


Abbildung 4-5: Temperaturabnahme gegen die Spülgasrate

Die Kombination der Spülgasrate und –dauer ergibt die eingespülte Menge an Inertgas durch die Bodenspülung. Dies wird in **Abbildung 4-6** gezeigt. Zu erkennen ist der Einfluss der Spüldauer, welcher für einen Anstieg der mittleren Temperaturabnahme bei einer größeren Spülgasmenge bewirkt. Als gestrichelt ist die Temperaturabnahme des Stahlbades eingezeichnet, welche auf Grund des Aufheizens der eingespülten Menge an Inertgas resultiert. Dies soll zeigen, dass das Aufheizen des Intergases nur einen äußerst geringen Beitrag zum Temperaturabbau beiträgt und von den Verlusten der Wärmeleitung der Wand, der Konvektion und der Strahlung bei weitem übertroffen wird.

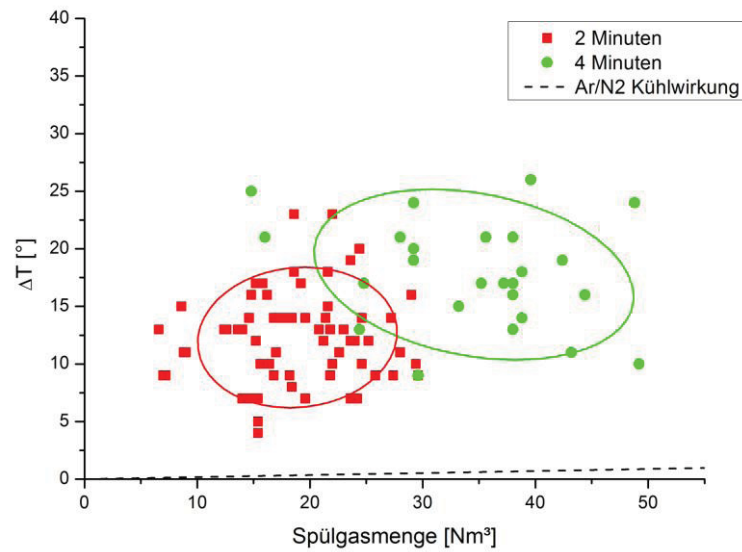


Abbildung 4-6: Temperaturabnahme über die eingespülte Menge an Inertgas bei 2 und 4 Minuten

Eine höhere Blasendtemperatur sollte tendenziell zu einem höheren Temperaturverlust führen. Dieser Zusammenhang zeigt sich bei den Messungen (vgl. **Abbildung 4-7**), ist jedoch nur sehr gering.

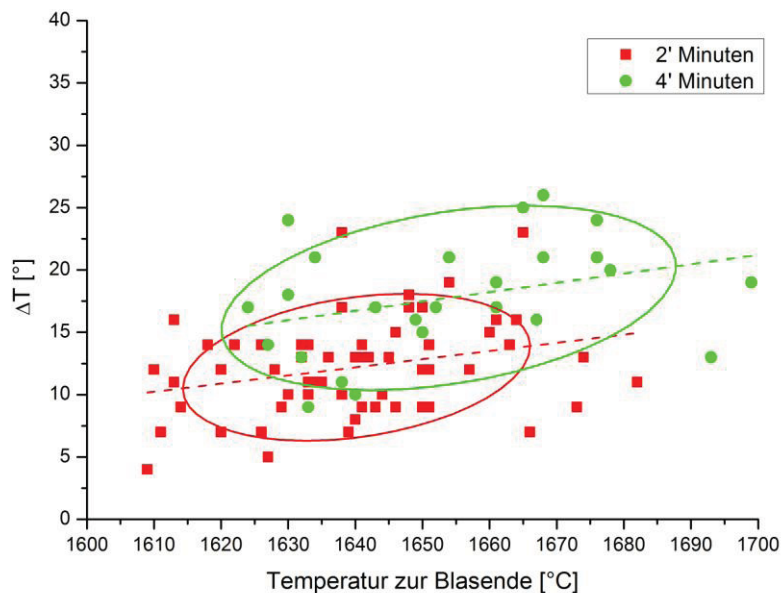


Abbildung 4-7: Temperaturabnahme gegen die Temperatur zu Blasende

Korrelationen der Temperaturabnahme mit der relativen Schlackenmengen zur Prozessende, der Haltbarkeit, des Zentrums des Spülens und mit Zugaben (FeSi, Kühlschlacke) in der Subblanzenphase sind nicht gefunden worden (Graphen sind im Anhang zu finden). Die Subblanzenphase entspricht dabei den letzten Minuten vor Hauptblasende, bei dem über ein Blasendpunktmodell die Blasendtemperatur und der Blasendkohlenstoffgehalt prognostiziert wird. Ist die Temperatur zu gering erfolgt ein Zugabe der entsprechenden Menge an FeSi zum thermischen Heizen oder bei zu hohen Temperaturen wird Kühlschlacke chargiert, um auf die gewünschte Zieltemperatur zu kühlen.

Vergleich der Temperaturabnahme mit der mixing-time nach Nakanishi und Kai-Mori zeigen keine Korrelationen (**Abbildung 4-8**).

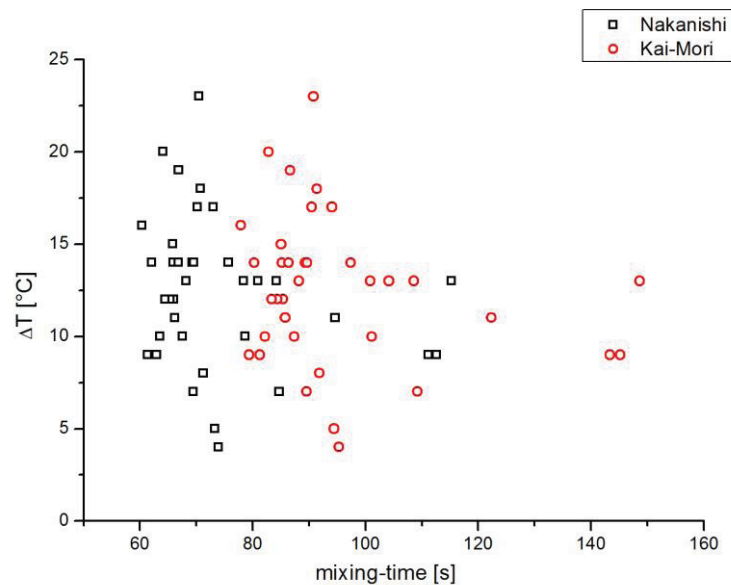


Abbildung 4-8: Vergleich der Temperaturabnahme mit der mixing-time

Die folgenden **Tabelle 4-1** soll qualitativ alle Einflüsse auf die Abnahme der Temperatur in der Nachspülphase zusammenfassen, wobei ein + eine Mehr-Abnahme der Temperatur, ein – hingegen eine geringerer bedeutet. „Kein Einfluss“ bedeute, dass keine Korrelation mit der Zielgröße und dem Prozessparameter gefunden worden ist

Tabelle 4-1: Bewertung der Einflüsse auf die Temperaturabnahme

Einflussgröße	Temperaturabnahme ΔT
Zeit / Spüldauer	++
Spülgasrate	Kein Einfluss
Temperatur zu Blasende	+
Haltbarkeit	Kein Einfluss
Relative Schlackenmenge	Kein Einfluss
Spülschwerpunkt	Kein Einfluss
Zugaben in der Sublanzenphase	Kein Einfluss
Ar oder N ₂	Kein Einfluss

4.1.2 Kohlenstoff

Aus Literaturstellen ist bekannt, dass ein Bodenspülen während des Hauptblasens für eine bessere Entkohlung und damit zu einem tieferen Endkohlenstoffgehalt führt. Die Gehalte nach dem Hauptblasen bei der ersten Messung nach 90 Sekunden ergibt folgende Verteilung (vgl. **Abbildung 4-9**). Der mittlere Kohlenstoffgehalt entspricht ca. 0,026 Massen-% und das Minimum ist bei 0,017 zu finden.

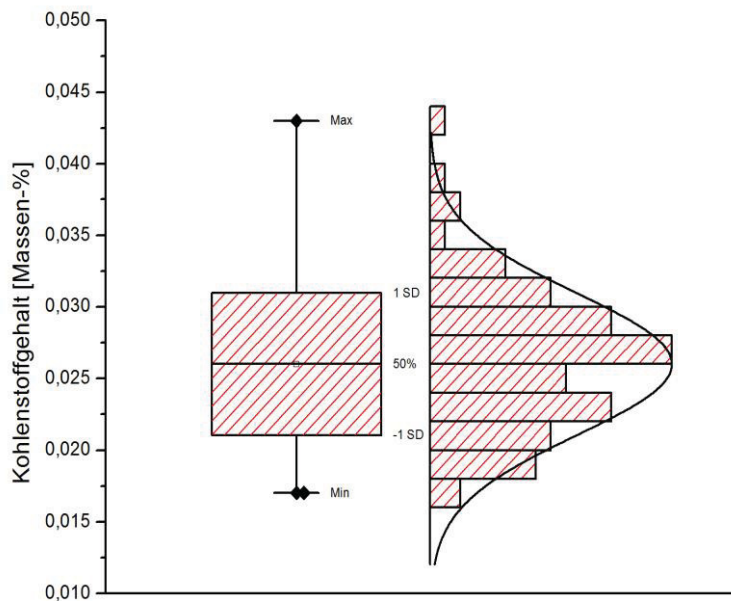


Abbildung 4-9: Verteilung der Kohlenstoffgehalte der Messdaten nach dem Hauptblasen

Abbildung 4-10 zeigt die Differenz des Kohlenstoffgehalts der beiden Substanzenmessungen bei einer 2 bzw. 4 minütigen Spüldauer. Durchschnittlich kann bei 2 Minuten spülen 30 ppm und bei 4 ca. 40 ppm Kohlenstoff abgebaut werden. Eine mögliche Entkohlung läuft somit vor allem in der Anfangsphase der Nachspüldauer ab, bei dem der Kohlenstoff mit dem gelösten Sauerstoff im Stahlbad oder FeO_n der Schlacke oxidiert wird. Zu bemerken ist, dass laut diesen Messungen in manchen Fällen ebenso eine Aufkohlung der Schmelze stattfinden kann. Da es keine Möglichkeit gibt durch eine Rückreaktion ein Aufkohlung zu bewirken, wird vermutet, dass sich dieser Effekt durch die heterogene Verteilung der Konzentration nach Hauptblasende erklären lässt. Wenn die erste Substanzenmessung in einem Bereich der Schmelze stattfindet, welcher einen geringeren Gehalt als die globale, im System nach der Homogenisierung vorherrschende Konzentration hat, so ergibt sich nach der Spülung eine geringfügige Aufkohlung.

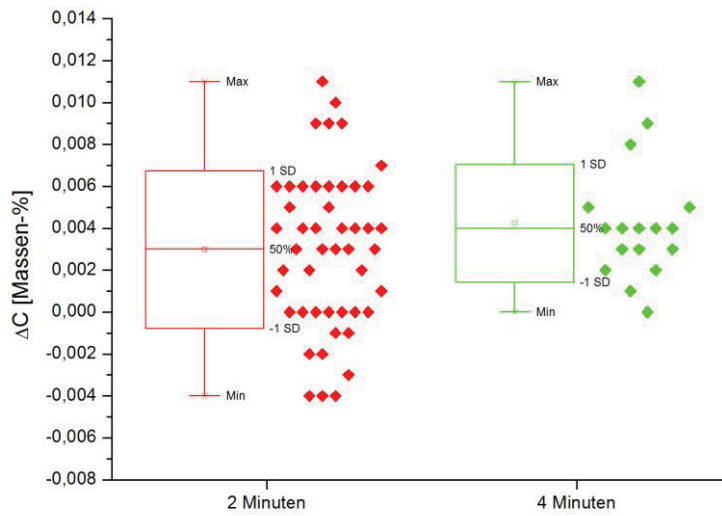


Abbildung 4-10: Kohlenstoffabbau bei zwei bzw. vier Minuten Bodenspüldauer

Die Veränderung des Kohlenstoffgehalts zeigt keinen wesentlichen Einfluss in Bezug auf die Spülintensität. Die Messpunkte zeigen keinen Trend bzw. sind gleichzeitig sehr stark gestreut, siehe **Abbildung 4-11**.

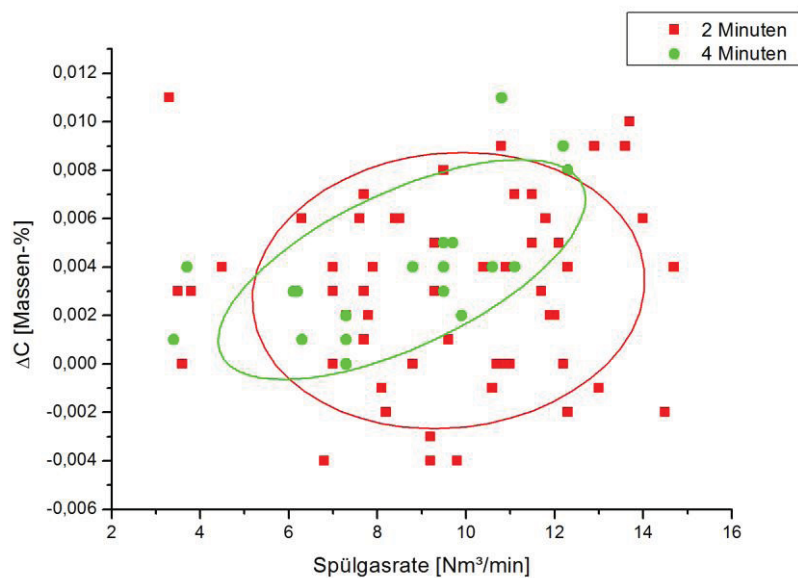


Abbildung 4-11: Kohlenstoffabbau gegen die Spülgasrate

Hingegen ist eine Korrelation der Veränderung des Kohlenstoffgehalts mit dem ermittelten Gehalt nach Hauptblasende zu erkennen, siehe **Abbildung 4-12**. Es steigt der Kohlenstoffabbau linear mit zunehmendem Gehalt zu Blasende an. Diese ist unabhängig von der gespülten Zeit, welches den Rückschluss zulässt, dass der C-Abbau in den ersten Minuten des Spülens stattfindet.

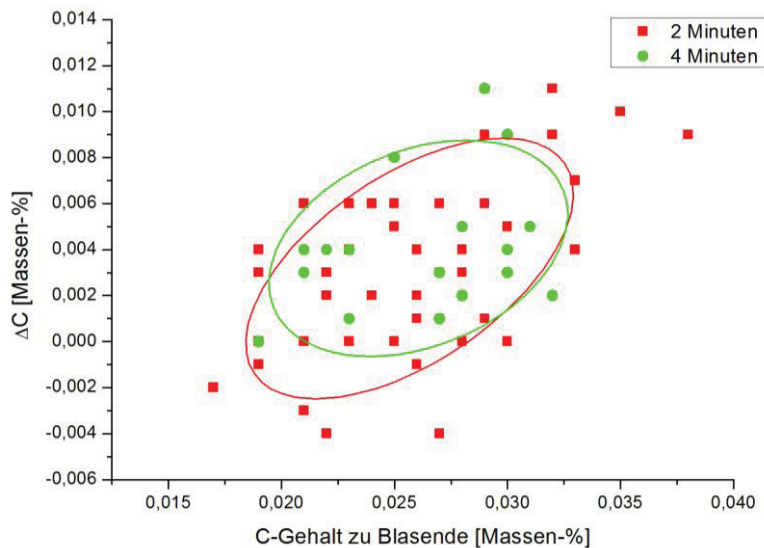


Abbildung 4-12: Kohlenstoffabbau gegenüber dem C-Ausgangsgehalt

Bei Untersuchungen der Veränderung des Kohlenstoffgehalts zeigt sich dass tendenziell eine größere Exzentrizität des Spülzentrums zu einem höherem Kohlenstoffgehalt nach dem Hauptblasen führt (vgl. **Abbildung 4-13**). Dies wiederum bewirkt, wie bereits gezeigt eine größere Abnahme des Kohlenstoffs. Netto erreichen somit beide ähnliche Endwerte, jedoch ist relativ gesehen der Kohlenstoffabbau bei einem dezentralem Spülzentrum größer.

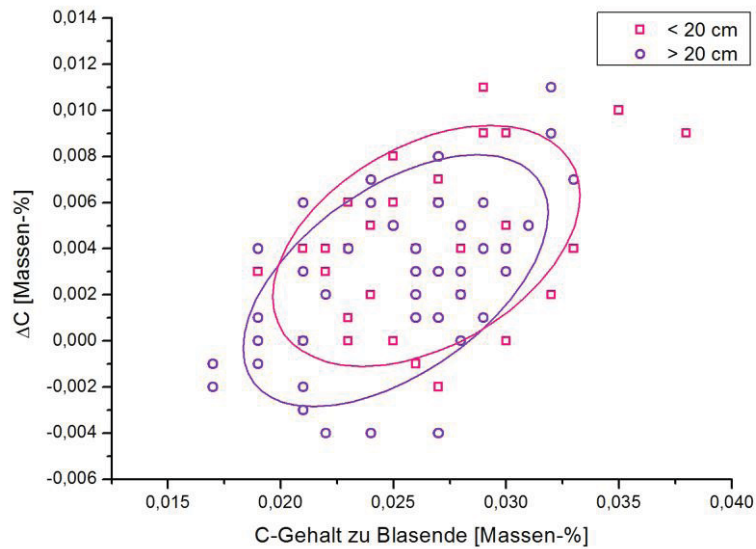


Abbildung 4-13: Kohlenstoffabbau gegen Gehalt zu Blasende in Abhängigkeit der Entfernung des Spül- vom Konverterzentrum

Vergleich der Kohlenstoffabnahme mit der mixing-time nach Nakanishi und Kai-Mori zeigen keine Korrelationen (**Abbildung 4-14**).

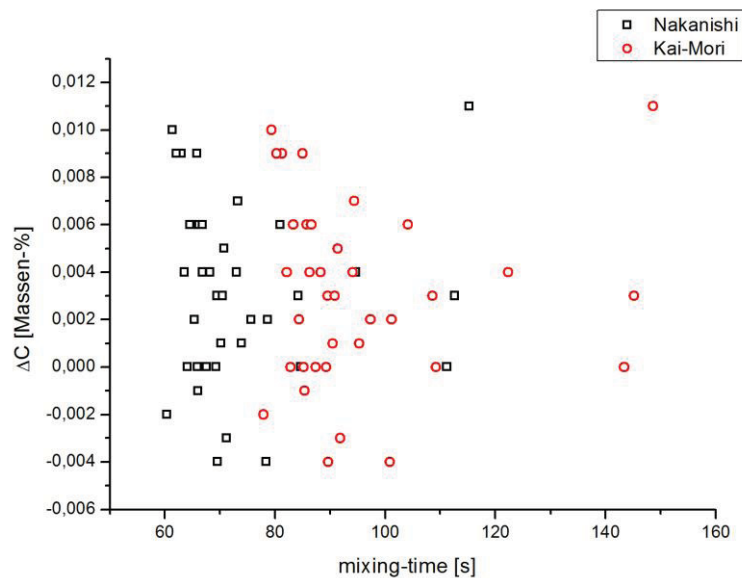


Abbildung 4-14: Kohlenstoffabbau in Bezug zur mixing-time

In **Tabelle 4-2** ist die Wirkung der Einflussgrößen auf die Entkohlung der Nachspülphase zusammengefasst. Als wesentlich soll hier vor allem auf den Kohlenstoffgehalt zu Blasende hingewiesen werden. Tendenzen sind auch in Bezug zum Spülzentrum bzw. auch zur Haltbarkeit erkennbar. Letzteres stellt sich jedoch heraus, ist auf die Durchführung anderer Qualitäten mit höheren Endkohlegehalten bei älteren Tiegeln zurückzuführen und stellt somit keinen Effekt des Nachspülens dar.

