



# **Modellierung des aluminothermischen Heizens von Stahlschmelzen**

Masterarbeit

eingereicht von

**Thomas Doppler**

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

Diplomingenieur

in der Studienrichtung Metallurgie



# Danksagung

Die vorliegende Masterarbeit entstand in Zusammenarbeit mit dem Unternehmen Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH (HKM) und dem Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie der Montanuniversität Leoben.

Ich bedanke mich recht herzlich beim Leiter des Lehrstuhls Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Johannes Schenk und bei Dr. Matthias Weinberg von HKM, die mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten und diese betreuten.

Mein Dank gilt weiters Herrn Dipl.-Ing. Urban, Herrn Dipl.-Ing. Vollmers, Herrn Dr. Bongers sowie allen Mitarbeitern von HKM, die mich während meines Aufenthaltes bei HKM unterstützt haben.

## Kurzfassung

Unvorhergesehene Temperaturverluste in der Sekundärmetallurgie werden von HKM durch aluminothermisches Heizen korrigiert. Dieser Prozess wird in einer Pfannenstandentgasungsanlage, welche mit einer Sauerstoffblaslanze ausgerüstet ist, durchgeführt. Aufgabe und Ziel dieser Masterarbeit ist die Erstellung eines mathematischen Modells für die Berechnung der benötigten Aluminium-, Sauerstoff-, Kalk- und FeSi Menge. Damit soll die geforderte Temperaturerhöhung bei geringer Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung der Schmelze zum gewünschten Zeitpunkt erreicht werden.

Für die Erstellung des Modells werden 124 geheizte Schmelzen herangezogen. Beschrieben werden die betriebliche Vorgehensweise beim chemischen Heizen, die gemessenen Aufheizspannen und die Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Stahls. Mit multipler linearer Regression wird die Wechselwirkung zwischen Aluminium- und Siliziumabbrand bezüglich gemessener Aufheizspanne und Sauerstoffausnutzung untersucht. Die erzielte Temperaturerhöhung auf Basis der aufgeblasenen Sauerstoffmenge und der damit verursachte Abbrand werden ebenfalls ermittelt. Zusätzlich wurden Schlackenproben gezogen, um die Rolle der Schlackenreaktionen für den Abbrand zu bewerten.

Die maximale Aufheizwirkung von Aluminium und Silizium bei einem thermischen Wirkungsgrad von 100 % wird berechnet. Es werden Anlagen für das Heizen in der Sekundärmetallurgie und Betriebsergebnisse präsentiert. Auch der Einfluss des chemischen Heizens auf den Reinheitsgrad und die Entschwefelung wird erläutert.

## **Abstract**

Unexpected temperature losses in the secondary metallurgy are compensated at HKM via aluminothermic heating. This process is conducted in a ladle degasser which is equipped with an oxygen-blowing lance. Intention and task of this master thesis is the development of a mathematical model for the calculation of the required amount of aluminium, oxygen, lime and FeSi. Based on this model the required temperature increase after a defined time span shall be achieved whereas the change of the chemical composition of the steel is kept to a minimum.

For the development of the model 124 aluminothermically reheated melts are evaluated. The operational sequences during aluminothermic heating, the measured temperature increase and the change of the chemical composition of the steel are described. The interaction between aluminium and silicon regarding the measured temperature increase and the oxygen utilization are examined via multiple linear regressions. The achieved temperature increase based on the oxygen input and the oxidation of elements is also determined. In addition slag samples were taken to evaluate the influence of metallurgical reactions in the slag for the oxidation of the elements.

The maximum attainable temperature increase by oxidizing aluminium and silicon for 100 % thermal efficiency is calculated. Facilities for reheating in the secondary metallurgy and operating results are presented. The influence of aluminothermic heating on steel cleanliness and desulfurization is explained.

## 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

<b>Kurzfassung .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>II</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung .....</b>	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>IV</b>
<b>Allgemeine Formelzeichen .....</b>	<b>VI</b>
<b>Akronyme.....</b>	<b>IX</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>X</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XIV</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Die Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH.....</b>	<b>2</b>
<b>3 Verfahren zum Aufheizen von Stahlschmelzen in der Pfanne.....</b>	<b>5</b>
3.1 Elektrisches Heizen über Lichtbogen im Pfanneofen .....	5
3.2 Chemisches Heizen.....	7
3.2.1 Theoretische Grundlagen des chemischen Heizens.....	8
3.2.1.1 Aufheizwirkung von Aluminium und Silizium .....	8
3.2.1.2 Auswirkung des aluminothermischen Heizens auf den Reinheitsgrad .....	14
3.2.1.3 Einfluss auf die Entschwefelung.....	16
3.2.2 Anlagen welche für das chemische Heizen genutzt werden.....	19
3.2.2.1 Vakuumbehandlungsanlagen .....	20
3.2.2.2 CAS-OB Anlage.....	24

---

<b>4</b>	<b>Chemisches Heizen bei HKM</b> .....	<b>34</b>
4.1	Erfassung und Analyse der aktuellen Verfahrensweise beim chemischen Heizen . .....	36
4.2	Datenerfassung und Datenaufbereitung chemisch geheizter Schmelzen.....	40
4.2.1	Ermittlung der erzielten Aufheizspannen durch das chemische Heizen .....	43
4.2.2	Ermittlung der Abbrände beim chemischen Heizen .....	50
4.3	Probleme beim chemischen Heizen.....	53
<b>5</b>	<b>Erstellung des Heizmodells</b> .....	<b>57</b>
5.1	Berechnung der Aufheizspanne.....	57
5.2	Oxidierete Elemente durch aufgeblasene Sauerstoffmenge .....	63
5.2.1	Abschätzung des zu erwartenden Siliziumabbrandes.....	72
5.3	Herleitung des Heizmodells .....	76
<b>6</b>	<b>Vergleich zwischen neuem und altem Modell, Berechnungsbeispiele ....</b>	<b>79</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>83</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>86</b>

## Allgemeine Formelzeichen

( )	Schlackenphase	
[ ]	Schmelze	
{ }	Gasphase	
a	Aktivität	
$A_0$	Amplitude	°C/min
$[Al]_{n.H.}$	Aluminiumgehalt der Schmelze nach Heizen	Punkte
$[Al]_{v.H.}$	Aluminiumgehalt der Schmelze vor Heizen	Punkte
$c_p$	Wärmekapazität bei konstantem Druck	J/Kmol
$C_s'$	modifizierte Sulfidkapazität	1/%
E	Energiezufuhr	kWh/t
f	Aktivitätskoeffizient	1/%
$\Delta_r H$	Reaktionsenthalpie	kJ/kg
$\Delta_f H$	Standardbildungsenthalpie	kJ/mol
$\Delta H_{T1}^{T2}$	Enthalpieänderung bei Erwärmung von T1 auf T2	kJ/mol
K	maximaler Gradient bei kältest möglicher Pfanne	°C/min
KB	Kalkbedarf	kg/kg Al
KW	Kühlwirkung Kalk	°C*t/kg

K – M	minimal möglicher Gradient bei wärmst möglicher Pfanne	°C/min
$L_s$	Schwefelverteilungskoeffizient	
SA	Sauerstoffausnutzungsgrad	
SB	stöchiometrischer Sauerstoffbedarf	m <sup>3</sup> /kg Al
$[Si]_{n.H.}$	Si-Gehalt der Schmelze nach Heizen	Punkte
$[Si]_{v.H.}$	Si-Gehalt der Schmelze vor Heizen	Punkte
$[Si]_1$	Siliziumgehalt der Schmelze, 1. Probe nach Heizen	Punkte
$[Si]_2$	Siliziumgehalt der Schmelze, 2. Probe nach Heizen	Punkte
SMG	Schmelzgewicht	t
$t_{1,2}$	Zeit ab Abstichende bis T-Messung 1 bzw. 2	min
$t_B$	Zeit ab Abstichende	min
$t_L$	Leerzeit der Pfanne	min
$\Delta t_M$	zeitlicher Abstand zwischen der Temperaturmessung vor und nach dem Heizen	min
$T_{n.H.}$	Temperaturmesswert nach Heizen	°C
$T_{v.H.}$	Temperaturmesswert vor Heizen	°C
$\Delta T$	gemessene Aufheizspanne	°C
$\Delta T_{gesamt}$	korrigierte gemessene Gesamtaufheizspanne	°C
$\Delta T_{korr.}$	korrigierte gemessene Aufheizspanne	°C
$\Delta T_{legieren}$	Temperaturverlust durch legieren	°C
$\Delta T_{th.}$	theoretischer Temperaturanstieg der Stahlschmelze bei einer thermischen Effizienz von 100 %	°C
$\Delta T_V$	Temperaturverluste durch zeitlich bedingte Abkühlung	°C
$\beta$	Temperaturgradient	°C/min
$\beta_M$	mittlerer Temperaturgradient	°C/min
$\gamma$	Gradient im stationären Fall	°C/min
$\eta$	Sauerstoffausnutzungsgrad	

$\nu_i$       stöchiometrischer Koeffizient

## Akronyme

CAS-OB	Composition Adjustment by Sealed Argon Bubbling Oxygen Blowing
HALT	Heating Advanced Ladle Treatment
HKM	Hüttenwerke Krupp Mannesmann
RH-KTB	Ruhrstahl Heräus Kawasaki Top Blowing
RH-OB	Ruhrstahl Heräus Oxygen Blowing
VAD	Vacuum Arc Degassing
VD-OB	Vacuum Degassing Oxygen Blowing
VOD	Vacuum Oxygen Decarburization

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 2-1:</b> Produktspektrum Rundstrangguss 2005 [3] .....	3
<b>Abbildung 2-2:</b> Produktspektrum Brammenstrangguss 2005 [3] .....	3
<b>Abbildung 2-3:</b> Produktionsanlagen und Kapazitäten pro Jahr.....	4
<b>Abbildung 3-1:</b> Schematische Darstellung eines Daido Pfannenofens [6] .....	6
<b>Abbildung 3-2:</b> thermischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Pfannengröße [27].....	7
<b>Abbildung 3-3:</b> Sauerstoffpotential als Funktion der Temperatur für Oxidationsreaktionen [10].....	8
<b>Abbildung 3-4:</b> Probenahmeschema für die Untersuchung des Makroreinheitsgrades [3] ..	14
<b>Abbildung 3-5:</b> Vergleich der Ergebnisse der Mikroreinheitsgraduntersuchung nach DIN 50602 für geheizte und nicht geheizte Schmelzen [3].....	15
<b>Abbildung 3-6:</b> Berechnete Schwefelverteilungskoeffizienten zwischen Schlacke und Stahl bei 1600 °C im System CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> mit 5 % MgO, a[Al] = 0,03 [16].....	17
<b>Abbildung 3-7:</b> Entschwefelungsgrad in Abhängigkeit vom Kalksättigungsgrad [17].....	19
<b>Abbildung 3-8:</b> Verfahrensablauf VD-OB Verfahren [3].....	20
<b>Abbildung 3-9:</b> Spülerdiagramm der VD-OB Anlage .....	21
<b>Abbildung 3-10:</b> Aufzeichnung von Spülgasdruck und Spülgasdurchfluss während der Behandlung in der VD-Anlage für Schmelze 269067 .....	22
<b>Abbildung 3-11:</b> VOD-Anlage [18].....	23
<b>Abbildung 3-12:</b> RH-OB Anlage [18] .....	24

<b>Abbildung 3-13:</b> CAS-OB Verfahren [20] .....	25
<b>Abbildung 3-14:</b> Aufheizgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffblasrate in Nm <sup>3</sup> /h t [9]25	
<b>Abbildung 3-15:</b> Vergleich zwischen garantierten und erzielten Aluminium- und Sauerstoffverbräuchen [14] .....	27
<b>Abbildung 3-16:</b> Manganverlauf beim Heizen [14] .....	28
<b>Abbildung 3-17:</b> Entschwefelung von geheizten Schmelzen[14] .....	28
<b>Abbildung 3-18:</b> Pfannenbehandlungsstand für das aluminothermische Heizen bei der Bethlehem Stahl Corporation [22].....	29
<b>Abbildung 3-19:</b> Erzielte Aufheizspanne in Abhängigkeit von der eingeblasenen Sauerstoffmenge [22] .....	30
<b>Abbildung 3-20:</b> Manganabbrand während des chemischen Heizens [22] .....	31
<b>Abbildung 3-21:</b> erzielte Aufheizspanne in Abhängigkeit der aufgeblasenen Sauerstoffmenge [23] .....	31
<b>Abbildung 3-22:</b> Vergleich der oxidierten Elemente zwischen Si-Al und Al beruhigten Stählen durch das chemische Heizen [23].....	32
<b>Abbildung 3-23:</b> Schwefelgehalt der Schmelzen vor und nach dem Heizen [23].....	32
<b>Abbildung 3-24:</b> Veränderung der Schlackenzusammensetzung durch das chemische Heizen [23] .....	33
<b>Abbildung 3-25:</b> Temperaturanstieg in Abhängigkeit der eingebrachten spezifischen Sauerstoffmenge [2] .....	34
<b>Abbildung 4-1:</b> Prozessschritte beim chemischen Heizen.....	36
<b>Abbildung 4-2:</b> Temperaturmessungen, Probenahmen und Legierungszugaben vor und nach dem chemischen Heizen.....	40
<b>Abbildung 4-3:</b> mittels HKM internem Temperaturmodell berechnete Temperaturkurve und gemessene Temperaturen .....	41
<b>Abbildung 4-4:</b> mittels HKM internem Temperaturmodell berechnete Temperaturkurve und gemessene Temperaturen .....	42
<b>Abbildung 4-5:</b> Qualitative Darstellung des Temperaturverlaufes einer chemisch geheizten Schmelze .....	43
<b>Abbildung 4-6:</b> erzielte Aufheizspanne $\Delta T$ wie sie vom Bediener gesehen wird.....	44

<b>Abbildung 4-7:</b> Gegenüberstellung der erwarteten zur gemessenen Aufheizspanne, Originaldaten.....	45
<b>Abbildung 4-8:</b> Zeitabstand zwischen der Temperaturmessung vor und nach dem Heizen.	46
<b>Abbildung 4-9:</b> graphische Darstellung der korrigierten gemessenen Aufheizspanne $\Delta T_{\text{kor.}}$ .....	47
<b>Abbildung 4-10:</b> Gegenüberstellung der erwarteten zur korrigierten gemessenen Aufheizspanne .....	50
<b>Abbildung 4-11:</b> Al- und Si-Abbrand in Abhängigkeit von der chargierten Al-Menge.....	52
<b>Abbildung 4-12:</b> Vergleich des Aluminiumgehaltes geheizter Schmelzen vor und nach dem Heizen.....	54
<b>Abbildung 4-13:</b> Vergleich des Siliziumgehaltes geheizter Schmelzen vor und nach dem Heizen.....	55
<b>Abbildung 4-14:</b> Vergleich von [S]-Gehalt geheizter Schmelzen vor und nach dem Heizen	56
<b>Abbildung 5-1:</b> gemessene korrigierte Aufheizspanne $\Delta T_{\text{kor.}}$ in Abhängigkeit vom Aluminium und Siliziumabbrand.....	59
<b>Abbildung 5-2:</b> korrigierte gemessene Aufheizspanne als Funktion des Aluminiumabbrandes.....	60
<b>Abbildung 5-3:</b> graphische Darstellung der Gesamtaufheizspanne $\Delta T_{\text{ges.}}$ .....	61
<b>Abbildung 5-4:</b> gemessene korrigierte Aufheizspanne als Funktion der aufgeblasenen Sauerstoffmenge.....	62
<b>Abbildung 5-5:</b> erzielte Gesamtaufheizspanne als Funktion der aufgeblasenen Sauerstoffmenge.....	63
<b>Abbildung 5-6:</b> Aluminiumabbrand als Funktion der aufgeblasenen Sauerstoffmenge.....	64
<b>Abbildung 5-7:</b> Nachweis der Korrelation von Sauerstoffbedarf und oxidierten Bestandteilen .....	65
<b>Abbildung 5-8:</b> Aluminiumabbrand in Abhängigkeit von der aufgeblasenen Sauerstoffmenge und dem Siliziumgehalt der Schmelzen vor dem Heizen .....	67
<b>Abbildung 5-9:</b> Siliziumabbrand in Abhängigkeit von der aufgeblasenen Sauerstoffmenge und dem Siliziumgehalt vor Heizen.....	67
<b>Abbildung 5-10:</b> Gegenüberstellung der erwarteten zur gemessenen korrigierten Aufheizspanne in Abhängigkeit des Siliziumgehaltes der Schmelzen vor dem Heizen .....	68

**Abbildung 5-11:** Sauerstoffausnutzungsfaktor in Abhängigkeit der aufgeblasenen Sauerstoffmenge .....69

**Abbildung 5-12:** Zusammenhang zwischen Al- und Si-Abbrand .....72

**Abbildung 5-13:** Si-Abbrand in Abhängigkeit von der aufgeblasenen Sauerstoffmenge und dem Siliziumgehalt vor Heizen .....73

**Abbildung 5-14:** Gegenüberstellung des als Funktion von aufgeblasener Sauerstoffmenge und Ausgangsiliziumgehalt berechneten zum gemessenen Si-Abbrand .....74

**Abbildung 5-15:** Anstieg des Siliziumgehaltes nach dem Heizen .....75

**Abbildung 6-1:** Verifizierung des Modells .....80

**Abbildung 6-2:** berechnete empfohlene Siliziumzugabe vor dem Heizen .....80

# Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 3-I:</b> Thermochemische Daten [11] .....	12
<b>Tabelle 3-II:</b> erzielbare Temperaturerhöhungen für die oben angeführten Reaktionsgleichungen .....	13
<b>Tabelle 4-I:</b> Modellparameter für die Berechnung der Aluminium, Kalk und Sauerstoffmengen beim chemischen Heizen.....	38
<b>Tabelle 4-II:</b> Konstanten aus dem Temperaturmodell von HKM .....	48
<b>Tabelle 4-III:</b> Verwendete Abkühlfaktoren für die Berücksichtigung der Kühlwirkung von Legierungsmittelzugaben zwischen den Temperaturmessungen.....	49
<b>Tabelle 5-I:</b> Schlackenzusammensetzung vor und nach dem Heizen .....	71
<b>Tabelle 5-II:</b> Konstanten für Gleichung 5-16, 5-17 und 5-20.....	78
<b>Tabelle 6-I:</b> Berechnungsbeispiele für den Vergleich zwischen alten und neuem Modell .....	82

# 1 Einleitung

Die ständig steigenden Anforderungen an die Stahlqualität, das Streben die Produktionskosten zu senken und die Einführung des Stranggusses führten zu einem Bedarf der Stahlwerke nach Verfahren mit denen Stahl nach dem Abstich aufgeheizt werden kann. Die Einführung der Pfannenmetallurgie hatte eine Entlastung der Stahlerzeugungsaggregate zur Folge. Beispielsweise dient der Elektrolichtbogenofen heutzutage ausschließlich als Einschmelz- und Frischaggregat. Die Feinungsperiode wurde in die Pfanne verlagert. Im Rahmen der Sekundärmetallurgie ist es möglich die chemische Zusammensetzung des Stahls mit höherer Genauigkeit einzustellen, tiefste Gehalte an Schwefel, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff zu erreichen, hohe Reinheitsgrade zu erreichen sowie Einschlussmodifikation zu betreiben. Dadurch kann Stahl mit höherer Qualität erzeugt werden dessen Eigenschaften mit größerer Genauigkeit einstellbar sind. All diese Behandlungsschritte führen dazu, dass die Verweilzeit der Stahlschmelze in der Pfanne sich verlängert und dabei der Temperaturabfall höher wird. Für den Strangguss ist es erforderlich die Schmelze zur geplanten Zeit mit der geforderten Gießtemperatur anzuliefern, um Gießunterbrechungen vermeiden zu können. Daher ist eine zusätzliche Aufgabe der Sekundärmetallurgie, die Temperatur des Stahls einzustellen. Falls keine Heizmöglichkeit in der Sekundärmetallurgie besteht muss durch entsprechende Wahl der Überhitzung im Stahlerzeugungsaggregat sichergestellt werden, dass der Stahl am Ende der Behandlung nicht zu kalt für das Vergießen ist. Die Überhitzung ist jedoch aufgrund des höheren Energieverbrauches, der längeren Schmelzzeit und der verringerten Haltbarkeit der Feuerfest-Zustellung mit zusätzlichen Kosten verbunden. [1, 2] Zusätzliche Grenzen sind der Überhitzung durch die Einstellung niedriger Phosphorgehalte gesetzt. Die Möglichkeit Stahl in der Pfanne heizen zu können, kann für eine Reduktion der Abstichtemperatur des

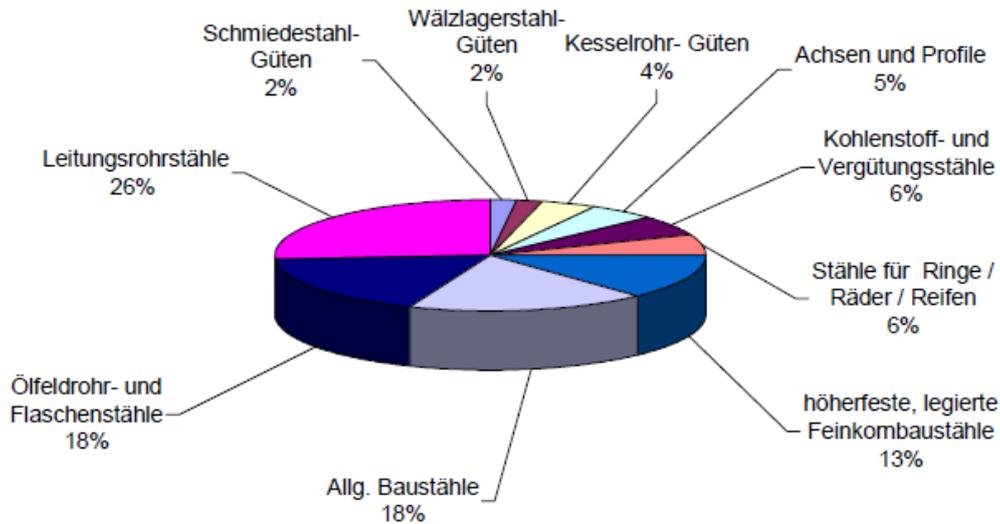
Stahlerzeugungsaggregates genutzt werden und erhöht die Flexibilität in der Sekundärmetallurgie, da unvorhergesehene Temperaturverluste, die während der Behandlung auftreten, ausgeglichen werden können. Das Heizen kann elektrisch über Lichtbogen oder chemisch durch die Oxidation von Aluminium erfolgen. Das chemische Heizen mit Aluminium wird als aluminothermisches Heizen bezeichnet. Dabei wird dem Stahl Aluminium zulegiert, welches durch Aufblasen von Sauerstoff auf die Schmelze oxidiert wird. Die dabei frei werdende Reaktionsenthalpie heizt Stahl und Schlacke auf.

Das aluminothermische Heizen wird von den Hüttenwerken Krupp Mannesmann (HKM) angewendet. Mit dem bei HKM angewendetem Heizmodell wird die benötigte Aluminium-, Sauerstoff- und Kalkmenge für eine geforderte Aufheizspanne berechnet. Die Praxis zeigt, dass damit jedoch die Aufheizspannen nicht erreicht werden. Zusätzlich kommt es zu einem Abbrand von Silizium. Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem aluminothermischen Heizen in der Sekundärmetallurgie. Für HKM wird ein mathematisches Modell erstellt, mit dem die geforderten Aufheizspannen bei geringer Beeinflussung der Schmelzenzusammensetzung erreicht werden.

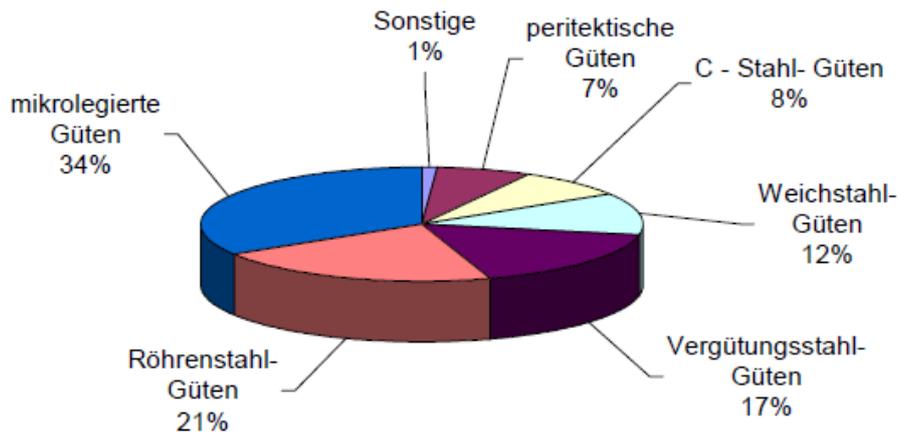
## 2 Die Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH

Das Unternehmen Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH (HKM) betreibt ein integriertes Hüttenwerk mit Sitz in Duisburg-Huckingen, Deutschland. Das Stahlwerk hat eine jährliche Produktionskapazität von 5,6 Mio. t Rohstahl. Mit rund 3000 Mitarbeitern wurden im Jahr 2012 5,2 Mio. t Stahl produziert. Das entspricht ungefähr 12 % des in Deutschland hergestellten Rohstahls. Das Lieferprogramm umfasst Brammen für die Verarbeitung zu Großrohren und Karosseriebauteilen weiters Rundstahl für Schmiedezwecke und die Herstellung nahtloser Rohre. Geliefert wird das Vormaterial an die drei Gesellschafter ThyssenKrupp Steel Europe AG (50 %), Salzgitter Mannesmann GmbH (30 %) und

Vallourec & Mannesmann Tubes S.A.S (20 %). Produziert werden über 1000 verschiedene Stahlsorten. [3, 4] Das Produktspektrum der auf zwei Rundstranggießanlagen gegossenen Rundstränge ist in **Abbildung 2-1** dargestellt. Der Großteil dient als Vormaterial für nahtlose Rohre. Auf drei Brammenstranggießanlagen werden zahlreiche Stahlgüten für Flachprodukte vergossen. Das Gütespektrum der erzeugten Flachprodukte ist in **Abbildung 2-2** dargestellt.



**Abbildung 2-1:** Produktspektrum Rundstrangguss 2005 [3]



**Abbildung 2-2:** Produktspektrum Brammenstrangguss 2005 [3]

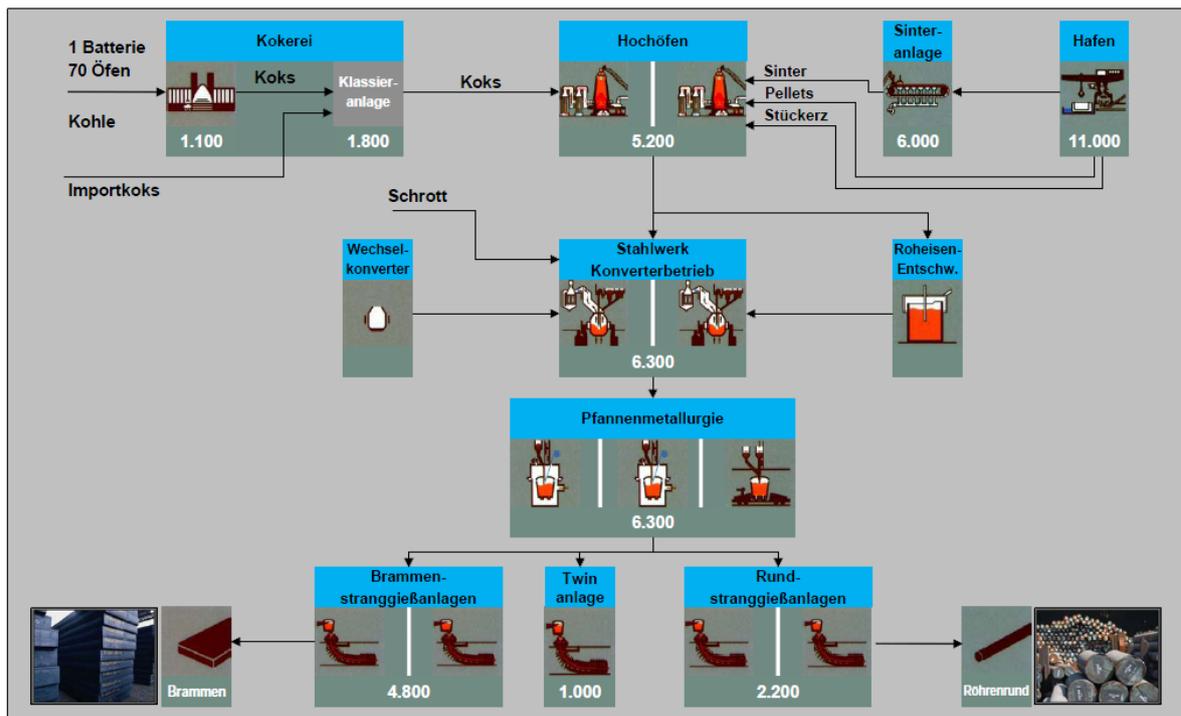
Als Reduktionsmittel setzt HKM neben Öl und Erdgas bis zu 1,7 Mio Tonnen Koks jährlich in den Hochöfen ein. Den Großteil dieser Koksmenge wird von der eigenen Kokerei produziert. Die Kokerei hat eine Jahreskapazität von 1,08 Mio. Tonnen pro Jahr. Das stückig

machen der Feinerze erfolgt in der Sinteranlage mit einer Jahreskapazität von 6 Mio Tonnen. Für die Erzeugung von Roheisen stehen zwei Hochöfen zur Verfügung. Hochofen A hat einen Gestelldurchmesser von 10,3 m und eine Jahreskapazität von 2,5 Mio Tonnen, bei Hochofen B beträgt der Gestelldurchmesser 11 m und die Jahreskapazität 2,7 Mio Tonnen. Gefrischt wird das Roheisen in zwei Konvertern mit einem Fassungsvermögen von 280 Tonnen und einer Sauerstoffblasrate von 2,6 m<sup>3</sup>/t/min. Für die Sekundärmetallurgie ist das Stahlwerk mit zwei Pfannenstand Entgasungsanlagen und drei Argonspülständen ausgestattet. Vergossen wird der Stahl auf drei Brammenstranggießanlagen und zwei Rundstranggießanlagen. [5] Eine Übersicht der Produktionsanlagen und deren Kapazitäten zeigt **Abbildung 2-3**.

## Produktionsanlagen und Kapazitäten

(in 1.000 t/a)

WIR BEI **HKM**



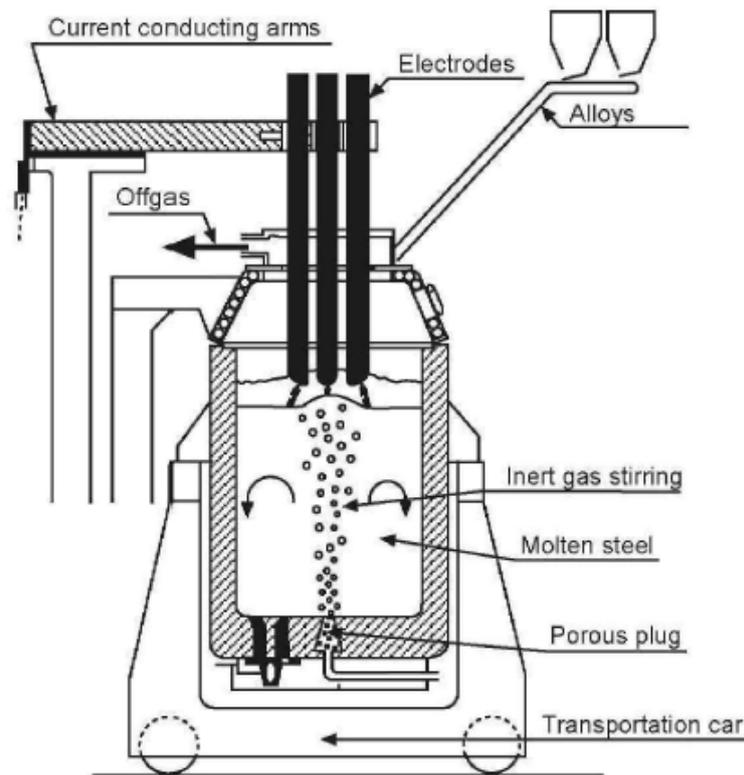
**Abbildung 2-3:** Produktionsanlagen und Kapazitäten pro Jahr

## 3 Verfahren zum Aufheizen von Stahlschmelzen in der Pfanne

Das Heizen von Stahl in der Pfanne ist elektrisch über Lichtbogen oder chemisch durch das Einbringen von Sauerstoff und Aluminium möglich. Im diesem Kapitel werden diese zwei Verfahren und Anlagen in denen diese angewendet werden vorgestellt.

### 3.1 Elektrisches Heizen über Lichtbogen im Pffannenofen

Pffannenöfen zählen zu den am weitest verbreiteten Anlagen der Sekundärmetallurige. Die Produktivität des Stahlerzeugungsaggregates kann durch einen Pffannenofen erhöht werden, weil die Abstichtemperatur gesenkt werden kann und die Feinungsperiode in die Pfanne verlagert wird. Der Pffannenofen dient neben dem Heizen auch für Entschwefelung, Legieren und Einschlußmodifikation. [1] Es gibt je nach Hersteller verschiedene Typen von Pffannenöfen. Beispiele sind ASEA-SKF, Daido-NKK, Finkl-Mohr, Fuchs Pffannenöfen. In **Abbildung 3-1** ist ein von Daido Steel entwickelter Pffannenofen dargestellt. Durch Zünden eines Lichtbogens zwischen Elektroden aus Kohlenstoff und dem Stahlbad wird der Stahl aufgeheizt. Während des Heizens wird das Bad mit Spülgas gerührt, welches durch einen Spülstein im Pffannenboden eingebracht wird. Eine Alternative ist das elektromagnetische Rühren. Dies dient der Homogenisierung von Temperatur und chemischer Zusammensetzung der Schmelze.



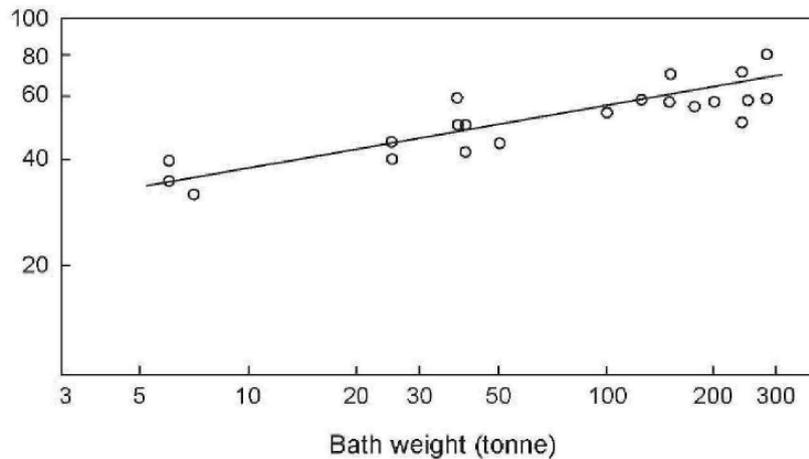
**Abbildung 3-1:** Schematische Darstellung eines Daido Pfannenofens [6]

Ruddlestone u.a. [7] nennen als die Hauptkostenfaktoren für den Betrieb eines Pfannenofens Strom-, Elektroden- und Feuerfestmaterialmaterialkosten. Der thermische Wirkungsgrad ergibt sich aus dem Verhältnis der erzielten Temperaturerhöhung zur theoretischen Temperaturerhöhung welche auf Basis der zugeführten elektrischen Energie bei einem thermischen Ausnutzungsgrad von 100 % berechnet wird, wie **Gleichung 3-1** beschreibt. Die Wärmekapazität von Stahl beträgt 0,22 kWh/t. Der thermische Wirkungsgrad nimmt mit zunehmender Pfannengröße zu, wie Untersuchungen von Cotchen [27] in **Abbildung 3-2** zeigen. Für eine 300 Tonnen Schmelze beträgt dieser ca. 70 %.

$$\eta = \frac{\Delta T}{\Delta T_{th.}} = 0,22 \frac{\Delta T}{E} \quad 3-1$$

Um den thermischen Wirkungsgrad zu erhöhen, die Aufheizzeiten zu verkürzen und den feuerfest Verschleiß zu minimieren, soll der Lichtbogen mit Schlacke bedeckt sein und das Rühren mit Spülgas mit einer Rate von ca. 0,5 Nm<sup>3</sup>/min praktiziert werden. Die Lichtbogenlänge wird bestimmt durch Spannung und Stromstärke. Durch Erhöhung der Stromstärke und Reduktion der Spannung, kann die Lichtbogenlänge verkürzt und damit an die Schlackendicke angepasst werden. Dadurch werden Strahlungsverluste vermieden.

Aufheizzeiten in einem Stück sind zur Schonung des feuerfest Materials auf ca. 15 Minuten limitiert.



**Abbildung 3-2:** thermischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Pfannengröße [27]

Der Elektrodenverbrauch nimmt mit steigender Stromdichte und mit steigender Aufheizdauer zu. Für eine Aufheizdauer von 15 Minuten und einer Stromdichte von 10 A/cm<sup>2</sup> werden Verbräuche von 0,1 bis 0,3 kg/t angegeben, für 80 Minuten und 40 A/cm<sup>2</sup> Verbräuche von 0,4 bis 0,8 kg/t. [8] Aufheizraten von 3 bis 4 °C/min können erreicht werden [9].

Elektroden wie sie beim Pfannenofen verwendet werden kommen auch bei einer VAD (Vacuum Arc Degasser) Anlage zum Einsatz. Bei dieser Anlage handelt es sich um eine Pfannenstandentgasungsanlage mit der Möglichkeit des elektrischen Heizens der Schmelze.

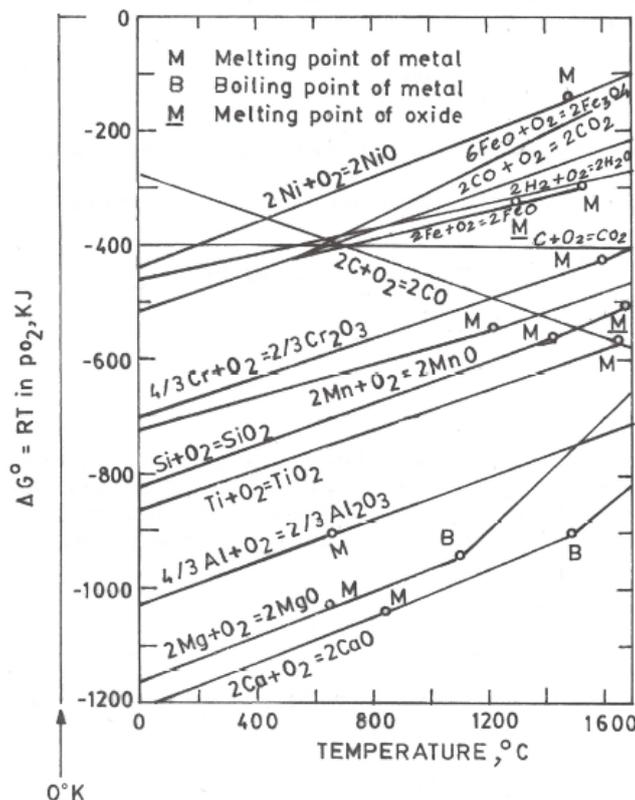
### 3.2 Chemisches Heizen

Der Vorteil des chemischen Heizens gegenüber dem Heizen mit Lichtbogen sind die geringeren Investitionskosten, geringere Betriebskosten und der geringere Platzbedarf für die Realisierung, da in einer bestehenden Anlage nur die Integration einer Sauerstoffblaslanze notwendig ist. Ein Pfannenofen benötigt hingegen zusätzliche Stellfläche die nicht in allen Stahlwerken zur Verfügung steht. Während im Pfannenofen Aufheizraten von 3 bis 4 °C/min erreicht werden, beträgt diese beim chemischen Heizen bis zu 15 °C/min. Eine Aufkohlung des Stahls durch die Graphitelektroden des Pfannenofens wird vermieden.

### 3.2.1 Theoretische Grundlagen des chemischen Heizens

#### 3.2.1.1 Aufheizwirkung von Aluminium und Silizium

Das chemische Heizen einer Stahlschmelze basiert auf der Grundlage der Verbrennung eines Elementes welches ein stabileres Oxid bildet als Eisen und der im Stahl vorliegenden Legierungselemente. Ein Maß für die Stabilität von Oxiden ist deren freie Bildungsenthalpie bzw. das Sauerstoffpotential der Oxidationsreaktion. Je negativer die freie Bildungsenthalpie eines Metalloxids ist, desto stabiler ist es. Ein Metall-Metalloxid System mit niedrigem Sauerstoffpotential wirkt auf ein System mit höherem Sauerstoffpotential reduzierend. In **Abbildung 3-3** ist das Sauerstoffpotential von Oxidationsreaktionen in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Zu erkennen ist, dass Aluminium stabilere Oxide als beispielsweise Silizium, Mangan, Kohlenstoff oder Eisen bildet. Aus diesem Grund ist ein Zulegiere von Aluminium und dessen Oxidation durch Aufblasen von Sauerstoff bei geringem Abbrand von Legierungselementen möglich. Da nach dem Sauerstoffpotential die Siliziumoxidation das nächst stabilere Oxid nach der Aluminiumoxidation bildet, ist beim chemischen Heizen ein zusätzlicher Siliziumabbrand vor einem Mangan und Kohlenstoffabbrand zu erwarten.



**Abbildung 3-3:** Sauerstoffpotential als Funktion der Temperatur für Oxidationsreaktionen [10]

Die dabei frei werdende Verbrennungsenthalpie heizt Stahl und Schlacke in der Pfanne auf. Oxide bilden das Verbrennungsprodukt und müssen durch eine Spülgasbehandlung entfernt werden, da sie im Stahl nichtmetallische Einschlüsse darstellen und somit zu einer Verringerung des Reinheitsgrades führen würden. Um dabei die chemische Zusammensetzung der Schlacke nicht zu verändern, wird im Zuge des chemischen Heizens zusätzlich Kalk zugegeben. Dadurch soll eine mögliche Rückschwefelung verhindert werden.

Bei betrieblicher Anwendung des chemischen Heizens wird dem Stahl Aluminium zulegiert und mit Sauerstoff nach **Gleichung 3-6** umgesetzt. Sehr geringe Aluminiumgehalte können zu einem verstärkten Abbrand von Legierungselementen führen und bei höheren Kohlenstoffgehalten kann es zur Bildung von CO kommen. Aus diesem Grund wird das aluminothermische Heizen bei HKM nur für Stähle mit einem Aluminiumgehalt größer 0,01 % und einem Kohlenstoffgehalt kleiner 0,5 % angewendet. Bei stöchiometrischer Umsetzung des Sauerstoffs werden für die Oxidation von 1 kg Al 0,62 Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> und für 1 kg Si 0,8 Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> benötigt. Reaktionsenthalpien können aus Standardbildungsenthalpien nach **Gleichung 3-2** berechnet werden, wobei die stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte positiv und jener der Edukte negativ gezählt werden. Das Energieniveau der gemeinsamen Elemente wurde dabei als gemeinsames Bezugsniveau gewählt.

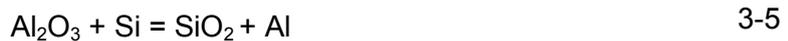
$$\Delta_r H(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i(T) \quad 3-2$$

Standardbildungsenthalpien sind für eine Standardtemperatur von 298 Kelvin tabelliert und entsprechen der Reaktionenthalpie der Bildungsreaktion wenn alle Reaktanden bei Standardtemperatur vorliegen. Für jene Reaktanden welche nicht bei Standardtemperatur vorliegen, ist die Enthalpie  $\Delta H_{298}^{T_2}$  welche notwendig ist um sie von 298 Kelvin auf T<sub>2</sub> zu erwärmen zur Standardreaktionsenthalpie zu addieren, wenn es sich um ein Produkt handelt bzw. zu subtrahieren, wenn es sich um ein Edukt handelt. Die Änderung der Enthalpie einer Substanz mit der Temperatur ist laut **Gleichung 3-3** verknüpft mit deren Wärmekapazität und kann nach **Gleichung 3-4** berechnet werden, wobei die Koeffizienten A, B, C und D in **Tabelle 3-II** angegeben sind.

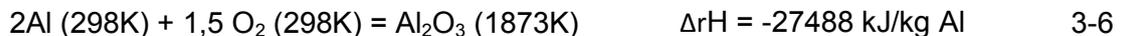
$$\Delta H_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad 3-3$$

$$\Delta H_{T_1}^{T_2} = A(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} B(T_2^2 - T_1^2) - C \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + D \frac{1}{3} (T_2^3 - T_1^3) \quad 3-4$$

Berechnet wird die Bildungsenthalpie von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und von  $\text{SiO}_2$ , da beim aluminothermischen Heizen bei HKM auch ein Siliziumabbrand beobachtet wird. Auch wenn Aluminium die höhere Sauerstoffaffinität als Silizium besitzt, wie in **Abbildung 3-3** zu sehen ist, ist das Gleichgewicht zwischen den Oxiden zu beachten, **Gleichung 3-5**, was die Erklärung für den zusätzlich auftretenden Siliziumabbrand liefert.



Bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie der **Gleichungen 3-6 bis 3-8** wird berücksichtigt, dass die Oxide eine Temperatur von 1873 Kelvin aufweisen, welche als Stahltemperatur angenommen wird, und Al, Si sowie  $\text{O}_2$  mit Raumtemperatur eingebracht werden. Silizium welches bereits vor dem Heizen im Stahl vorhanden ist, und zusätzlich zum zulegierten Aluminium abbrennt wird nach **Gleichung 3-8** umgesetzt. Bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie wird die Lösungsenthalpie von Silizium in Eisen mit  $-131,37 \text{ kJ/mol}$  [11] berücksichtigt und das Silizium befindet sich bereits auf Stahltemperatur. Die Unterschiede fallen im Vergleich zu **Gleichung 3-7**, die für zulegiertes Silizium gelten würde, gering aus. Im Vergleich dazu nennt Turkdogan [8] eine Reaktionsenthalpie von  $27000 \text{ kJ/kg Al}$  und  $28500 \text{ kJ/kg Si}$  in einer Fe-Si Legierung (75 % Si).



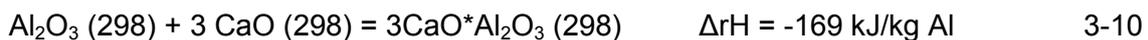
Ohne Berücksichtigung der Verschlackung der Oxide mit einer damit verbundenen Verschlackungsenthalpie liefern Aluminium und Silizium je Kilogramm nahezu eine identische Heizwirkung, wie der Vergleich der Reaktionsenthalpien zeigt. In **Tabelle 3-II** ist die erzielbare Temperaturerhöhung bei Eisen unter Anwendung von **Gleichung 3-9** berechnet.

$$\frac{\Delta rH}{cp} = \Delta T \quad 3-9$$

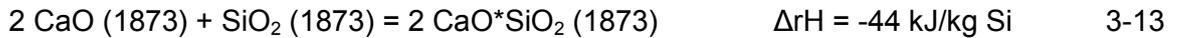
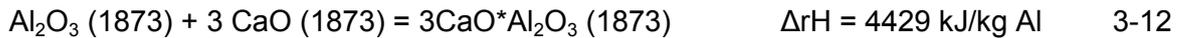
Die Wärmekapazität von flüssigem Eisen beträgt  $824 \text{ kJ/K}^{\circ}\text{t}$ . [11] Demnach ist unter der Annahme eines thermischen Wirkungsgrades von 100 % für 1 kg Element je Tonne Eisen eine Temperaturerhöhung von  $33,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Aluminium und von  $32,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Silizium erzielbar. Unter Berücksichtigung des Sauerstoffbedarfs für die Verbrennung ergibt sich für  $1 \text{ Nm}^3$

eingebrachten Sauerstoff bei einem Sauerstoffausnutzungsgrad von 100% je Tonne Eisen eine Temperaturerhöhung von 53,6 °C wenn damit Aluminium oxidiert wird bzw. 41,1 °C wenn damit Silizium oxidiert wird, was einem Unterschied von circa 20 % entspricht. Bei einer gegebenen Sauerstoffblasrate sind daher die erzielbaren Aufheizraten für Silizium um 20 % geringer als für Aluminium. Aus diesem Grund wird Aluminium für das chemische Heizen bevorzugt. Zusätzlich erfolgt die Abscheidung der Tonerde rascher als von Silikaten. Dieses Verhalten wird mit den Grenzflächeneigenschaften in Zusammenhang gebracht. Tonerde hat eine sehr hohe Grenzflächenspannung gegenüber Stahl und wird kaum benetzt. Dadurch ist die Anlagerungswahrscheinlichkeit größer wodurch sich gröbere Teilchen bilden, die sich schneller abscheiden lassen. Eine hohe Grenzflächenspannung zwischen Einschluss und Stahl begünstigt auch deren Aufnahme durch die Schlacke. [12]

Verschlackungsenthalpien sind nur bei bekannter Schlackenzusammensetzung mit einer Software für chemische Thermodynamik wie zum Beispiel Fact Sage berechenbar. Im Folgenden soll eine Abschätzung der Verschlackungsenthalpien vorgenommen werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach **Gleichung 3-10** zu Tricalciumaluminat und  $\text{SiO}_2$  nach **Gleichung 3-11** zu Dicalciumsilikat verschlackt wird. Für Raumtemperatur sind die Verschlackungsenthalpien mit **Gleichung 3-2** aus den Standardbildungsenthalpien aus **Tabelle 3-I** berechenbar. Dabei zeigt sich, dass die Verschlackung exotherm verläuft wenn alle Reaktionspartner bei 298 Kelvin vorliegen, wobei Silizium mit 5351 kJ/kg wesentlich mehr Wärme liefert als Aluminium mit 169 kJ/kg.



Diese Werte können jedoch nicht herangezogen werden, da Tricalciumaluminat und Dicalciumsilikat bei Stahlerzeugungstemperaturen flüssig in der Schlacke vorliegen. In der Literatur [11] werden Angaben über deren Bildungsenthalpie und deren Wärmekapazität gemacht wie sie in **Tabelle 3-I** angeführt sind, jedoch sind keine Angaben zur Schmelzenthalpie zu finden. Als Näherung wird für die Schmelzenthalpie von 1 mol Tricalciumaluminat jene für 3 mol CaO und 1 mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  herangezogen und für 1 mol Dicalciumsilikat jene für 2 mol CaO und 1 mol  $\text{SiO}_2$  herangezogen. Zu beachten ist auch, dass die Mischungsenthalpie der flüssigen Verbindungen mit der Schlacke unbekannt ist. Bei Stahlerzeugungstemperaturen zeigt diese Abschätzung, dass die Verschlackung von Tonerde ein endothermer Prozess ist, **Gleichung 3-12**, bzw. vernachlässigbar gering ist, **Gleichung 3-13**.



Für die Gesamtreaktion bedeutet dies, dass Aluminium nach **Gleichung 3-14** 28 °C/kg/t Stahl liefert und Silizium nach **Gleichung 3-15** 32,9 °C/kg/t Stahl.



**Tabelle 3-I:** Thermochemische Daten [11]

	$\Delta H_f (298)$ [kJ/mol]	cp [J/Kmol]			$\Delta H_{\text{trans}}$ [kJ/mol]	Ts [K]	$\Delta H$ T2-T1 [kJ/mol]	T1 [K]	T2 [K]
		A	B	C					
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-1675,7	117,49	1,04E-02	-3,71E+06	107	2325	192,3	298	1873
$\text{SiO}_2$ (cr) (298-540)	-908,3	43,93	3,88E-02	-9,69E+05			13,1	298	540
$\text{SiO}_2$ (cr) (540-2000)		71,63	1,88E-03	-3,91E+06	1,3		93,4	540	1873
CaO	-634,9	50,42	4,18E-03	-8,49E+05	52,3	2900	84,2	298	1873
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (298-970)	-2328,4	133,30	5,18E-02	-1,94E+06			107,1	298	970
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (970-1710)		134,56	4,61E-02		10,9		145,3	970	1710
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (1710)		205,02			14,2		33,4	1710	1873
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-3589,5	260,58	1,92E-02	-5,03E+06			429,0	298	1873
Fe (l)		46,02			13,8	1809			
Si (298-1685)		23,93	2,22E-03	-4,14E+05			35,1	298	1685
Si (1685)		27,20			50,2	1685	5,1	1685	1873
Al (298-934)		31,38	-16,4E-3	-3,60E5					
Al (934)		31,76			10,7	934			

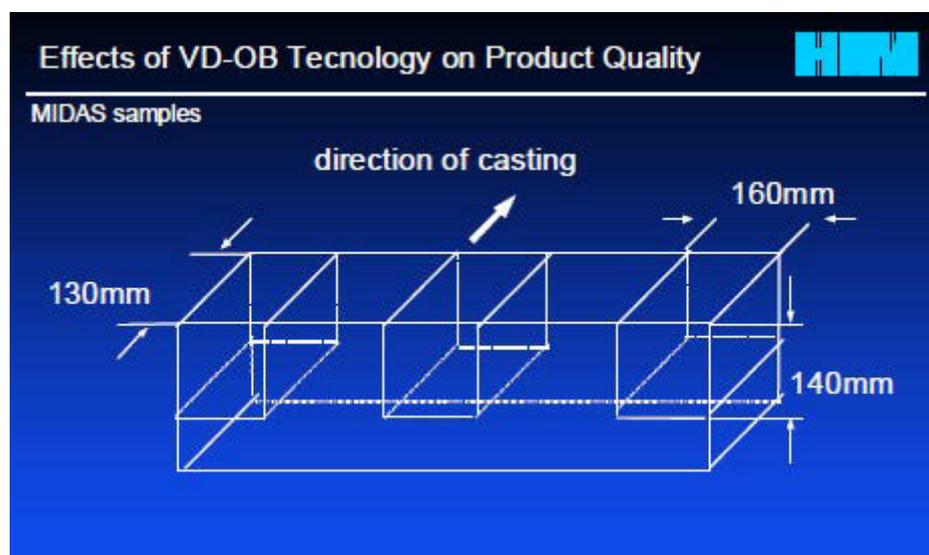
**Tabelle 3-II:** erzielbare Temperaturerhöhungen für die oben angeführten Reaktionsgleichungen

Reaktion	$\Delta rH$ [kJ/kg]	$\Delta T$ [ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{t Fe/kg}$ ]	$\Delta T$ [ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{t Fe/Nm}^3 \text{O}_2$ ]
3-6	-27488	33,4	53,6
3-7	-28503	34,6	43,4
3-8	-27045	32,8	41,1
3-14	-23060	28,0	44,9
3-15	-27089	32,9	41,2

Die Schlackenmenge beträgt bei HKM bei geheizten Schmelzen durchschnittlich 7 Tonnen. Das entspricht bei einer durchschnittlichen Stahlmenge von 275 Tonnen 25 kg Schlacke/t Stahl die ebenfalls aufgeheizt werden muss. Lindner [13] berechnet für flüssige Hochofenschlacken eine Wärmekapazität von 1,46 J/g K. In dieser Arbeit wird deshalb näherungsweise die Schlacke mit der doppelten Wärmekapazität von Stahl berücksichtigt.

### 3.2.1.2 Auswirkung des aluminothermischen Heizens auf den Reinheitsgrad

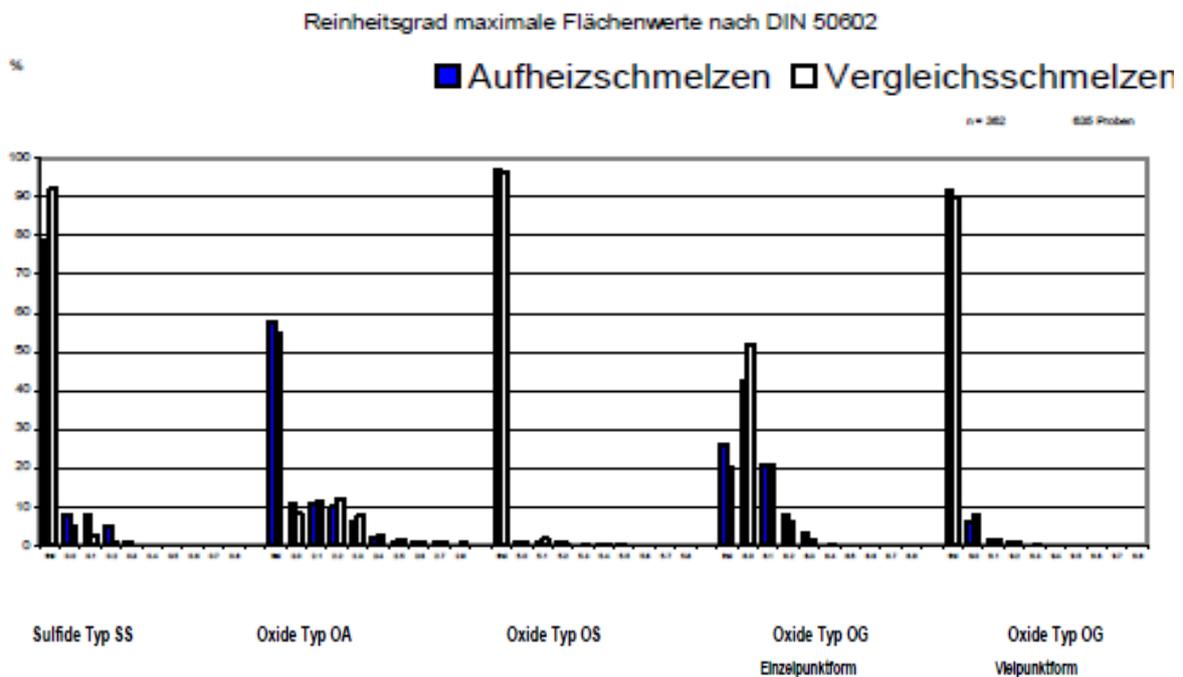
Von HKM wurden die Auswirkungen des aluminothermischen Heizens auf den makroskopischen Reinheitsgrad untersucht. Dafür wurden Schmelzen unterschiedlicher Qualitäten und Gießanlagen herangezogen. Für die Untersuchung des Makroreinheitsgrades kam das MIDAS Verfahren zum Einsatz. Bei diesem Verfahren werden dem Gießstrang eine Scheibe entnommen und aus dieser Proben längst zur Gießrichtung herausgearbeitet, wie in **Abbildung 3-4** dargestellt ist. Diese Proben werden zu einer Probe in Form eines Surfbretts ausgewalzt und anschließend mit einem Ultraschallprüfkopf untersucht.



**Abbildung 3-4:** Probenahmeschema für die Untersuchung des Makroreinheitsgrades [3]

Die Untersuchung einer sauergasbeständigen line pipe Stahlgüte zeigt mit 13 Fehlern ein sehr gutes Ergebnis. Fehleranzahlen kleiner 50 werden für Anwendungen als Rohr zur Beförderung saurer Medien als gut geeignet bezeichnet. Der Vergütungsstahl der Güte 25MnCrTiB/2 zeigt ebenfalls einen sehr guten makroskopischen Reinheitsgrad. Es liegen 12 Fehler in der Probe vor. Dieser Stahl wird zu einem geschweißten Rohr verarbeitet und findet seine Anwendung unter anderem als Antriebswellen im Kraftfahrzeugbau. Ein weiterer Vergütungsstahl der Güte 42CrMo4/A6 weist 19 Fehler auf. Dieser Stahl wird zu Mittelband ausgewalzt und findet seine Anwendung z. Bsp. als Komponente von Personenrückhaltesystemen. Zum Vergleich wird bei nicht aufgeheizten Schmelzen der Gütegruppe der Vergütungsstähle eine Fehleranzahl von 10 bis 20 erreicht. Als Beispiel aus dem Produktbereich Rundstrangguss wurde ein unlegierter Stahl der Güte 35/2 untersucht. Dieser wird zu einem Rundstrang vergossen welcher als Vormaterial für die Herstellung nahtloser Rohre dient. Während es sich bei den zuvor gezeigten Beispielen um

vakuumbehandelte Stähle handelt, wird dieser Stahl im Anschluß an den Heizprozess mit Spülgas behandelt. Dafür stehen Bodenspüler und eine Argon Spüllanze zur Verfügung wie in **Kapitel 3.2.2.1** beschrieben wird. Die untersuchte Probe zeigt mit vier Fehlern ein sehr niedriges Niveau. Zusätzlich zur Untersuchung des Makroreinheitsgrades an Stranggussprodukten wurde der Mikroreinheitsgrad von Blechproben nach DIN 50602 untersucht. Es wurden die Ergebnisse der Blechproben von 362 aluminothermisch aufgeheizten Schmelzen mit 635 ungeheizten Schmelzen verglichen. Dabei wurden nur geringe Abweichungen der axialen Flächenwerte bezüglich der sulfidischen Einschlüsse bei geheizten Schmelzen festgestellt wie in **Abbildung 3-5** zu sehen ist.