Tabelle 4-2: Bewertung der Einflüsse auf die Temperaturabnahme

Einflussgröße	Kohlenstoffabnahme
	ΔC
Zeit / Spüldauer	+
Spülgasrate	Kein Einfluss
Spülmenge (Spüldauer x Spülgasrate)	Kein Einfluss
Kohlenstoffgehalt zu Blasende	+
Haltbarkeit	Kein Einfluss
Zentrum des Spülens	+
Zugaben in der Sublanzenphase	Kein Einfluss
Ar oder N ₂	Kein Einfluss

4.1.3 Sauerstoff

Die gemessenen Werte der Sauerstoffaktivität nach dem Hauptblasen zeigen eine Normalverteilung mit einem Mittelwert von 600 ppm und einer Standardabweichung von 130 ppm (vgl. **Abbildung 4-15**). Die durchschnittlichen 600 ppm Sauerstoff sind in Bezug zu der geringen Kohlenstoffkonzentration von im Schnitt 0,026 % als sehr gering einzustufen.

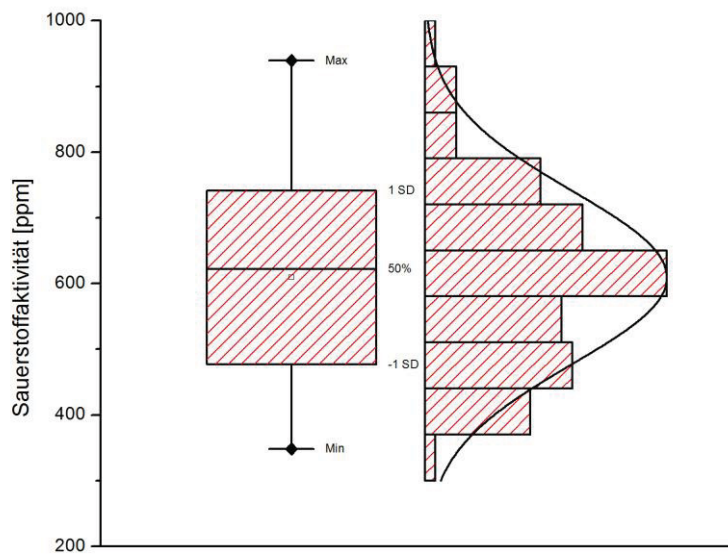


Abbildung 4-15: Verteilung der Sauerstoffaktivität der Messdaten nach dem Hauptblasen

Beim Nachspülen mit Inertgas lässt sich eine Reduktion der Sauerstoffaktivität feststellen. Diese ist in Bezug auf ihre Größe von der Spüldauer abhängig, sodass sich im Durchschnitt bei 2 Minuten eine Abnahme von 125 ppm und bei 4 Minuten 145 ppm einstellt, siehe **Abbildung 4-16**.

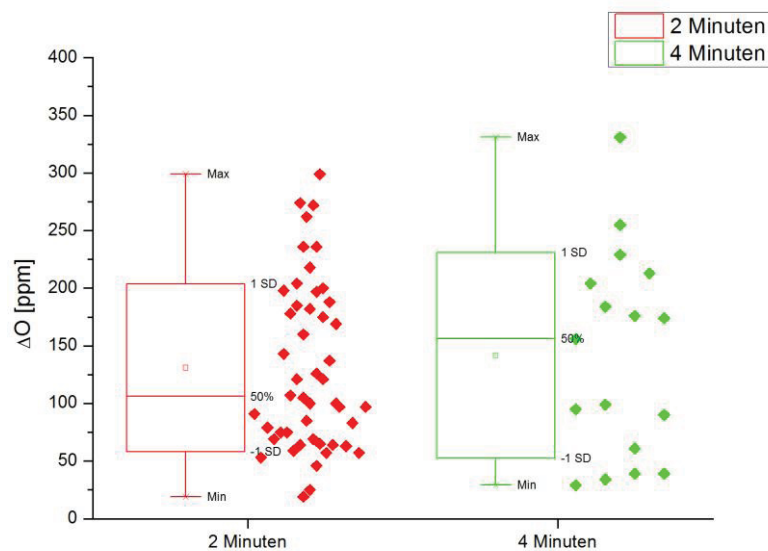


Abbildung 4-16: Verteilung des Sauerstoffabbaus beim Nachspülen von 2 und 4 Minuten

Einen Zusammenhang der Spülgasrate und der Abnahme der Sauerstoffkonzentration ist in **Abbildung 4-17** nicht festzustellen.

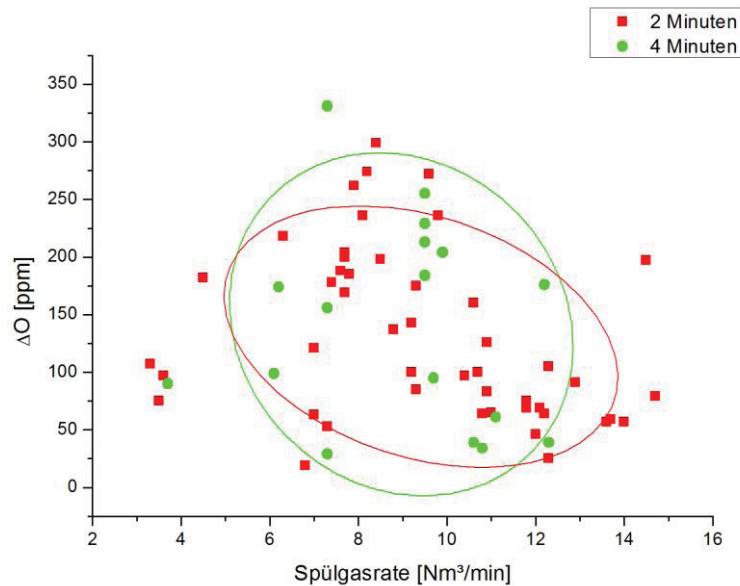


Abbildung 4-17: Einfluss der Spülgasrate auf die Verminderung der Sauerstoffaktivität

Wie in **Abbildung 4-18** zu erkennen ist, hat die Sauerstoffkonzentration zu Blasende einen wesentlichen Einfluss auf die mögliche Sauerstoffabnahme. Die gestrichelte Linie stellt im Diagramm die Grenze der höchsten abbaubaren Menge Sauerstoff dar. Es zeigt sich, dass bei einer Aktivität von 600 ppm maximal 250 ppm ausgetrieben werden können, wobei ebenso Messungen vorhanden sind bei denen lediglich ein 30 ppm Veränderung gemessen wurde. Gründe für diese Streuung sind nicht nachvollziehbar. In Vergleichen mit der Literatur sind ebenso Zusammenhänge zu finden, siehe **Abbildung 4-19**. Unterschiede bestehen in der Verteilung der Aktivitäten nach Hauptblasen, sodass in der Literatur durchschnittlich höhere Werte vorliegen. Die Abnahme ist gut vergleichbar. Nicht geklärt konnte werden wann der Probenahmezeitpunkt der Literaturwerte statt gefunden hat, da dieser ebenfalls einen Einfluss auf das Ergebnis ausübt.

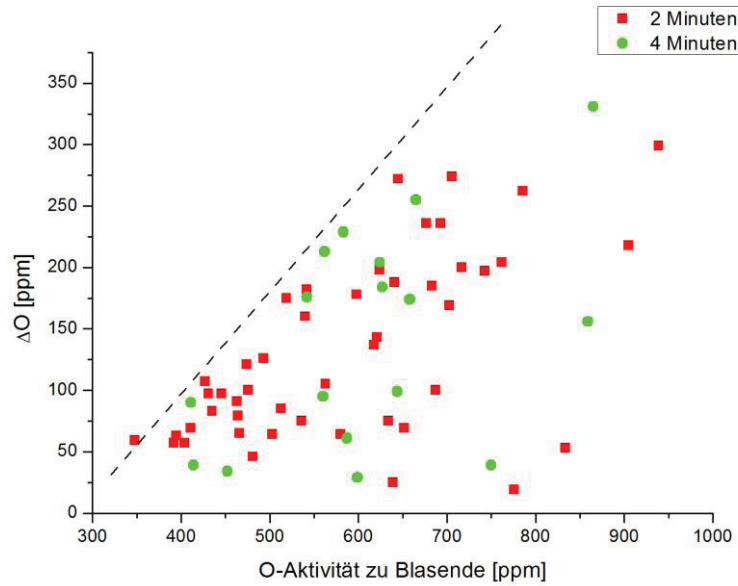


Abbildung 4-18: Sauerstoffabbau gegen den Sauerstoffgehalt zu Blasende

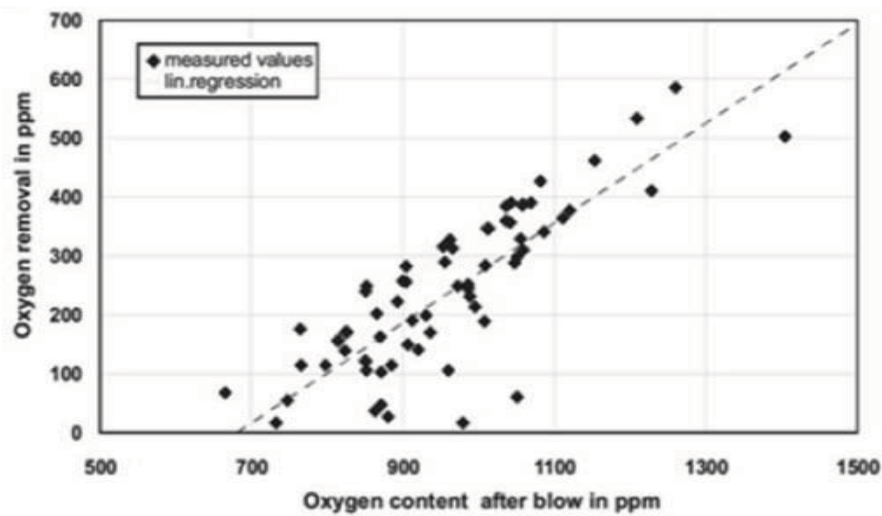


Abbildung 4-19: Sauerstoffabbau gegen den Sauerstoffgehalt zu Blasende^[27]

Ist **Abbildung 4-20** sind die gleichen Parameter wie in den letzten Abbildungen gegenüber gestellt, jedoch in Bezug auf die Anzahl der bereits getätigten Chargen am Konverter differenziert. Bei einem Tiegel, welche eine Haltbarkeit von über 3000 haben, ist grundsätzlich mit einem höheren Blasendsauerstoffgehalt zu rechnen. Dieser liegt im Mittel um 200 ppm höher als bei einem Neuzugestelltem. Gründe können auf die veränderte Konvertergeometrie, sowie Brennfleck-Badoberfläche Verhältnis zurück geführt werden, da bereits durch hausinterne Untersuchungen gezeigt worden ist, dass diese Parameter die metallurgischen Ergebnisse stark beeinflussen.

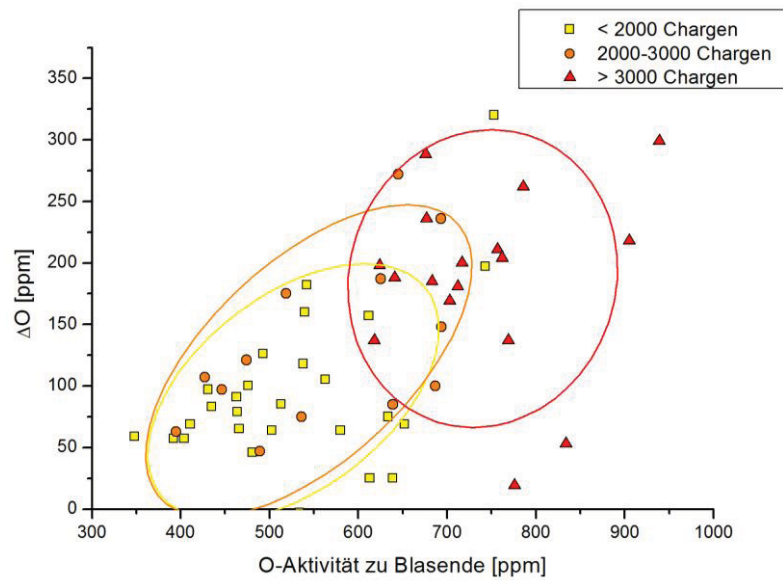


Abbildung 4-20: Einfluss der Haltbarkeit auf den Sauerstoffabbau

Da das Alter des Tiegels mit dem der Anzahl der Spüler zusammenhängt ist diese Korrelation ebenfalls in **Abbildung 4-21** zu erkennen. Viele Spüler, über 8 bedeutet dabei eine geringe Sauerstoffaktivität zu Hauptblasende bei einer gleichzeitigen geringen Streuung der Werte. Bei Verlust von Spülern steigt dabei die Aktivität weiter an, ebenso wird die Standardabweichung der Messwerte größer.

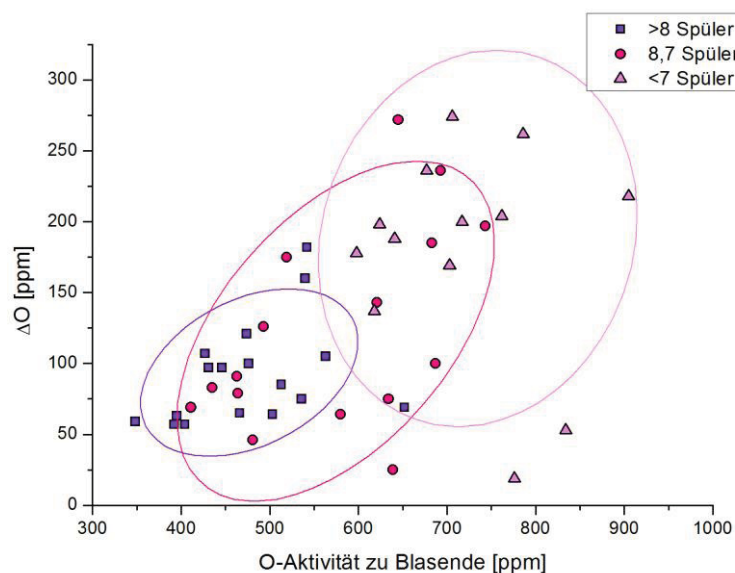


Abbildung 4-21: Einfluss der Spüleranzahl auf der Sauerstoffabbau

Vergleich der Sauerstoffabnahme mit der mixing-time nach Nakanishi und Kai-Mori zeigen keine Korrelationen (**Abbildung 4-22**).

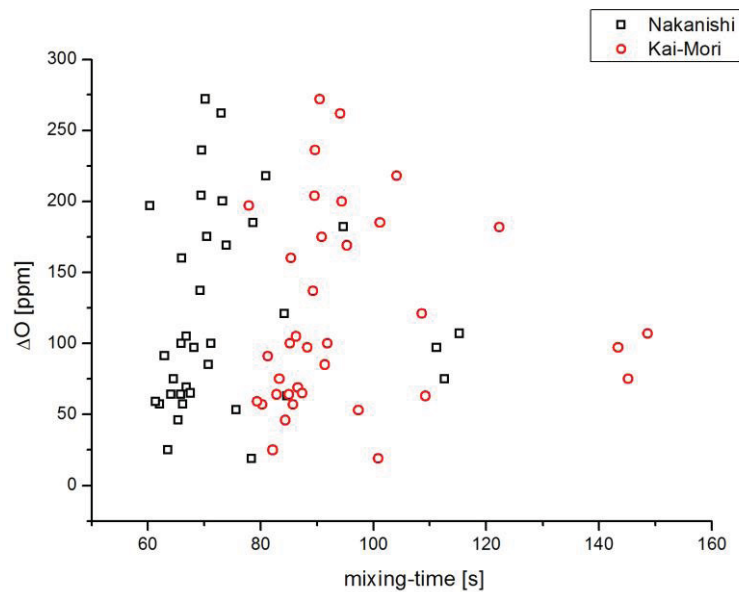


Abbildung 4-22: Sauerstoffabbau in Bezug zur mixing-time

Tabelle 4-3 gibt eine Übersicht über die gefunden Korrelationen zwischen der Sauerstoffabnahme und verschiedener Einflussgrößen.

Tabelle 4-3: Bewertung der Einflüsse auf der Sauerstoffabbau

Einflussgröße	Sauerstoffabbau ΔO
Zeit / Spüldauer	+
Spülgasrate	Kein Einfluss
Sauerstoffaktivität zu Blasende	+
Haltbarkeit	+
Spülschwerpunkt	Kein Einfluss
Zugaben in der Substanzenphase	Kein Einfluss
Ar oder N ₂	Kein Einfluss

4.1.4 Produkt [C]x[O]

Das Produkt [C]x[O] nach Vacher und Hamilton beschreibt, dass sich bei einer bestimmten Temperatur und Druck das Produkt aus Kohlenstoffgehalt und Sauerstoffaktivität konstant ist. In der folgenden **Abbildung 4-23** sind die Messdaten in einem Sauerstoffaktivitäts-gegen Kohlenstoffkonzentrationsdiagramm aufgetragen. Die nach Vacher-Hamilton berechneten Werte des Produkts [C]x[O] bei 1640 °C und verschiedenen Gleichgewichtsdrücken sind, neben dem stöchiometrischen CO Abbau im Verhältnis 16/12, ebenfalls eingetragen. Die Ergebnisse der ersten Substanzenmessung zeigen einen CO-Gleichgewichtsdruck von 0,65 bar. Dieser kann im Falle des 2 minütigen Nachspülens auf etwa 0,45 und bei vier Minuten auf durchschnittlich 0,35 herab gesetzt werden. Im Vergleich zu aus Literatur gewonnenen Werten, siehe **Abbildung 4-24**, liegen die Gehalte von Kohlenstoff und Sauerstoff bei weitaus niedriger Werte. Die Messpunkte der ersten Messung direkt nach dem Hauptblasen befinden sich deutlich über dem Gleichgewichtsdruck von einem bar, welche wiederum bei den Ergebnissen aus der voestalpine bei weitem unterschritten werden.

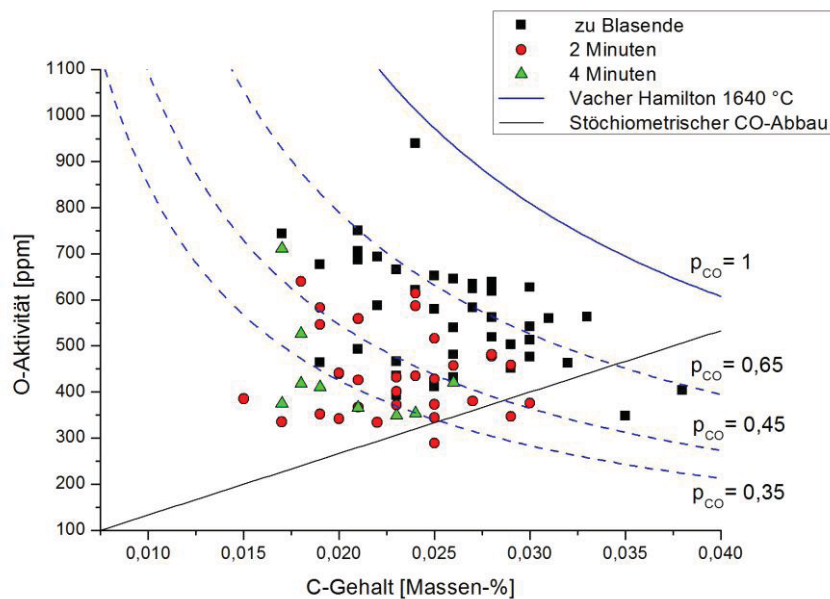


Abbildung 4-23: Veränderung des Kohlenstoffgehalts und der Sauerstoffaktivität bei einem Nachspülen mit 2 und 4 Minuten. Darstellung des entsprechenden [C]x[O] Partialdrucks nach Vacher-Hamilton.

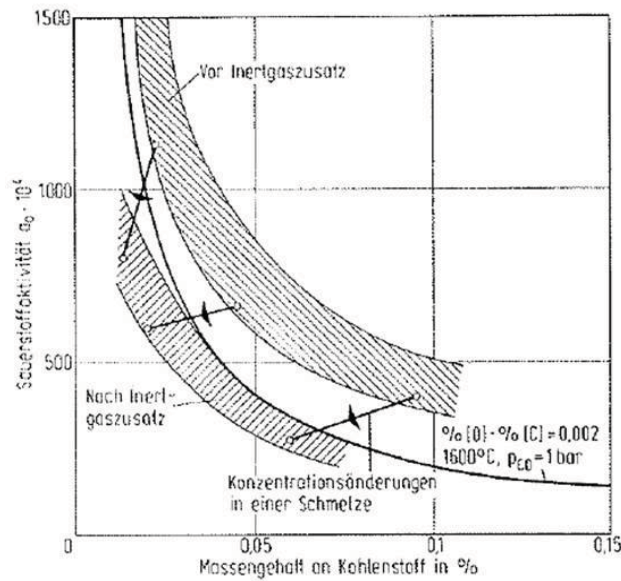


Abbildung 4-24: Darstellung der Abstichgehalte von C und O und einem Nachspülen von wenigen Minuten^[27, 19]

Hinsichtlich des Converteralters lässt sich zeigen, dass sich in einem neuen Tiegel mit vielen funktionstüchtigen Spülern sich von Haus aus niedrige [C]x[O] Produkte nach dem Hauptblasen einstellen, jene aber durch ein Nachspülen noch weiter reduziert werden können. **Abbildung 4-25** zeigt dies am Beispiel von Tiegeln mit acht und mehr Spülern, wobei kein signifikanter Einfluss der Spüldauer zu erkennen ist. Der Abbau läuft hierbei zum Teil sehr stöchiometrisch ab.