**Abbildung 3-5:** Vergleich der Ergebnisse der Mikroreinheitsgraduntersuchung nach DIN 50602 für geheizte und nicht geheizte Schmelzen [3]

Bei HKM kommt für das Heizen der Schmelzen das VD-OB Verfahren, welches in **Kapitel 3.2.2** beschrieben wird, zum Einsatz. Dieses Verfahren eignet sich um Stähle mit hohen Anforderungen bezüglich des oxidischen Reinheitsgrades herzustellen. Die guten Ergebnisse hinsichtlich des Makro- und Mikroreinheitsgrades geheizter Schmelzen zeigen, dass die Anwendung eines aluminothermischen Heizverfahrens in Kombination mit einer Vakuum- oder Spülgasbehandlung keinerlei Einschränkungen im Hinblick auf die Verwendung der geheizten Schmelzen bedeutet. [3] Die positiven Erfahrungen bezüglich des Reinheitsgrades geheizter Schmelzen werden durch Reinheitsgraduntersuchungen von in einer HALT (Heating Advanced Ladle Treatment) Anlage geheizten Schmelzen bestätigt. Auch bei diesem Verfahren zum aluminothermischen Heizen ist keine negative

Beeinträchtigung des Reinheitsgrades zu sehen. [14] Jung u.a. untersuchten den Einfluss des aluminothermischen Heizens in einer RH-OB Anlage auf den Reinheitsgrad [15]. Während und kurz nach dem Sauerstoffblasen wurde eine Verminderung des Reinheitsgrades festgestellt. Bei ausreichender Zirkulation der Schmelze nach dem Aufheizprozess werden jedoch bei geheizten Schmelzen Reinheitsgrade, welche auf dem Niveau von ungeheizten Schmelzen liegen, erreicht.

### 3.2.1.3 Einfluss auf die Entschwefelung

Der Übergang des Schwefels von der Schmelze in die Pfannenschlacke kann nach **Gleichung 3-16** beschrieben werden. Der Schwefel wird dabei in ein Sulfidion übergeführt und durch die Metallionen der Schlacke gebunden. Das Kation welches sich in dieser Reaktion aufgrund seiner hohen Schwefelaffinität vorrangig beteiligt ist  $\text{Ca}^{2+}$ . Die Elektronen für die Reduktion stammen von den Sauerstoffionen der Schlacke, welche dabei oxidiert werden und in den Stahl übergehen. [12]



Ausgehend von der Gleichgewichtskonstanten für **Gleichung 3-16** wird für das Gleichgewichtssystem Stahl-Schlacke eine modifizierte Sulfidkapazität  $C_s'$  definiert, **Gleichung 3-17**. Diese hängt ausschließlich von der Schlackenzusammensetzung und der Temperatur ab. Mit dieser Kenngröße wird die Fähigkeit der Schlacke Schwefel aufzunehmen beschrieben. [16]

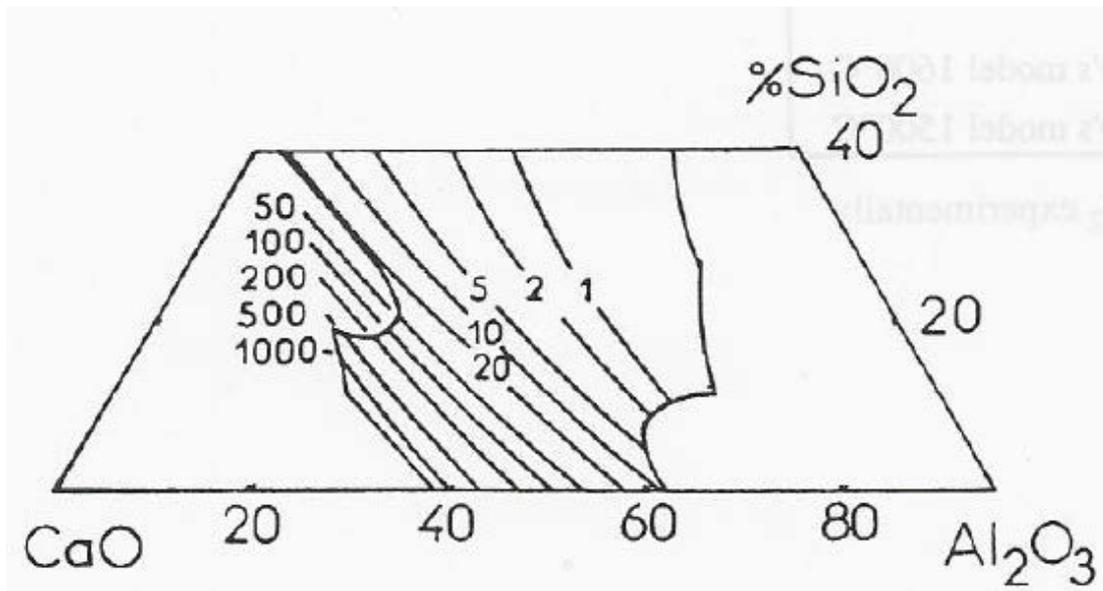
$$C_s' = \frac{(\text{S})}{a_{[\text{S}]}} a_{[\text{O}]} \quad 3-17$$

Die modifizierte Sulfidkapazität kann nach **Gleichung 3-18** in den Schwefelverteilungskoeffizient  $L_s$  umgerechnet werden. [16] Dieser beschreibt das Verhältnis der Schwefelkonzentrationen, die sich im Gleichgewicht zwischen Stahl und Schlacke einstellen. Je größer  $L_s$  desto geringer ist die spezifische Schlackenmenge, welche für einen gewünschten Entschwefelungsgrad benötigt wird. bzw. desto geringer sind die erreichbaren Badschwefelgehalte bei gegebener spezifischer Schlackenmenge. Aus diesem Grund sind hohe Schwefelverteilungskoeffizienten anzustreben. Dafür sind bei gegebener Temperatur die Faktoren Schlackenzusammensetzung und die Sauerstoffaktivität des Stahls ausschlaggebend. Schlacken mit einer Zusammensetzung, die mit einer hohen Sulfidkapazität verbunden ist, führen in Kombination mit niedrigen Sauerstoffaktivitäten im Stahl zu hohen Verteilungskoeffizienten. Bei der Desoxidation des Stahls mit Aluminium wird

die Sauerstoffaktivität durch die Aluminiumaktivität in der Stahlschmelze bestimmt. Eine steigende Aluminiumaktivität führt durch die damit verbundene Abnahme der Sauerstoffaktivität zu einem steigenden Schwefelverteilungskoeffizienten.

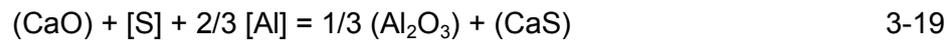
Pfannenschlacken in der Sekundärmetallurgie bestehen überwiegend aus den Komponenten CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und MgO. In **Abbildung 3-6** ist die Abhängigkeit des Schwefelverteilungskoeffizienten von der Schlackenzusammensetzung für das Schlackensystem CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mit 5 % MgO bei einer Aluminiumaktivität von 0,03 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die höchsten Verteilungskoeffizienten und damit einhergehend die höchsten Sulfidkapazitäten für kalkgesättigte Schlacken erzielt werden, wobei Werte von bis zu 1000 erreicht werden.

$$L_s = \frac{(S)}{[S]} = \frac{Cs'}{f_{[S]}a_{[O]}} \quad 3-18$$



**Abbildung 3-6:** Berechnete Schwefelverteilungskoeffizienten zwischen Schlacke und Stahl bei 1600 °C im System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mit 5 % MgO, a[Al] = 0,03 [16]

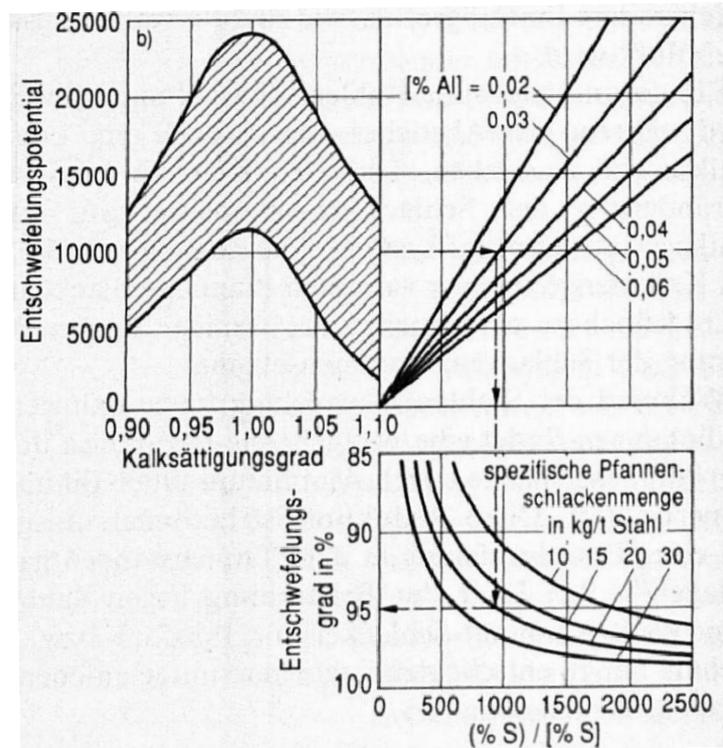
Wenn die Sauerstoffionen für die Entschwefelung in **Gleichung 3-16** von CaO stammen, kann die Entschwefelung mit Hilfe einer Pfannenschlacke für aluminiumdesoxidierte Schmelzen nach **Gleichung 3-19** beschrieben werden. Höchste Schwefelverteilungskoeffizienten werden demnach bei hoher Kalkaktivität und niedriger Tonerdeaktivität erreicht. Dies trifft für kalkgesättigte Schlacken zu, bei denen die Kalkaktivität den Wert Eins annimmt.



Der Zusammenhang zwischen dem Kalksättigungsgrad der Schlacke und deren Entschwefelungspotential ist in **Abbildung 3-7** dargestellt. Der Kalksättigungsgrad ist als das Verhältnis des CaO Gehaltes der vorliegenden Schlacke zu ihrem Sättigungsgehalt definiert. Im Bereich der Kalksättigung ist der Sättigungsgrad definitionsgemäß 1. Das Entschwefelungspotential, **Gleichung 3-20**, ist aus **Gleichung 3-19** abgeleitet. Es ist ein Maß für den erreichbaren Entschwefelungsgrad während der Vakuumbehandlung und kann durch eine Probenahme im laufenden Betrieb bestimmt werden.

$$\text{Entschwefelungspotential} = \frac{(\text{S})}{[\text{S}]} \frac{1}{[\text{Al}]^{2/3}} \quad 3-20$$

Das höchste Entschwefelungspotential wird für kalkgesättigte Schlacken erreicht. Für kalkuntersättigte Schlacken sinkt das Entschwefelungspotential aus thermodynamischen Gründen wie dies auch anhand **Abbildung 3-6** erwartet werden kann. Der Abfall für kalkübersättigte Schlacken ist durch die Heterogenität der Schlacke und den damit verbundenen Abfall der Reaktionskinetik begründbar. Weiters ist in **Abbildung 3-7** dargestellt, wie sich aus dem Entschwefelungspotential in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt des Stahls und der spezifischen Pfannenschlackenmenge der Entschwefelungsgrad ergibt. Bei einer kalkgesättigten Schlacke mit einem Entschwefelungspotential über 10000, einem Aluminiumgehalt des Stahls von 0,03 % am Ende der Stahlentschwefelung sowie einer spezifischen Pfannenschlackenmenge von 20 kg/t Stahl ist ein Entschwefelungsgrad von 95 % erreichbar. [17]



**Abbildung 3-7:** Entschwefelungsgrad in Abhängigkeit vom Kalksättigungsgrad [17]

Beim aluminothermischen Heizen nimmt der Tonerdegehalt der Schlacke zu. Wie **Abbildung 3-6** zeigt nimmt dadurch der Schwefelverteilungskoeffizient ab, wodurch es zu einer Rückführung des Schwefels von der Schlacke in den Stahl kommt. Um dies zu vermeiden, muss zusätzlich zum Heizationaluminium Kalk chargiert werden, sodass nach dem Heizen im Idealfall eine kalkgesättigte Schlacke erreicht wird.

### 3.2.2 Anlagen welche für das chemische Heizen genutzt werden

Das chemische Heizen ist auf Anlagen der Sekundärmetallurgie überall dort möglich, wo Sauerstoff in die Schmelze eingebracht werden kann. Je nach Anlage wird der Sauerstoff mit einer Lanze auf- oder eingeblasen. Vorgestellt werden Vakuumbehandlungsverfahren, das CAS-OB Verfahren und die HALT Anlage, welche aufgrund der Möglichkeit des Sauerstoffeinbringens ein chemisches Heizen möglich machen. Die HALT Anlage entspricht vom Funktionsprinzip einer CAS-OB Anlage. HALT steht für Heating Advanced Ladle Treatment und ist eine vom Anlagenbauer Paul Wurth eingetragene Marke. Deshalb wird die HALT Anlage im Kapitel der CAS-OB Anlage angeführt.

### 3.2.2.1 Vakuumbehandlungsanlagen

#### Pfannenstandentgasung mit Sauerstoffzusatz unter Atmosphärendruck (VD-OB)

Das VD-OB Verfahren zählt zu den Pfannenstandentgasungsverfahren bei dem sich die gesamte Pfanne im Vakuumgefäß befindet, wie in **Abbildung 3-8** dargestellt ist. Mit Hilfe einer Sauerstoffblaslanze wird unter Atmosphärendruck Sauerstoff auf die Schmelze aufgeblasen. Dieses Verfahren wird von HKM für das aluminothermische Heizen verwendet.

Während des Sauerstoffaufblasens wird zunächst eine Schlacke erzeugt, die heißer als das Stahlbad ist. Für einen thermischen Ausgleich zwischen Schlacke und Stahlbad und einen hohen thermischen Wirkungsgrad ist eine Spülgasbehandlung während des Aufblasprozesses essentiell. Die Oxidationswärme wird damit abtransportiert und gleichmäßig im Stahlbad verteilt. Dadurch werden ein Hitzestau und die damit verbundenen negativen Auswirkungen auf das Feuerfestmaterial vermieden. Weiters erfolgt dabei die Abscheidung der gebildeten Tonerde in die Schlacke. Bei Gießpfannen welche bei HKM magnesitisch zugestellt sind, konnten bisher keine negativen Auswirkungen bezüglich des Feuerfestverschleißes beobachtet werden. An der Anlage hingegen tritt bei häufigen Aufheizvorgängen an der Auskleidung des VD-Gewölbedeckels, welcher mit Tonerdespritzbeton zugestellt ist, sowie am in der Anlage befindlichen monolithischen Einhängedeckel ein vorzeitiger Verschleiß auf.

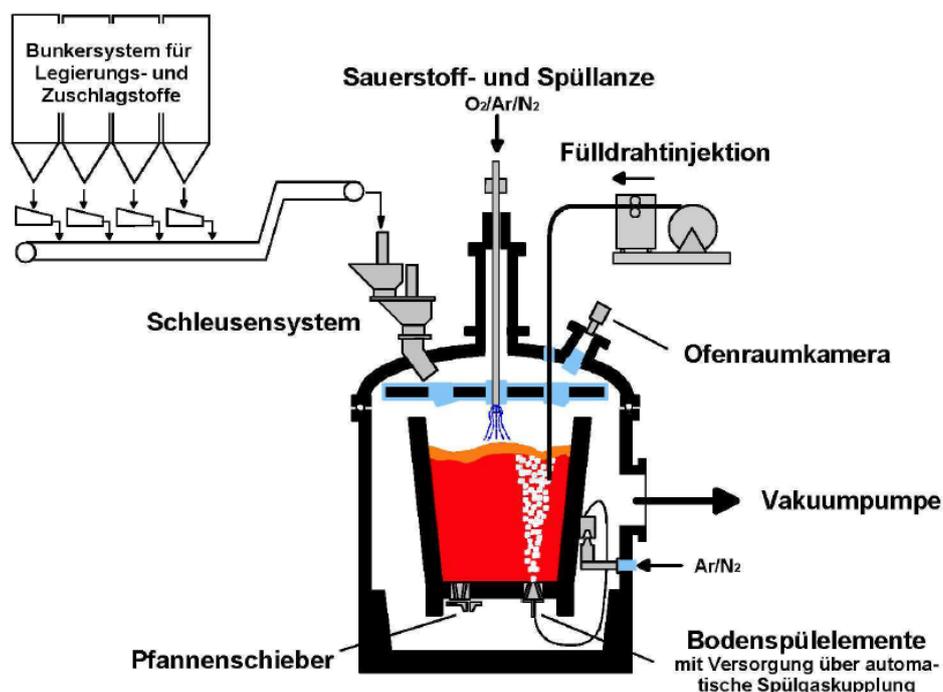
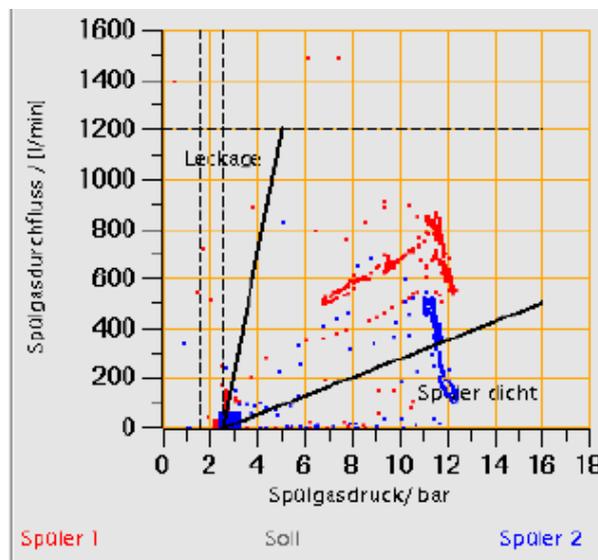


Abbildung 3-8: Verfahrensablauf VD-OB Verfahren [3]

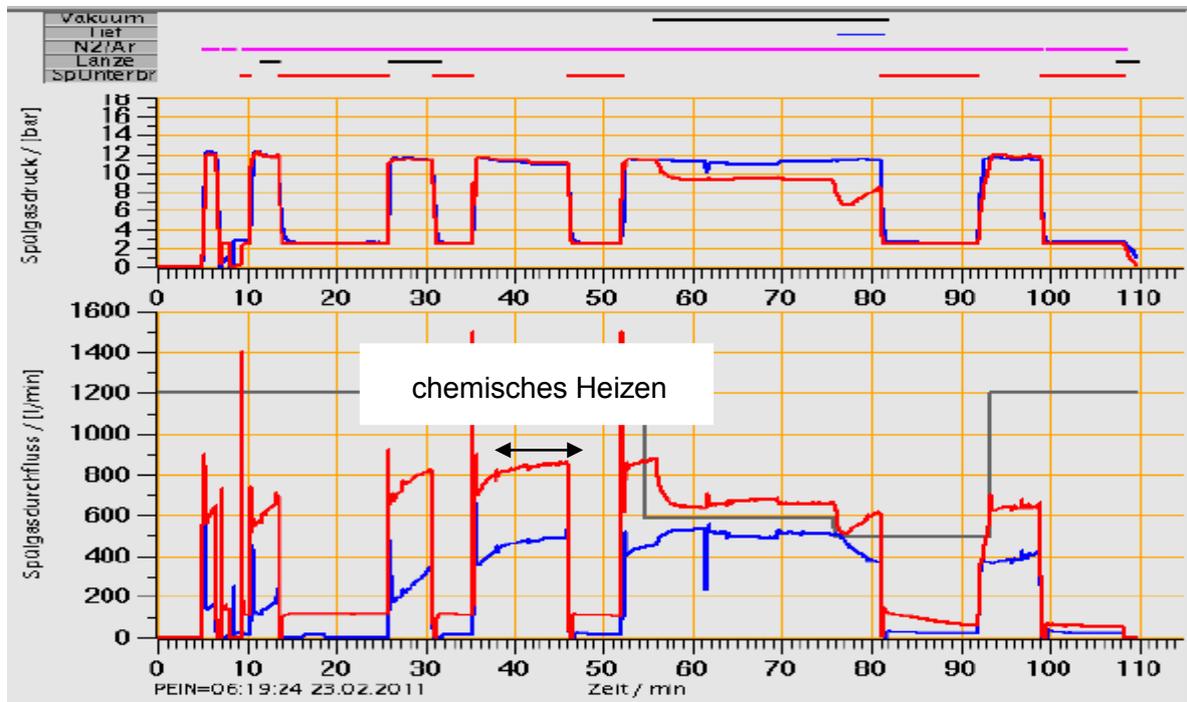
Die Funktionsfähigkeit der Spüler wird durch die Messung von Spülgasdruck und Spülgasdurchfluss kontrolliert. Diese Messwerte werden während des Spülens für jeden der zwei Spüler in ein Spülerdiagramm eingetragen, welches in **Abbildung 3-9** dargestellt ist. Damit kann festgestellt werden, ob ein Spüler dicht ist oder eine Leckage vorliegt. Bei hohem Spülgasdruck und geringer Durchflussmenge ist der Spüler dicht. Wie im Spülerdiagramm zu erkennen ist, trifft dies zu Beginn der Spülgasbehandlung für Spüler 2 zu, welcher sich bei fortschreitender Behandlungsdauer freispült. Dadurch steigt der Spülgasdurchfluss von 100 auf 500 l/min an. Bei geringem Spülgasdruck und hohem Spülgasdurchfluss liegt eine Leckage vor, was bei diesem Beispiel nicht der Fall ist.



**Abbildung 3-9:** Spülerdiagramm der VD-OB Anlage

Der Spülgasdruck und der Spülgasdurchfluss werden während der gesamten Behandlungszeit gemessen und aufgezeichnet, wie in **Abbildung 3-10** dargestellt ist. Die Zeitmessung startet ab dem Zeitpunkt des Einsetzens der Pfanne in die VD-OB Anlage. Der Spülgasdruck beträgt 12 bar. Die Durchflussmenge beträgt für Spüler Eins 800 l/min und für Spüler Zwei 500 l/min und liegen damit im für den Großteil der Schmelzen beobachteten Wertebereich. Aufgezeichnet werden auch der Einsatz der Spüllanze und die Zeitspanne in der Vakuum angelegt wird, wie oben in **Abbildung 3-10** abzulesen ist. Das chemische Heizen findet immer unter Atmosphärendruck statt. Vor und nach dem Sauerstoffaufblasen wird das Spülen unterbrochen für Temperaturmessungen und Probenahmen. Nach dem Aufheizprozess wird für die Abscheidung der gebildeten Tonerde mit Bodenspüler und mit Lanze gespült. Es wurde jedoch beobachtet, dass bei gut funktionierenden Bodenspülern

von der Spüllanze nicht immer Gebrauch gemacht wird, wie auch dieses Beispiel zeigt. Begründet wird das mit einer Vermeidung des Stickstoffeintrags von der Atmosphäre in die Schmelze, um die erlaubte Stickstoffobergrenze nicht zu überschreiten.



**Abbildung 3-10:** Aufzeichnung von Spülgasdruck und Spülgasdurchfluss während der Behandlung in der VD-Anlage für Schmelze 269067

### Pfannenstandentgasung mit Sauerstoffzusatz unter Vakuum (VOD)

Die VOD-Anlage wie sie schematisch in **Abbildung 3-11** dargestellt ist, dient der Herstellung hochchromlegierter niedriggekoelter Stähle und kann auch für das chemische Heizen verwendet werden. Das VOD Verfahren ist eine Weiterentwicklung des VD Verfahrens. Zur Entkohlung im großen Maßstab reichen die natürlichen Sauerstoffgehalte des Stahls beim Abstich nicht aus. Deshalb wird mit einer Lanze zusätzlich Sauerstoff auf die Schmelze aufgeblasen. Durch den im Vakuum niedrigen CO-Partialdruck und durch die entstehenden hohen Temperaturen wird dabei die unerwünschte Verschlackung des Chroms gering gehalten. [18]

Iorga u.a. berichten von Aufheizergebnissen in einem VOD [19]. Der Aufheizprozess erfolgt unter Atmosphärendruck. Die Pfanne hat ein Fassungsvermögen von 12 Tonnen. Die Abkühlrate ist mit 5 °C/min während der Spülgasbehandlung hoch. Geheizt wurden ein ledeburitischer Kaltarbeitsstahl und ein Warmarbeitsstahl. Für den Kaltarbeitsstahl wurde mit Aluminiumzugaben von 4,5 kg/t eine Aufheizspanne von 85 °C erzielt. Dies entspricht bei einer theoretischen Heizwirkung von 33,3 °C/kg/t Al einem themischen Wirkungsgrad von

57 %. Zusätzlich tritt ein Siliziumabbrand von 0,9 kg/t auf. Für den Warmarbeitsstahl wurde mit einer Aluminiumzugabe von 5,85 kg/t eine Temperaturerhöhung von 105 °C erzielt, was einem thermischen Wirkungsgrad von 54 % entspricht. Der Siliziumabbrand beträgt 0,8 kg/t. Die geringen Wirkungsgrade werden mit der hohen Abkühlrate durch das Spülen erklärt.

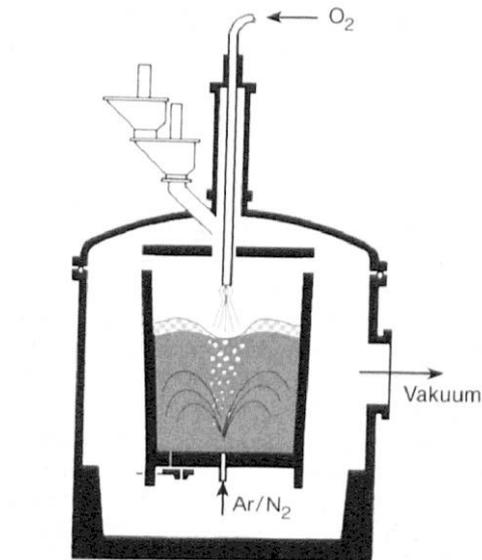


Abbildung 3-11: VOD-Anlage [18]

### Teilmengentgasung mit Sauerstoffzusatz (RH-OB und RH-KTB)

Beim RH Verfahren handelt es sich um ein Teilmengentgasungsverfahren. Ein Vakuumgefäß mit zwei Rüsseln taucht in die Pfanne ein. In einem der beiden Rüssel wird Argon eingeleitet, wodurch der Stahl aufsteigt und im anderen Rüssel wieder abfließt.

Ein Grund für die Anwendung dieses Vakuumbehandlungsverfahrens ist neben der Entgasung die Tiefstentkohlung von Stahl für die Erzeugung von ULC (ultra low carbon) und IF (interstitial-free) Stahlgüten mit Kohlenstoffgehalten kleiner 30 ppm. Durch die Bildung von CO ist der Kohlenstoffabbau mit einem Sauerstoffabbau verbunden. Das RH Verfahren wurde mit der Option zusätzlich Sauerstoff über eine Lanze oder über Düsen einzubringen aus folgenden Gründen erweitert:

- Möglichkeit des chemischen Heizens von Schmelzen
- Erhöhung der Flexibilität bezüglich der Ausgangskohlenstoff- und Sauerstoffgehalte für Schmelzen welche tiefstentkohlt werden
- Erreichung höherer Entkohlungsraten

Beim RH-OB Verfahren wird der Sauerstoff über seitliche Düsen im Untergefäß der Anlage eingebracht. Beim RH-KTB (Kawasaki Top Blowing) Prozess wird der Sauerstoff über eine Lanze aufgeblasen. Dies ist in **Abbildung 3-12** dargestellt. Der Vorteil darin liegt in der

Möglichkeit Schmelzen mit höherem Kohlenstoffgehalt abstechen zu können. Dadurch wird die Produktivität des Konverters erhöht und der FeO Gehalt der Schlacke verringert, was zu einem höheren Eisenausbringen und zu einer verbesserten Haltbarkeit des Feuerfestmaterials führt. [2, 26]

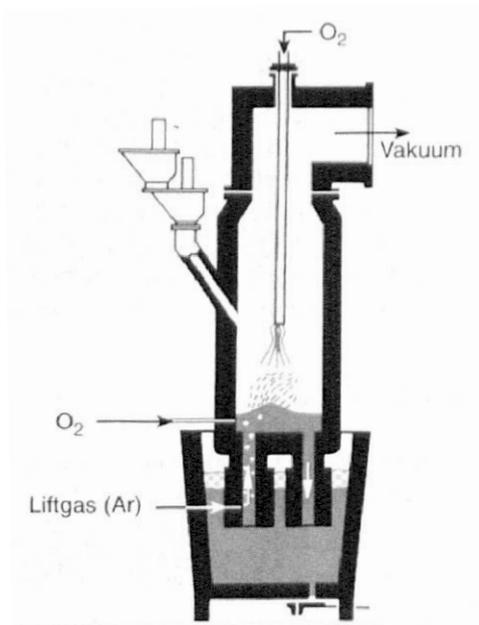


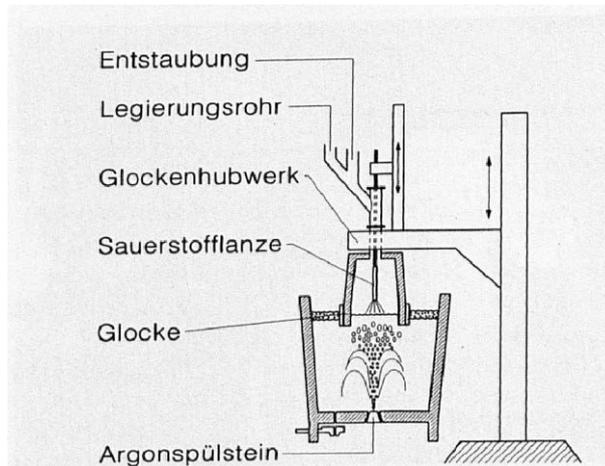
Abbildung 3-12: RH-OB Anlage [18]

### 3.2.2.2 CAS-OB Anlage

Ein spezielles Verfahren, das von der Nippon Steel Corporation [9] für Legierungszugaben und dem chemischen Heizen entwickelt wurde, ist der CAS-OB Prozess, der in **Abbildung 3-13** dargestellt ist. Dabei wird eine Glocke aus feuerfestem Material teilweise in das Stahlbad eingetaucht. Im Pfannenboden ist zentrisch unterhalb der Glockenfläche ein Spülstein positioniert, sodass die Glocke die aufsteigenden Gasblasen einfängt. Vor dem Eintauchen der Glocke wird mittels Spülstein eine schlackenfreie Eintauchfläche hergestellt. Dies führt innerhalb der getauchten Glocke zu einer schlackenfreien Oberfläche und zu einer Argonatmosphäre wodurch das Ausbringen von Legierungsmitteln, insbesondere Aluminium, welche in die Glocke zugegeben werden erhöht wird. [2] Bei Aluminium wird der Abbrand welcher nicht auf die Desoxidation zurückzuführen ist von ca. 0,9 kg/t bei konventionellem Spülstand auf 0,5 kg/t bei der HALT Anlage gesenkt [14]. Weitere Vorteile des CAS-OB Verfahrens sind die niedrigen Kapital- und Behandlungskosten sowie eine hohe Aufheizrate

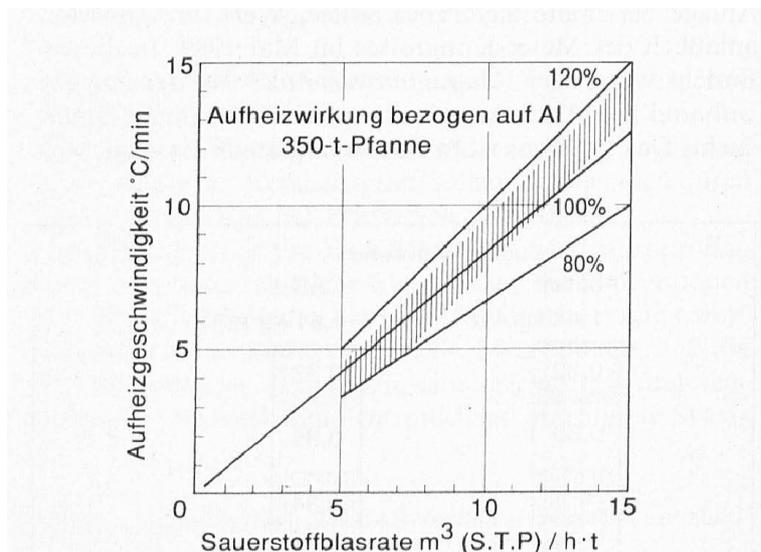
von bis zu 15 °C/min, dem Einhalten enger Analysengrenzen sowie ein hoher Reinheitsgrad durch wirkungsvollen Entfernung von nichtmetallischen Einschlüssen. [9, 20]

Um eine Schmelze zu heizen, wird eine mit feuerfestem Gießbeton umgebene Sauerstofflanze in die getauchte Glocke gefahren, um Sauerstoff aufzublasen. Gleichzeitig wird Aluminium zugegeben.



**Abbildung 3-13:** CAS-OB Verfahren [20]

**Abbildung 3-14** zeigt die Aufheizgeschwindigkeit für 350 t Pfannen bezogen auf Aluminium. Die maximale Aufheizrate beträgt 15 °C/min. Bei kleinen Aufheizraten von 5-6 °C/min liegt die Aufheizwirkung von Al zwischen 80 und 100 %. Bei Aufheizraten über 10 °C/min liegt sie über 100 %. Der Grund dafür ist, dass bei hohen Sauerstoffblasraten zusätzlich zum Aluminium Elemente wie Mn, C und Fe oxidiert werden. [9]

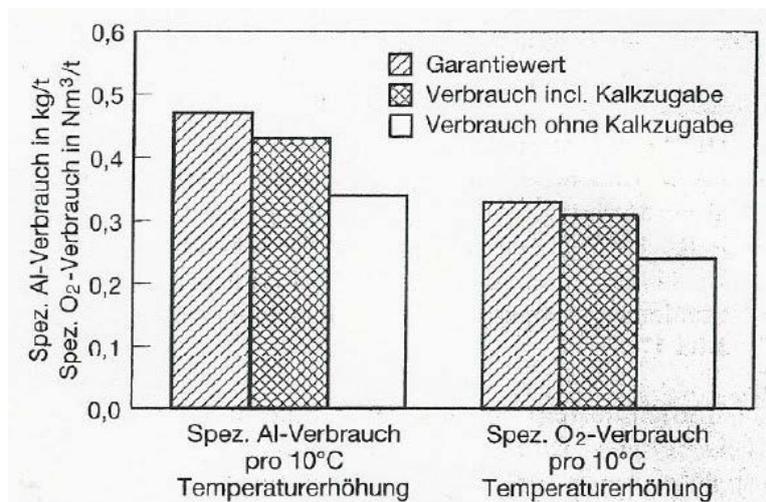


**Abbildung 3-14:** Aufheizgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffblasrate in Nm³/h t [9]

Eine HALT Anlage wurde von der Thyssen Krupp Stahl AG im Stahlwerk in Dortmund zum Legieren und im Bedarfsfall zum Heizen eingesetzt. Aufgrund des prozessbedingt geringeren Aluminiumabbrandes wurden bevorzugt nicht tiefstentkohlte, oberflächenkritische Feinblechsorten behandelt. [21]

Die Bodenspüler müssen eine ausreichende Spülleistung aufweisen, um eine schlackenfreie Eintauchfläche für die Glocke herzustellen, um eine rasche Auflösung von Legierungsmitteln, Schlackenbildner bzw. Kühltropfen sicherzustellen und um während des Heizens eine Überhitzung innerhalb der Glocke zu vermeiden. Mit Hilfe einer Argonspüllanze kann eine zusätzliche Spülwirkung während des Heizens erzeugt werden. Bei zu schwacher Spülwirkung der Bodenspüler übernimmt sie deren Funktion. Zusätzlich wird sie als Schlackenbrecher für die Messlanzen eingesetzt. Dafür wird sie knapp unter die Badoberfläche eingefahren, um den Eintauchbereich für die Meßlanzen freizuspülen. [21]

Der Sauerstoff wird mit einer Blasrate von 50 Nm<sup>3</sup>/min 25 cm oberhalb der Badoberfläche aufgeblasen. [14] Gleichzeitig wird portionsweise Aluminium und kontinuierlich Kalk zugegeben. Die Kalkmenge wird so gewählt, dass unter der Glocke ein Kalk-Tonerdeverhältnis von 1:1 vorliegt. [21] Aufheizspannen bis 50 °C werden in einem Schritt geheizt, größere Temperaturerhöhung in zwei bis drei Schritten. Es werden Heizraten von 7 bis 9 °C/min erreicht. Diese Werte gelten für eine Kalkzugabe während des Heizens und für einen Lanzenabstand zur Badoberfläche von 25 cm. Ohne Kalkzugabe liegt die Heizrate um 1 bis 2 °C/min höher. Die aufgeblasene Sauerstoffmenge liegt über dem stöchiometrischen Bedarf. Der zusätzliche Sauerstoff wird für den nicht vermeidbaren Abbrand von Legierungselementen verbraucht. Die erzielten mittleren Verbräuche liegen für eine Temperaturerhöhung von 10 °C inklusive Kalkzugabe mit 0,43 kg Al/t und 0,31 Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/t um 0,04 kg Al/t und 0,02 Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/t unterhalb der von Paul Wurth angegebenen maximalen Verbräuche wie **Abbildung 3-15** zeigt. Das entspricht einem Sauerstoffausnutzungsgrad für Aluminium von 86 %. Ohne Kalkzugabe liegen die Verbräuche für eine Temperaturerhöhung von 10 °C bei 0,34 kg Al/t und 0,24 Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/t. von Aluminium und Sauerstoff liegen unterhalb der garantierten Verbräuche. Stolte u.a. [9] nennen für eine CAS-OB Anlage einen Aluminiumverbrauch von 0,04 kg/°C t was einer Aufheizwirkung von 25 °C/kg t entspricht und einen Sauerstoffverbrauch von 0,025 Nm<sup>3</sup>/°C t, was dem stöchiometrischen Sauerstoffbedarf entspricht. Andersson u.a. [20] geben als typische Betriebsdaten einen Aluminiumverbrauch von 0,03 kg/°C t was einer Aufheizwirkung von 33,3 °C/kg t entspricht und einen Sauerstoffverbrauch von 0,025 Nm<sup>3</sup>/°C t was bezogen auf den Aluminiumverbrauch einem Sauerstoffausnutzungsfaktor von 75 % entspricht.



**Abbildung 3-15:** Vergleich zwischen garantierten und erzielten Aluminium- und Sauerstoffverbräuchen [14]

Um den aufgeblasenen Sauerstoff in erster Linie für die Oxidation des Aluminiums zu nutzen, muss dieses im Überangebot im Auftreffbereich des Sauerstoffstrahls vorliegen. Die Verweilzeit des Aluminiums innerhalb der Glocke muss so lange sein, bis es mit Sauerstoff umgesetzt wurde. Durch die Eintauchtiefe der Glocke werden die Größe des Reaktionsraumes und damit die Verweilzeit des zugegebenen Aluminiums innerhalb der Glocke gesteuert. Eine hohe Glockeneintauchtiefe führt dazu, dass zugegebenes Aluminium vollständig mit Sauerstoff umgesetzt wird. Zusätzlich findet ein geringer Abbrand von Aluminium und Mangan aus dem Stahl statt. Bei geringer Glockeneintauchtiefe wird das zum Heizen zugegebene Aluminium nicht vollständig oxidiert, sondern teilweise aus der Glocke herausgespült. Die Folge ist ein Anstieg des Aluminiumgehaltes im Stahl und eine stärkere Verschlackung der Legierungselemente bzw. des Eisens. [21]

Der Manganverlauf von Baustahlschmelzen mit einem Mangangehalt vor dem Heizen von 1,0 – 1,2 % die im Durchschnitt um 80 °C aufgeheizt wurden ist in **Abbildung 3-16** dargestellt. Etwa ein Drittel des abgebrannten Mangans wird beim Legieren nach dem Heizen aus der Schlacke wieder zurückreduziert.

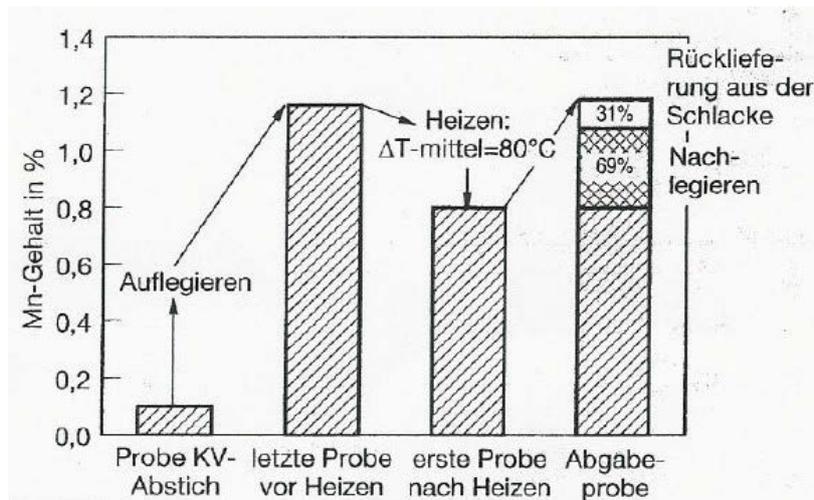


Abbildung 3-16: Manganverlauf beim Heizen [14]

Bei Schmelzen, die vor dem Heizen entschwefelt wurden, findet eine teilweise Rückschwefelung statt wie **Abbildung 3-17** zeigt. Der Schwefelgehalt des Stahls steigt von etwa 50 ppm auf über 200 ppm bei geringer Kalkzugabe beim Heizen an. Nach dem Heizen wird der Stahl mit einer kalkgesättigten Schlacke auf einen Zielgehalt von 50 ppm entschwefelt.

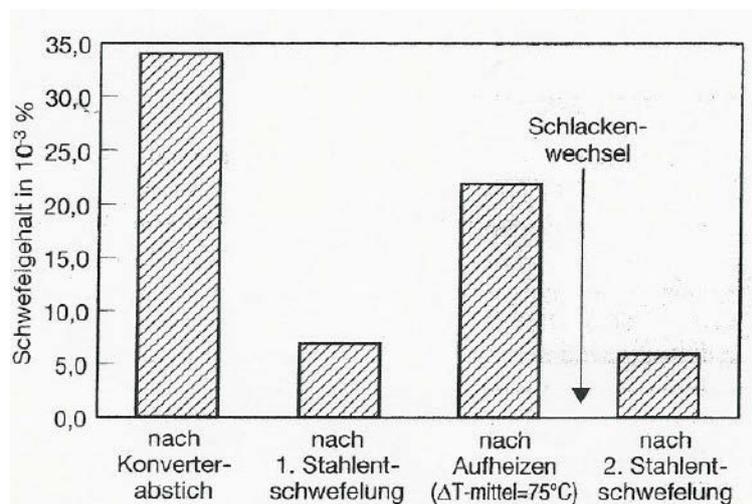
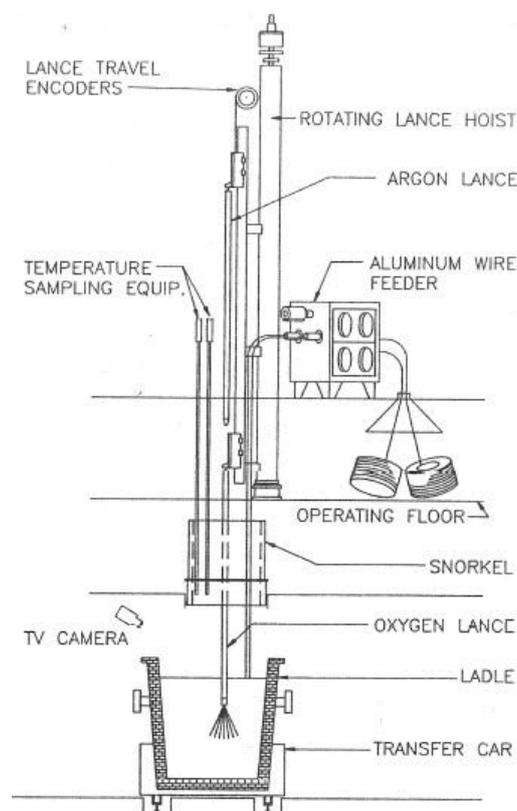


Abbildung 3-17: Entschwefelung von geheizten Schmelzen[14]

Die Betriebskosten des aluminothermischen Heizens liegen im Vergleich zum elektrischen Heizen um etwa ein Drittel niedriger. [14]

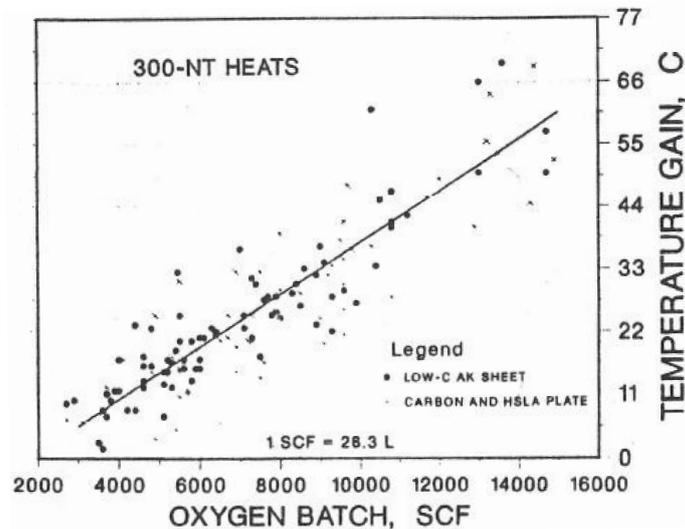
Bei der ehemaligen Bethlehem Steel Corporation [22] wurde ein Pfannenbehandlungsstand mit einer Sauerstoffblaslance ausgestattet, um Schmelzen aluminothermisch heizen zu können. Der Sauerstoff wird mittels Lance in das Bad mit einer Einblasrate von 50,94 Nm<sup>3</sup>/min eingeblasen und das Aluminium wird in Form von Draht eingespult, wie **Abbildung 3-18** zeigt. Damit werden im Durchschnitt Aufheizraten von 6,1 °C/min erzielt. Die Pfannen sind nicht mit einem Spülstein ausgestattet. Während des Heizens wird daher über eine eigene Leitung in der Sauerstoffblaslance Argon zugeführt. Nach dem Heizen wird die Sauerstoffblaslance ausgefahren und mit einer separaten Argonspüllance gespült.



**Abbildung 3-18:** Pfannenbehandlungsstand für das aluminothermische Heizen bei der Bethlehem Stahl Corporation [22]

Geheizt werden low carbon, carbon und HSLA Güten. Die erzielte Temperaturerhöhung ist abhängig von der eingebrachten Sauerstoffmenge, wie in **Abbildung 3-19** für alle drei geheizten Güten zu sehen ist. Es ist zu erkennen, dass die erzielte Aufheizspanne unabhängig von der geheizten Stahlgüte ist. Deshalb wird auf Basis der angestrebten Aufheizspanne die einzublasende Sauerstoffmenge gewählt. Werden beispielsweise in eine 272 Tonnen Schmelze 8000 SCF Sauerstoff (=226,4 m<sup>3</sup>) eingeblasen, so wird damit eine

Temperaturerhöhung von 28 °C erreicht. Dies entspricht 33,7 °C für eine spezifische Sauerstoffmenge von 1 m<sup>3</sup>/t Stahl.



**Abbildung 3-19:** Erzielte Aufheizspanne in Abhängigkeit von der eingeblasenen Sauerstoffmenge [22]

Zusätzlich zum Aluminiumabbrand wird ein Abbrand von Mangan und Silizium festgestellt. Der Siliziumabbrand beträgt 0,59 kg/m<sup>3</sup> O<sub>2</sub>. Bei Mangan korreliert der Abbrand mit der Sauerstoffmenge nur bei low carbon Güten wie das obere Teilbild von **Abbildung 3-20** zeigt und beträgt 0,64 kg/m<sup>3</sup> O<sub>2</sub>. Bei Carbon und HSLA Güten welche höhere Mangangehalte besitzen ist der Abbrand von Mangan sehr uneinheitlich, wie im unteren Teilbild von **Abbildung 3-20** dargestellt ist.

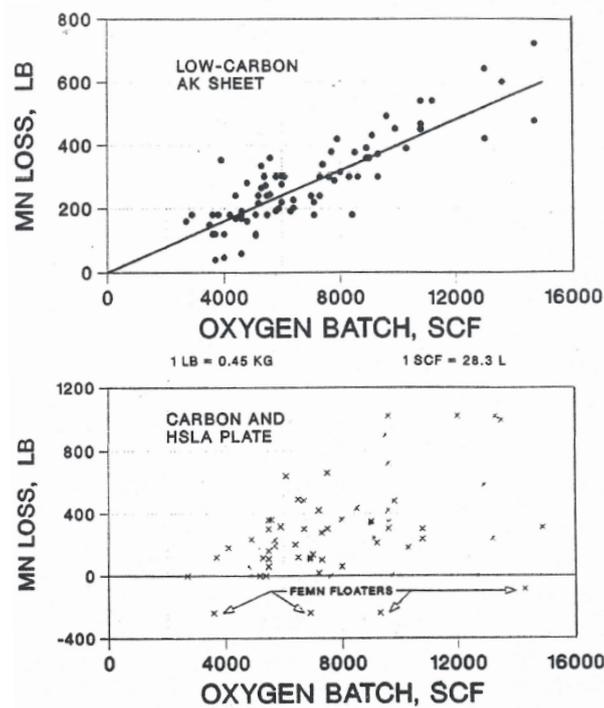


Abbildung 3-20: Manganabbrand während des chemischen Heizens [22]

Die erzielte Aufheizspanne in einer CAS-OB Anlage welche von Posco betrieben wird ist in Abhängigkeit von der aufgeblasenen Sauerstoffmenge in **Abbildung 3-21** dargestellt. Wie zu sehen ist, hängt die erzielte Aufheizspanne nicht von der Sauerstoffblasrate ab sondern ausschließlich von der Sauerstoffmenge. Aluminium wird während des Blasprozesses zugegeben, wobei das Sauerstoff-Aluminiumverhältnis an die zu heizende Stahlsorte angepasst wird [23].

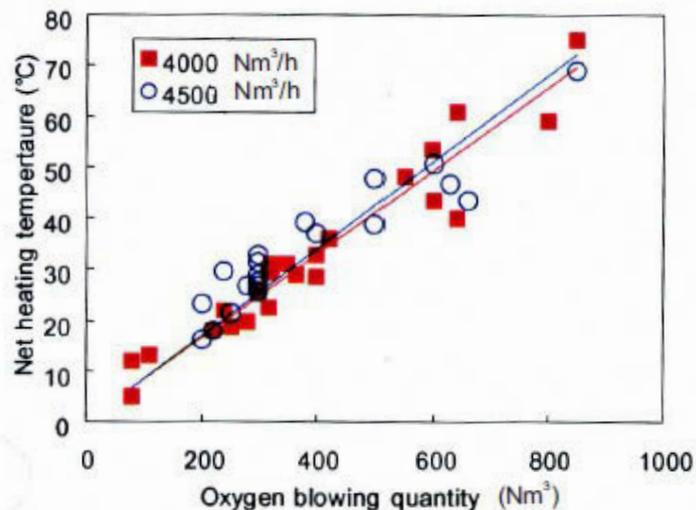


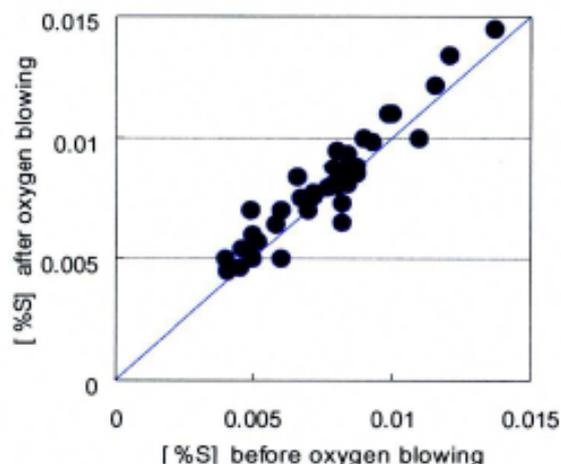
Abbildung 3-21: erzielte Aufheizspanne in Abhängigkeit der aufgeblasenen Sauerstoffmenge [23]

Auch bei Posco zeigt sich, dass ein Abbrand von Legierungselementen nicht vermeidbar ist. Verglichen wurde der Abbrand bei Si-Al sowie Al beruhigter Stähle. Bei Si-Al beruhigten Stählen stammt mehr als die Hälfte der Reaktionswärme aus der Oxidation von Silizium und Mangan wie **Abbildung 3-22** zeigt.

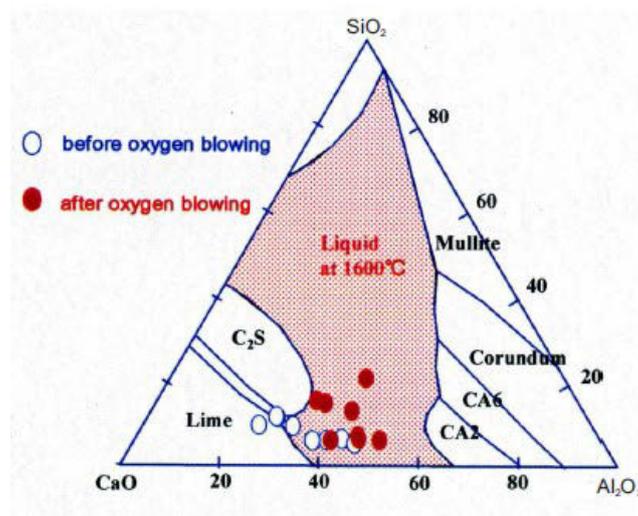


**Abbildung 3-22:** Vergleich der oxidierten Elemente zwischen Si-Al und Al beruhigten Stählen durch das chemische Heizen [23]

Die Schwefelgehalte der Schmelzen vor und nach dem Heizen sind in **Abbildung 3-23** dargestellt. Die Rückschwefelung beläuft sich auf 20 ppm. Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Schlacke durch die Aufnahme der Oxidationsprodukte ist in **Abbildung 3-24** dargestellt. Chemisches Heizen erhöht den  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MnO$  und  $FeO$  Gehalt der Schlacke und verschiebt damit die chemische Zusammensetzung der Schlacke in Gebiete mit niedrigerem Schwefelverteilungskoeffizient, wie ein Vergleich von **Abbildung 3-24** und **Abbildung 3-6** zeigt. Dies erklärt die teilweise Rückführung des Schwefels von der Schlacke in den Stahl.

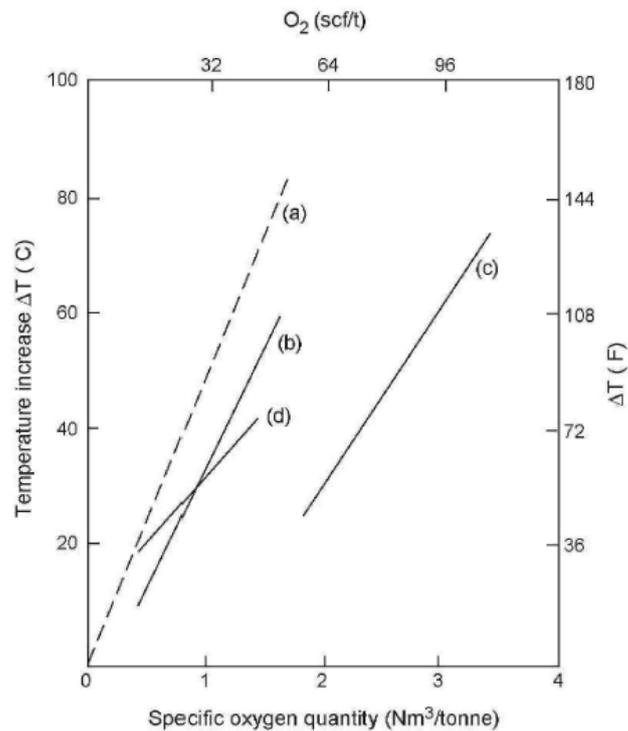


**Abbildung 3-23:** Schwefelgehalt der Schmelzen vor und nach dem Heizen [23]



**Abbildung 3-24:** Veränderung der Schlackenzusammensetzung durch das chemische Heizen [23]

Wie die bisherigen Ausführungen gezeigt haben, korreliert die erzielte Aufheizspanne mit der eingebrachten spezifischen Sauerstoffmenge. Dieser Zusammenhang ist in **Abbildung 3-25** für verschiedene Anlagen dargestellt. Bei einem thermischen Wirkungsgrad von 100 % und einem Sauerstoffausnutzungsgrad von 100 % wird für 1 m<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/t Stahl eine Temperaturerhöhung von 52,3 °C erreicht wenn mit dem Sauerstoff Aluminium oxidiert wird, wie dies in **Kapitel 3.2.1** hergeleitet wird. Im Vergleich dazu wird in der Literatur [8] ein Wert von 50 °C genannt. Dieser maximal erzielbare Temperaturanstieg wird in **Abbildung 3-25** durch **Graph a** beschrieben. Die erzielten Aufheizspannen bei der Bethlehem Steel Corporation [22] wird durch **Graph b** dargestellt. Im Vergleich mit Graph a ergibt sich daraus ein thermischer Wirkungsgrad von 70 %. Miyashita und Kikuchi [24] berichten von Aufheizergebnissen in einer RH-OB Anlage mit 160 Tonnen Schmelzen. Dargestellt sind die Daten durch **Graph c**. Der thermische Wirkungsgrad beträgt 20 – 30 %. Im Vergleich dazu nennt Fruehan [25] einen thermischen Wirkungsgrad von 80 % für eine RH-OB Anlage welche von der Nippon Steel Corporation betrieben wird. Dagegen liegt der Wirkungsgrad der RH-OB Anlage bei Posco [15] mit 55 % im Mittelfeld. Daten für eine RH-KTB Anlage [2] werden durch **Graph d** dargestellt. Der Wirkungsgrad entspricht in etwa dem Prozess bei der Bethlehem Steel Corporation bei der der Sauerstoff in das Stahlbad eingeblasen wird.



**Abbildung 3-25:** Temperaturanstieg in Abhängigkeit der eingebrachten spezifischen Sauerstoffmenge [2]

## 4 Chemisches Heizen bei HKM

Das chemische Heizen von Stahlschmelzen stellt bei HKM eine Notfallmaßnahme dar und wird nur für eine Korrektur von unvorhergesehenen Temperaturverlusten angewendet. Die Möglichkeit chemisch zu Heizen wird nicht für eine Reduzierung der Abstichtemperatur am Konverter genutzt. Durch geeignete Wahl der Konverterabstichtemperatur kann ein chemisches Heizen bei einem Großteil der Schmelzen vermieden werden. Aufgrund des Platzmangels im Stahlwerk war die Errichtung eines Pffannenofens nicht möglich. Die Anlage

zum chemischen Heizen musste auch deshalb in eine bestehende integriert werden wodurch zusätzlich auch die Investitionskosten gesenkt werden konnten. Nach Prüfung der Integration einer HALT Anlage in einen Argonspülstand, fiel die Entscheidung für den Bau einer Sauerstoffblaslanze auf den Deckelwagen der VD-Anlage 2. Die Heizeinrichtung ist seit 2004 in Betrieb. Im Jahr 2005 wurden 1,8 % der Schmelzen aufgeheizt. Das entspricht ca. einer Schmelze je Kalendertag [3]. Im Zeitraum vom 1.1.2010 bis zum 17.8.2010 wurden von 12178 erzeugten Schmelzen 302 geheizt. Der Anteil geheizter Schmelzen in diesem Zeitraum beträgt 2,5 %. Nur Schmelzen mit einer geforderten Analyse größer 0,01 % Al und kleiner 0,5 % C werden aufgrund des sonst hohen Abbrandes an Legierungselementen und der CO Bildung geheizt. Es dürfen nur volle, ungeöffnete Pfannen geheizt werden.