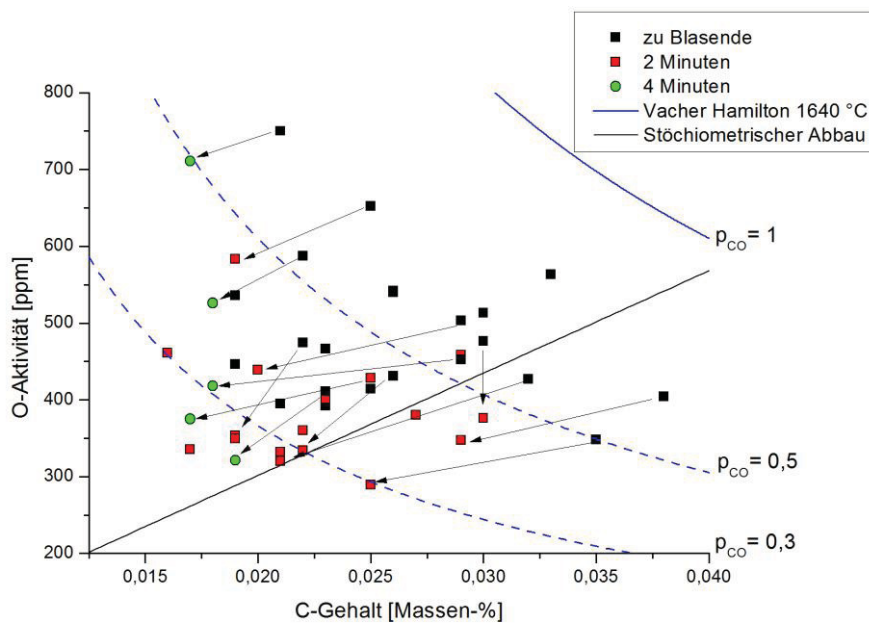


Abbildung 4-25: Veränderung der Kohlenstoffkonzentration und der Sauerstoffaktivität durch das Nachspülen für einen Tiegel mit mehr als 8 aktive Spüler

Im Falle eines Konverters mit weniger als acht Spülern, sind höhere $[C] \times [O]$ Produkte feststellbar, vgl. **Abbildung 4-26**. Es stellt sich nach dem Hauptblasen ein Gleichgewichtsdruck von 0,7 bar ein. Durch ein Nachspülen ist zeitunabhängig eine Reduktion auf einen Wert von 0,45 bar zu erkennen.

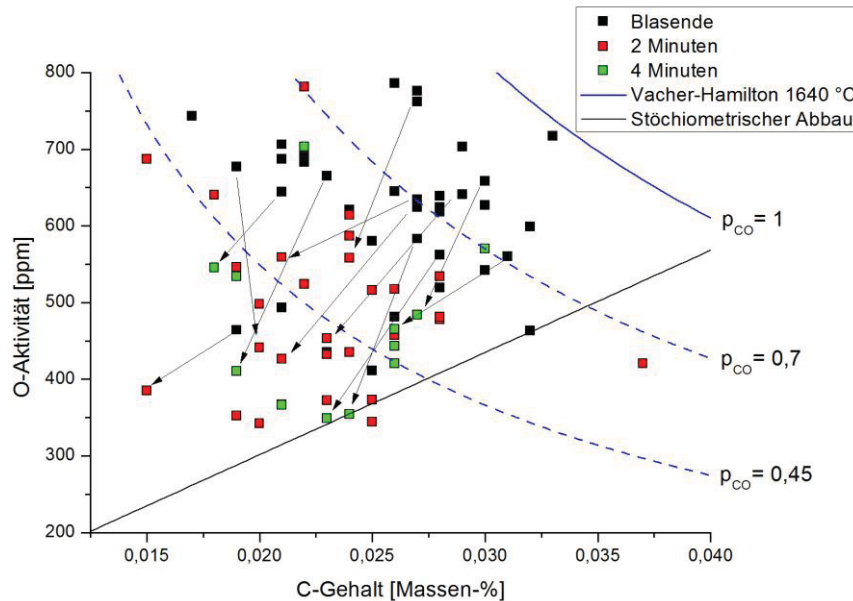


Abbildung 4-26: Veränderung der Kohlenstoffkonzentration und der Sauerstoffaktivität durch das Nachspülen für einen Tiegel mit weniger als 8 aktive Spüler

Zu Beginn ist der Partialdruck an CO in den aufsteigenden Inertgasblasen der Bodenspülung nahe Null. Durch das Anreichern des im Stahl gelösten Kohlenstoff und Sauerstoff an der Grenzfläche zwischen Bad und Blase erfolgt eine Reaktion zu CO, welches zugleich in die Blase diffundiert und mit dieser aus dem System ausgetragen wird. Dies hat zur Folge, dass der Kohlenstoffgehalt und die Sauerstoffaktivität weiter absinken bis sich ein Gleichgewichtszustand mit dem Partialdruck an CO in der Blase einstellt. Dies läuft ab bis die CO-Bildung an der Grenzfläche nur noch ungenügend Triebkraft hat um zu reagieren. Ein weiteres Einspülen von Inertgas ohne dabei den Druck über dem Bad zu reduzieren, führt zur keiner weiteren Reduktion an Kohlenstoff und Sauerstoff.

Mit höherer Temperatur steigt ebenso die Löslichkeit von Kohlenstoff und Sauerstoff im Stahlbad. Die in **Abbildung 4-27** gezeigte Linie für das $[C] \times [O]$ Produkt von Vacher-Hamilton bei 1 bar zeigt dies. Dieser Effekt kann bei den Messungen nicht gefunden werden. Die höheren Temperaturen der Ergebnisse nach dem Hauptblasen bei der 4 Minuten Versuchsanordnung lassen sich durch das betriebsbedingte Einstellen von höheren

Abstichtemperaturen bei einer vier minütigen Spülbehandlung erklären und sind nicht ein Effekt des Versuches an sich.

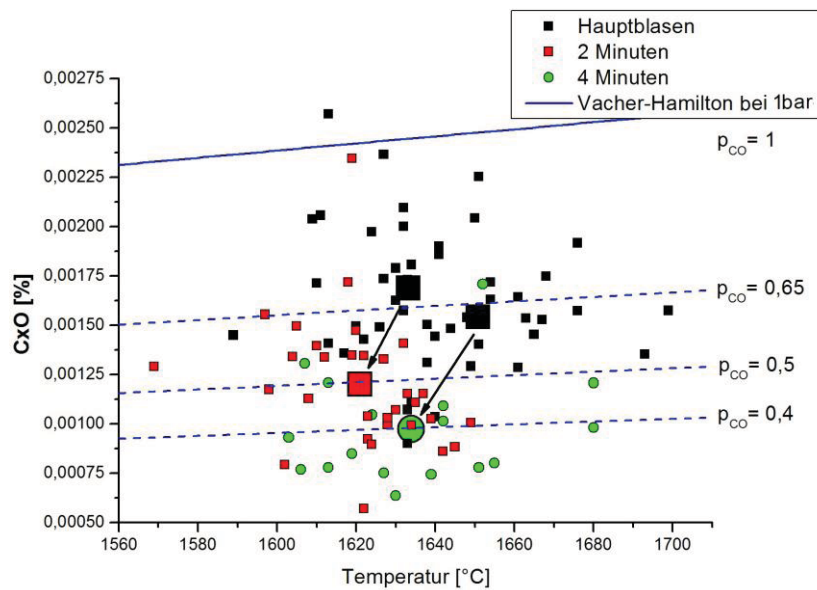


Abbildung 4-27: Nach Vacher-Hamilton berechneten und gemessene [C]x[O] Produkte gegen die Temperatur

4.1.5 Phosphor

Die Verteilung der Phosphorgehalte nach dem Hauptblasen zeigt sich in **Abbildung 4-28**. Die gemessenen Werte ergeben keine Normalverteilung, da diese sich nicht symmetrisch zum Mittelwert verteilt sind.

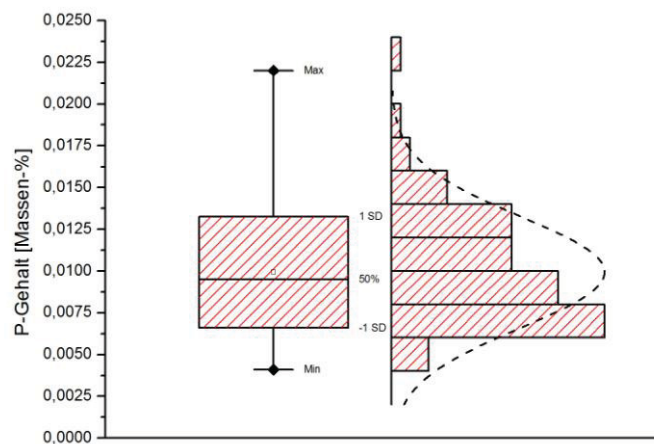


Abbildung 4-28: Verteilung der Phosphorkonzentration nach dem Hauptblasen

Phosphor, als qualitätsentscheidendes Element lässt sich durch eine Nachspülphase gut vermindern. Dabei ist die mögliche Abnahme stark von dem Ausgangsgehalt zu Blasende abhängig (**Abbildung 4-29**). Dieser lineare Zusammenhang ist in dessen Steigung nicht von der Spülzeit abhängig. Der gleiche Zusammenhang ist ebenso in der Literatur zu finden, siehe **Abbildung 2-22**.

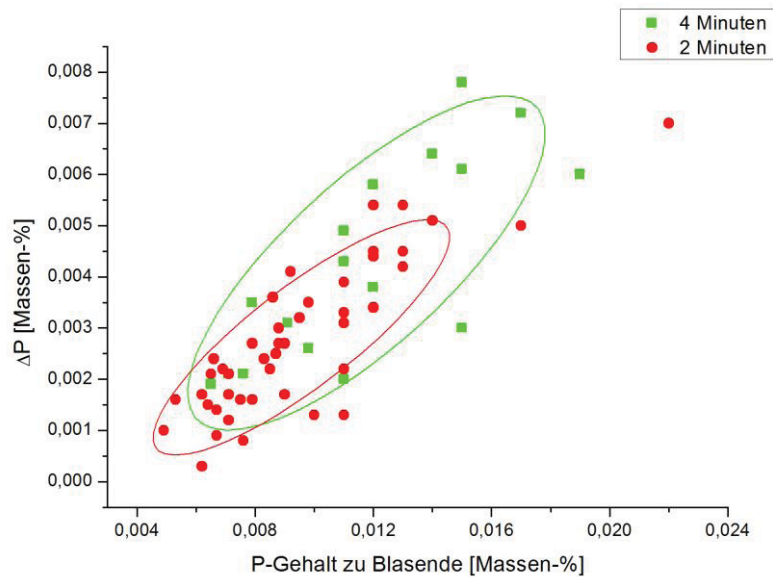


Abbildung 4-29: Differenz der Phosphorgehalt nach 2 und 4 Minuten Spülzeit gegen die Phosphorkonzentration zu Blasende

Durch die Division der Differenz der beiden Messungen durch den Anfangsgehalt kann dieser Zusammenhang relativiert werden, sodass Effekte von anderen Einflussgrößen besser darstellbar sind. In **Abbildung 4-30** ist dies zu sehen, wobei der Wert in Prozent ausgedrückt wird. Bei einer 2 minütigen Spüldauer kann im Mittel eine Reduktion des Phosphorgehalts um 28 % erwartet werden und bei 4 Minuten um 35 %.

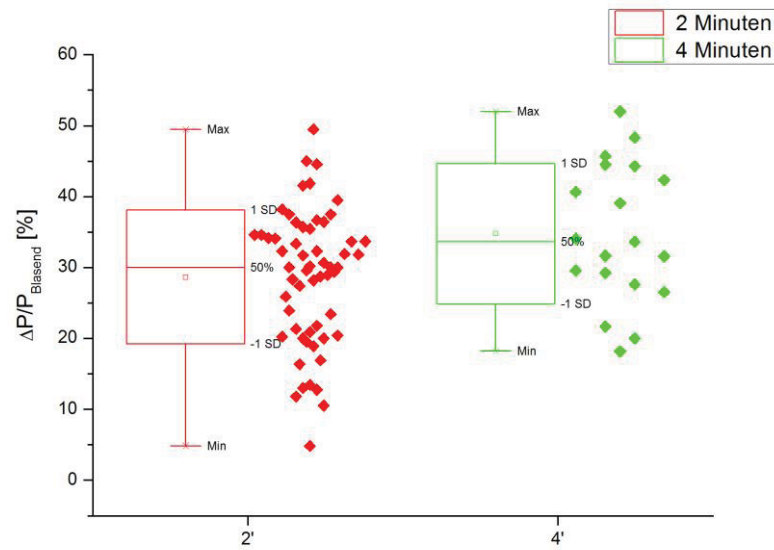


Abbildung 4-30: Relativer Phosphorabbau in Prozent gegen die Spülzeit

Es ist bekannt, dass der Phosphorgehalt zu Blasende von der Temperatur abhängt. In **Abbildung 4-31** lässt sich dies erkennen. Der größere Gehalt an Phosphor der 4 Minuten gespülten Versuchen ist betriebsbedingt, da bei diesen Experimenten mit einer erhöhten Abstichtemperatur gefahren wird, um den Temperaturverlust des Bodenspülens auszugleichen.

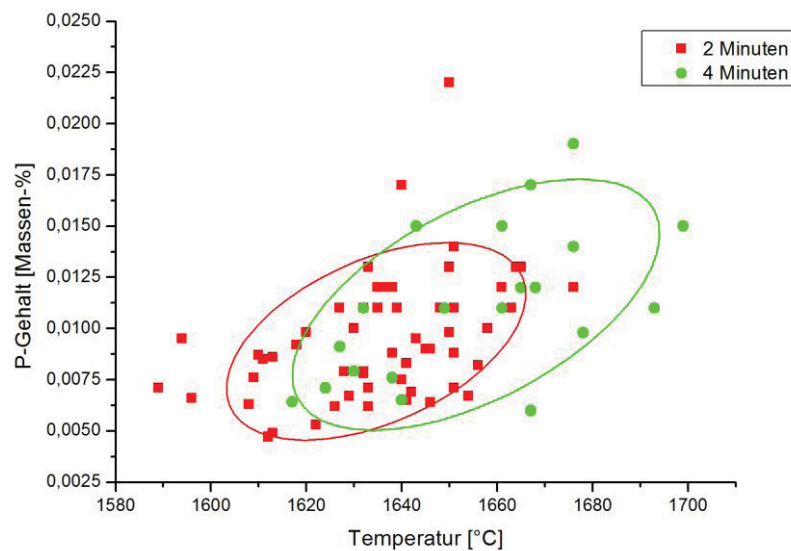


Abbildung 4-31: Phosphorkonzentration gegen Temperatur zu Hauptblasende

Ein höherer Phosphoranfangsgehalt birgt auch wiederum die Chance mehr Phosphor in der Nachspülphase abzubauen, sodass sich in Summe die Effekte der Temperatur und der Ausgangshöhe ausgleichen. **Abbildung 4-32** kann dies bestätigen, da bei dem relativen Phosphorabbau gegen die Temperatur der lineare Zusammenhang nicht mehr zu finden ist.

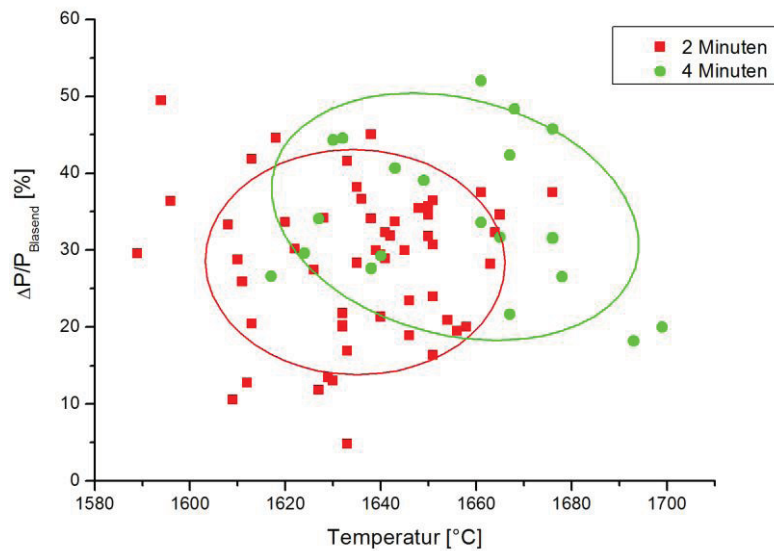


Abbildung 4-32: Relativer Phosphorabbau gegen Temperatur zu Blasende

Auch ist in Bezug auf die Spülgasrate kein Effekt auf den Phosphor erkennbar, siehe dazu **Abbildung 4-33**.

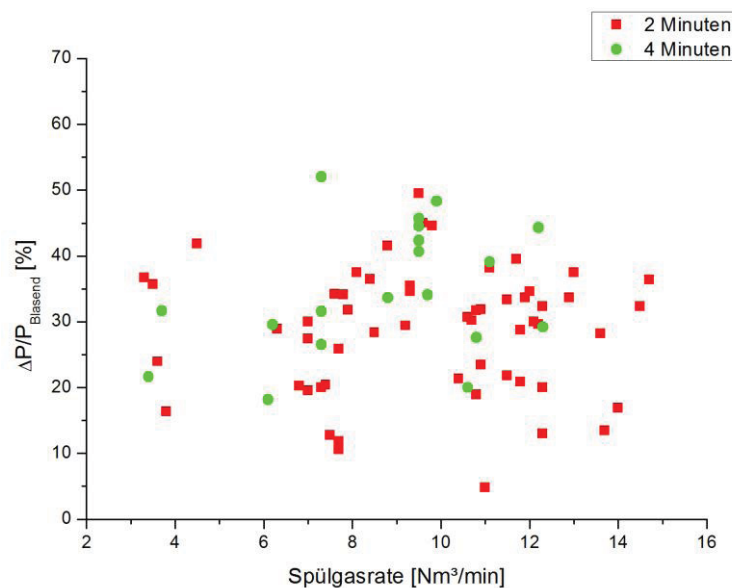


Abbildung 4-33: Relativer Phosphorabbau in Prozent gegen die Spülgasrate

Ein exzentrisches Spülzentrum scheint hingegen den relativen Phosphorabbau zu fördern. Es ergibt sich ein Abbauvermögen bei einer Abweichung des Spülzentrums aus der Konvertermitte über 20 cm von 32 %, hingegen unter 20 cm von 26 %. **Abbildung 4-34** stellt dies dar, wobei nur die Messdaten der zwei minütigen Versuchsvariation gegenübergestellt sind.

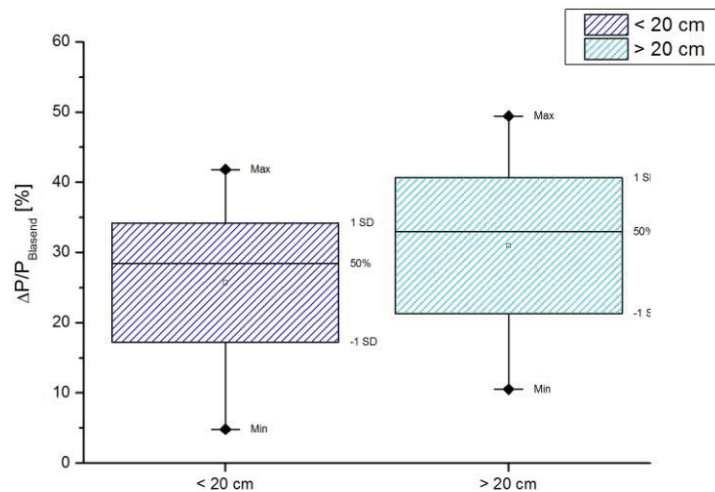


Abbildung 4-34: Relativer Phosphorabbau der 2 Minuten gespülten Versuche gegen Abstand des Spülzentrums von der Konvertermitte

Es konnten keine Korrelationen des relativen Phosphorabbaus mit der mixing time nach Nakanishi und Kai-Mori gefunden werden, siehe **Abbildung 4-35**.