Die Wahl der Konverterabstichtemperatur erfolgt mit Hilfe eines von HKM erstellten Temperaturmodells, welches die Temperaturverluste während der sekundärmetallurgischen Behandlung berücksichtigt. Damit wird am Ende der sekundärmetallurgischen Behandlung bei einem Großteil der Schmelzen die vorgegebene Soll-Abgabetemperatur für den Strangguss erreicht, ohne dass chemisch geheizt werden muss. Ein chemisches Heizen der Schmelze ist dann notwendig, wenn die Schmelze eine Temperatur aufweist, die unterhalb der Soll-Abgabetemperatur für den Strangguss liegt. Das kann aus mehreren Gründen vorkommen:

1. Rüstzeitverlängerung beim Strangguss

Probleme bei der Stranggussanlage können dazu führen, dass die geplante Angusszeit nicht eingehalten werden kann und die Schmelze während der Hängezeit so weit abkühlt, dass diese geheizt werden muss

2. Streuung der Berechnungsergebnisse des Temperaturmodells

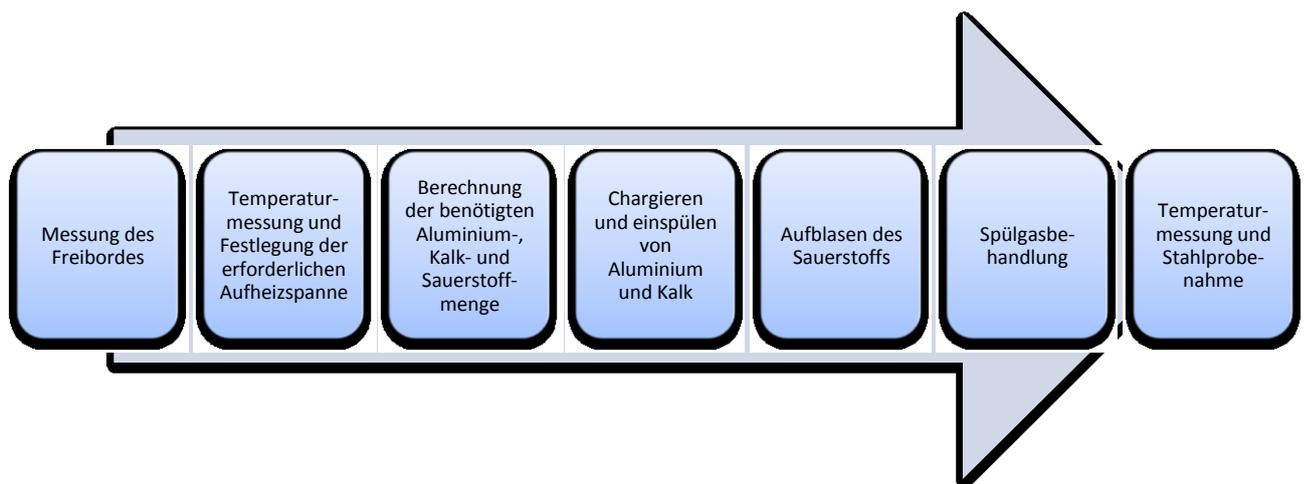
Die berechneten Temperaturverluste die während der sekundärmetallurgischen Behandlung auftreten, weisen eine Standardabweichung von 14 °C auf. Daher kann es vorkommen, dass eine Schmelze am Ende der Sekundärmetallurgie eine Temperatur aufweist die unterhalb der Soll-Abgabetemperatur ist.

3. Ablaufstörungen im Stahlwerk

Trotz Einsatz von Produktionsleitsystemen wie beispielsweise Schmelzendispo und Kraneinsatzplanung sind Verzögerungen nicht auszuschließen

## 4.1 Erfassung und Analyse der aktuellen Verfahrensweise beim chemischen Heizen

Schmelzen, die geheizt werden, haben in der Regel die volle sekundärmetallurgische Behandlung durchlaufen und sind somit fertig behandelt. Von den zwei zur Verfügung stehenden VD-Anlagen bietet nur Anlage 2 die Möglichkeit des chemischen Heizens. Schmelzen welche in VD-Anlage 1 behandelt werden, müssen daher auf Anlage 2 umgesetzt werden, wenn diese geheizt werden müssen. In **Abbildung 4-1** ist der Prozess des chemischen Heizens dargestellt.



**Abbildung 4-1:** Prozessschritte beim chemischen Heizen

Im Folgenden werden die Prozessschritte des chemischen Heizens beschrieben:

### 1. Messung des Freibordes

Nach dem Einsetzen der Pfanne in VD-Anlage 2 wird als erster Schritt das Freibord der Pfanne bestimmt. Als Freibord wird der Abstand von Pfannenkante zur Badoberfläche bezeichnet. Auf Basis des Freibordwertes erfolgt die vertikale Positionierung von Sauerstoffblaslanze sowie Temperatur- und Probemesslanze. Ein Eintauchen der Blaslanze und zu geringe Blasabstände sind unbedingt zu vermeiden. Für eine korrekte Temperaturmessung muss die Temperaturmesslanze ausreichend tief in das Stahlbad eintauchen, damit die Stahltemperatur und nicht die Schlackentemperatur gemessen wird. Ein korrekt ermittelter Freibordwert der Pfanne ist daher entscheidend für einen

reproduzierbaren und zuverlässigen Heizprozess. Das Freibord der Pfanne wird mittels Radar, welcher sich auf dem Deckelwagen der Anlage befindet, beim Zufahren des Deckelwagens gemessen und in das System übernommen. Zusätzlich kann der Freibordwert aus einem Nomogramm in Abhängigkeit vom Abstichgewicht und Pfannenalter ermittelt werden. Durch Vergleich der auf diese zwei Arten ermittelten Freibordwerte können unplausible Radarmesswerte erkannt und vom Bedienpersonal händisch korrigiert werden. Plausibel sind Differenzen von bis +/- 150 mm.

## 2. Temperaturmessung und Festlegung der erforderlichen Aufheizspanne

Von Pfannen welche bereits abgedeckt waren, wird durch Vakuum die pulverförmige Abdeckmasse abgesaugt. Nach dem Anspülen erfolgt eine Temperaturmessung. Die erforderliche Aufheizspanne ist vom Anlagenbediener abzuschätzen und hängt von folgenden Größen ab:

- geforderte Abgabetemperatur
- Abgabezeitpunkt und die daraus resultierende Hängezeit der Schmelze
- Temperaturbedarf für metallurgische Behandlungen nach dem Heizen wie Legieren, Entschwefeln, Reinheitsgradspülen, CaSi-Behandlung

Die Aufheizspanne muss zwischen 10 und 50 °C betragen. Die Untergrenze dieser Spanne wird mit O<sub>2</sub> Verlusten am Beginn und Ende des Heizprozesses begründet, die Obergrenze ergibt sich aufgrund der thermischen Belastung für die ff-Auskleidung der Anlage. Aufheizspannen über 50 °C dürfen nicht in einem Schritt geheizt werden, sondern erfordern ein zweimaliges Heizen.

## 3. Berechnung der benötigten Aluminium-, Kalk- und Sauerstoffmenge

Ausgehend von der gewünschten Aufheizspanne und dem Schmelzgewicht wird die dafür notwendige Menge an Heizaluminium, Heisauerstoff und Kalk berechnet. Dafür kommen zum Zeitpunkt der Analyse des chemischen Heizens **Gleichung 4-1 bis 4-3** zum Einsatz. Vom Bediener ist die gewünschte Aufheizspanne in die Maske des Betriebssystems einzugeben, das Schmelzgewicht (SMG) ist im System vorhanden. Die Mengenermittlung erfolgt mit den Konstanten die in **Tabelle 4-I** angeführt sind.

$$Al - \text{Bedarf} [kg] = \frac{\text{geforderte Aufheizspanne } [^{\circ}\text{C}] \times \text{SMG} [t]}{\text{Heizwirkung Al} \left[ \frac{^{\circ}\text{C}}{kg/t \text{ SMG}} \right] - (KB \times KW)} \quad 4-1$$

$$\text{Kalk} - \text{Bedarf} [kg] = Al - \text{Bedarf} [kg] \times KB \quad 4-2$$

$$O_2 - \text{Bedarf} [m^3] = Al - \text{Bedarf} [kg] \times \frac{SB}{SA} \quad 4-3$$

**Tabelle 4-I:** Modellparameter für die Berechnung der Aluminium, Kalk und Sauerstoffmengen beim chemischen Heizen

Heizwirkung Al	33,3	$\frac{^{\circ}\text{C} * t \text{ SMG}}{kg}$
Kühlwirkung Kalk (KW)	3,6	$\frac{^{\circ}\text{C} * t \text{ SMG}}{kg}$
Kalk-Aluminium Verhältnis (KB)	3,33	$\frac{kg \text{ Kalk}}{kg \text{ Al}}$
Sauerstoffberechnungsfaktor (SB)	0,62	$\frac{m^3 O_2}{kg \text{ Al}}$
Sauerstoffausnutzung (SA)	0,85	

Die Heizwirkung von Aluminium, wie sie für die Berechnung der Aluminiummenge verwendet wird, ist aus der Verbrennungsenthalpie von Aluminium und der Wärmekapazität von Eisen hergeleitet, wie in **Kapitel 3.2.1** gezeigt wird. Das Kalk-Aluminium Verhältnis gibt an, wie viel kg Kalk je kg chargiertem Aluminium zugegeben werden. Wird die Kühlwirkung des zu chargierenden Kalks von der Heizwirkung des Aluminiums abgezogen, erhält man die Aufheizwirkung von Aluminium nach **Gleichung 4-4**:

$$\text{Aufheizwirkung Al} \left[ \frac{^{\circ}\text{C} t \text{ SMG}}{kg} \right] = \text{Heizwirkung Al} \left[ \frac{^{\circ}\text{C} t \text{ SMG}}{kg} \right] - (KB \times KW) \quad 4-4$$

Wird Kalk zu Aluminium in einem Verhältnis von 3,33 kg Kalk je kg Al chargiert, ergibt sich nach Abzug der Kühlwirkung des Kalks eine berechnete Aufheizwirkung des Aluminiums von  $21,3 \frac{^{\circ}\text{C}}{kg \times t \text{ SMG}}$ . Der Sauerstoffberechnungsfaktor gibt die stöchiometrisch benötigte Sauerstoffmenge für die Verbrennung von 1 kg Al an. Es wird mit einer Sauerstoffausnutzung von 85 % gerechnet. Für eine 285 t Schmelze welche um 20 °C

geheizt werden soll, sind 268 kg Aluminium, 892 kg Kalk zu chargieren und 195 m<sup>3</sup> O<sub>2</sub> aufzublasen, wie folgendes Berechnungsbeispiel zeigt:

$$\text{Al - Bedarf [kg]} = \frac{20}{21,3} \times 285 = 268 \text{ kg}$$

$$\text{Kalk - Bedarf [kg]} = 268 \times 3,33 = 892 \text{ kg}$$

$$\text{O}_2 - \text{Bedarf [m}^3] = 268 \times \frac{0,62}{0,85} = 195 \text{ m}^3$$

Die berechnete Aluminiummenge beinhaltet ausschließlich die für die gewünschte Temperaturerhöhung des Stahls erforderliche Menge. Der Aluminiumbedarf für das Spülen, die Entschwefelung sowie für die Einstellung der geforderten Analysenspanne ist nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund kommt es vor, dass die chargierte Aluminiummenge von der vom System berechneten Menge abweicht. Im Schmelzgewicht ist die Schlackenmenge welche ebenfalls aufgeheizt werden muss nicht berücksichtigt.

#### **4. Chargieren und Einspülen von Aluminium und Kalk**

Die berechneten Mengen von Aluminium und Kalk werden zugegeben und unter Einsatz der Bodenspüler und der Spüllanze 1 min lang eingespült.

#### **5. Aufblasen des Sauerstoffs**

Während des Aufblasvorganges wird mit den Bodenspülem mit einer Spülgasrate von ca. 800 l/min gespült. Die Schlackenschicht muss dabei zu einer Spülglatze aufreißen. Die Blasrate und der Blaslanzenabstand sind für jeden Heizvorgang gleich und können vom Bediener nicht verändert werden. Die Dauer des Aufblasens wird durch die gewünschte Temperaturerhöhung bestimmt und beträgt zwischen 5 und 20 Minuten. Nach Aufblasen der vorgegebenen Sauerstoffmenge wird der Blasvorgang automatisch beendet.

#### **6. Spülgasbehandlung**

Zum Abscheiden der beim Blasvorgang entstandenen Tonerde ist ein intensives Spülen von 5-7 Minuten notwendig. Eine beispielhafte Beschreibung des Spülvorgangs ist in **Abbildung 3-10** dargestellt.

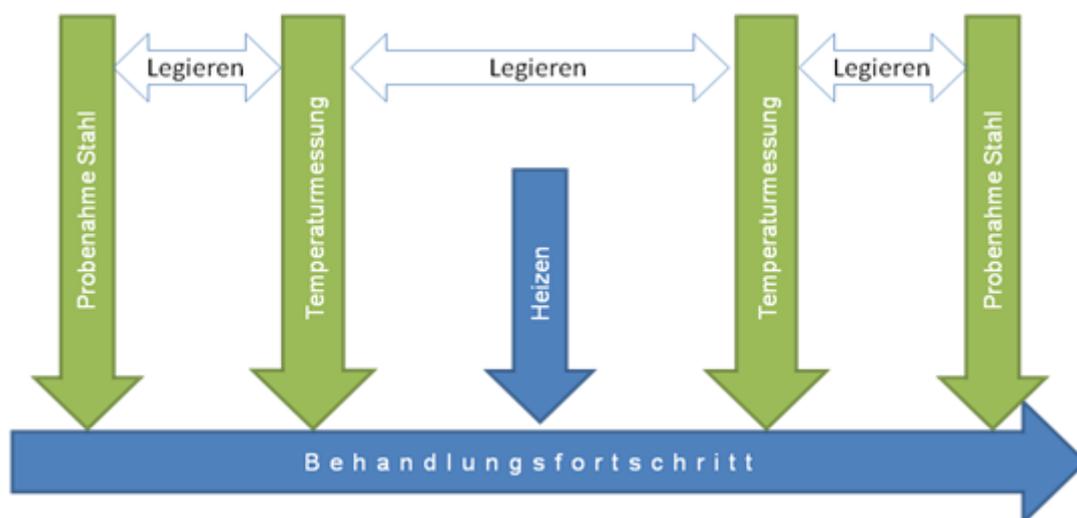
#### **7. Temperaturmessung und Stahlprobenahme**

## 4.2 Datenerfassung und Datenaufbereitung chemisch geheizter Schmelzen

Für die Untersuchung des chemischen Heizens wurden 124 Pfannenberichte von geheizten Schmelzen aus den Jahren 2009 und 2010 ausgewertet. Dabei wurde die betriebliche Vorgehensweise beim chemischen Heizen, die Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Stahls, die gemessenen Temperaturerhöhungen und die Funktionalität der Bodenspüler während des Heizvorganges untersucht.

### Betriebliche Vorgehensweise beim chemischen Heizen

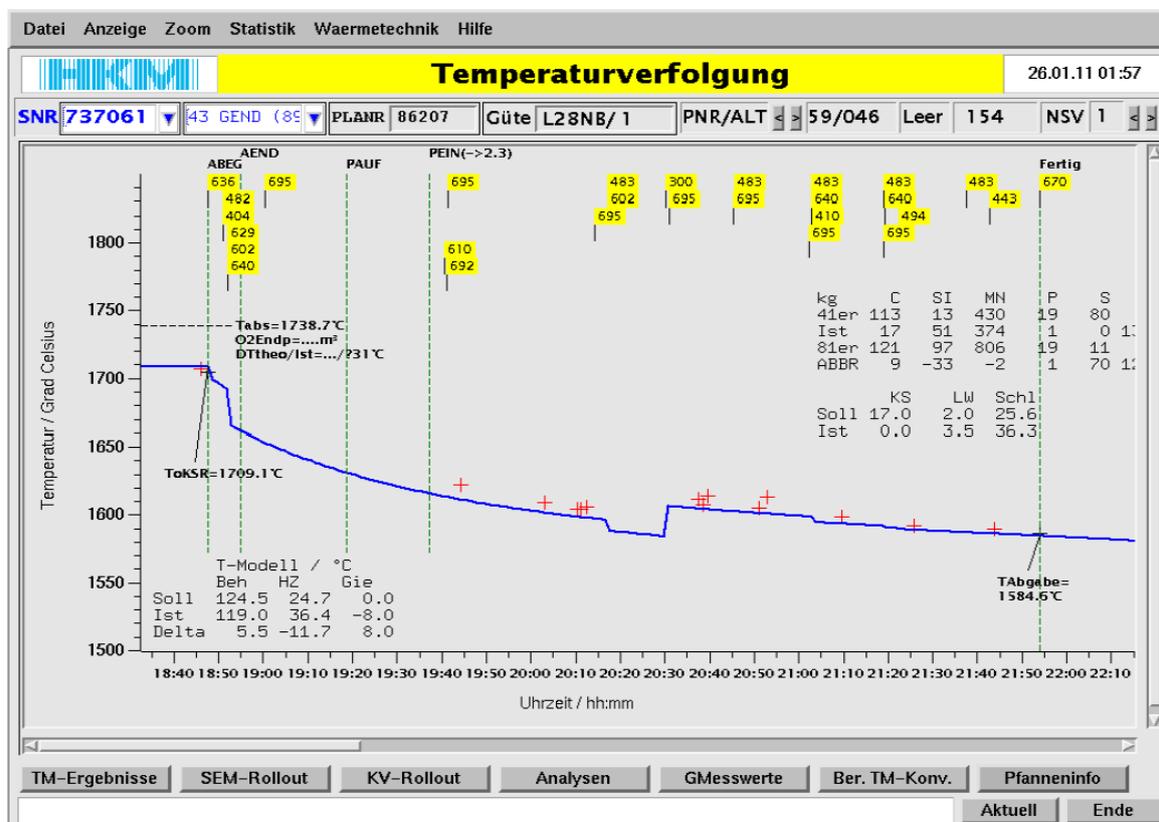
Wie in **Abbildung 4-2** dargestellt, fallen die Temperatur und Probenahmezeitpunkte vor und nach dem chemischen Heizen zeitlich nicht zusammen. Vor dem Heizen kann zwischen Probenahme und Heizbeginn eine Zeitspanne von bis zu 2 Stunden liegen, wobei in diesem Zeitraum legiert wird. Ein zusätzliches Legieren findet zwischen den Temperaturmessungen vor und nach dem Sauerstoffaufblasen statt. Für eine korrekte Ermittlung der durch das Heizen erzielten Temperaturerhöhung sowie der damit verbundenen Abbrände an sauerstoffaffinen Elementen, ist es notwendig alle Legierungsmittelzugaben zwischen den Temperaturmessungen und den Probenahmen zu erfassen und zu berücksichtigen.



**Abbildung 4-2:** Temperaturmessungen, Probenahmen und Legierungszugaben vor und nach dem chemischen Heizen

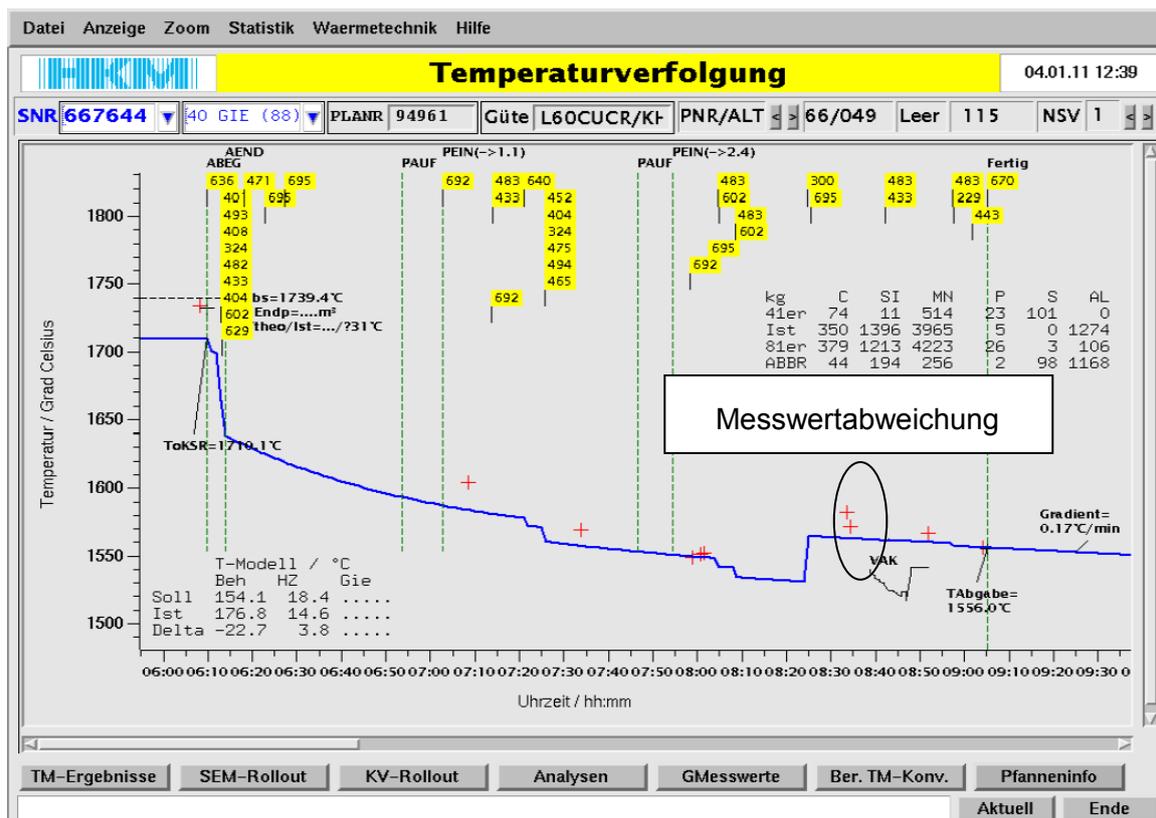
Die chargierte Menge an Heizaluminium entspricht nicht immer der vom Heizmodell berechneten Menge. Wird beispielsweise eine Schmelze geheizt, deren maximaler Al-Gehalt 0,01 % betragen darf, wird weniger als die vom Modell vorgeschlagene Menge chargiert, um die erlaubte Al-Grenze nach dem Heizen nicht zu überschreiten.

In **Abbildung 4-3** ist der Temperaturverlauf einer geheizten Schmelze vom Beginn des Abstiches beim Konverter bis zum Abgabzeitpunkt für den Strangguss dargestellt. Die Kurve wird mit dem von HKM entwickelten Temperaturmodell berechnet. Die Temperaturmesswerte sind durch Kreuze gekennzeichnet.



**Abbildung 4-3:** mittels HKM internem Temperaturmodell berechnete Temperaturkurve und gemessene Temperaturen

Wie **Abbildung 4-4** zeigt, sind in Ausnahmefällen Messwertabweichungen von bis zu 30 °C nach dem Temperaturanstieg durch das Heizen möglich. Dies kann vorkommen, wenn nach dem Heizen zusätzlich das Sauerstoffpotential bestimmt wird, bei dessen Messung ebenfalls die Temperatur mitbestimmt wird. Für die korrekte Ermittlung der Temperaturerhöhung durch das Heizen ist sicherzustellen, dass der Messwert von der Temperaturmesslanze stammt.



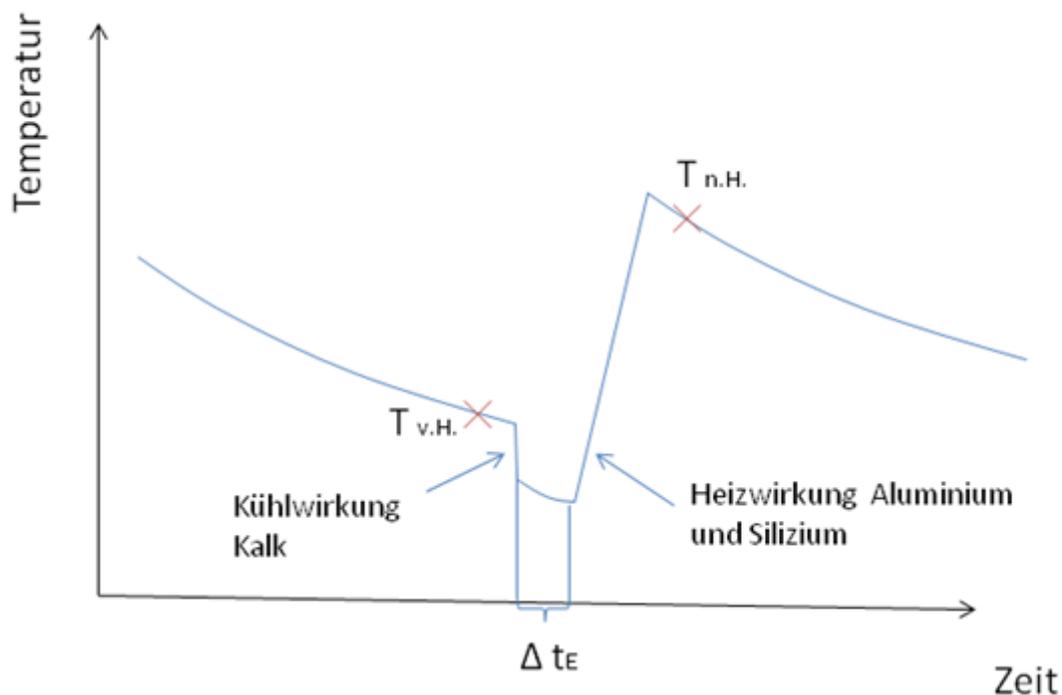
**Abbildung 4-4:** mittels HKM internem Temperaturmodell berechnete Temperaturkurve und gemessene Temperaturen

Die ausgewerteten Schmelzen entsprechen folgenden Kriterien:

- Die Zeitspanne zwischen Probenahme vor Heizen und Heizbeginn ist kleiner als 60 min, um nur jenen Al-Abbrand zu ermitteln, der durch das Heizen verursacht wurde und nicht durch das Spülen der Schmelze.
- Die chargierte Al-Menge entspricht der vom Modell berechneten Al-Menge +/- 50 kg damit das Verhältnis von chargiertem Al zu aufgeblasenem O<sub>2</sub> für alle untersuchten Schmelzen gleich ist und eine dadurch mögliche Beeinflussung des Al- sowie Si-Abbrandes ausgeschlossen werden kann. Es werden keine Si-Träger (FeSi, CaSi) zwischen den Probenahmen vor und nach dem Heizen zugegeben.
- Bei zweimaliger Temperaturmessung vor und nach dem Heizen weichen die Messwerte um maximal 4 °C voneinander ab, wobei im Fall einer Abweichung der Mittelwert aus beiden Messwerten herangezogen wird.
- Die Temperaturmessung nach dem Heizen erfolgt frühestens 5 Minuten nach Blasende, um in einer Schmelze mit homogener Temperaturverteilung zu messen.
- Die Bodenspüler der Pfanne funktionieren gut, dies wird anhand des Spülerdiagramms überprüft wie es in **Abbildung 3-9** dargestellt ist.

#### 4.2.1 Ermittlung der erzielten Aufheizspannen durch das chemische Heizen

Der Temperaturverlauf einer geheizten Schmelze ist in **Abbildung 4-5** qualitativ dargestellt. Nach der Temperaturmessung vor Heizen ( $T_{v.H.}$ ) werden Kalk und Aluminium chargiert. Kalk hat einen Abkühlfaktor von  $3,6 \text{ }^\circ\text{C/kg}$  je Tonne Stahl. Durch die Kühlwirkung von Kalk kommt es zu einem von der chargierten Kalkmenge abhängigen Temperaturabfall. Da die Lösungsreaktion von Aluminium in Eisen eine negative Lösungsenthalpie aufweist, kommt es zu einem Temperaturanstieg von  $0,25 \text{ }^\circ\text{C/kg}$  Aluminium je Tonne Stahl. Bei den für das Heizen chargierten Aluminiummengen wird daher der Einfluss der Aluminiumchargierung auf den Temperaturverlauf nicht sichtbar. Nach der Einspülzeit von Kalk und Aluminium ( $\Delta t_E$ ) kommt es beim Aufblasen des Sauerstoffs zum Temperaturanstieg durch die Verbrennung von Aluminium und, wie in **Kapitel 4.2.2** gezeigt wird, auch durch die Verbrennung von Silizium.