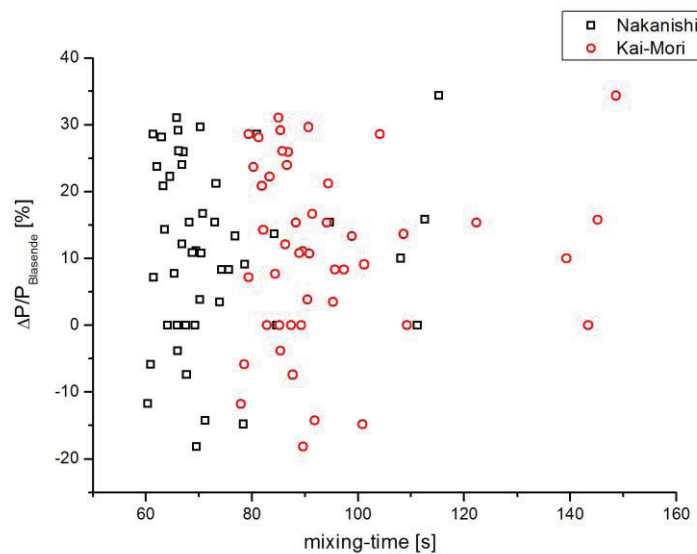


Abbildung 4-35: Vergleich des relative Phosphorabbaus mit der mixing-time.

Zusammenfassend können folgende Einflussgrößen bestimmt werden (**Tabelle 4-4**). Weitere Diagramme sind dem Anhang zu entnehmen.

Tabelle 4-4: Bewertung der Einflüsse auf die Phosphorabnahme

Einflussgröße	Phosphorabnahme
	ΔP
Zeit / Spüldauer	+
Spülgasrate	Kein Einfluss
Phosphorgehalt zu Blasende	++
Temperatur	++
Haltbarkeit	Kein Einfluss
Spülschwerpunkt	+
Ar oder N ₂	Kein Einfluss

4.1.6 Stickstoff

Wie aus **Abbildung 4-36** zu sehen ist Argon als Spülmedium in der Korrekturphase weit aus häufiger vertreten. Nur ein Viertel aller Chargen ist dabei mit Stickstoff gespült worden. Aus diesem Grund sind von der bereits geringeren Anzahl an 4 Minuten gespülten Versuchen auch nur sehr wenige mit Stickstoff wieder zu finden, welches eine statistische Auswertung nicht ermöglicht. Dementsprechend belaufen sich die folgenden Auswertungen auf die Versuchsanordnung mit 2 Minuten Spülzeit.

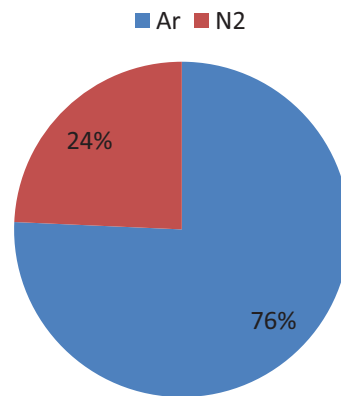


Abbildung 4-36: Verteilung der Spülmedien der Versuchsserie

Da der Umschaltzeitpunkt von Stickstoff auf Argon im letzten Drittel des Hauptblasens erfolgt, sollte laut Literatur einen Effekt auf den Endgehalt zu Hauptblasende bei verändertem Spülmedium zu erkennen sein. Dies zeigt sich in den Gehalten an Stickstoff zu Blasende (**Abbildung 4-37**). Beim Stickstoffspülen wurde durchschnittlich ein Gehalt von 25 ppm hingegen bei Argon von 18 ppm ermittelt.

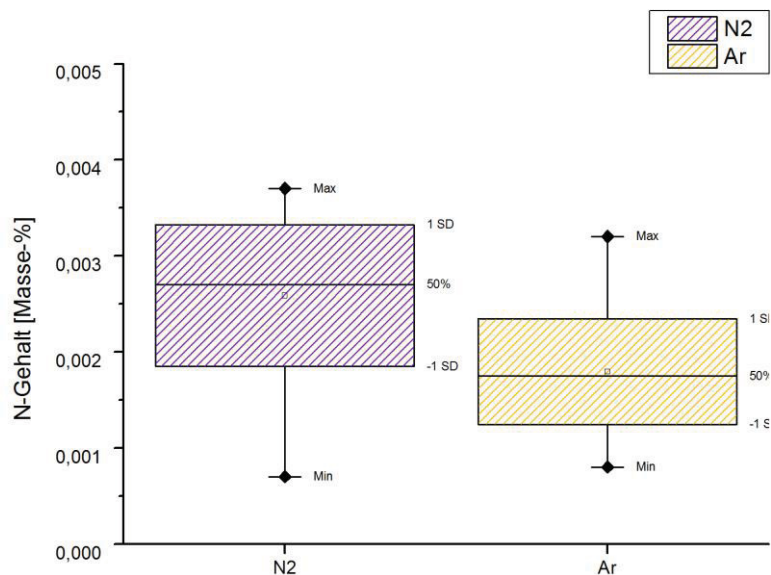


Abbildung 4-37: Stickstoffgehalt zu Blasende bei unterschiedlichen Spülmedien

In **Abbildung 4-38** ist die Stickstoffzunahme für die beiden Spülmedien aufgetragen. Im Mittel ist mit beiden Spülmedien eine Zunahme an Stickstoff im Rohstahl zu verzeichnen, jedoch belaufen sich diese im Mittel bei Argon auf 2 ppm bzw. bei Stickstoff selbst auf

6 ppm. Die Streubereich der Stahlanalyse für Stickstoff im Bereich zwischen 20 und 50 ppm liegt bei 2,5 ppm. Dies hat zur Folge, dass die Differenz der Argon-gespülten Versuche nicht signifikant ist und demnach als keine Veränderung zu werten ist. Beide Ergebnisse zeigen zudem noch einen relativ großen Streubereich, sodass schlussendlich in beiden Fällen von keiner sicheren Zunahme gesprochen werden kann.

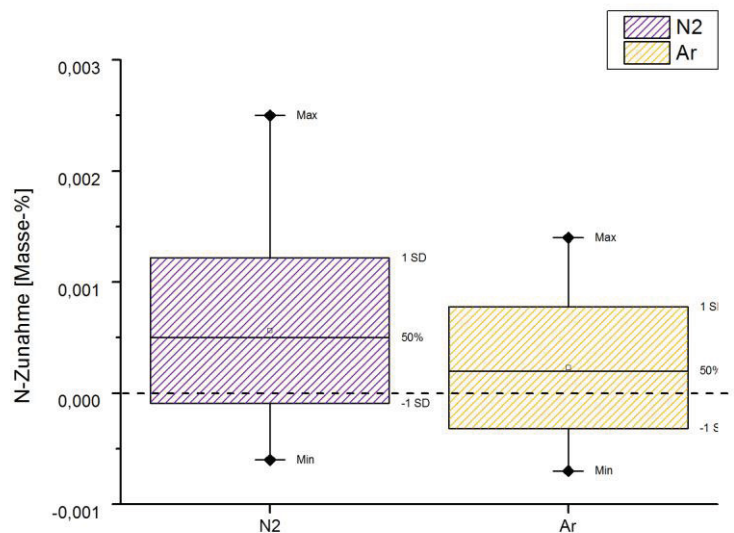


Abbildung 4-38: Box-Plot der Stickstoffzunahme bei unterschiedlichen Spülmedien

Ebenso zeigt die Spülgasrate keinen Einfluss auf die Stickstoffzunahme, siehe dazu **Abbildung 4-39**.

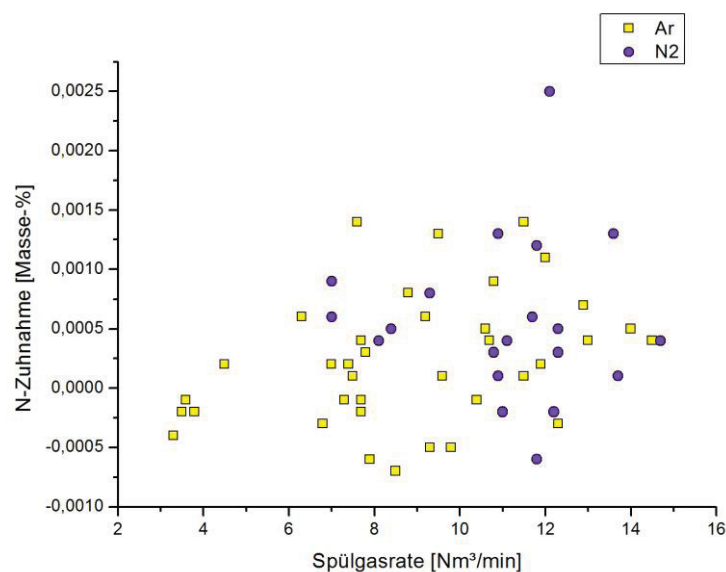


Abbildung 4-39: Stickstoffzunahme gegen Spülgasrate der 2 Minuten Versuchsanordnung

4.1.7 Restliche Elemente

Die Elemente Mangan, Schwefel, Nickel, Molybdän, Kupfer, Titan und Zinn zeigen keine wesentlich Beeinflussung durch ein Nachspülen. Allein Schwefel und Chrom befinden sich im Mittel der relativen Abnahme außerhalb von Null. Jedoch ist eine große Streuung der Werte zu finden, welches eine eindeutige Auswertung verhindert. In **Abbildung 4-40** ist die relative Abnahme dieser Elemente aufgetragen.

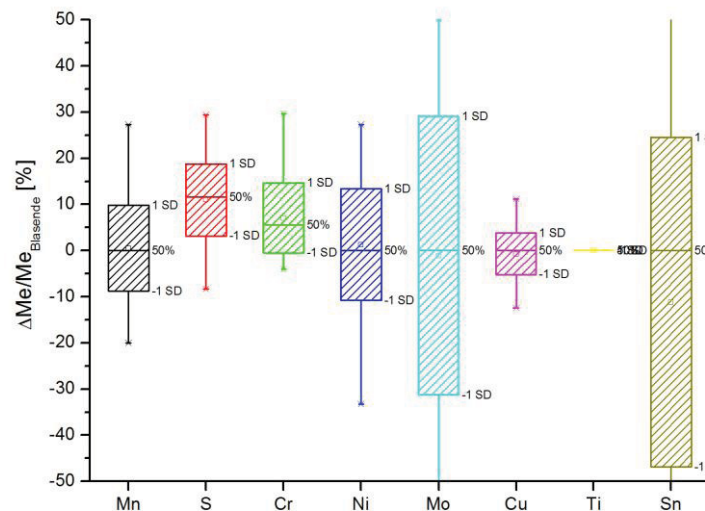


Abbildung 4-40: Relative Abnahme der restlichen Elemente bei einer 2 Minuten Spüldauer

Aus internen Auswertungen geht hervor, dass beim Nachspülen eine Zunahme des Mangangehalts, somit eine Rückreduktion aus der Schlacke feststellbar war. Dieser ist umso größer, je höher der Ausgangsgehalt lag, sodass nach einem 142 Sekunden Spülvorgang sich der Mangangehalt von 0,11 auf 0,13 Massen-% erhöhte. Dies ist mit den vorliegenden Daten nicht vergleichbar, da der Manganabbau in beide Richtungen, sowohl positiv wie auch negativ streut und im Mittel bei Null liegt.

4.2 VS2 / Wirkung von Kühle Schlacke bei einem 2 minütigen Nachspülen

Kühle Schlacke wird hauptsächlich zum Kühlen des Stahlbades und somit zum raschen Einstellen der erforderlichen Abstichttemperatur eingesetzt. In wie weit 1000 kg granuliert LD-Schlacke während einer 2 Minuten Spülzeit die metallurgischen Ergebnisse beeinflussen, soll mit dieser Untersuchung geklärt werden. Es wird dabei die Änderung der Konzentration des Elements nach dieser Spülzeit mit den Auswertungen verglichen, welche nicht mit Kühle Schlacke behandelt worden sind. Die Darstellungen der Elemente, bei denen kein Effekt gefunden wurde, sind im Anhang zu finden.

Die Auswirkung der Schlacke auf die Temperatur ist **Abbildung 4-41** zu entnehmen. Die theoretische Temperaturverminderung bei 1000 kg Schlacke für 160 t Stahl bei einer Ausgangstemperatur von 1640 °C liegt bei etwa 17 °C. Mit einem mittleren Verlust von 20 °C entzieht die Schlacke, durch Aufheizen und Verflüssigung etwa 10 °C mehr der Schmelze als ein reines Spülen mit der gleichen Dauer bewirken kann. Diese Werte sind mit der Literatur durchwegs vergleichbar, jedoch wurde in jenem Fall länger gespült, welches eine größere Temperaturdifferenz bewirkt (siehe **Abbildung 2-26**).

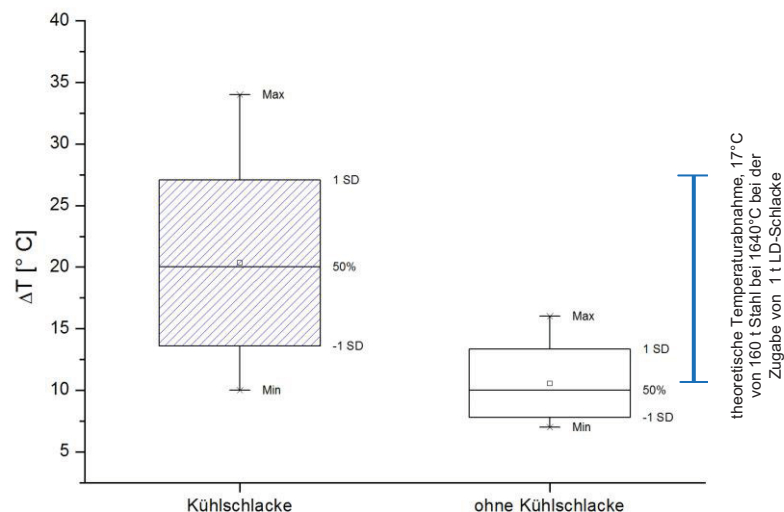


Abbildung 4-41: Temperaturabbau mit und ohne Kühle Schlacke bei einem Nachspülen von 2 Minuten

Die zugegebene Kühle Schlacke wird auf Grund der Dichte hauptsächlich in der Schlackenphase aufgenommen, aufgeheizt und dort geschmolzen. Daraus folgt, dass die Schlacke eine weitaus stärkere Kühlung als das Stahlbad erfährt, da ein Temperaturaustausch rein über die Wärmeleitung erfolgt. Bei den geringen Turbulenzen, den unterschiedlichen Wärmeabfuhr von Stahlbad und Schlacke mit deren Umgebung bzw. auch durch zu wenig Zeit, um ein Gleichgewicht einzustellen, kann es zum Ausbilden eines Temperaturgradienten zwischen den beiden Phasen kommen. Aus dieser Betrachtung heraus lässt sich die Abweichung der theoretischen von der gemessenen Temperaturabnahmen bei dem Einsetzen von 1000 kg Kühle Schlacke erklären.

Durch die Kühle Schlacke kann eine leichte Verminderung des Sauerstoffabbaus beobachtet werden, da unter Umständen wieder Sauerstoff in das System eingebracht wurde **Abbildung 4-42** illustriert dieses Ergebnis.

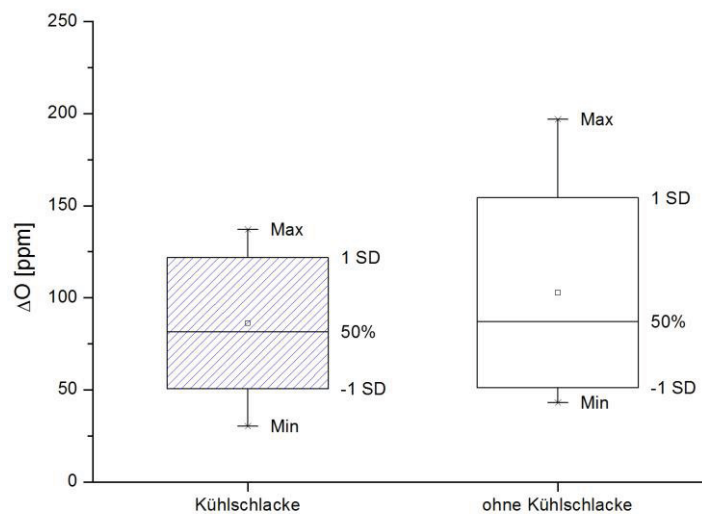


Abbildung 4-42: Sauerstoffabbau mit und ohne Kühle Schlacke bei einem Nachspülen von 2 Minuten

In **Abbildung 4-43** ist der Manganabbau der Versuche mit Kühle Schlacke mit denen ohne verglichen. Es ist ein deutlich erhöhter Manganabbau erkennbar.

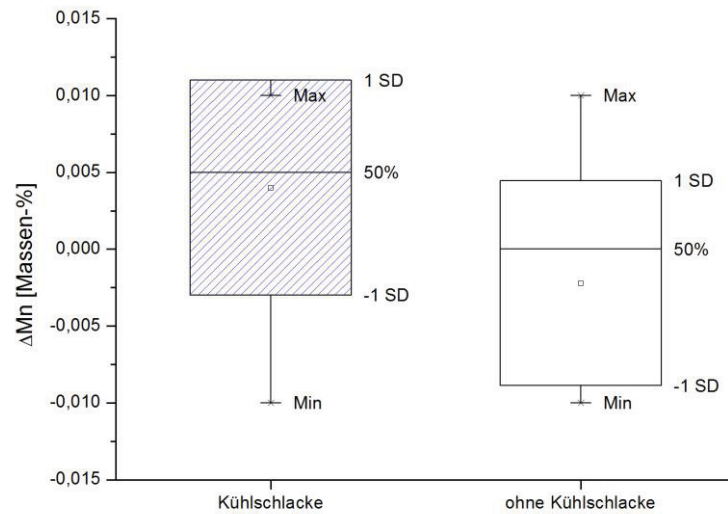


Abbildung 4-43: Manganabbau mit und ohne Kühlschlacke bei einem Nachspülen von 2 Minuten

Durch das Einbringen von Kühlschlacke zeigt sich in diesem Fall ein verschlechterter Schwefelabbau, wobei der Unterschied nur minimal ausfällt. Es kann somit je nach Zusammensetzung der Kühlschlacke vorkommen, dass wieder mehr Schwefel ins System kommt, welches wiederum ein Gleichgewicht mit dem flüssigen Rohstahl eingeht (**Abbildung 4-44**).

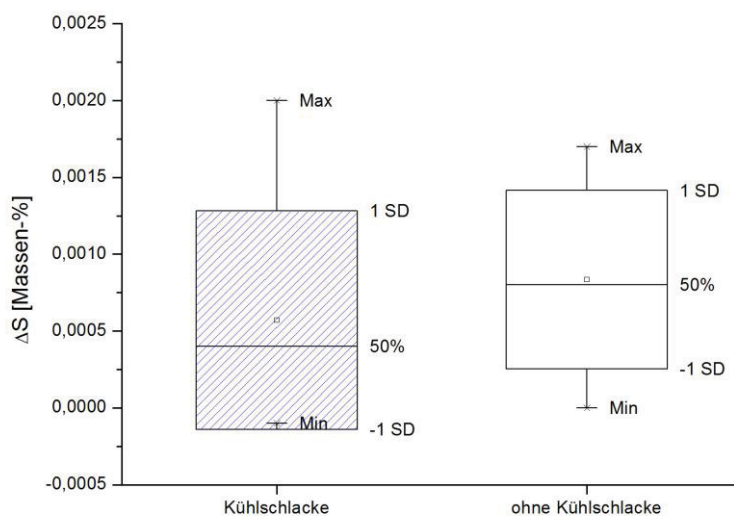


Abbildung 4-44: Schwefelabbau mit und ohne Kühlschlacke bei einem Nachspülen von 2 Minuten

Die in **Tabelle 4-5** aufgeführten Bewertungen beziehen sich auf die Wirkung von einer Tonne Kühle Schlacke auf die Veränderung der jeweiligen Elemente und der Temperatur.