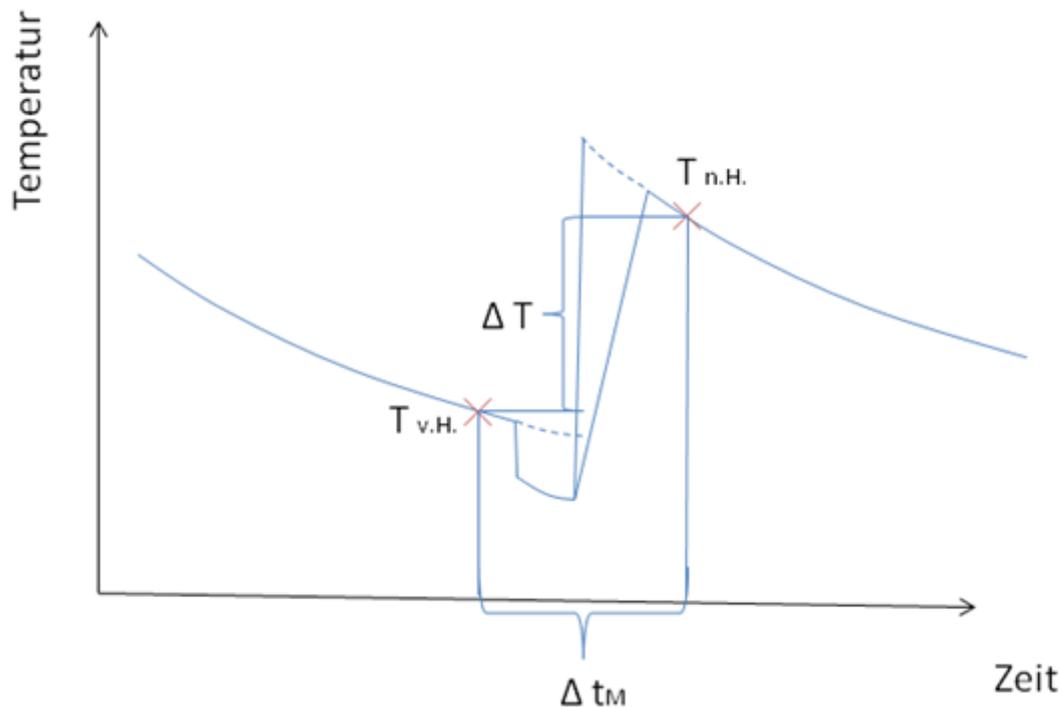


**Abbildung 4-5:** Qualitative Darstellung des Temperaturverlaufes einer chemisch geheizten Schmelze

Die gemessene Aufheizspanne  $\Delta T$  wie sie vom Bediener beobachtet wird, ergibt sich nach **Gleichung 4-5** aus der Differenz des Temperaturmesswertes nach und vor dem Heizen. Deren graphische Ermittlung ist in **Abbildung 4-6** dargestellt.

$$\Delta T = (T_{n.H.} - T_{v.H.})$$

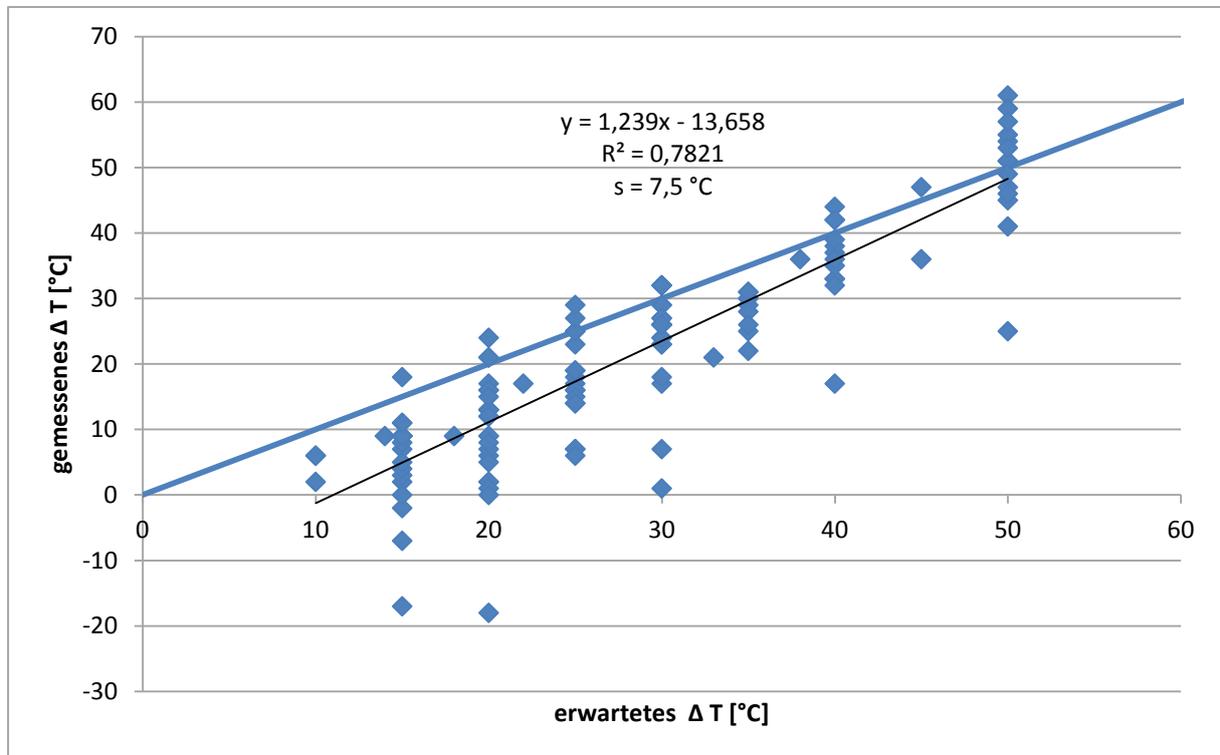
4-5



**Abbildung 4-6:** erzielte Aufheizspanne  $\Delta T$  wie sie vom Bediener gesehen wird

Ein Vergleich der gemessenen Aufheizspanne mit der erwarteten Aufheizspanne ist in **Abbildung 4-7** dargestellt. Dabei handelt es sich um Originaldaten, die aus den Pfannenberichten ermittelt wurden. Die erwartete Aufheizspanne ist jene Aufheizspanne, welche vom Anlagenbediener in die Maske des Betriebssystems eingegeben wird. Auf dieser basiert die Berechnung der zu chargierenden Aluminium-, Kalk- und Sauerstoffmenge, wie in **Kapitel 4.1** beschrieben wird. Wie zu erkennen ist, liegen die gemessenen Aufheizspannen fast ausschließlich unterhalb der Erwarteten. Nur für Aufheizspannen von 50 °C entspricht die gemessene in etwa der erwarteten Aufheizspanne. Mit abnehmender Aufheizspanne wird die Abweichung der gemessenen von der erwarteten Temperaturerhöhung größer. Bis zu einer erwarteten Aufheizspanne von 30°C kommt es vor, dass nach dem Heizen keine höhere oder sogar eine geringere Temperatur gemessen wird als vor dem Heizen. Der Grund dafür sind Temperaturverluste, die in der Zeit zwischen den Temperaturmessungen auftreten. Dabei ist zwischen Verlusten durch die zeitlich bedingte Abkühlung der Schmelze und Verlusten durch Stoffzugaben zu unterscheiden. Diese führen in Summe zu einer

Verringerung der gemessenen Aufheizspanne  $\Delta T$ . Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression beträgt 0,78, die Standardabweichung beträgt 7,5 °C.

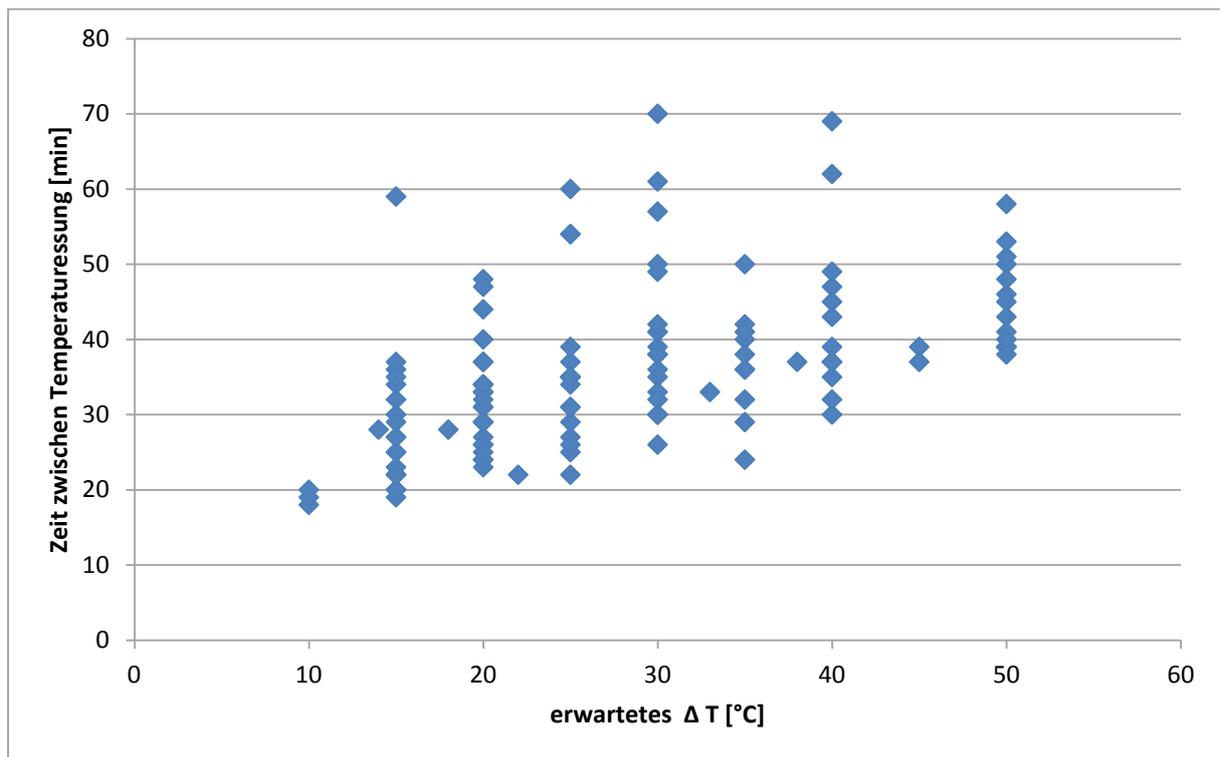


**Abbildung 4-7:** Gegenüberstellung der erwarteten zur gemessenen Aufheizspanne, Originaldaten

Um die gemessenen Aufheizspannen unabhängig vom zeitlichen Abstand der Temperaturmessungen sowie eventueller Stoffzugaben zu ermitteln und somit eine Vergleichbarkeit der Schmelzen untereinander herzustellen, werden diese Wärmeverluste wie folgt berücksichtigt:

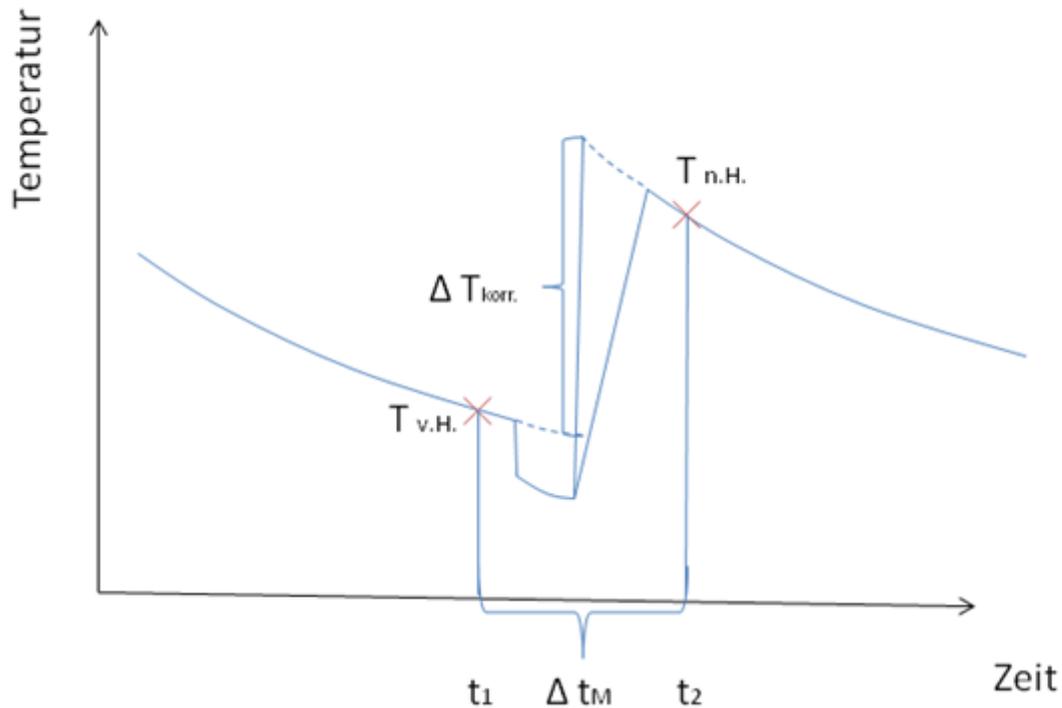
### 1) Berücksichtigung der zeitlich bedingten Abkühlung der Schmelze zwischen den Temperaturmessungen

Der Zeitabstand zwischen den Temperaturmessungen, die für die Ermittlung der gemessenen Aufheizspanne herangezogen werden, variiert und liegt für einen Großteil der geheizten Schmelzen im Bereich von 20 bis 50 Minuten wie **Abbildung 4-8** zeigt. Mit zunehmender Aufheizspanne nimmt die Blasdauer zu weshalb größere Zeitabstände zwischen den Temperaturmessungen zu erwarten sind. Die Aufblasdauer beträgt 5 bis 20 Minuten und macht daher nur einen Teil der ermittelten Zeitabstände aus. Dies ist der Grund, dass in **Abbildung 4-8** nur eine schwache Tendenz zu höheren Zeitabständen mit zunehmender erwarteter Aufheizspanne erkennbar ist. Die Zeitabstände streuen bei gleicher Aufheizspanne stark. Bei Schmelzen die beispielsweise um 30 °C geheizt werden sollen wurden Zeitabstände von 25 bis 70 Minuten ermittelt.



**Abbildung 4-8:** Zeitabstand zwischen der Temperaturmessung vor und nach dem Heizen

Um die erzielten Aufheizspannen unabhängig von den Temperaturverlusten in diesen streuenden Zeitabständen zu ermitteln, wird die gemessene Aufheizspanne  $\Delta T$  um die in diesem Zeitraum auftretenden Temperaturverluste korrigiert. Dies führt zu einer korrigierten gemessenen Aufheizspanne  $\Delta T_{\text{kor}}$  wie sie in **Abbildung 4-9** dargestellt ist.



**Abbildung 4-9:** graphische Darstellung der korrigierten gemessenen Aufheizspanne  $\Delta T_{\text{korr.}}$ .

Für die Berechnung der zeitlich bedingten Temperaturverluste, wird zu den Zeitpunkten der Temperaturmessungen der Temperaturgradient  $\beta$  nach den **Gleichungen 4-6** und **4-7** ermittelt. Diese sind Teil des Temperaturmodells von HKM. Der Temperaturgradient ist abhängig vom thermischen Zustand der Pfanne. Direkt nach Abstich ist in Abhängigkeit von der Pfannenleerzeit der Gradient am Größten. Er nimmt bis zur Einstellung eines stationären Zustandes mit zunehmender Behandlungsdauer exponentiell ab.

$$A_0 = K - M \times e^{-\mu \times t_L} \quad 4-6$$

$$\beta = -A_0 \times e^{-\alpha \times t_B} - \gamma \quad 4-7$$

Für die Berechnung der Temperaturverluste nach **Gleichung 4-8** wird ein mittlerer Temperaturgradient  $\beta_M$  verwendet und mit dem Zeitabstand zwischen den Temperaturmessungen, der in **Abbildung 4-9** dargestellt ist, multipliziert.

$$\Delta T_V = -\Delta t_M \times \beta_M \quad 4-8$$

Für die Bestimmung des mittleren Temperaturgradienten gilt:

$$\beta_M = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \beta(t) dt}{t_2 - t_1} \quad 4-9$$

Durch Integration erhält man:

$$\beta_M = \frac{A_0}{\alpha \times (t_2 - t_1)} \times (e^{-\alpha \times t_2} - e^{-\alpha \times t_1}) - \gamma \quad 4-10$$

Die Werte der Konstanten sind **Tabelle 4-II** zu entnehmen.

**Tabelle 4-II:** Konstanten aus dem Temperaturmodell von HKM

$\mu$	0,0016
$\alpha$	0,023
K	2,7
M	1,2
$\gamma$	0,125

## 2) Berücksichtigung der Kühlwirkung von Stoffzugaben zwischen den Temperaturmessungen

Wie in **Abbildung 4-2** dargestellt, kommt es vor, dass zwischen den Temperaturmessungen legiert wird. Die Kühlwirkung der Legierungsmittelzugaben verringert den durch das Heizen erzielten Temperaturanstieg. Aus diesem Grund werden alle Stoffzugaben zwischen den Temperaturmessungen erfasst und deren Kühlwirkung mit Hilfe von Abkühlfaktoren berücksichtigt. Ein positiver Abkühlfaktor gibt an, um wie viel °C eine Tonne Stahl bei Zugabe von 1 kg des Kühlmittels abkühlt. Die verwendeten Abkühlfaktoren sind in **Tabelle 4-III** angeführt. Die Kühlwirkung der Stoffzugaben ist mit **Gleichung 4-11** zu berechnen. Um die Wärmekapazität der Schlacke zu berücksichtigen, wird nicht mit der Stahlmenge, sondern mit Index tonnen gerechnet, **Gleichung 4-12**.

$$\Delta T_{\text{legieren}} [\text{°C}] = \text{Abkühlfaktor} \left[ \frac{\text{°Ct}}{\text{kg}} \right] \times \frac{\text{Stoffmenge} [\text{kg}]}{\text{Indextonnen}} \quad 4-11$$

$$\text{Indextonnen} = \text{Stahlmenge} [\text{t}] + \text{Schlackenmenge} [\text{t}] \times 2 \quad 4-12$$

**Tabelle 4-III:** Verwendete Abkühlfaktoren für die Berücksichtigung der Kühlwirkung von Legierungsmittelzugaben zwischen den Temperaturmessungen

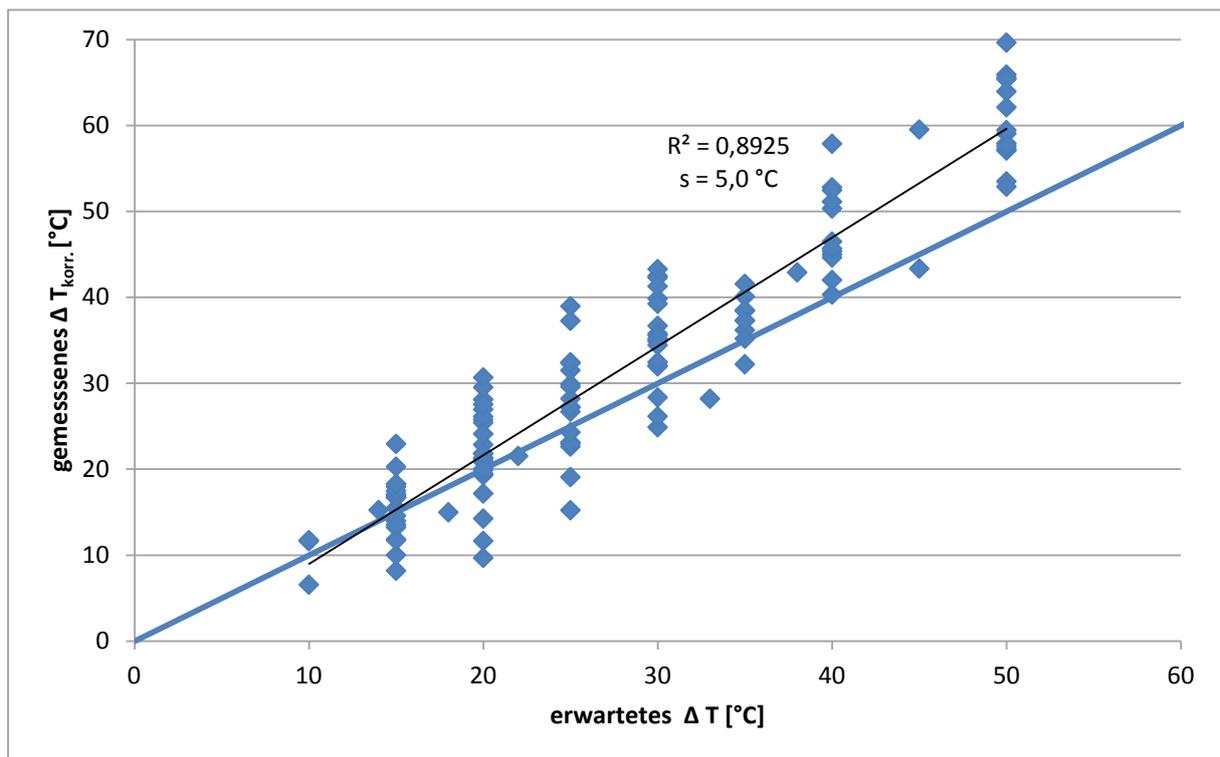
Legierungsmittel/Schlackenbildner	Abkühlfaktor [°C/kg/tStahl]
FeNb	1,07
CaF <sub>2</sub>	2,5
FeMn	2,1
FeTi	1,23
Ni	1,3
Kohle	7,5
Mn-Affinee	1,87
Fe-V	1,81
FeCr 4-8 %C	2,49
Fe-Mo	1,08

Werden die Temperaturverluste durch die zeitlich bedingte Abkühlung und Stoffzugaben bei der Bestimmung der erzielten Aufheizspanne berücksichtigt, erhält man die korrigierte gemessene Aufheizspanne nach **Gleichung 4-13**.

$$\Delta T_{\text{korrr.}} = \Delta T + \Delta T_V + \Delta T_{\text{legieren}} \quad 4-13$$

Ein Vergleich von  $\Delta T_{\text{korrr.}}$  mit der erwarteten Aufheizspanne ist in **Abbildung 4-10** dargestellt. Die korrigierte gemessene Aufheizspanne wird vom Anlagenbediener nicht beobachtet. Sie dient ausschließlich als Rechengröße, um die Vergleichbarkeit der

Schmelzen untereinander herzustellen, da die Temperaturverluste deren Höhe bei jedem Heizvorgang anders ist, berücksichtigt werden. Die beobachteten Aufheizspannen sind in **Abbildung 4-7** dargestellt. Ein Vergleich von **Abbildung 4-10** und **Abbildung 4-7** zeigt, dass der Grund für Schmelzen welche nach dem Heizen keine höhere Temperatur haben als vor dem Heizen Temperaturverluste durch Stoffzugaben und der Abkühlung zwischen den Temperaturmessungen sind. Aufgrund der Temperaturverluste werden Schmelzen, welche um 50 °C geheizt werden sollen, nicht zu warm. Schmelzen, welche eine geringere Temperaturerhöhung erfahren sollen als 50 °C, werden dadurch jedoch zu kalt.



**Abbildung 4-10:** Gegenüberstellung der erwarteten zur korrigierten gemessenen Aufheizspanne

#### 4.2.2 Ermittlung der Abbrände beim chemischen Heizen

Durch das Aufblasen von Sauerstoff kommt es zur Oxidation von Aluminium und zusätzlich von Silizium. In **Abbildung 4-11** ist der Aluminiumabbrand der chargierten Aluminiummenge gegenübergestellt. Die aufzublasende Sauerstoffmenge wird nach **Gleichung 4-3** auf Basis der zu chargierenden Aluminiummenge berechnet. Mit zunehmender chargierter Aluminiummenge steigt daher die aufgeblasene Sauerstoffmenge wodurch auch der Abbrand von Aluminium zunimmt. Da Schmelzen vor dem Heizen einen Ausgangsaluminiumgehalt aufweisen, kann der Aluminiumabbrand größer als die chargierte Menge sein. Diese Schmelzen zeigen nach dem Heizen einen kleineren Aluminiumgehalt als

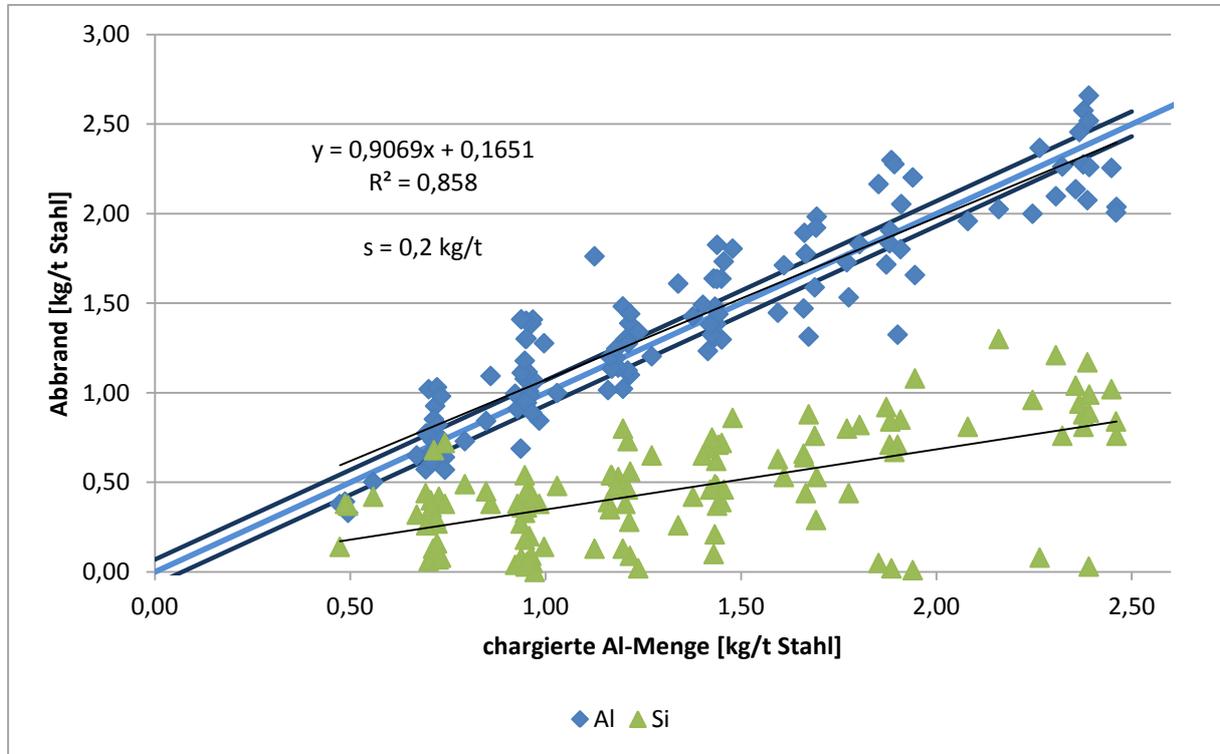
vor dem Heizen. Schmelzen bei denen der Aluminiumabbrand kleiner als die chargierte Menge ist, zeigen nach dem Heizen einen größeren Aluminiumgehalt als vor dem Heizen. Wie zu sehen ist, wird die chargierte Aluminiummenge auch oxidiert, wobei der Abbrand mit einer Streuung verbunden ist. Die Standardabweichung des Aluminiumabbrandes beträgt 0,2 kg/t.

Als Grund für die Streuung des Aluminiumabbrandes werden folgende Punkte betrachtet:

- Streuung der chargierten Aluminiummengen aufgrund von Wiegeungenauigkeiten  
Die Wiegegenauigkeit der Bandwaage beträgt +/- 20 kg. Bezogen auf die Stahlmenge von 275 t ergibt das eine Wiegegenauigkeit von +/- 0,07 kg Al/t Stahl. Dies ist als Streuband in **Abbildung 4-11** eingezeichnet. Da die Streuung des Abbrandes außerhalb der Wiegegenauigkeit liegt, kann damit nur ein Teil der Abweichungen erklärt werden.
- Abbrand von Aluminium und Silizium beim Einspülen  
Während des Einspülens reißt die Schlackendecke zu einer Spülglatze auf. Da das Einspülen unter Atmosphärendruck stattfindet ist ein Luftzutritt möglich weshalb ein Abbrand von Silizium und Aluminium während des Einspülens auftreten kann
- Siliziumabbrand  
Die Wechselwirkungen zwischen Aluminium und Silizium werden in **Kapitel 5.2** näher untersucht.
- Thermodynamisches Gleichgewicht wird nicht erreicht

Das zweite Element welches beim chemischen Heizen in bedeutender Menge oxidiert wird ist Silizium. Dieses wird nach dem Heizen nur mehr teilweise aus der Schlacke zurückreduziert und muss daher nach dem Heizen durch die Zugabe von FeSi nachlegiert werden. Wie **Abbildung 4-11** zeigt, nimmt der Siliziumabbrand mit zunehmender aufgeblasener Sauerstoffmenge (entspricht einer zunehmenden Menge an chargiertem Aluminium) zu. Bei höheren Aufheizspannen von 40 bis 50 °C erreicht dieser mit bis zu 1,2 kg Si/t Stahl die Größenordnung des Aluminiumabbrandes der bei Aufheizspannen von 20 °C auftritt. Da der Siliziumgehalt geheizter Schmelzen vor dem Heizen unterschiedlich hoch ist, streuen die auftretenden Siliziumabbrände. Bei unsilizierten Schmelzen ist auch bei hohen Aufheizspannen kein Siliziumabbrand möglich. Auch wenn nicht die gesamte chargierte Aluminiummenge verbrennt, kommt es zu einem Abbrand von Silizium. Die Abbrände können in einem Diagramm auch in Abhängigkeit der erwarteten Aufheizspanne

oder der aufgeblasene Sauerstoffmenge dargestellt werden. Da diese Größen voneinander abhängig sind, bleibt die Aussage des Diagramms gleich.



**Abbildung 4-11:** Al- und Si-Abbrand in Abhängigkeit von der chargierten Al-Menge

Die Berechnung des Aluminiumabbrandes erfolgt nach **Gleichung 4-14** und basiert auf den Analyseergebnissen der Stahlprobe, die vor und nach dem Heizen gezogen wurde, und berücksichtigt, dass zwischen diesen Probenahmen chargierte Aluminium mit einem Aluminiumgehalt von 97 %. Der Siliziumabbrand wird nach **Gleichung 4-15** berechnet. Die Gehalte der Schmelze sind in Punkten einzusetzen.

$$Al - Abbrand [kg] = \frac{[Al]_{v.H.} - [Al]_{n.H.}}{100 \%} \times \frac{1\%}{1000 \text{ Punkte}} \times \text{Stahlmenge} [kg] + \text{chargiertes Al} [kg] \times 0,97 \quad 4-14$$

$$Si - Abbrand [kg] = \frac{[Si]_{v.H.} - [Si]_{n.H.}}{100 \%} \times \frac{1\%}{1000 \text{ Punkte}} \times \text{Stahlmenge} [kg] \quad 4-15$$

Nach dem Heizen wird bei einem Großteil der Schmelzen FeSi zugegeben, um das abgebrannte Silizium, welches nur zu einem Teil aus der Schlacke zurückreduziert wird, zu ersetzen.

### 4.3 Probleme beim chemischen Heizen

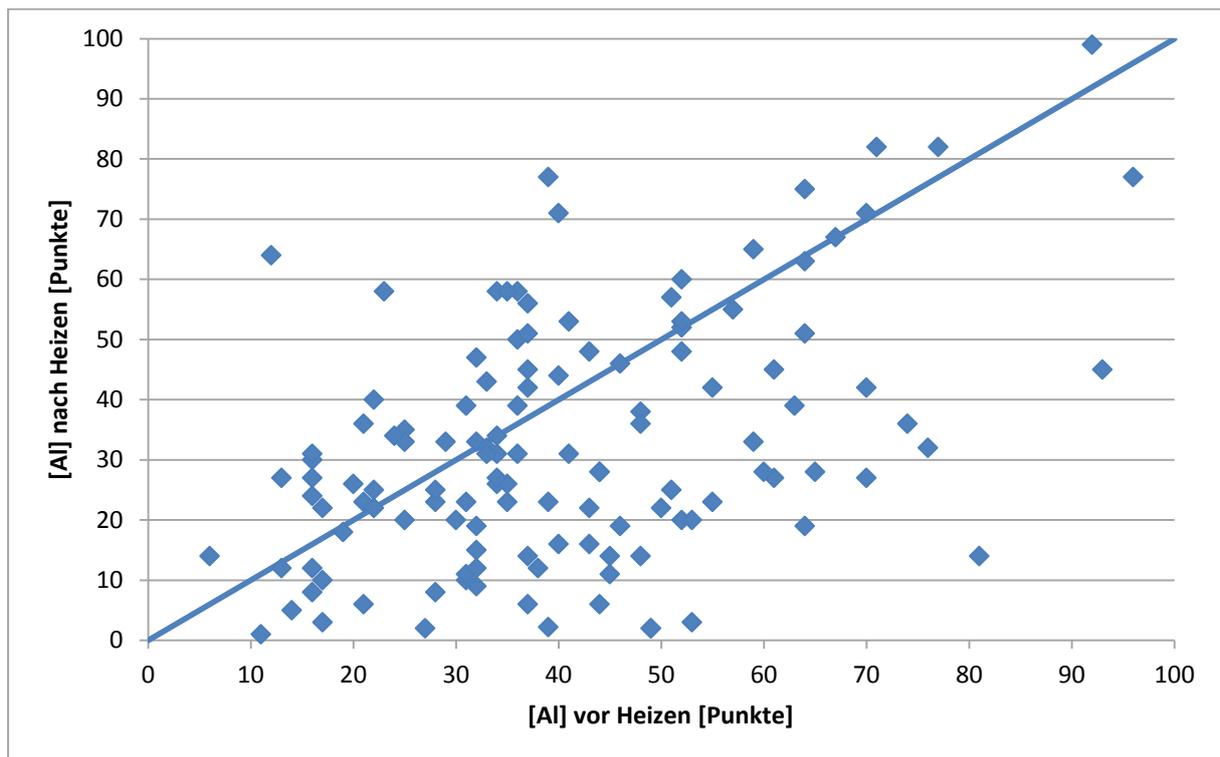
Wie die bisherigen Ausführungen zeigen, treten folgende Probleme beim chemischen Heizen auf:

- **Temperaturtreffergenauigkeit**

Die erwartete Aufheizspanne wird nur für Schmelzen welche um 50 °C geheizt werden sollen erreicht. Für geringere Aufheizspannen werden nach dem aktuell verwendeten Modell zu geringe Aluminiummengen berechnet, sodass die in das Modell eingegebene Temperatur nicht erreicht wird. Das kann einen zweiten Heizvorgang notwendig machen. Dies führt zu Problemen, da für die Fertigbehandlung nur begrenzt Zeit zur Verfügung steht. Werden dagegen Schmelzen zu warm, so ist das mit einer zusätzlichen Belastung des Feuerfestmaterials und mit vermeidbaren Kosten verbunden. In diesem Fall muss mit Kühlschrott gekühlt werden.

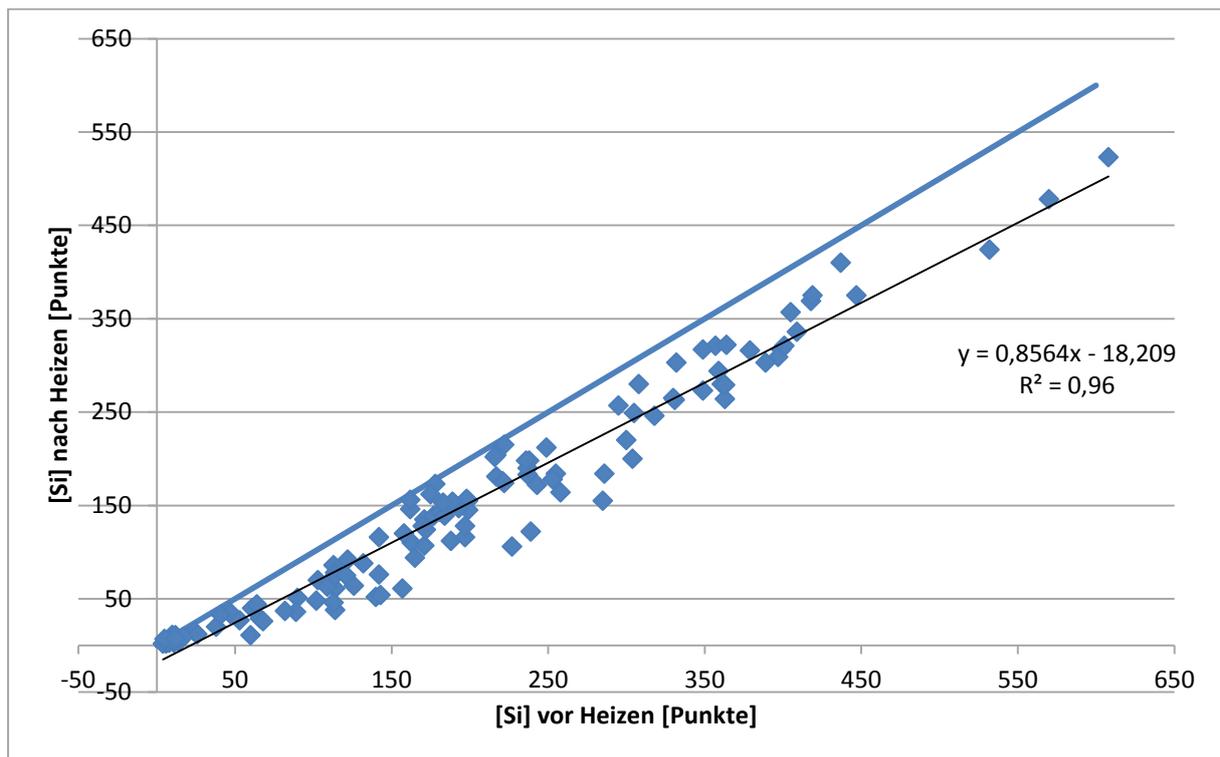
- **Änderung der chemischen Zusammensetzung der Schmelze**

Die Gehalte der Elemente Aluminium, Silizium und Schwefel werden durch das chemische Heizen verändert. Ein Mangan und Kohlenstoffabbrand, wie es in der Literatur beschrieben wird, kann nicht beobachtet werden. Da in der Regel fertig behandelte Schmelzen geheizt werden, soll die chemische Zusammensetzung jedoch nicht verändert werden durch das Heizen. Die Veränderung des Aluminiumgehaltes ist in **Abbildung 4-12** dargestellt. Vor dem Heizen beträgt der Aluminiumgehalt der Schmelzen 10 bis 100 Punkte (0,01 bis 0,1 %). Die Streuung in der Veränderung des Gehaltes wird durch die Streuung im Abbrand verursacht. Eine Zunahme des Gehaltes durch das Heizen wird nach dem Heizen abgebaut. Geringe Ausgangsaluminiumgehalte werden jedoch nicht mehr erreicht, weshalb nur Schmelzen mit einem erlaubten Gehalt größer 0,01 % geheizt werden dürfen.



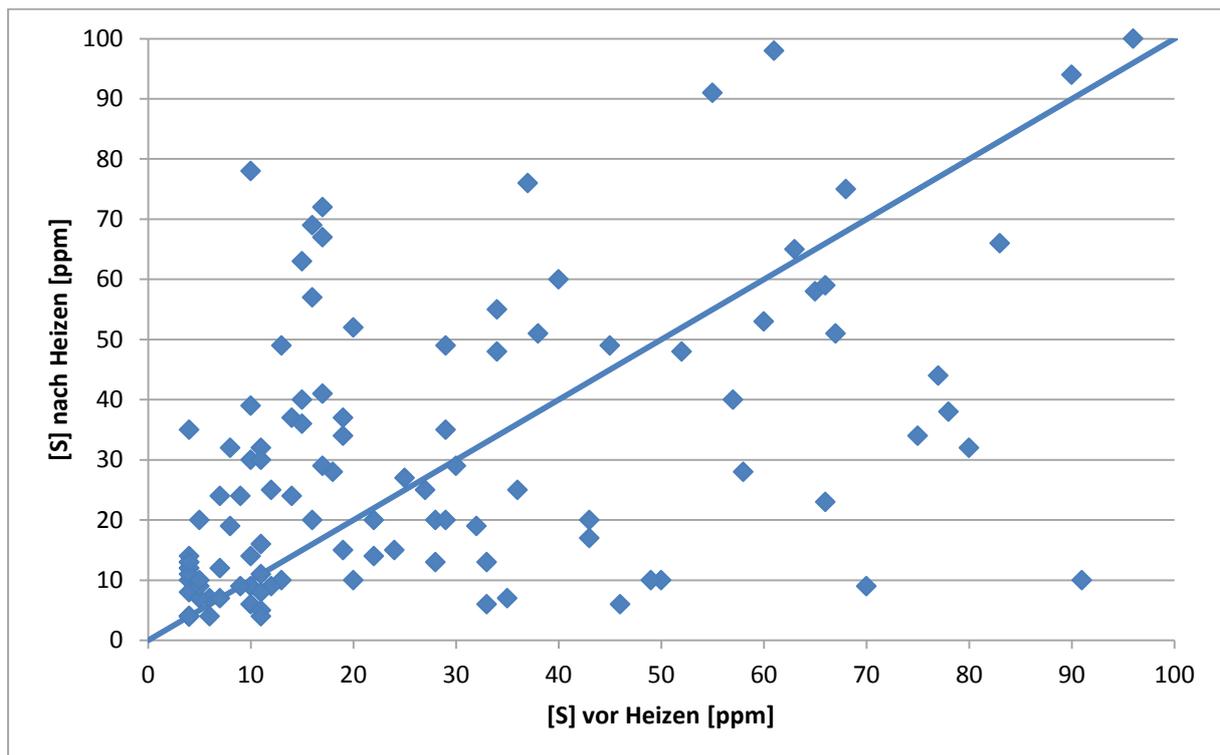
**Abbildung 4-12:** Vergleich des Aluminiumgehaltes geheizter Schmelzen vor und nach dem Heizen

Der Siliziumgehalt beträgt vor dem Heizen zwischen 0,004 % und 0,6 %. Mit zunehmendem Ausgangsiliziumgehalt nimmt der Abbrand von Silizium zu, wie **Abbildung 4-13** zeigt.



**Abbildung 4-13:** Vergleich des Siliziumgehaltes geheizter Schmelzen vor und nach dem Heizen

Trotz des zugegebenen Kalks kann eine Rückführung des Schwefels aus der Schlacke nicht ausgeschlossen werden wie in **Abbildung 4-14** zu sehen ist. Erklärbar ist dies durch den auftretenden Siliziumabbrand, der den Schwefelverteilungskoeffizient senkt, wie in **Kapitel 3.2.1.3** beschrieben wird. Um den Schwefel wieder auf die Ausgangsgehalte abzubauen, ist eine erneute Behandlung unter Vakuum notwendig.



**Abbildung 4-14:** Vergleich von [S]-Gehalt geheizter Schmelzen vor und nach dem Heizen

Weitere Nachteile des chemischen Heizens sind:

- Belastung des Feuerfestmaterials der VD-OB Anlage
- Kapazitätsminderung der VD-OB Anlage
- Risiko des Pfannendurchgangs bei schlecht funktionierenden Spülsteinen
- Zeitbedarf

Da für den Heizprozess nur begrenzt Zeit zur Verfügung steht, soll die gewünschte Temperatur bei möglichst geringer Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung der Schmelze erreicht werden.

## 5 Erstellung des Heizmodells

Wie die bisherigen Ausführungen zeigen, werden mit dem von HKM gegenwärtig verwendeten Heizmodell die erwarteten Aufheizspannen bei einem Großteil der Schmelzen nicht erreicht. Nicht berücksichtigt werden außerdem die Abkühlung zwischen den Temperaturmessungen, die Schlackenmengen, die mitaufgeheizt werden muss, und der Siliziumabbrand. Das Ziel ist die Erstellung eines neuen Heizmodells für die Berechnung der Aluminium, Kalk und Sauerstoffmengen. Damit soll die geforderte Aufheizspanne mit einer geringeren Streuung zum gewünschten Zeitpunkt erreicht werden. Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Schmelze soll dabei möglichst gering sein.

Dafür wird zunächst untersucht mit welcher Größe die erzielten Aufheizspannen am besten beschrieben werden können. Der Einfluss des Siliziums auf das Aufheizergebnis und den Aluminiumabbrand wird untersucht, da Aluminium und Silizium stets gleichzeitig oxidiert werden. Für die Erstellung von 3 D Diagrammen und multiplen linearen Regressionen wurde die Software Statistica verwendet.

### 5.1 Berechnung der Aufheizspanne

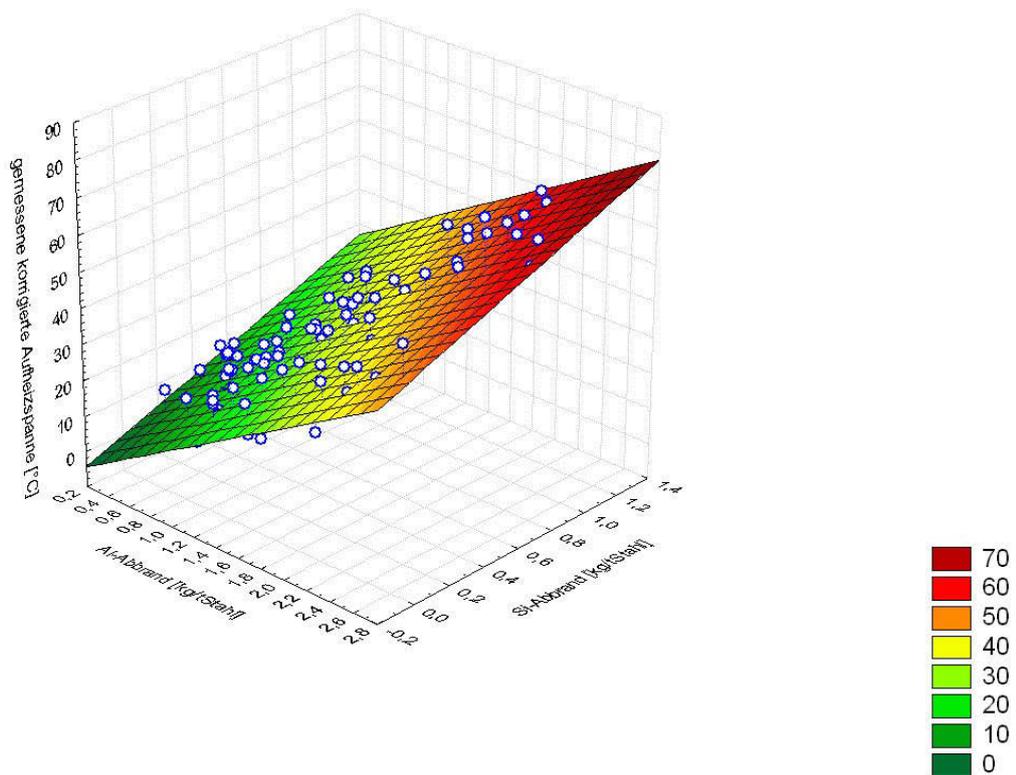
In diesem Kapitel wird untersucht, wie die erzielte Aufheizspanne mit ausgesuchten Parametern korreliert. Bei der erzielten Aufheizspanne ist zwischen der korrigierten gemessenen Aufheizspanne  $\Delta T_{\text{kor.}}$  und der korrigierten gemessenen Gesamtaufheizspanne  $\Delta T_{\text{ges.}}$  zu unterscheiden. Letztere berücksichtigt der Kühlwirkung des chargierten Kalks. Alle Formeln werden durch lineare Regression gewonnen. Als Parameter werden der Abbrand

von Aluminium und Silizium sowie die aufgeblasene Sauerstoffmenge gewählt. Der Temperaturgewinn durch den Abbrand von Silizium wird ermittelt. Zusätzlich zum Stahl muss auch die Schlacke aufgeheizt werden. Diese wird mit der doppelten Wärmekapazität von Stahl berücksichtigt, woraus sich die Indextonnen nach **Gleichung 5-1** ergeben.

$$\text{Indextonnen} = \text{Stahlmenge [t]} + \text{Schlackenmenge [t]} \times 2 \quad 5-1$$

Wie in **Kapitel 4.2.2** und **5.2.1** beschrieben, verbrennt beim Heizen Aluminium und Silizium. In **Abbildung 5-1** ist die gemessene korrigierte Aufheizspanne in Abhängigkeit des Aluminium- und Siliziumabbrandes dargestellt. Mit zunehmendem Abbrand beider Elemente nimmt die Aufheizspanne zu. Die Ebene wird durch **Gleichung 5-2** beschrieben. Damit kann die erzielte Aufheizspanne als Funktion des Aluminium- und Siliziumabbrandes mit einer Standardabweichung von 6 °C berechnet werden. Das Bestimmtheitsmaß der Regression beträgt 0,85. Die Aufheizwirkung beider Elemente ist ähnlich. Die Kalkmenge wird auf Basis des chargierten Aluminiums berechnet und dämpft dessen Aufheizwirkung. Da der Siliziumabbrand zusätzlich auftritt, wurde für das Silizium eine höhere Aufheizwirkung als für Aluminium erwartet, was nicht bestätigt werden kann.

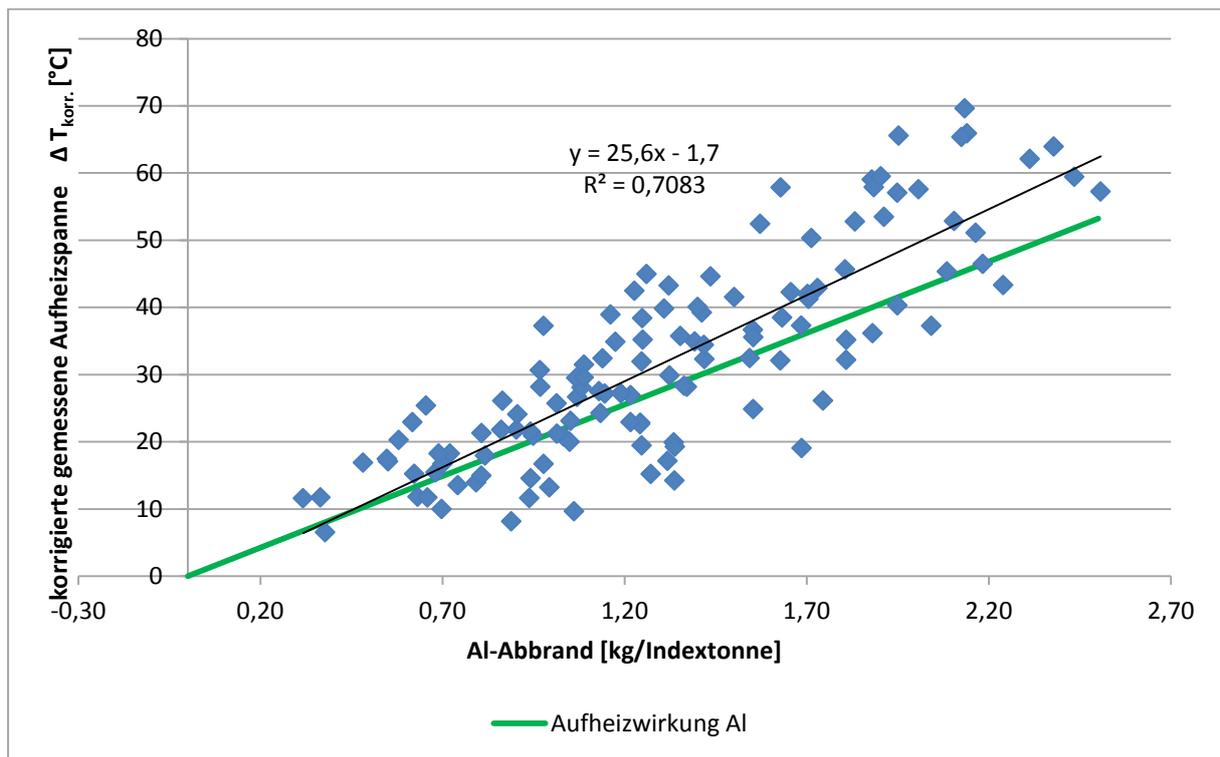
$$\Delta T_{\text{korr.}} = 21,2 \times Al \left[ \frac{\text{kg}}{\text{Indextonne}} \right] + 20,7 \times Si \left[ \frac{\text{kg}}{\text{Indextone}} \right] - 4,92 \quad R^2 = 0,85, s = 6,0 \text{ °C} \quad 5-2$$



**Abbildung 5-1:** gemessene korrigierte Aufheizspanne  $\Delta T_{\text{korr.}}$  in Abhängigkeit vom Aluminium und Siliziumabbrand

Wird der Siliziumabbrand bei der Berechnung von  $\Delta T_{\text{korr.}}$  nicht berücksichtigt, steigt die Standardabweichung von 6,0 auf 8,2 °C. Das Bestimmtheitsmaß der Regression sinkt von 0,85 auf 0,71 wie in **Abbildung 5-2** zu sehen ist. Den Zusammenhang zwischen korrigierter gemessener Aufheizspanne und Aluminiumabbrand gibt **Gleichung 5-3** wieder. Dieser Vergleich zeigt, dass durch die Berücksichtigung des Siliziumabbrandes die Streuung der berechneten Werte abnimmt. Wie in **Kapitel 3.2.1.1** hergeleitet, beträgt die Aufheizwirkung von Aluminium 33,4 °C/kg t Stahl. Nach der Kompensation der Kühlwirkung von Kalk ist ein Wert von 21,3 °C/kg t Stahl zu erwarten. Dieser Wert wird gegenwärtig von HKM bei der Berechnung der Aluminiummenge verwendet. Für eine Schmelze, die um 50 °C geheizt werden soll, wird eine Aluminiummenge von 2,35 kg Al/t Stahl chargiert. Laut **Gleichung 5-3** liefert diese Menge um 8,5 °C mehr als angenommen, was dem Siliziumabbrand zugeschrieben wird. Dies erklärt den Unterschied der Steigungen der Geraden in **Abbildung 4-7** der sich für eine erwartete Aufheizspanne von 40 °C auf ca. 9 °C beläuft.

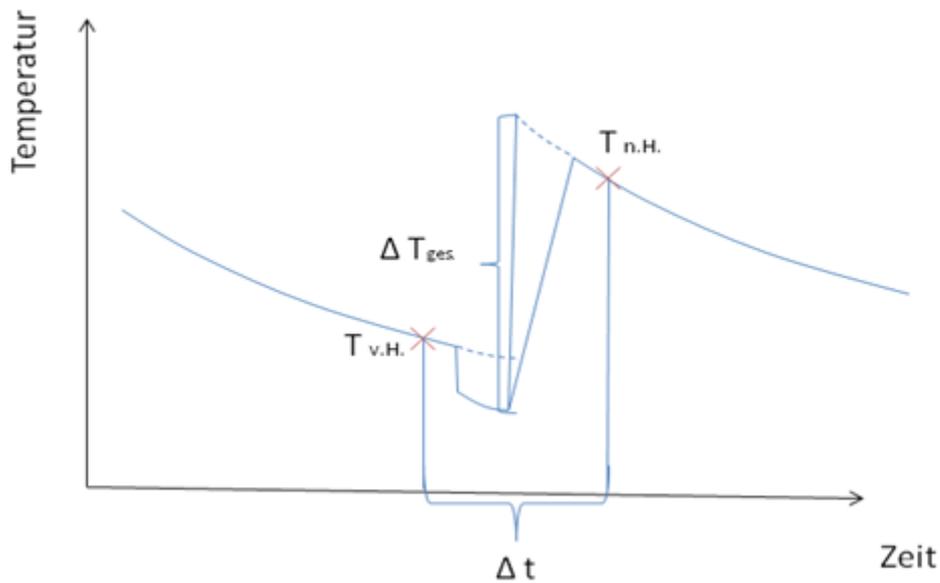
$$\Delta T_{\text{korr.}} = 25,6 \times Al \left[ \frac{\text{kg}}{\text{Indextonne}} \right] - 1,7 \quad R^2 = 0,71, s = 8,2 \text{ °C} \quad 5-3$$



**Abbildung 5-2:** korrigierte gemessene Aufheizspanne als Funktion des Aluminiumabbrandes

In den bisherigen Ausführungen wird stets die korrigierte gemessene Aufheizspanne betrachtet, welche nach der Kompensation der Kühlwirkung von Kalk auftritt, wie **Abbildung 4-9** zeigt. Um die Heizwirkung der Elemente unabhängig vom chargierten Kalk-Aluminiumverhältnis zu bestimmen, wird die Kühlwirkung des chargierten Kalks zur gemessenen korrigierten Aufheizspanne addiert, wie in **Gleichung 5-4** beschrieben. Die auf diese Weise berechnete Gesamtaufheizspanne  $\Delta T_{ges.}$  ist in **Abbildung 5-3** dargestellt. Dies ist jene rechnerisch ermittelte Aufheizspanne, wie sie ohne Kühlwirkung von Kalk und ohne Wärmeverluste zwischen den Temperaturmessungen auftreten würde. Sie wird vom Anlagenbediener nicht beobachtet und dient ausschließlich als Rechengröße.

$$\Delta T_{ges.} = \Delta T_{korr.} + 3,6 \times \text{chargierte Kalkmenge} \left[ \frac{kg}{\text{Indextonnen}} \right] \quad 5-4$$



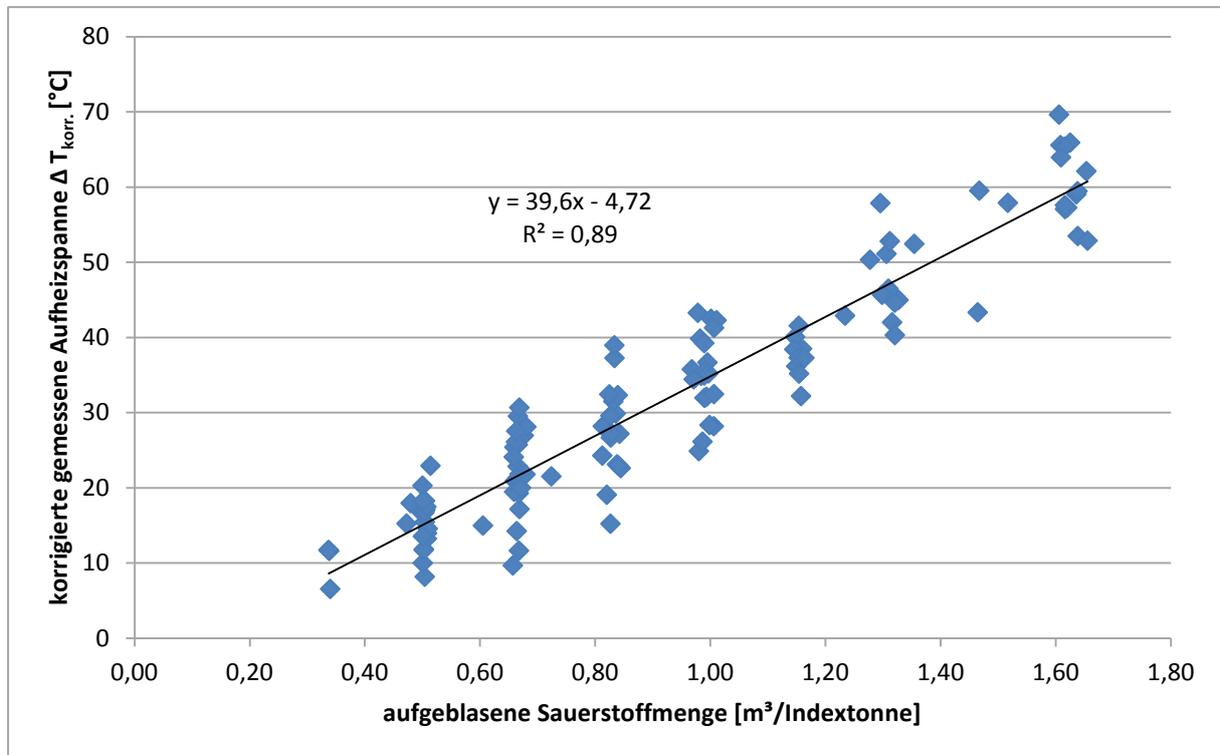
**Abbildung 5-3:** graphische Darstellung der Gesamtaufheizspanne  $\Delta T_{ges}$ .

Wird  $\Delta T_{ges}$  als Funktion des Aluminium- und Siliziumabbrandes beschrieben, kann an den Koeffizienten die Heizwirkung dieser Elemente abgelesen werden, wie in **Gleichung 5-5** zu sehen ist. Für die Heizwirkung von Aluminium werden  $31,5 \text{ °C/kg/t}$  Stahl ermittelt. Das ist in guter Übereinstimmung mit dem aktuell angenommenen Wert von  $33,3 \text{ °C/kg/t}$  Stahl welcher bei der Aluminiummengenberechnung wie sie in **Kapitel 4.1** beschrieben ist verwendet wird. Für die Oxidation von Silizium wird ein Wert von  $27,1 \text{ °C/kg/t}$  Stahl ermittelt.

$$\Delta T_{ges.} = 31,5 \times Al \left[ \frac{kg}{\text{Indextonne}} \right] + 27,1 \times Si \left[ \frac{kg}{\text{Indextone}} \right] - 5,48 \quad R^2=0,88, s= 7,3 \text{ °C} \quad 5-5$$

Die erzielten Aufheizspannen korrelieren gut mit den ermittelten Abbränden, wenn Aluminium und Silizium berücksichtigt werden. Die Abbrände sind stets mit einer Streuung verbunden. Eine genauere und besser steuerbare Größe für die zu erwartende Aufheizspanne ist die aufgeblasene Sauerstoffmenge. Die korrigierte gemessene Aufheizspanne korreliert mit der aufgeblasenen Sauerstoffmenge mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,89 und einer Standardabweichung von  $5 \text{ °C}$  wie **Abbildung 5-4** und **Gleichung 5-6** zeigt. Damit ist die aufzublasende Sauerstoffmenge für eine gewünschte Temperaturerhöhung berechenbar. In dieser Regression ist die Kühlwirkung von Kalk enthalten. Dadurch ergibt sich der Vorteil, dass bei der Berechnung der aufzublasenden Sauerstoffmenge kein zusätzlicher Sauerstoff für die Kompensation der Kühlwirkung zu berücksichtigen ist. Dies gilt jedoch nur wenn  $3,3 \text{ kg}$  Kalk je  $\text{kg}$  Aluminium chargiert werden, wie dies aktuell praktiziert wird.