Tabelle 4-5: Einfluss der Kühle Schlacke auf den Abbau verschiedener Elemente

Einfluss auf	Kühle Schlacke
ΔT	++
ΔO	-
ΔMn	+
ΔS	-
ΔCr	Kein Einfluss
ΔP	Kein Einfluss
ΔC	Kein Einfluss

4.3 VS3 / Einfluss des Probenahmezeitpunktes

Bei den Untersuchungen des Einflusses des Probenahmezeitpunktes wurden jeweils nur die speziell prozessrelevanten und qualitätsentscheidenden Faktoren untersucht.

- Temperatur
- Kohlenstoffgehalt
- Sauerstoffaktivität
- Phosphorgehalt

Pro Versuchsvariation wurden jeweils zwei Messungen getätigt. Die erste bei der jeweiligen Zeit (30, 60 und 90 Sekunden) und die zweite nach exakt 3,5 Minuten nach Hauptblasende und somit für alle Variationen gleich. Die zweiten Messungen haben dementsprechend dieselben Bedingungen vorliegen und sollten, wenn kein Einfluss der ersten Probenahme auf spätere Messungen besteht, alle bei ähnlichen Werten liegen. Die Kombination dieser gesamten Ergebnisse lässt eine chronologische Darstellung über die Spülzeit zu, sodass schlussendlich für jeden der Faktoren der Gehalts-, Aktivitäts- oder Temperaturverlauf gezeigt werden kann. Da Daten aus der VS 1 vorliegen, welche

Aufschluss über den Zustand des Stahlbades bei 5,5 Minuten nach Hauptblasen wieder geben, sind diese in die Darstellungen mit integriert worden. Jene Daten wurden auf dieselben Rahmenbedingungen wie VS3 hin überprüft und auf eine Vergleichbarkeit im Ausgangszustand gefiltert. Dies war außer für den Kohlenstoff für alle anderen Faktoren, wie Temperatur, Sauerstoffaktivität und Phosphorgehalt möglich, sodass diese Auswertungen um letzte Messung bei 5,5 Minuten erweitert wurden.

4.3.1 Temperatur

Abbildung 4-45 zeigt die Ergebnisse der Temperatúrauswertung. Die zweiten Messungen der drei Variationen liegen im Durchschnitt bei einer ähnlichen Temperatur, sodass in diesem Fall von keiner Beeinflussung des ersten Probenahmezeitpunktes gesprochen werden kann. Die erste Messung bei 30 und 60 Sekunden nach Hauptblasende liegt fast bei einer gleichen Temperatur, welche erst bei 90 Sekunden auf tiefere Werte abfällt.

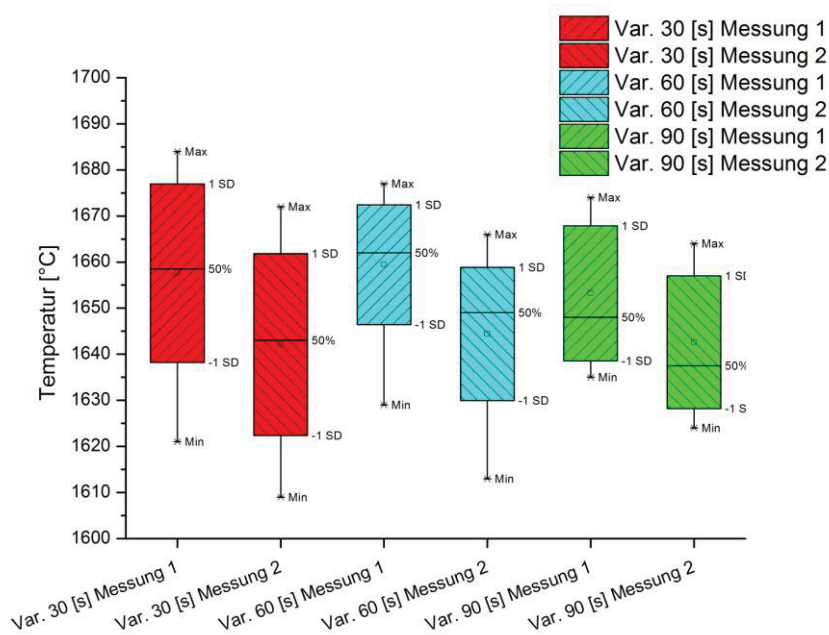


Abbildung 4-45: Box-Plot der Temperatur der einzelnen Versuchsvariationen

Bei der Betrachtung der Ergebnisse über die Spülzeit ist dies ebenso erkennbar. Die Temperatur fällt nach 60 Sekunden konstant linear ab. Die große Standardabweichung der Ergebnisse aus **Abbildung 4-46** spiegelt den realen Prozess gut wieder, da die Abstichttemperatur auch im Betrieb durchwegs in einem Fenster von +/- 20 °C variieren kann.

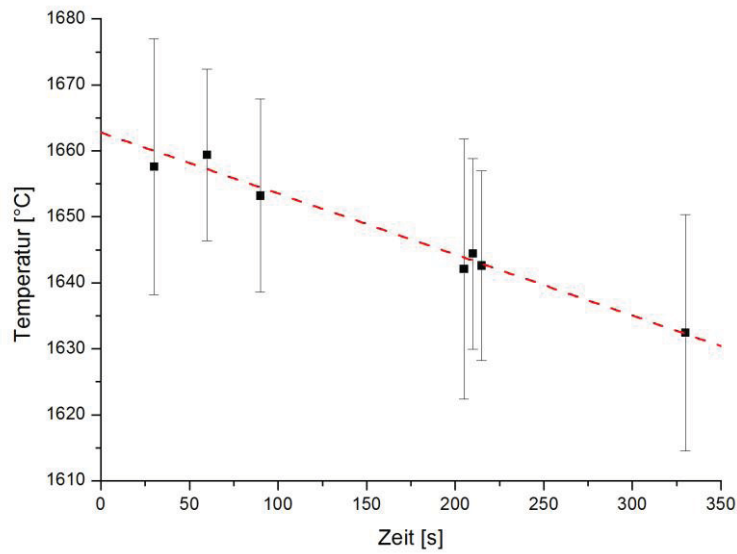


Abbildung 4-46: Verlauf der Temperatur mit der Zeit

4.3.2 Kohlenstoff

Beim Kohlenstoff zeigt sich, dass die 2. Versuchsvariation bei 60 Sekunden im Mittel einen geringfügig höheren Kohlenstoffgehalt vorweist (siehe **Abbildung 4-47**), welches auch bei der 2. Messung wiederzufinden ist. Ebenso ist die Differenz der beiden Messungen im Vergleich zu den anderen Variationen um etwa 10 ppm niedriger.

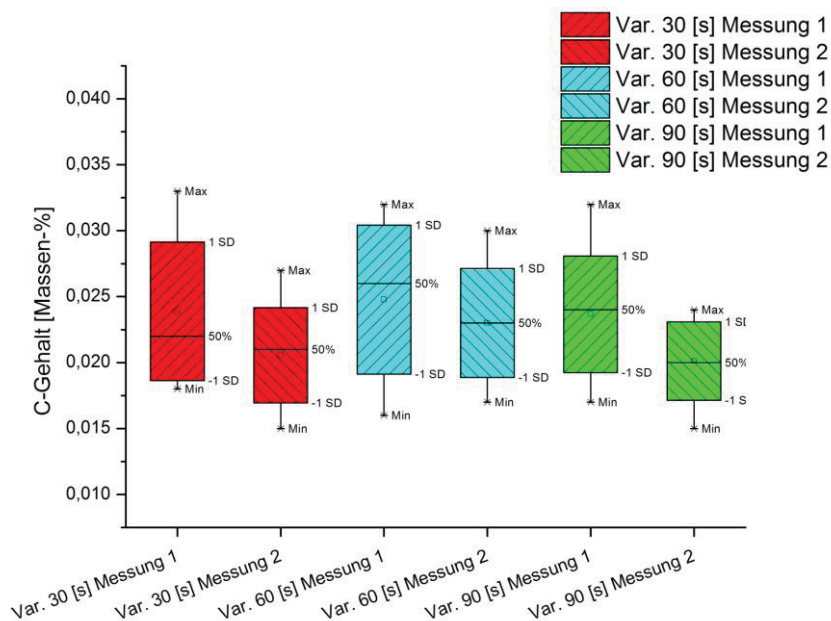


Abbildung 4-47: Box-Plot der Kohlenstoffkonzentration der Versuchsvariationen

Im Verlauf der Konzentration über die Spülzeit von **Abbildung 4-48** ist dies auch zu erkennen. In Summe kann ebenfalls wieder ein linearer Abfall der Konzentration über die Spülzeit beobachtet werden, wobei zu beachten ist, dass die Ergebnisse in einem großen Bereich streuen und somit die Steigung der linearen Regression in nicht eindeutig auf Betriebsbedingungen übertragen lässt. Für diesen Fall war es nicht möglich die chronologische Darstellung um die Versuchsdaten aus VS1 bei 5,5 Minuten nach Blasende zu erweitern.

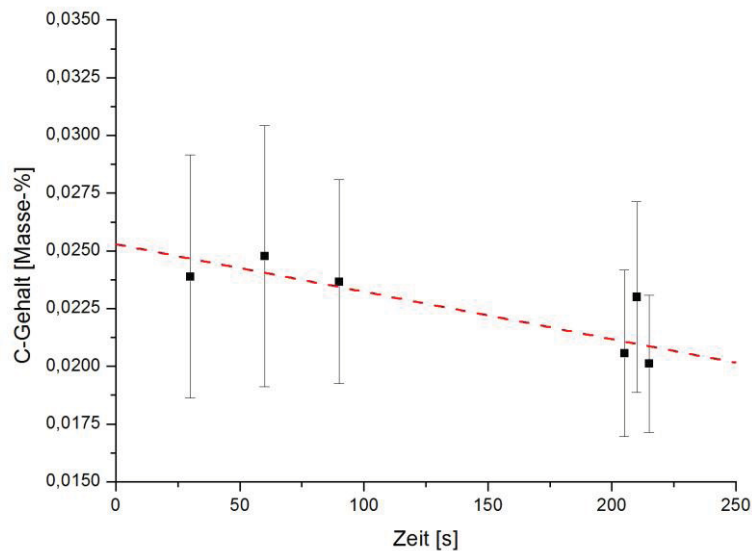


Abbildung 4-48: Verlauf der Kohlenstoffkonzentration beim Nachspülen über die Zeit

4.3.3 Sauerstoff

Die mittlere Sauerstoffaktivität der ersten Messungen fällt nach Ende des Hauptblasens von 680 ppm beginnend, über 575 zu 550 ppm stark ab, vgl. **Abbildung 4-49**. Der mittlere Sauerstoffgehalt aller zweiten Messungen findet sich in einem sehr engen Bereich wieder, welches wiederum die Unabhängigkeit der zweiten von der ersten Messung bestätigt.

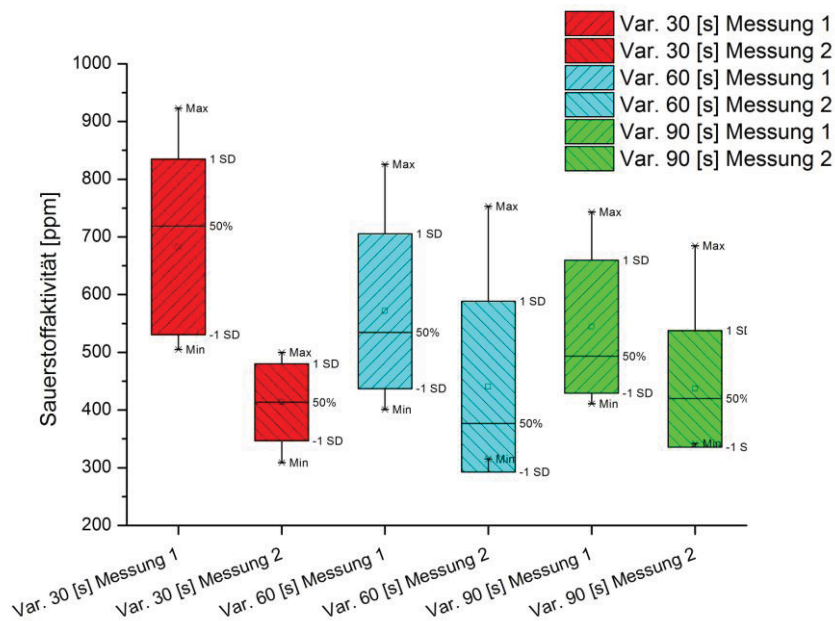


Abbildung 4-49: Box-Plot der Sauerstoffaktivität der Versuchsvariationen

Aus dem Verlauf der Sauerstoffaktivität aus **Abbildung 4-50** ist diese rapide Abnahme nach Hauptblasende illustriert. Die Steigung der Sauerstoffverminderung lässt nach, bis sich nach etwa 200 Sekunden ein konstantes Niveau der Sauerstoffaktivität einstellt. Der Verlauf lässt sich mit der Gleichung eines exponentiellen Abbaus nachbilden, näheres dazu im **Kapitel 4.3.5**.

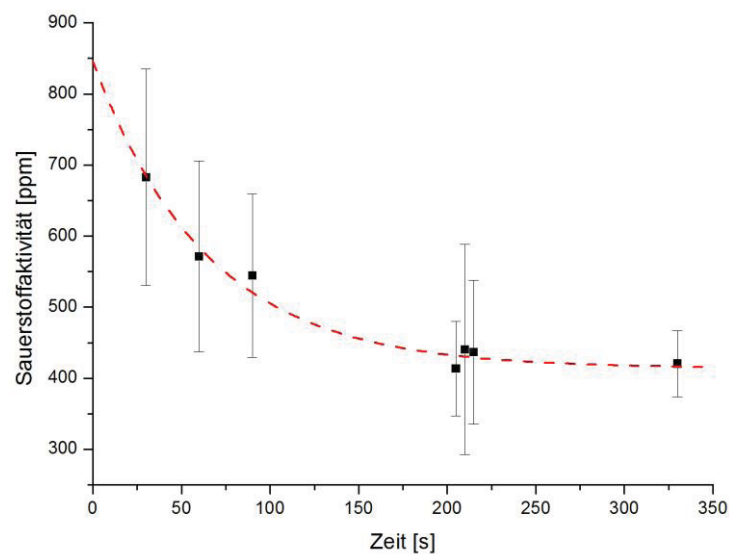


Abbildung 4-50: Verlauf der Sauerstoffaktivität über die Spülzeit

4.3.4 Phosphor

Dieselben Resultate wie beim Sauerstoff sind auch beim Phosphor beobachtbar. Die zweiten Messungen aller Variationen liegen nahe zusammen, hingegen weichen die ersten Messungen stark von einander ab (**Abbildung 4-51**).

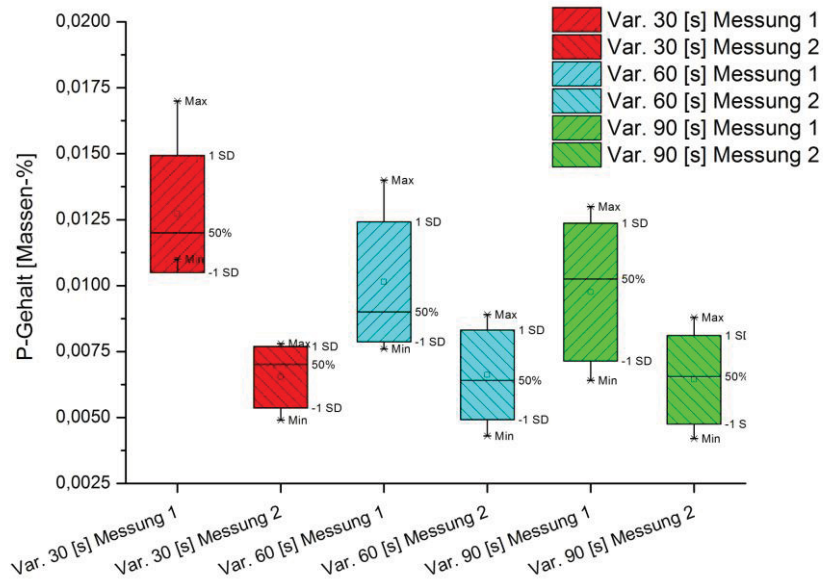


Abbildung 4-51: Box-Plot der Phosphorkonzentration der Versuchsvariationen

Dies führt ebenfalls zu einem exponentiellen Abbau, wie **Abbildung 4-52** zeigt. Nach einer schnellen Verminderung des Phosphors nach dem Hauptblasen, wird ein Niveau erreicht, ab dem auch durch längeres Spülen keine signifikante Abnahme der Konzentration zu erreichen ist. Dies ist auch mit den Resultaten aus VS1 vergleichbar, da auch in diesem Fall ein Spülen von 4 Minuten (im Diagramm Punkt bei 330 Sekunden) keine entsprechende Reduktion des Phosphors mehr zu ließ. Zu beachten ist die geringe Standardabweichung bei den Messungen bei 3,5 Minuten. Da in allen Fällen ein ähnliches Schlacken-Rohstahl Verhältnis vorherrscht und die chemischen Analysen des Roheisen vergleichbar sind, wird mit Ablauf der 210 Sekunden die Aufnahmekapazität der Schlacke für Phosphor erreicht. Dies äußert sich in dem Bilden eines Plateaus, welches auch durch längeres Spülen nicht unterschritten werden kann.

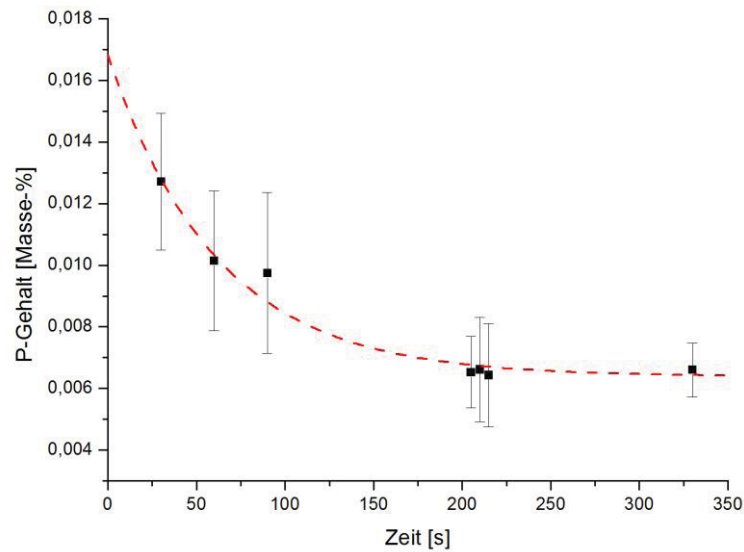


Abbildung 4-52: Verlauf der Phosphorkonzentration über die Spülzeit

4.3.5 Model zur Abschätzung des Verlaufes der Temperatur, O-Aktivität, C- und P-Gehalts beim Nachspülen

Auf Basis der Daten dieser Versuchsserie wurden ein Modell entwickelt um die Kohlenstoff- und Phosphorgehalte, die Sauerstoffaktivität und die Temperatur für einen bestimmten Zeitpunkt voraussagen zu können. Am Beispiel des Phosphormodells soll dies beschrieben werden, wobei die restlichen Modelle im Anhang zu finden sind. Folgenden zwei Regressionsgleichungen haben bei der Modellerstellung Verwendung gefunden. **Formel 4.1** ist die Gleichung des exponentiellen Abbaus und **Formel 4.2** eine normale Geradengleichung.

$$y = y_0 + A_1 e^{-\frac{x}{\tau}} \quad (4.1)$$

$$y = a + bx \quad (4.2)$$

Die Modelle bedienen sich drei, aus den jeweiligen Verläufen gebildeten, linearen oder exponentiellen Regression. Eine aus den Datenpunkten des Mittelwerts, die beiden anderen aus denen der oberen und unteren Standardabweichungen. Die gewonnen Parametern der

Regressionengleichungen bilden die Basis für die weitere Berechnung. Als Eingangsdaten zum Start des Modells sind das Ergebnis der Probenahme (Phosphor-, Kohlenstoffgehalt, Sauerstoffaktivität oder Temperatur) und der Zeitpunkt der Messung einzugeben. Es kann der vollständige zeitliche Verlauf als Kurve in dem Diagramm dargestellt und ebenso der Wert zu einem bestimmten Zeitpunkt vorherbestimmt werden. Auf der linken Seite der **Abbildung 4-53** sind die Eingabedatenfelder zu erkennen. Grundsätzlich wird bei diesem Modell die Lage des eingegebenen Punktes, definiert durch den Probenahmezeitpunkt und den Gehalt, zu den Regressionskurven verglichen und nachfolgend zwischen den Gleichungsparametern dieser Kurven interpoliert.. Die so gewonnen, neuen Gleichungskonstanten bilden den Verlauf des Abbaus von Phosphor über den eingegebenen Messpunkt nach. Der Verlauf dieser Gleichung und ebenso der Regressionen sind im Diagramm auf der rechten Seite eingezeichnet. Die Berechnung mit diesen Gehalten für Phosphor ist im Anhang zu finden

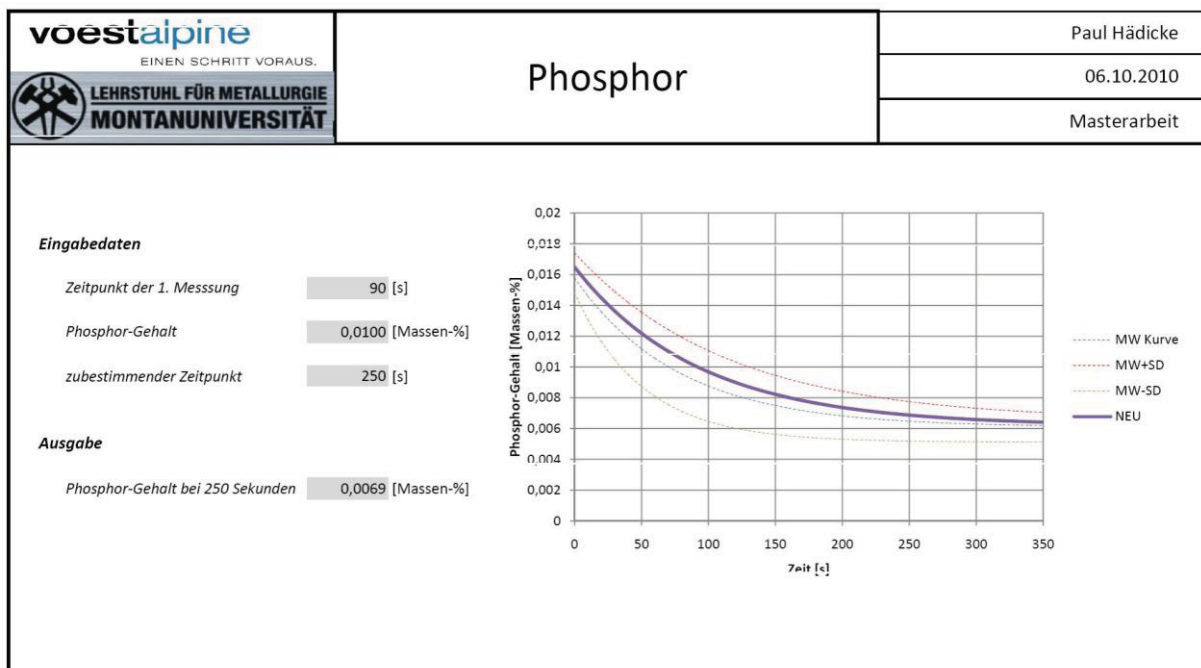


Abbildung 4-53: Eingabe- und Ergebnismaske des Phosphormodells

Das Modell liefert im Bereich zwischen den Regressionskurven plausible Aussagen, welche mit den Ergebnissen der anderen VS vergleichbar sind. Da das Modell auf den Daten einer bestimmten Messreihe basieren, sind Abweichungen durch andere Randbedingungen oder Betriebsbedingungen, wie Temperatur, Schlacke, chemische Analyse des Roheisens, Zustand des Konverters etc. zu erwarten.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Effekte des Bodenspülens in der Nachspülphase des kombinierten LD-Konverters. Hierzu wurden Betriebsversuche auf allen drei neuen Tiegeln des Stahlwerks der voestalpine Linz in einem Zeitraum von April – Juni 2010 durchgeführt und vor Ort begleitet. Neben der Identifizierung der Effekte unterschiedlicher Prozessparameter, wie Probenahmezeitpunkt, Spülzeit und –intensität, Kühltische, usw., galt es diese Einflüsse zu quantifizieren, wenn möglich deren Grund zu ermitteln und auf dessen Beeinflussbarkeit zu überprüfen. Neben einer Betrachtung des bisherigen Wissens über die Auswirkung des Bodenspülens nach dem Hauptblasen im Literaturteil, wurden drei Versuchsserien durchgeführt, um das genannte Ziel zu erreichen.

VS1:

Die erste Versuchsserie soll das generelle Verhalten der Elemente und der Temperatur im Rohstahl während der Nachspülphase bei zwei unterschiedlichen Spülzeiten zeigen. Ebenso galt es den Einfluss von Prozessparametern wie Spülintensität, Temperatur, Konzentrationen zu Blasende, usw., auszuwerten. Es zeigt sich, dass die Temperatur stark von der Spülzeit und der Ausgangstemperatur zu Blasende abhängt. Untersuchungen des Verhaltens von Kohlenstoff ergaben geringe Korrelationen mit Prozessparametern. Alleine der Ausgangsgehalt zu Blasende und zum Teil ein exzentrisches Spülzentrum bewirken eine größere Abnahme des Kohlenstoffs in der Nachspülphase. Der Sauerstoffabbau zu Blasende ist vor allem spülzeitabhängig und steht in Relation mit dem Anfangsgehalt an Sauerstoff. Wie Versuche zeigen, ermöglicht ein höherer Anfangsgehalt größere Menge an Sauerstoff aus dem System zu entfernen, jedoch gleicht dies nicht in Summe den höheren Gehalt zu Anfang aus. Auch das Alter des Tiegels und somit auch die Spüleranzahl verändern das Ergebnis. Mit Tiegel ab etwa 3000 Chargen oder weniger als 7 Spülern

werden grundsätzlich höhere Sauerstoffgehalte zu Blasende erreicht. Ebenso steigt bei Tiegeln mit nur geringerer Spüleranzahl die Streuung dieser Messwerte an. Im Umkehrschluss liefert ein neuer Tiegel niedrige Sauerstoffaktivitäten mit geringer Streuung, welche bei einem 2 minütigen Spülen noch um ca. 16 % verringert werden können. Diese Verbesserung der Reproduzierbarkeit ist auch beim Phosphor zu erkennen. Der Abbau des Elements ist jedoch sehr stark von dessen Anfangsgehalt und der Temperatur beeinflusst, wobei anzumerken ist, dass die Temperatur ebenso für die Höhe des Gehalts zu Blasende verantwortlich ist. Im Mittel wird ca. 30 % des Ausgangsgehalts abgebaut. Auch spielt die Zeit des Spülens sowie die Lage des Spülzentrums eine Rolle bei der Verminderung der Phosphorkonzentration. Das Produkt $[C] \times [O]$ als Resultat der Kohlenstoffkonzentration und der Sauerstoffaktivität liegt nicht bei einem Gleichgewichtspartialdrucks von einem bar, wie es in der Literatur oft gefunden wird, sondern im Schnitt bei etwa 0,7 bar. Dieser kann mit dem Nachspülen auf Werte bis zu 0,3 bar gesenkt werden, vorausgesetzt, dass der Tiegel über ein gut funktionierendes Spülsystem verfügt. Ein Spülen von 4 Minuten zeigt hierbei keine signifikante Verbesserung dieser Werte, jedoch kann damit die Streuung der Werte herabgesetzt werden. Beim Umschalten des Inertgases von Stickstoff auf Argon konnte keine wesentliche Verbesserung der Stickstoffwerte zeigen. Lediglich 7 ppm weniger Stickstoff wurden durch ein Umschalten auf Argon erreicht. Relativ gesehen bestätigte sich, dass es mit Argon ebenfalls zu einem Aufsticken der Rohstahls kommen kann, wobei die Aufstickerung der stickstoffgespülten Chargen um 3 ppm über dem Mittel der Argon-gespülten lagen. Elemente wie Schwefel und Chrom zeigten eine geringe aber signifikante Abnahme durch das Nachspülen. Die restlichen Elemente so auch das Mangan ergaben keine Veränderung, oder wurden wegen der enormen Streuung von der Auswertung ausgeschlossen.

VS2:

Kühlschlacke als Medium, um die Abstichttemperatur einstellen zu können, findet im Konverterbetrieb regelmäßig Anwendung. 1000 kg granuliert LD-Schlacke kühlen dabei das Stahlbad bei einem gleichzeitigen Spülen von 2 Minute um 20 °C ab. Dies ist um 10 ° mehr als beim reinen Nachspülen der gleichen Zeit. Ähnliches wird auch in der Literatur bestätigt. Sauerstoff und Schwefel zeigen einen weniger starken Abbau als Versuche ohne eingebrachte Schlacke. Einzig das Mangan zeigt einen größer Verschlackung aus dem System. Bei den restlichen Elementen konnte kein Einfluss erkannt werden.

VS3:

Aus der Bestimmung der Auswirkung des Probenahmezeitpunktes war zu beobachten, dass Kohlenstoff und die Temperatur nach Blasende über die gesamte Nachspülzeit ein

relatives konstantes, lineares Abbauverhältnis zeigten. Sauerstoff und Phosphor fallen hingegen exponentiell bis zum Erreichen eines konstanten Wertes ab. Dieses Verhalten ließ sich durch einfache Regressionen nachbilden und führte zur Erstellung von einfachen Modellen, welche durch die Eingabe der Daten der ersten Messung den Gehalt oder die Temperatur zu einem späteren Zeitpunkt prognostiziert.

Durch alle Versuche hindurch zeigt sich, dass die Prozesse wenig bis gar nicht von der Intensität der Bodenspülung beeinflusst werden. Parameter, wie die mixing-energy und mixing-time, welche den Konverter hinsichtlich dessen mechanischen Kinetik und Homogenisierungszeit beurteilen, ergaben keinen Einfluss auf Veränderungen im System. Dies lässt den Schluss zu, dass das System Stahlbad, Schlacke und Gasphase auch bei geringen Spülintensitäten und wenig Spülern ausreichend turbulent ist und somit die Reaktionsrate im Bezug auf die Kinetik bereits bei einem Maximum liegt. Als viel entscheidender Faktor sind der Ausgangswert und die Zeit der Nachspülphase zu bewerten. Während bei hohen Ausgangswerten zwar eine größere Abnahme möglich ist, wird am Ende trotzdem ein geringer Wert erreicht. Eine längere Nachspülzeit hingegen verbessert meist nur gering die Abnahme des Zielwerts, jedoch wird die Streuung der Werte meist deutlich reduziert.

6 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche geben einen Einblick in das Verhalten der Elemente und der Temperatur im Rohstahl während des Nachspülens in der Korrekturphase. Abbauverhalten, Trends und Einflussparameter konnten für die wichtigsten Elemente beschrieben werden. Um die derzeitigen Aussagen zu bekräftigen oder Korrelationen von anderen feiner abgrenzen zu können, empfiehlt es sich, die Konverter in der Nachspülphase weiter zu beproben. Langzeituntersuchungen mit Beobachtung und gezielter Veränderung der ermittelten Einflussparameter steht hierbei im Vordergrund.

Auch gilt es als Ziel die Veränderung der Schlacke in Bezug zur Stahlanalyse mit einander in Beziehung zu setzen, um einerseits das derzeitige Verhalten zu bestätigen und um die Gründe der Veränderung besser beleuchten zu können. In dieser Arbeit konnte dies aus probentechnischen Gründen leider nicht durchgeführt werden, da durch das Probenehmen von Hand mittels Vorprobe der Konverter umzulegen ist, welches neben einem großen Zeitaufwand auch keine repräsentativen Ergebnisse geliefert hätte. Aus diesem Grund ist bei zukünftigen Versuchen darauf zu achten, dass die Probenahme des Stahls und der Schlacke möglichst simultan, in einem geschicht, da, wie aus dieser Auswertung hervor geht, eine Veränderung speziell in der Anfangsphase sehr rasch von sich geht. Hierzu wäre eine kombinierte Probenahmesonde (zum Zeitpunkt der Versuche nicht verfügbar) zu empfehlen, da diese ebenso auch die Experimente reproduzierbarer und den Probenahmeaufwand und damit Prozesszeit verkürzt.

Zum Teil konnte ein positiver Einfluss eines dezentralen Spülzentrums gefunden werden. Um diesen Effekt gezielt zu untersuchen, wäre eine systematische Einstellung eines dezentralen Spülzentrums notwendig. Dies sollte durch die individuelle Einstellbarkeit jedes Spülers zu lösen sein. Da bis jetzt kein Effekt der Spülintensität auf die metallurgischen

Ergebnisse zu erkennen war, sollte diese Maßnahme das Resultat nicht negativ beeinflussen.

Ein Optimierung der Bodenspülung hinsichtlich metallurgischen Eigenschaften oder kostengünstiger Produktion ist möglich. Da die Spülintensität nur wenig Einfluss auf die Resultate hat, könnte diese unter Beobachtung und mittels Probeläufen gedrosselt werden. Wenn die Qualität dabei nicht verändert wird, kann in diesem Bereich Kosten eingespart werden.

Mit dem Wissen über das Verhalten der Elemente nach dem Hauptblasen ist es Möglich den Probenahmezeitpunkt auf mindesten 60 Sekunden nach Hauptblasende vorzuverlegen. Dieser Mehr-Gewinn an Prozesszeit ist direkt messbar und kann für extra Chargen oder Wartungsarbeit genutzt werden.

Ein Spülen zwischen dem Blasende und Abstich verringert den Kohlenstoff-, Phosphorgehalt und die Sauerstoffaktivität der Schmelze signifikant. Dies kann in weiterer Folge im Abstichlegierungsmodell mitberücksichtigt werden um eine gezieltere Zugabe oder eine Einsparung von Legierungselemente oder Desoxidationsmittel zu erreichen.

Literaturverzeichnis

- [1] Stahlzentrum VDEh. (2010) Internet: http://www.stahl-online.de/wirtschaft_und_politik/stahl_in_zahlen/Dokument/2009/Weltweite_Stahlerzeugung_2009.pdf (Access: 18.9.2010).
- [2] Fachkurs für Hüttenwesen, voestalpine AG (2006)
- [3] Abenteuer Stahl, voestalpine AG (2001)
- [4] Presslinger, H.: Untersuchungsergebnisse zur Schlackenbildung, Entphosphorung und Entschwefelung im LD-Konverter. (2007),
- [5] Cappel, J. und K. Wünnenberg: Kostengünstige Arbeitsweise und optimierte metallurgische Reaktionen beim Sauerstoffaufblaseverfahren, AISTech, 2008
- [6] Maxl, E. und andere: Microanalytical Investigations of Oxidizing Slags with Special Consideration of Phosphorus-Containing and Sulfur-Containing Phases. In: ISIJ International, 33 (1993) 88 - 97.
- [7] Presslinger, H. und andere: Microanalytical assessment of solidified slags in view of steel dephosphorization. In: Steel Research, 68 (1997) 520 - 527.
- [8] Presslinger, H. und andere: Quantitative phase evaluation of converter slags. In: Steel Research, 70 (1999) 209 - 214.
- [9] Schlackenatlas. Verlag Stahleisen (1981)
- [10] Degner, M., Fandrich, R., und Endemann, G.: Stahlfibel. Verlag Stahleisen GmbH (2007)
- [11] Lobanov, S. P. und andere: Bottom blowing tuyeres for 175-ton steel ladle in service at an open-hearth furnace shop. In: Refractories and Industrial Ceramics, 46 (2005) 85 - 91.

-
- [12] Feuerfest-Systeme für Stahlgieß und Behandlungsaggregate, RHI AG (2010)
- [13] Choudhary, S. K. und andere: Assessment and application of equilibrium slag-metal phosphorous partition for basic oxygen steelmaking. In: Ironmaking and Steelmaking, 34 (2007) 343 - 350.
- [14] Choudhary, S. K. und S. K. Ajmani: Evaluation of Bottom Stirring System in BOF Steelmaking Vessel Using Cold Model Study and Thermodynamic Analysis. In: ISIJ International, 46 (2006) 1171 - 1176.
- [15] Mandal, J. und andere: Mixing time and correlation for laddles stirred with dual porous plugs. In: Metallurgical and Materials Transaction B, 36 (2005) 479 - 487.
- [16] Odenthal, H. J. und andere: Advantageous Numerical Simulation of the Converter Blowing Process. In: Iron & Steel Technology, 2007 (2007) 71 - 89.
- [17] Luomala, M. J. und andere: The Effect of Bottom Nozzle Configuration on the Bath Behaviour in the BOF. In: ISIJ International, 44 (2004) 809 - 815.
- [18] Lai, Z. und andere: Influence of Bottom Tuyere Configuration on Bath Stirring in a Top and Bottom Combined Blown Converter. In: ISIJ International, 48 (2008) 793 - 798.
- [19] Nakanishi, K. und andere: Physical and Metallurgical Characteristics of Combined Blowing, Steelmaking Conference, Pittsburgh 1982
- [20] Schoeman, E. und andere: Implementation of Basic Oxygen Furnace Bottom Purging at Mittal Steel Newcastle. In: RHI Bulletin, (2006) 7 - 11.
- [21] Schürmann, E. und andere: Einfluss des Bodenspülens und des Nachspülens auf die Gleichgewichtseinstellung im System Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. In: Stahl und Eisen, 105 (1985) 63 -
- [22] Krieger, W. und andere: LD-Prozess mit Bodenspülung - Maßnahmen, Möglichkeiten, Ergebnisse. In: Stahl und Eisen, 105 (1985) 673 - 678.
- [23] Lachmund, H.: Kontaktstudium "Metallurgie und Prozesstechnik der Konverterverfahren, Kontaktstudium "Metallurgie und Prozesstechnik der Konverterverfahren, 2005
- [24] Krieger, W. und G. Pofert: Metallurgical and Operational Advantages of LD-Process with Bottom Stirring. In: Radex Rundschau, (1985)
- [25] Wiemer, H.-E. und andere: Steuerung von Temperatur und Phosphor beim Blasstahlprozess. In: Stahl und Eisen, 115 (1995) 103 - 109.
- [26] Kempken, J. und W. Pluschkell: Simulationsrechnung zur Entwicklung der Stickstoffgehalte im LD-Prozess. In: Stahl und Eisen, 115 (1995) 67 - 73.
- [27] Lachmund, H. und R. Bruckhauer: Steering Strategies to Meet the Highest Metallurgical Requirements in the BOF Process, Iron and Steel Conference and Exposition (AISTech), 2007
- [28] Lange, K. W.: Kombinierte Blas- und Spülverfahren bei der Stahlerzeugung. In: Stahl und Eisen, 101 (1981) 866 - 872

Anhang A: Messgenauigkeit

Messgenauigkeit des optischen Funkenspektrometers:

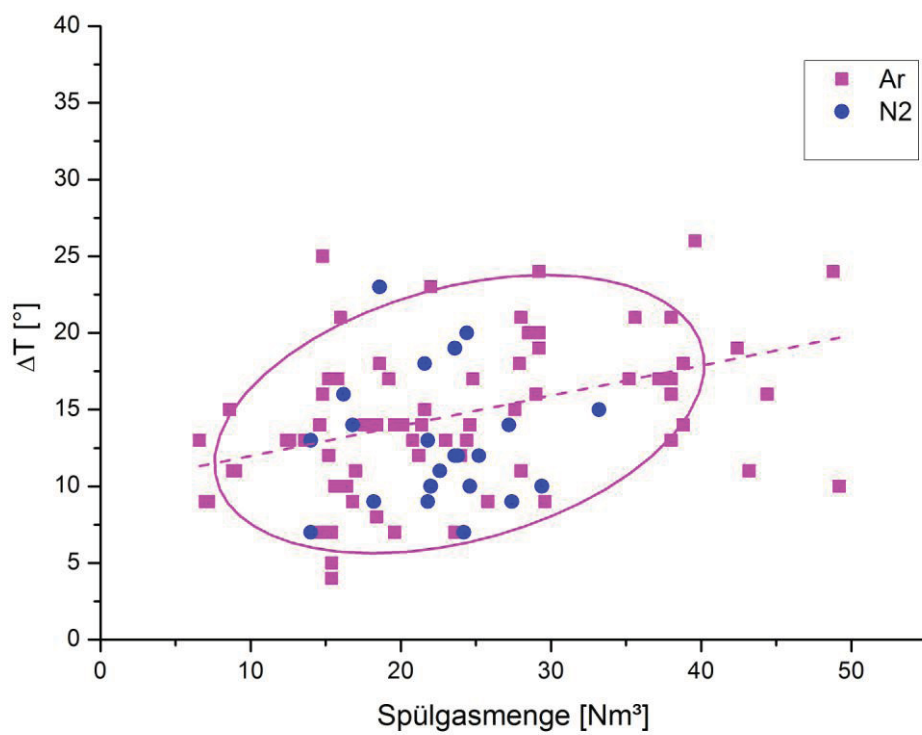
Element	Bestimmungsgrenze	Gehaltsbereich	Streubereich [s]
C	(0,0002)	0,1	0,0016
		0,2	0,0028
		0,5	0,005
Si	(0,001)	0,01	0,0002
		0,02	0,0004
		0,05	0,0008
		0,1	0,0016
		0,2	0,003
		0,5	0,0055
		1	0,007
2	0,010		
Mn	(0,0020)	0,05	0,0005
		0,1	0,0009
		0,2	0,0019
		0,5	0,0046
		1	0,0091
2	0,018		
3	0,025		
P	(0,0020)	0,005	0,0002
		0,01	0,0004
		0,02	0,0008
		0,05	0,0014
S	(0,0005)	0,002	0,0001
		0,005	0,0003
		0,01	0,0004
		0,02	0,0006
0,05	0,0015		
Al	(0,002)	0,01	0,0006
		0,02	0,0012
		0,05	0,0029
		0,1	0,0056
		0,2	0,0103
0,5	0,019		
Cr	(0,002)	0,01	0,0008
		0,02	0,0010
		0,05	0,0015
		0,1	0,0030
		0,2	0,0060
0,5	0,0125		

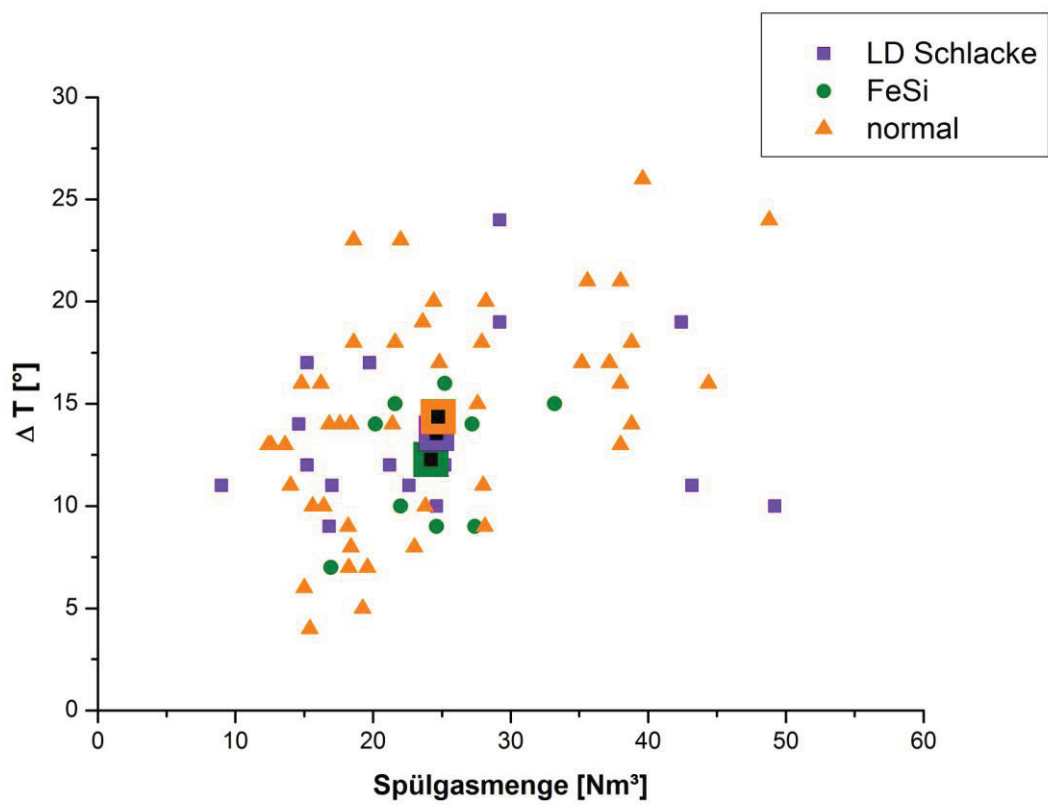
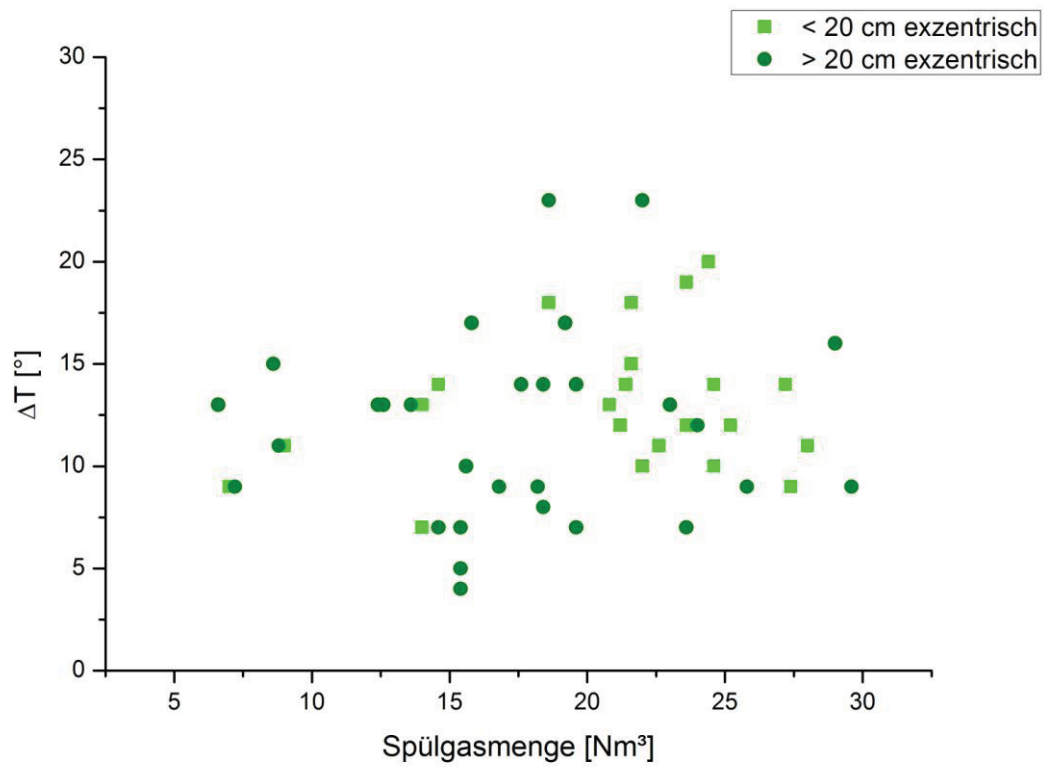
Element	Bestimmungsgrenze	Gehaltsbereich	Streubereich [s]
Cr		1	0,0150
		2	0,0200
		3	0,0240
		4	0,0320
Ni	(0,002)	0,01	0,0008
		0,02	0,0010
		0,05	0,0015
		0,1	0,0030
		0,2	0,0060
		0,5	0,0125
		1	0,0150
		2	0,0200
Mo	(0,002)	0,01	0,0005
		0,02	0,0007
		0,05	0,0016
		0,1	0,0029
		0,2	0,0048
Cu	(0,002)	0,01	0,0004
		0,02	0,0007
		0,05	0,0018
		0,1	0,0034
		0,2	0,0060
		0,5	0,0093
V	(0,002)	0,01	0,0006
		0,02	0,0011
		0,05	0,0020
		0,1	0,0035
		0,2	0,0060
Nb	(0,005)	0,01	0,0006
		0,02	0,0012
		0,05	0,0025
Ti	(0,001)	0,01	0,0004
		0,02	0,0008
		0,05	0,0019

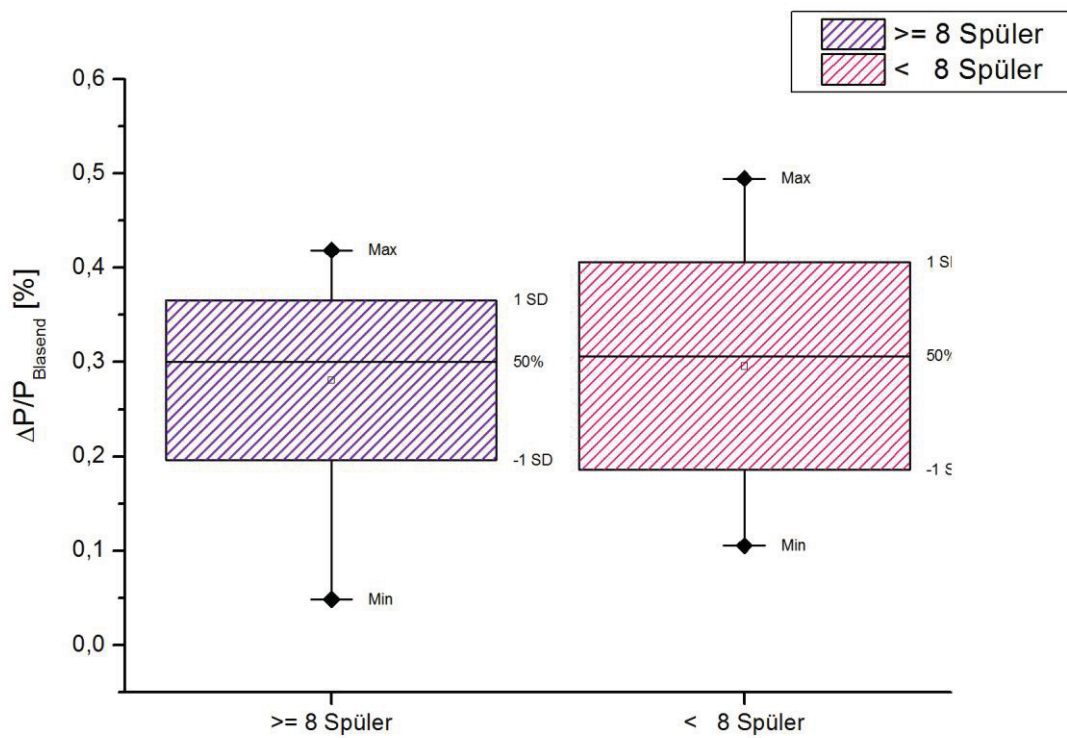
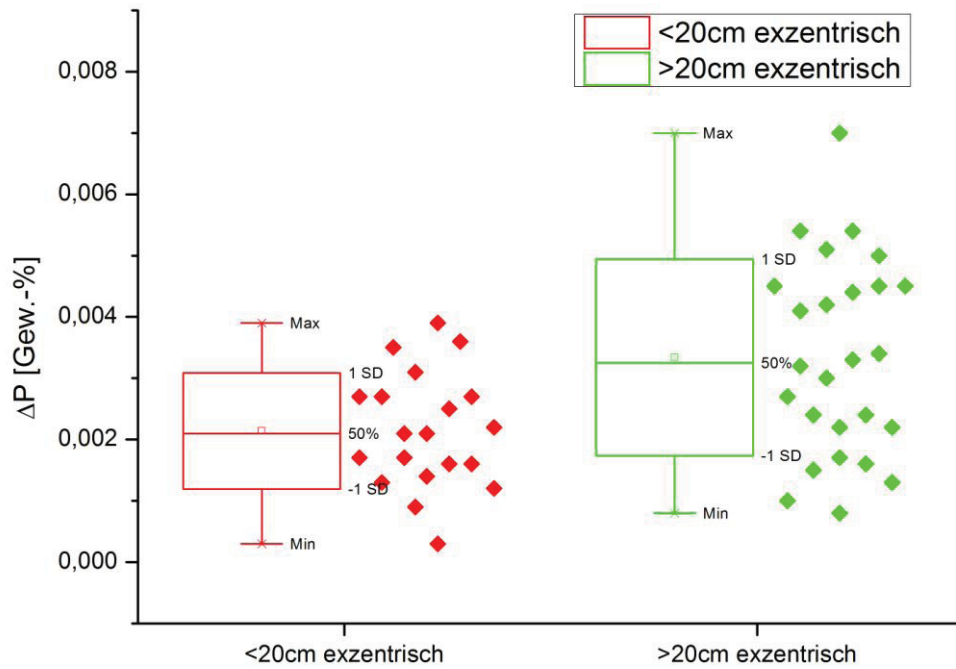
Element	Bestimmungsgrenze	Gehaltsbereich	Streubereich [s]
Ti	(0,001)	0,1	0,0035
Sn	(0,002)	0,010	0,001
		0,050	0,002
Zr	(0,002)	0,01	0,0010
		0,2	0,0010
		0,5	0,0020
As	(0,002)	0,010	0,001
		0,050	0,002
B	(0,0002)	0,0010	0,0001
		0,0050	0,0003
Co	(0,002)	0,005	0,0005
		0,01	0,0010
		0,02	0,0020
Sb	(0,002)	0,010	0,001
		0,020	0,002
Ca	(0,0002)	0,002	0,0002
		0,005	0,0004
W	(0,015)	0,100	0,005
		0,500	0,010
Ta	0,015	0,100	0,005
Pb	(0,002)	0,010	0,001
N	(0,0005)	0,002	0,00014
		0,005	0,00025
		0,01	0,0004
		0,02	0,0005

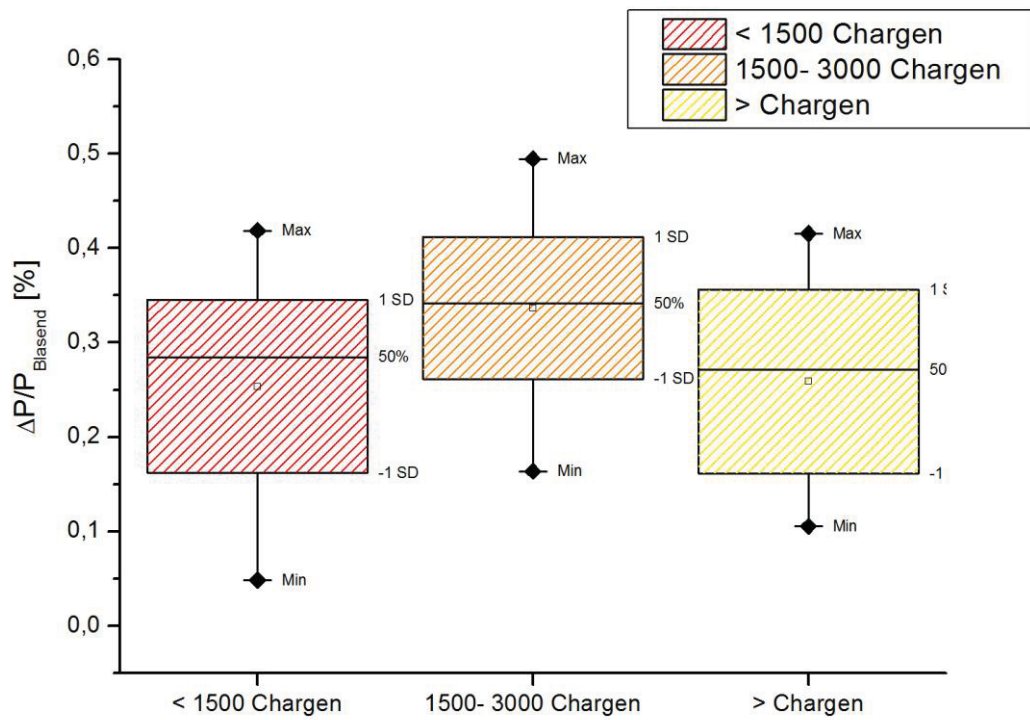
Anhang B: Auswertungen

Versuchsserie 1

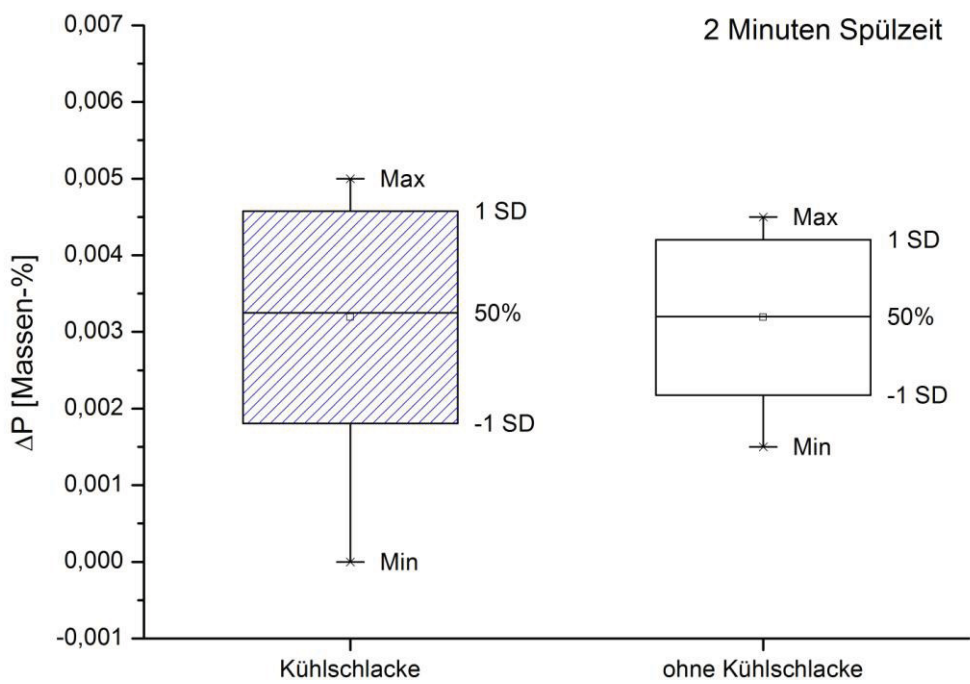


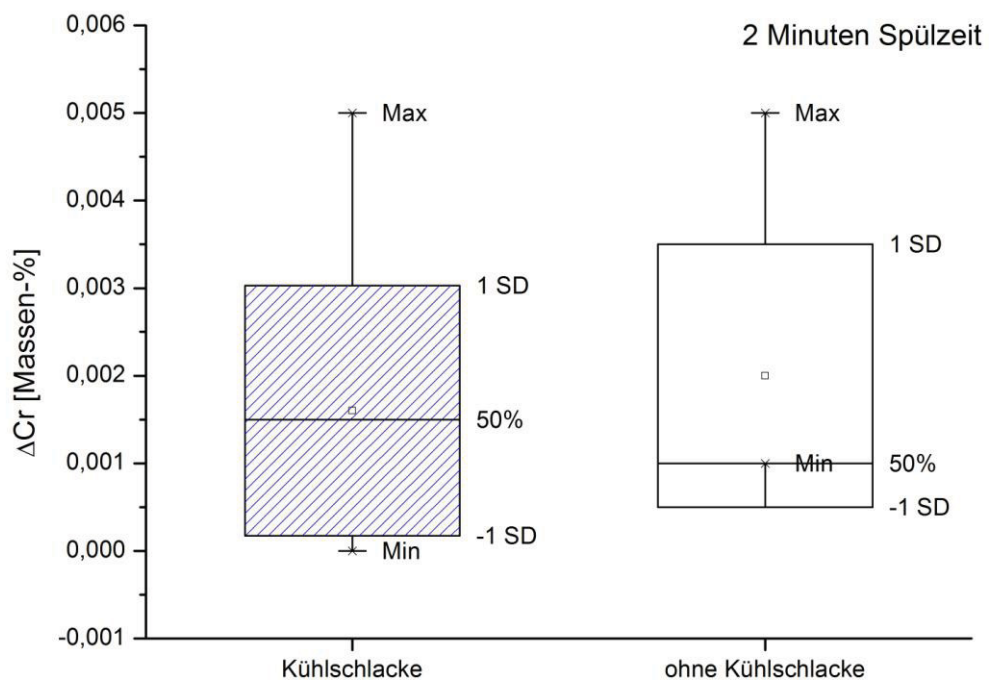
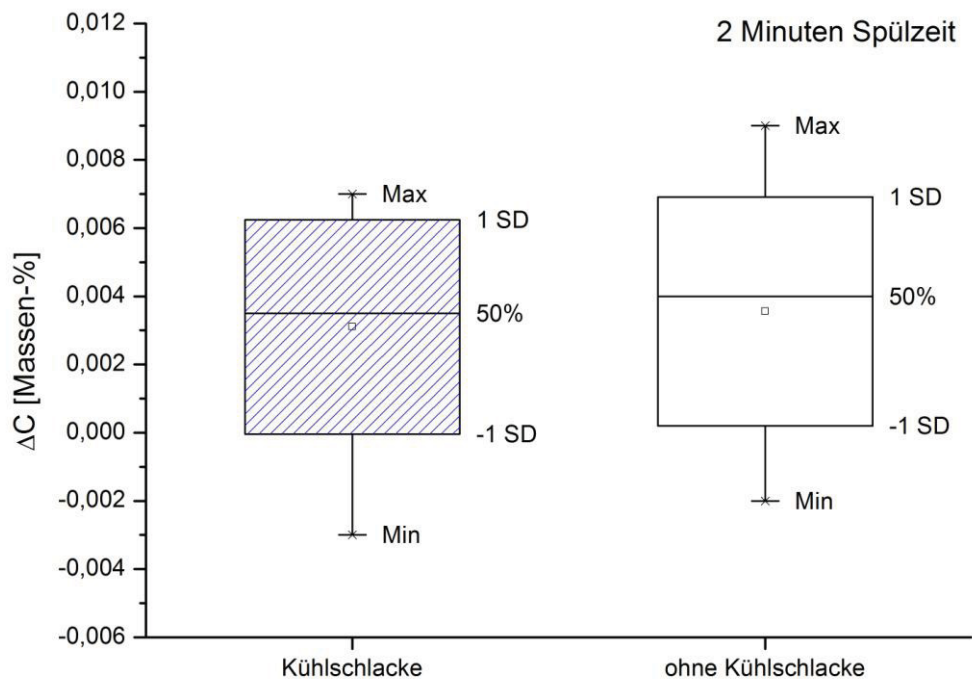




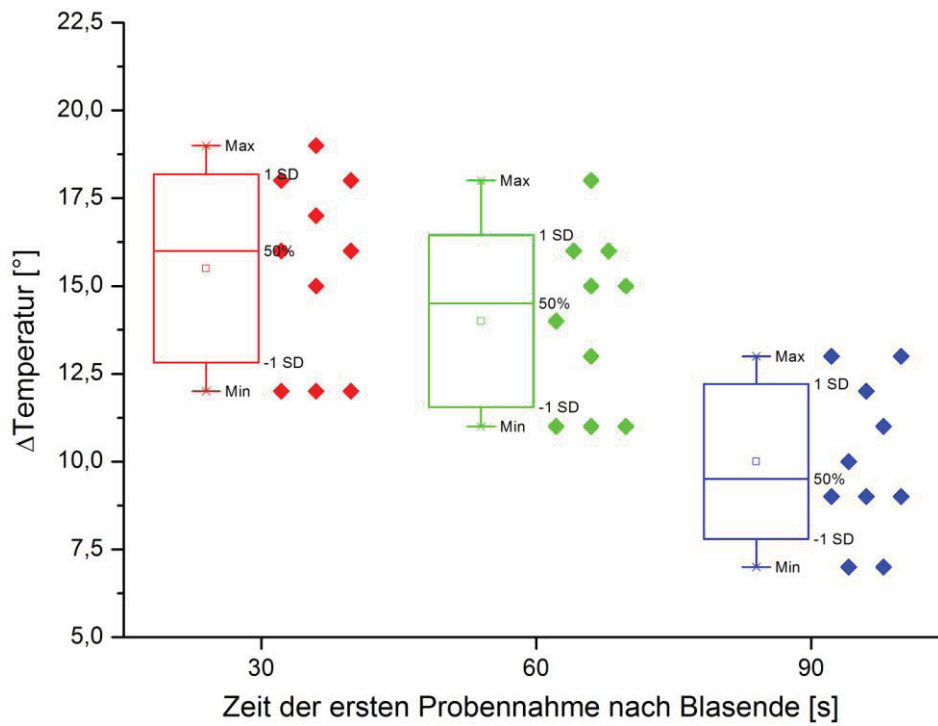
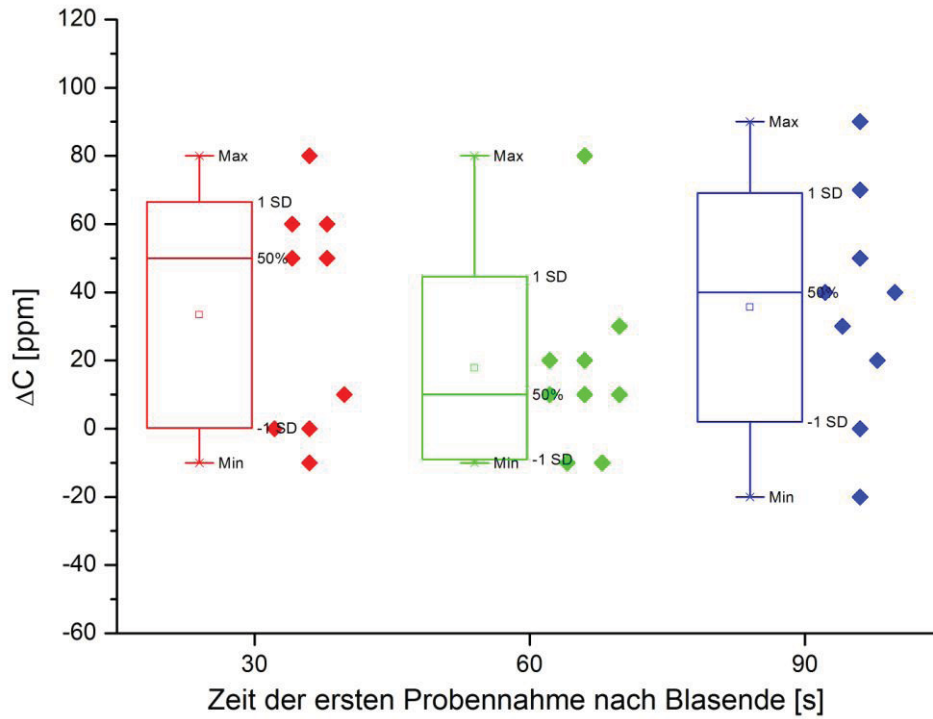


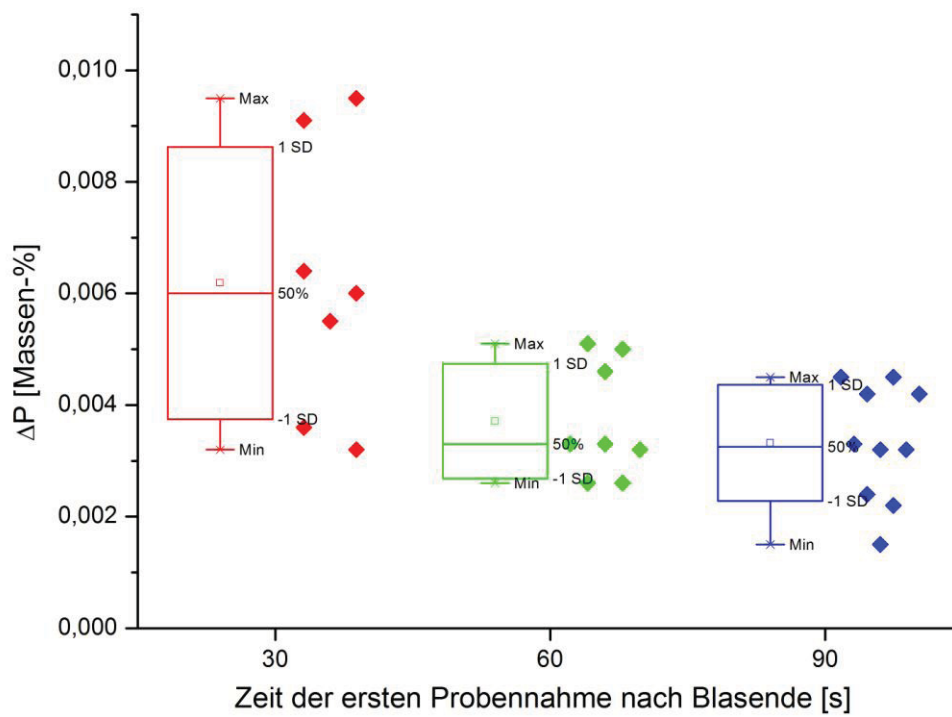
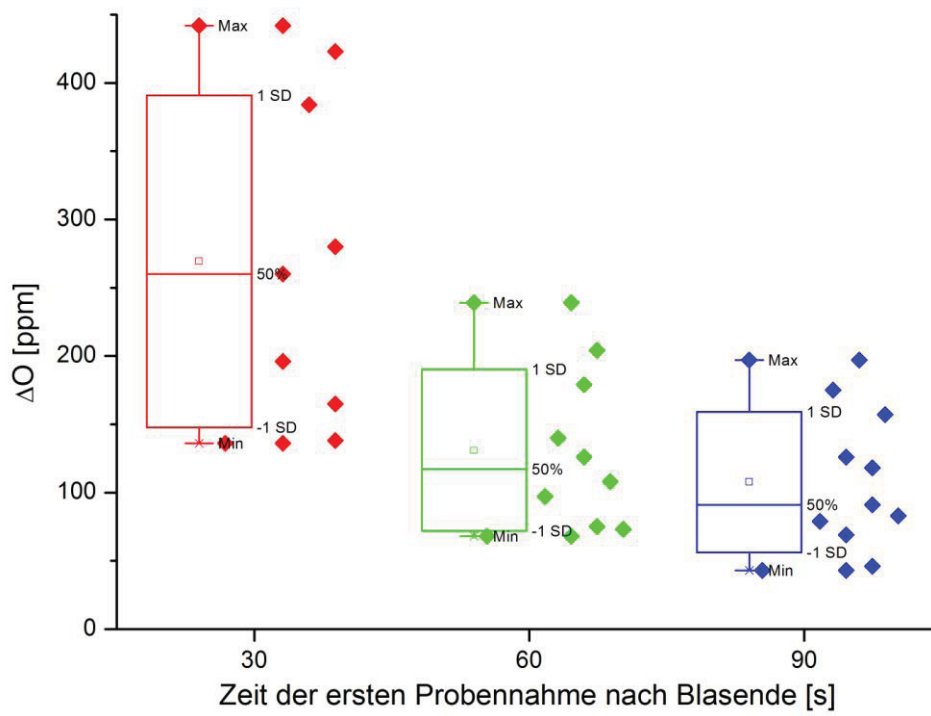
Versuchsserie 2



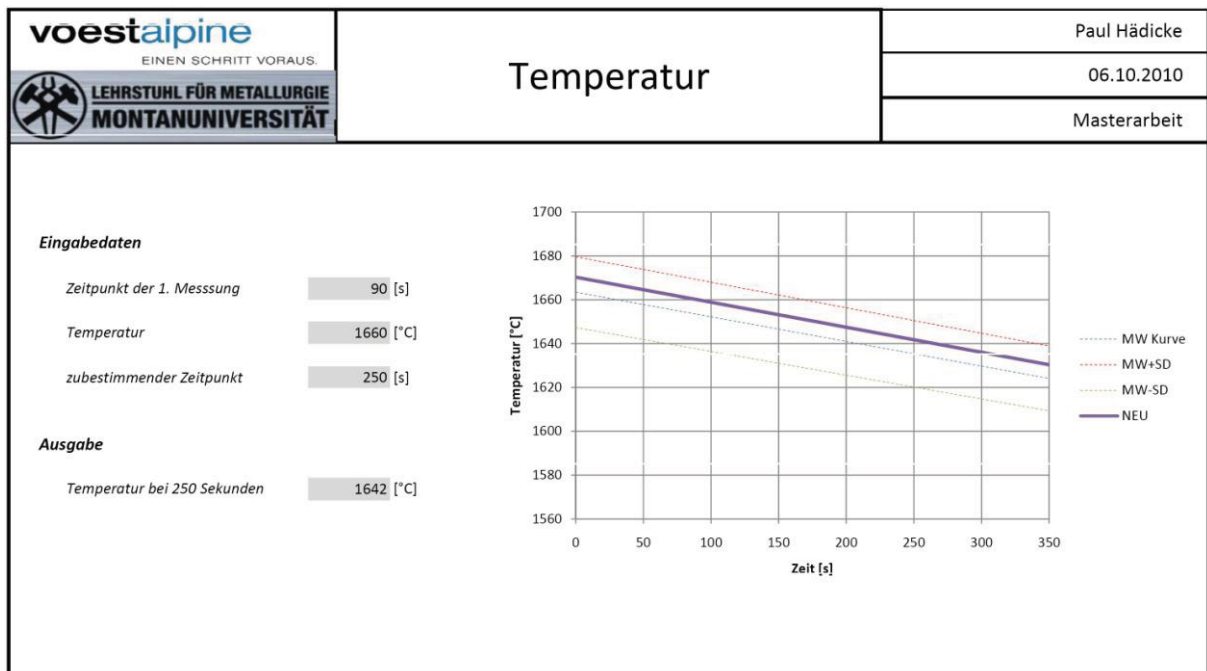


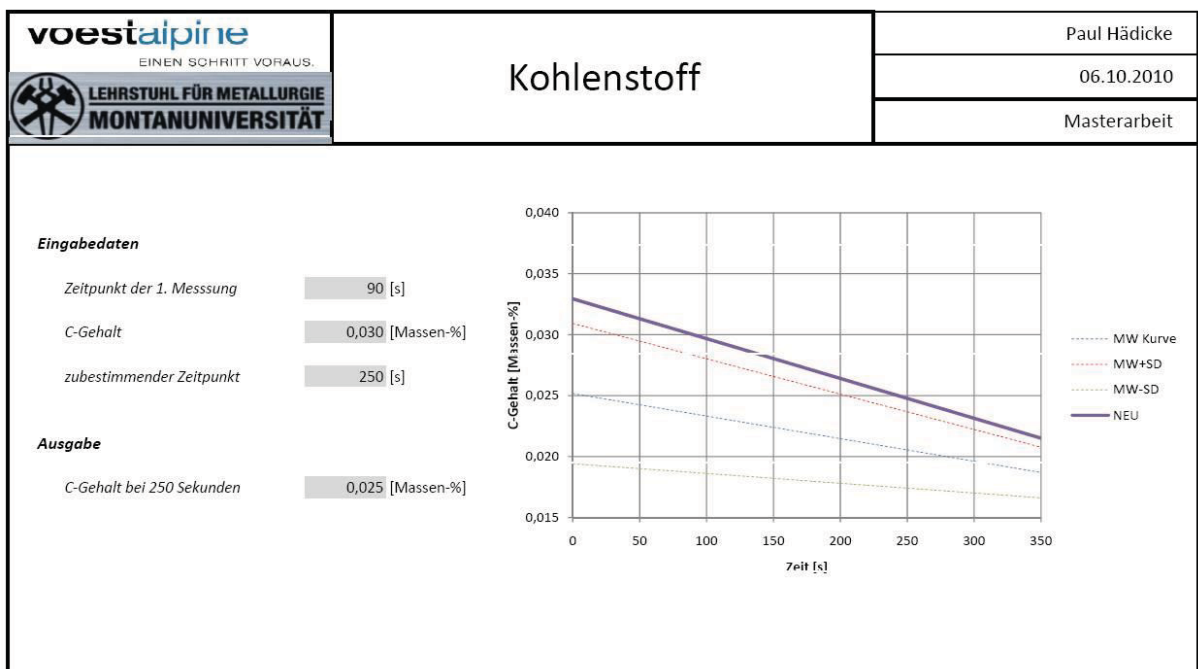
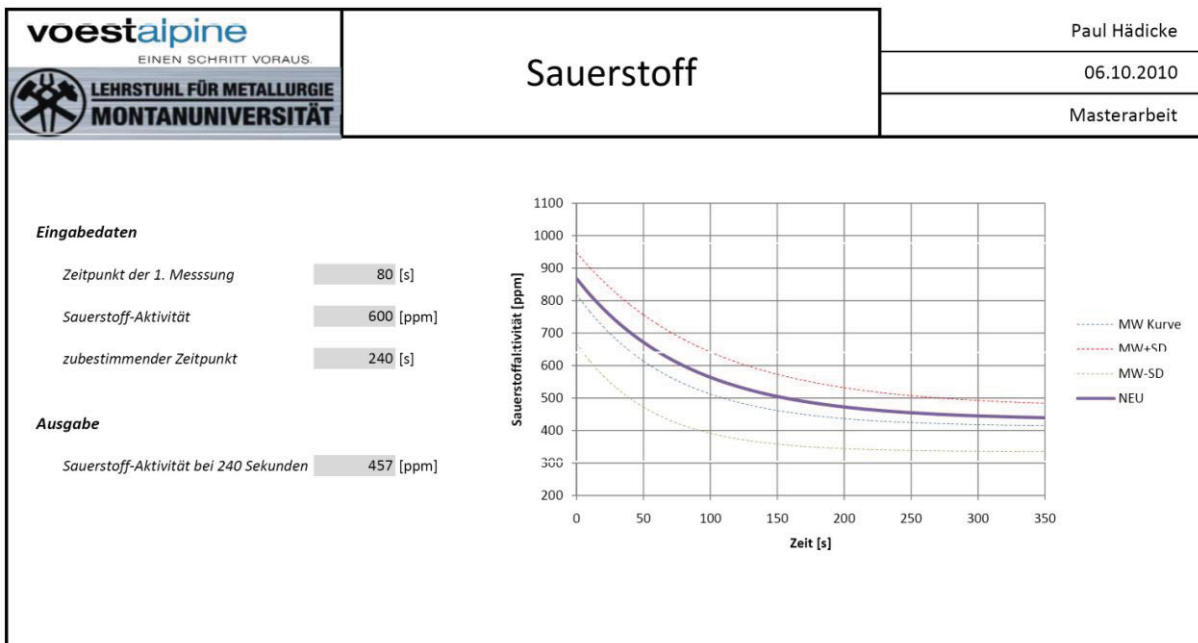
Versuchsserie 3





Anhang C: Modelle





EINGANGSDATEN

Mittelwert	Modell	ExpDec1	
	Gleichung	$y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + y0$	
	Chi-Quadr F	2,14E-07	
	Kor. R-Quac	0,96559	
	Wert	Standardfde	
B	y0	0,00609	4,52E-04
B	A1	0,00968	0,00104
B	t1	77,7034	19,48069

MW+SD	Modell	ExpDec1	
	Gleichung	$y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + y0$	
	Chi-Quadr F	4,04E-07	
	Kor. R-Quac	0,95474	
	Wert	Standardfde	
D	y0	0,00654	0,00109
D	A1	0,01087	9,64E-04
D	t1	113,89767	40,2268

MW-SD	Modell	ExpDec1	
	Gleichung	$y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + y0$	
	Chi-Quadr F	2,36E-07	
	Kor. R-Quac	0,94467	
	Wert	Standardfde	
F	y0	0,00512	3,03E-04
F	A1	0,00968	0,00181
F	t1	50,69043	13,09216

NEU	Wert	Standardfde
	y0	0,0061818
	A1	0,0102983
	t1	92,554113

BERECHNUNG

MW	+	-	IST
0,0091299	0,0114724	0,0067598	0,01

ZENTRIEREN	1	1,256579	0,7404065	1,0953071
------------	---	----------	-----------	-----------

REGRESSION	1	k	d
y0	0,00609	1,256579	0,0027529
	0,00654	0,0023009	0,0077781
	0,00512	0,7404065	

A1	1	k	d
	0,00968	1,256579	0,0023009
	0,01087	0,0023009	0,0077781
	0,00968	0,7404065	

t1	1	k	d
	77,7034	1,256579	122,41769
	113,89767	-41,530847	
	50,69043	0,7404065	

INTERPOLIEREN

y0	0,0061818
A1	0,0102983
t1	92,554113

EINGANG

ZEIT	90
P	0,01