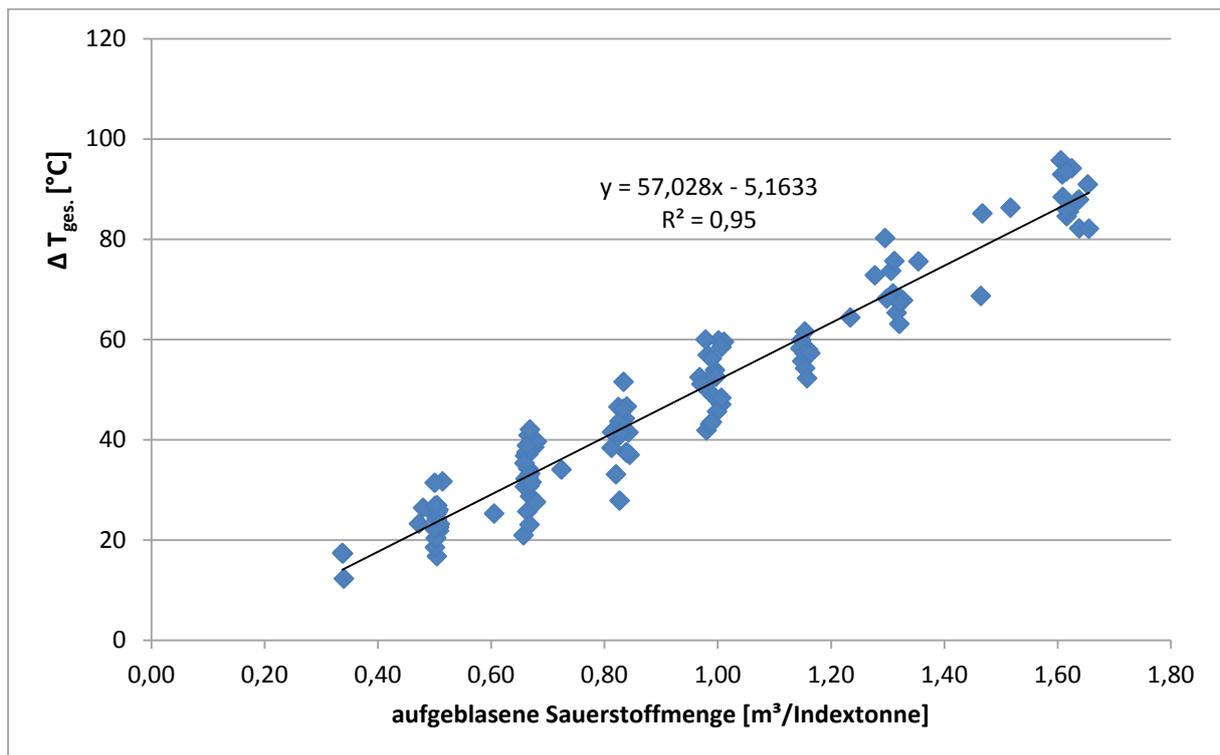
$$\Delta T_{\text{korrr.}} = 39,6 \times O_2 \left[ \frac{m^3}{\text{Indextonne}} \right] - 4,72 \quad R^2 = 0,89, s = 5,0 \text{ } ^\circ\text{C} \quad 5-6$$



**Abbildung 5-4:** gemessene korrigierte Aufheizspanne als Funktion der aufgeblasenen Sauerstoffmenge

Der Zusammenhang zwischen aufgeblasener Sauerstoffmenge und Temperaturerhöhung soll unabhängig vom chargierten Kalk-Aluminiumverhältnis anwendbar sein. Dies ist bei **Gleichung 5-7** der Fall. Diese beschreibt  $\Delta T_{ges.}$  als Funktion der aufgeblasenen Sauerstoffmenge. Bei deren Anwendung muss die Kühlwirkung von Kalk zusätzlich berücksichtigt werden wie in **Kapitel 5.3** gezeigt wird. In **Abbildung 5-5** ist die erzielte Gesamtaufheizspanne in Abhängigkeit von der aufgeblasenen Sauerstoffmenge dargestellt.

$$\Delta T_{ges.} = 57 \times O_2 \left[ \frac{m^3}{\text{Indextonne}} \right] - 5,16 \quad R^2 = 0,95, s = 6,8 \text{ } ^\circ\text{C} \quad 5-7$$



**Abbildung 5-5:** erzielte Gesamtaufheizspanne als Funktion der aufgeblasenen Sauerstoffmenge

Wie dieses Kapitel zeigt, eignet sich die aufgeblasene Sauerstoffmenge am Besten für die Beschreibung der erzielten Aufheizspanne. Diese Größe berücksichtigt sowohl die Aufheizwirkung von Aluminium als auch von Silizium und ist mit großer Genauigkeit steuerbar. Für die Erstellung des Heizmodells wird daher ausgehend von der geforderten Aufheizspanne die notwendige Sauerstoffmenge berechnet und im nächsten Schritt die damit oxidierten Elemente berechnet. Aus diesem Grund werden im nächsten Kapitel die oxidierten Elemente durch die aufgeblasene Sauerstoffmenge untersucht.

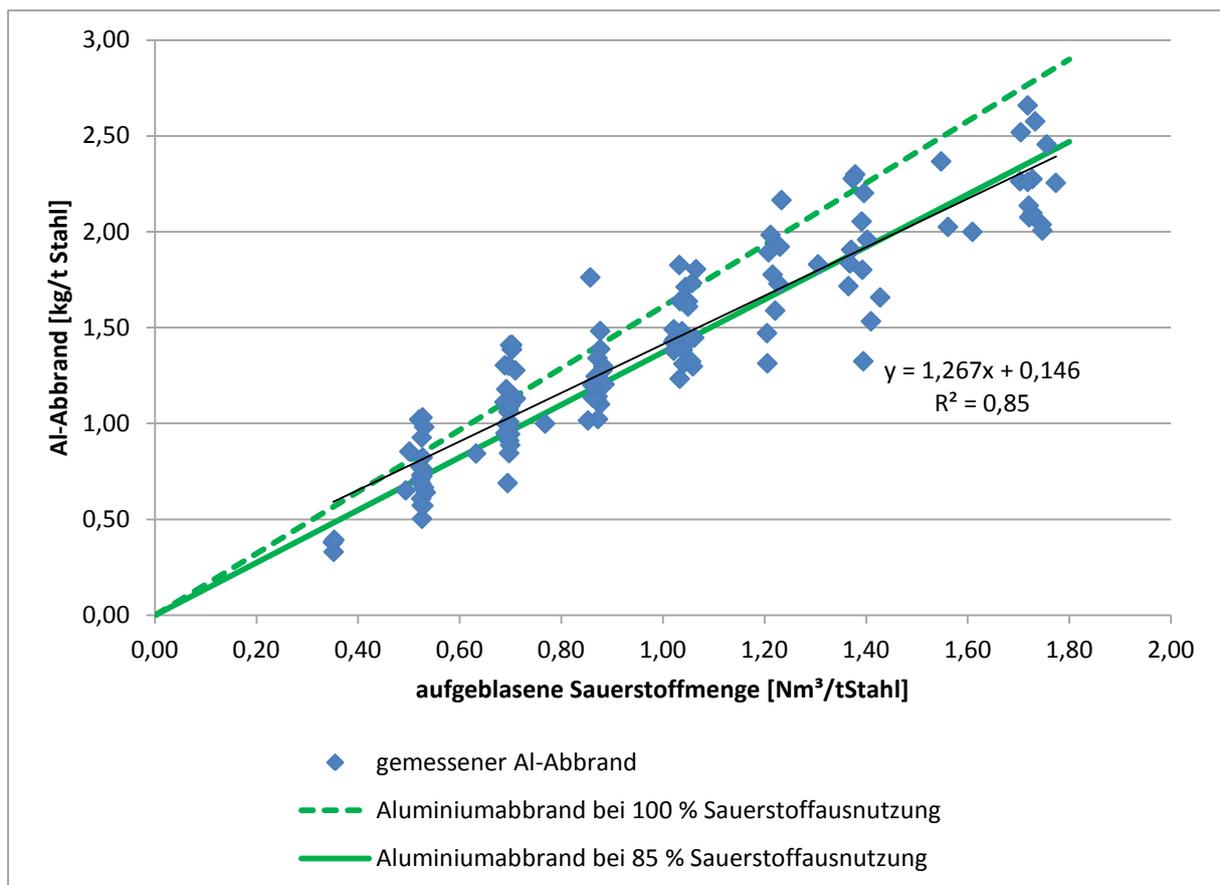
## 5.2 Oxidierte Elemente durch aufgeblasene Sauerstoffmenge

Die chemische Zusammensetzung der Schmelze soll durch das chemische Heizen möglichst wenig verändert werden. Es ist daher notwendig den Zusammenhang zwischen aufgeblasener Sauerstoffmenge und den damit verursachten Abbrand zu kennen, um eine möglichst genau Zugabe von verschlackten Elementen vor dem Heizen durchführen zu können. Die Wärme soll überwiegend aus der Verbrennung des zum Heizen zugegebenen Aluminiums gewonnen werden. Die Verschlackung von Silizium kann jedoch besonders bei hohen Ausgangssiliziumgehalten und hohen Aufheizspannen nicht verhindert werden. Die Sauerstoffausnutzung für die Oxidation von Aluminium wird beim gegenwärtig verwendeten

Modell mit 85 % angenommen, wie in **Kapitel 4.1** erläutert wird. In diesem Kapitel werden der Sauerstoffausnutzungsfaktor und die Wechselwirkung von Aluminium und Silizium untersucht.

Die ermittelten Aluminiumabbrände sind in Abhängigkeit der aufgeblasenen Sauerstoffmenge in **Abbildung 5-6** dargestellt. Zu erkennen ist, dass sich die Regressionsgerade zwischen einem Sauerstoffausnutzungsfaktor von 85 und 100 % bewegt. Für den Großteil der Schmelzen kann der Sauerstoffausnutzungsfaktor von 85 % bestätigt werden. Die lineare Regression der gemessenen Aluminiumabbrände mit der aufgeblasenen Sauerstoffmenge liefert **Gleichung 5-8**.

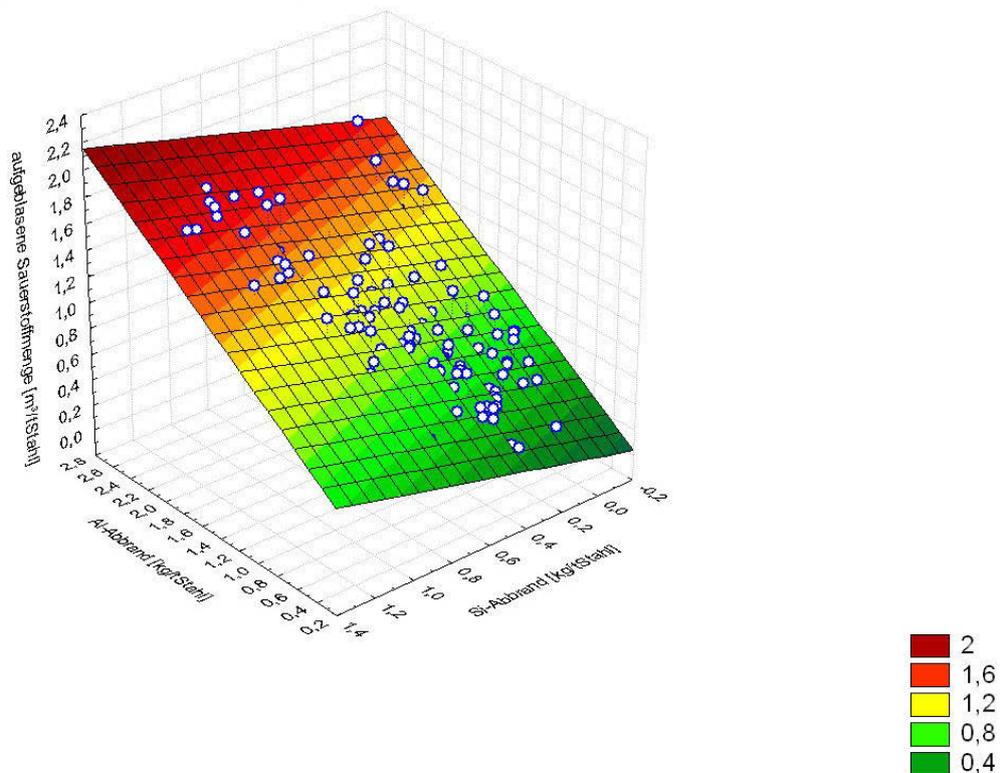
$$O_2 \left[ \frac{m^3}{t \text{ Stahl}} \right] = 0,673 \times Al \left[ \frac{kg}{t \text{ Stahl}} \right] + 0,0468 \quad R^2=0,85 \quad s=0,15 \quad 5-8$$



**Abbildung 5-6:** Aluminiumabbrand als Funktion der aufgeblasenen Sauerstoffmenge

Wie bereits in **Kapitel 4.2.2** erläutert, ist der Aluminiumabbrand begleitet durch einen Siliziumabbrand. Sowohl der Abbrand von Aluminium als auch von Silizium nimmt mit zunehmender aufgeblasener Sauerstoffmenge zu wie **Abbildung 5-7** zeigt. Da Schmelzen mit unterschiedlichem Ausgangsiliziumgehalt geheizt werden, ist das Verhältnis von Aluminium- und Siliziumabbrand nicht konstant, wie auch in **Abbildung 5-7** zu erkennen ist. Durch die Berücksichtigung des Siliziumabbrandes in der Regression, steigt das Bestimmtheitsmaß von 0,85 auf 0,92, die Standardabweichung nimmt von 0,15 auf 0,1 m<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/t Stahl ab, wie ein Vergleich von **Gleichung 5-8** mit **Gleichung 5-9** zeigt. Dies zeigt, dass der Abbrand von Silizium für einen Teil der Streuung des Aluminiumabbrandes verantwortlich ist. Es kann jedoch nicht davon ausgegangen werden, dass mit einem höheren Siliziumabbrand stets eine negative Abweichung des Aluminiumabbrandes vom Sollwert verbunden ist.

$$O_2 \left[ \frac{m^3}{t \text{ Stahl}} \right] = 0,59 \times Al \left[ \frac{kg}{t \text{ Stahl}} \right] + 0,36 \times Si \left[ \frac{kg}{t \text{ Stahl}} \right] \quad R^2=0,92 \quad s=0,1 \quad 5-9$$



**Abbildung 5-7:** Nachweis der Korrelation von Sauerstoffbedarf und oxidierten Bestandteilen

Um die Wechselwirkung zwischen Aluminium und Silizium zu untersuchen, werden die Schmelzen nach ihrem Siliziumgehalt vor Heizen in drei Gruppen geteilt. Die Unterteilung geschieht wie folgt:

- Schmelzen mit einem Siliziumgehalt kleiner 0,1 %
- Schmelzen mit einem Siliziumgehalt zwischen 0,1 und 0,3 %
- Schmelzen mit einem Siliziumgehalt größer 0,3 %

Der Aluminium- und Siliziumabbrand ist für jede Siliziumgruppe in Abhängigkeit der aufgeblasenen Sauerstoffmenge in **Abbildung 5-8** und **Abbildung 5-9** dargestellt. Es ist zu erkennen, dass für die Gruppe kleiner 0,1 % Si der Siliziumabbrand am geringsten ist, was mit einem erhöhten Aluminiumabbrand von ungefähr 0,3 kg/t Stahl einhergeht. Für die zwei Gruppen mit höherem Siliziumgehalt, ist der Unterschied im Siliziumabbrand nicht mehr in einem Unterschied im Aluminiumabbrand erkennbar. Dies zeigt, dass ein höherer Siliziumabbrand nicht mit einer negativen Abweichung des Aluminiumabbrandes verbunden sein muss. Für Schmelzen mit einem Siliziumgehalt kleiner 0,1 % vor Heizen, fällt die gemessene korrigierte Aufheizspanne um 5 °C geringer aus, wie in **Abbildung 5-10** dargestellt ist. Dies zeigt, dass durch den erhöhten Aluminiumabbrand der verminderte Siliziumabbrand bezüglich der Aufheizwirkung nicht kompensiert wird.

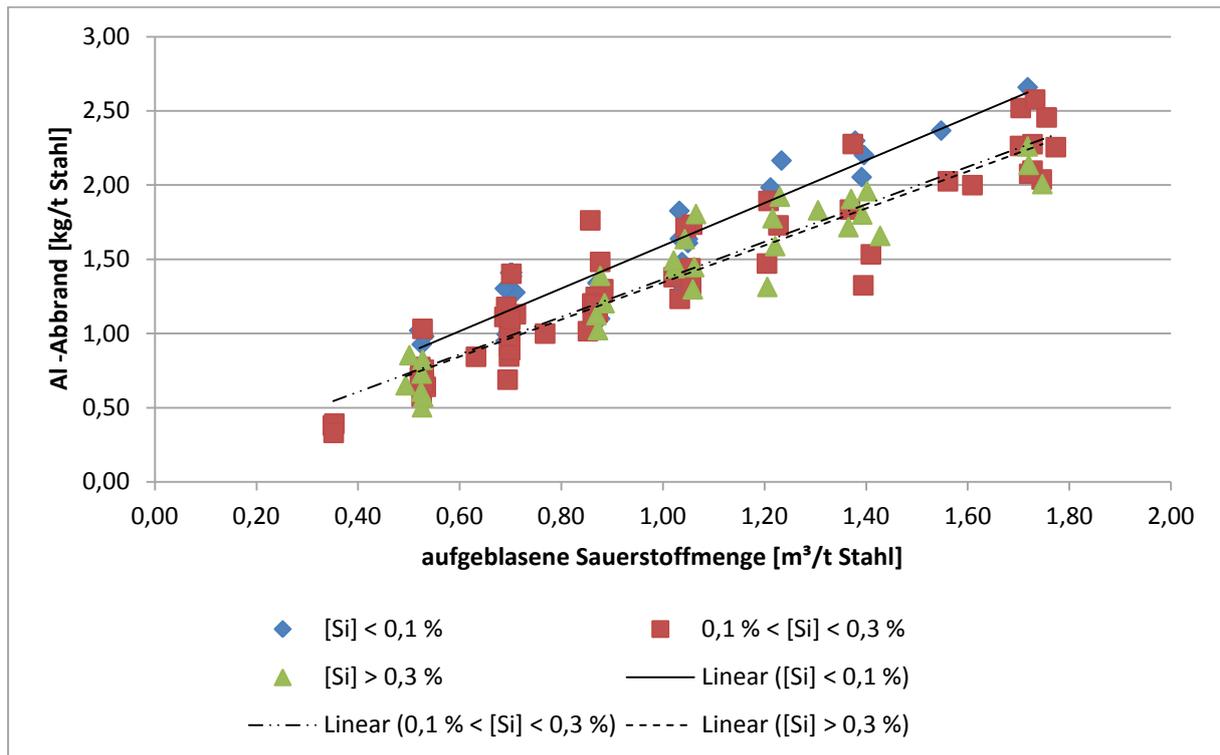


Abbildung 5-8: Aluminiumabbrand in Abhängigkeit von der aufblasenen Sauerstoffmenge und dem Siliziumgehalt der Schmelzen vor dem Heizen

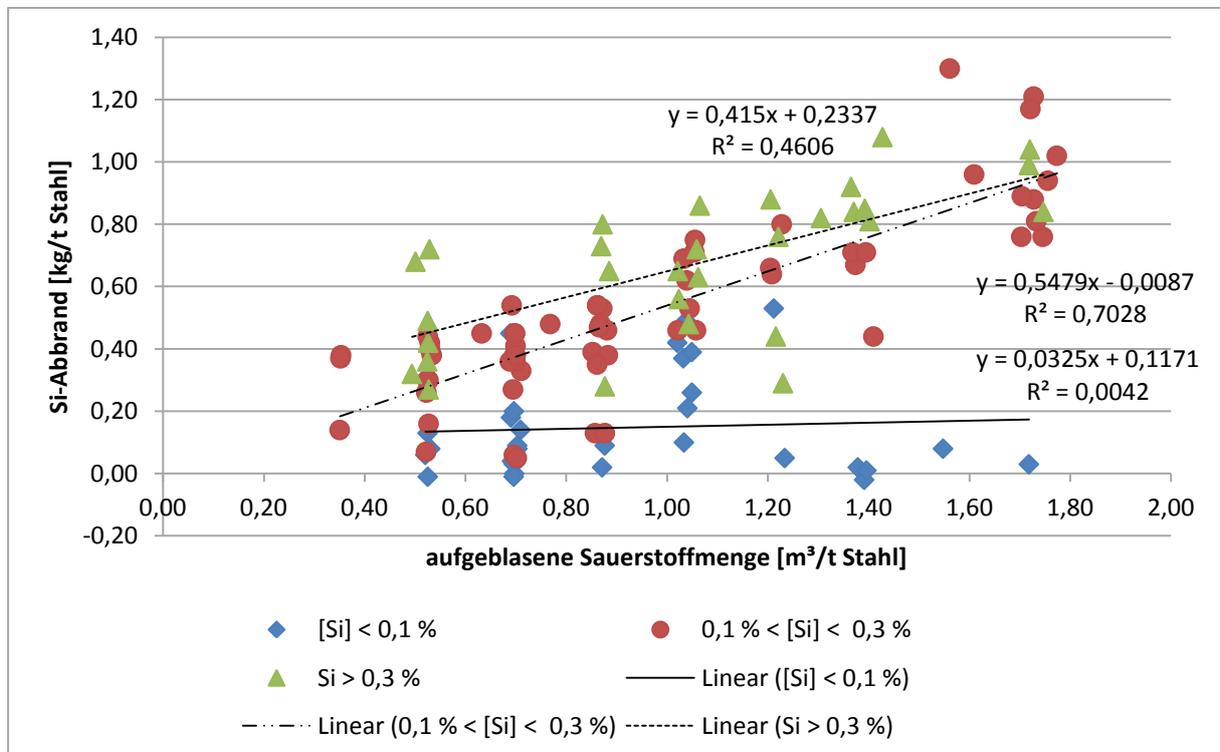
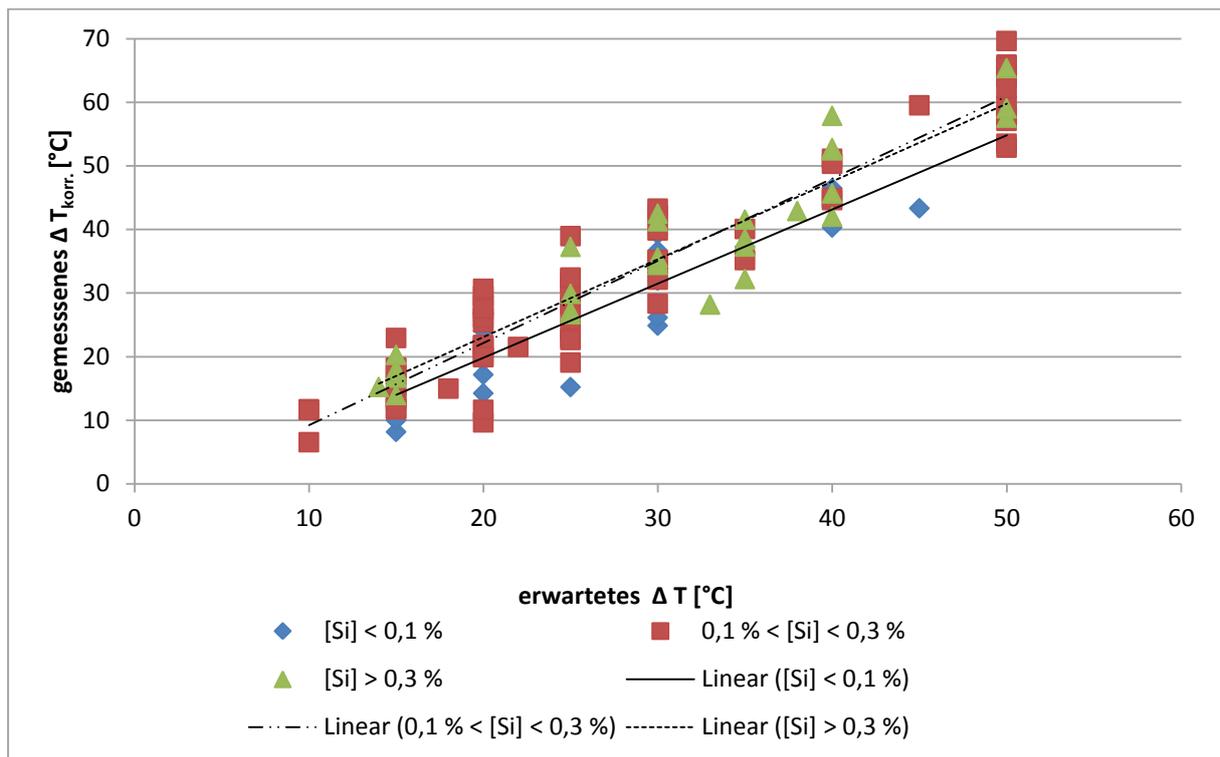


Abbildung 5-9: Siliziumabbrand in Abhängigkeit von der aufblasenen Sauerstoffmenge und dem Siliziumgehalt vor Heizen



**Abbildung 5-10:** Gegenüberstellung der erwarteten zur gemessenen korrigierten Aufheizspanne in Abhängigkeit des Siliziumgehaltes der Schmelzen vor dem Heizen

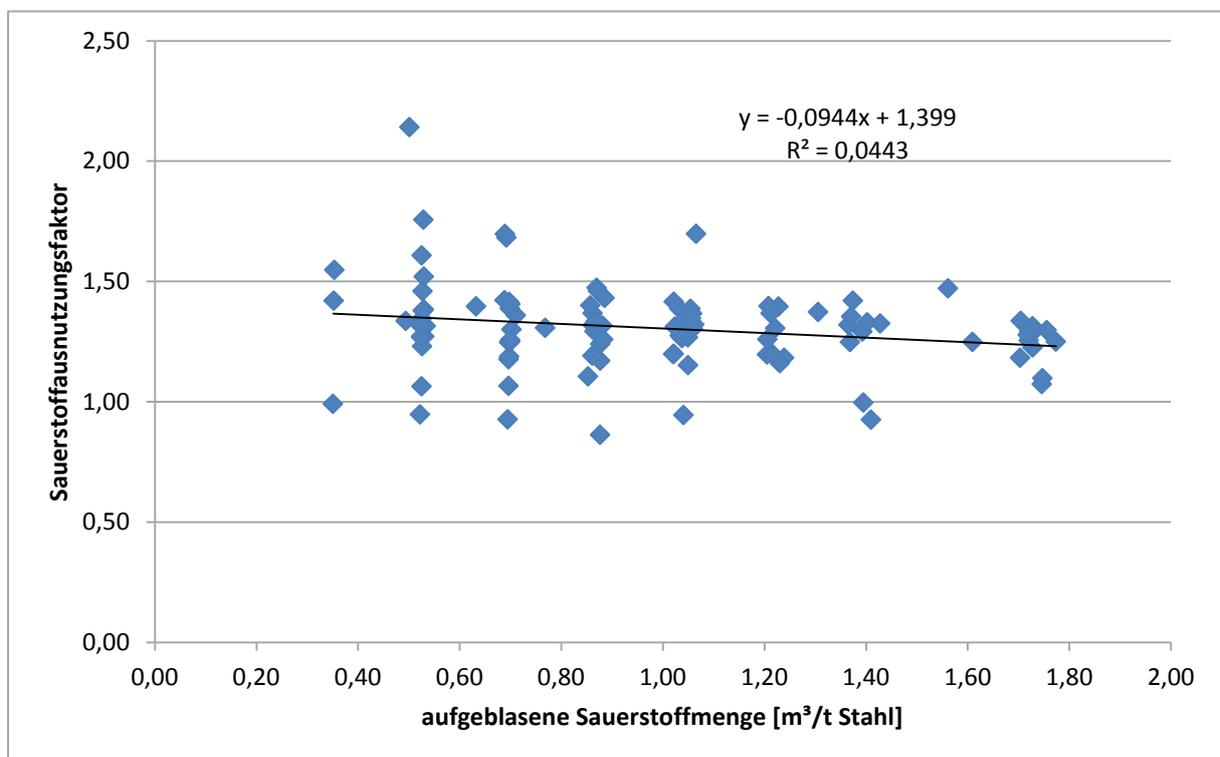
Um den Sauerstoffausnutzungsgrad  $\eta$  zu bestimmen, wird die Sauerstoffmenge welche für die ermittelten Abbrände bei stöchiometrischer Verbrennung benötigt wird nach **Gleichung 5-10** berechnet und mit der aufgeblasenen Sauerstoffmenge nach **Gleichung 5-11** ins Verhältnis gesetzt. Bei einem Molvolumen von  $0,0224 \text{ m}^3$  werden für die stöchiometrische Verbrennung von 1 kg Al  $0,62 \text{ Nm}^3$  und für 1 kg Si  $0,8 \text{ Nm}^3$  Sauerstoff benötigt.

$$\text{stöchiometrischer } O_2 \text{ Bedarf [m}^3\text{]} = 0,62 \times \text{Al - Abbrand [kg]} + 0,8 \times \text{Si - Abbrand [kg]} \quad 5-10$$

$$\eta = \frac{\text{stöchiometrischer } O_2 \text{ Bedarf für gemessenen Abbrand}}{\text{aufgeblasene } O_2 \text{ Menge}} \quad 5-11$$

Für die untersuchten Schmelzen liegt durch den zusätzlichen Siliziumabbrand der Sauerstoffausnutzungsfaktor bei etwa 1,3 und ist unabhängig von der aufgeblasenen Sauerstoffmenge wie **Abbildung 5-11** zeigt. Dies bedeutet, dass die Abbrände nicht

ausschließlich durch den aufgeblasenen Sauerstoff verursacht werden. Da der gesamte Heizprozess unter Atmosphärendruck stattfindet, stellt Luft eine zusätzliche Sauerstoffquelle dar. Ein Teil der Abbrände kann beim Einspülen durch Luftsauerstoff entstehen. Der in den Abbränden enthaltene Wiegefehler von  $\pm 0,07$  kg Al/t Stahl bedeutet eine Abweichung von  $\pm 0,04$  Nm<sup>3</sup> Sauerstoff und kann den hohen Ausnutzungsfaktor nicht erklären. Eine weitere Möglichkeit ist, dass beim Aufblasen von Sauerstoff nach dem Freistrahprinzip Luft angesaugt wird, da der Abstand von der Lanzenspitze bis zur Badoberfläche einen Meter beträgt. Dies würde bei einer aufgeblasenen Sauerstoffmenge von 200 Nm<sup>3</sup> bedeuten, dass bei einem Sauerstoffausnutzungsfaktor von 1,3 zusätzlich 285 Nm<sup>3</sup> Luft angesaugt werden müssten, da deren Sauerstoffgehalt nur 21 % beträgt. Dies erscheint zu hoch und kann daher nicht als alleinige Erklärung dienen.



**Abbildung 5-11:** Sauerstoffausnutzungsfaktor in Abhängigkeit der aufgeblasenen Sauerstoffmenge

Für die Untersuchung der Schlacke als mögliche Sauerstoffquelle wurden vor und nach dem Heizen Schlackenproben gezogen. Die Analyseergebnisse sind in **Tabelle 5-1** angeführt. Die Schlacke besteht im Durchschnitt aus 55 % CaO, 26 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7 % MgO und 6 % SiO<sub>2</sub>. Der Anteil leicht reduzierbarer Oxide wie MnO und FeO beträgt auch nach dem Heizen beim Großteil der Proben unter 1 % weshalb die Schlacke als Sauerstofflieferant ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich ist aufgrund des Freikalkgehaltes zu sehen, dass Kalksättigung vorliegt, was optimale Voraussetzungen für die Entschwefelung bedeutet wie

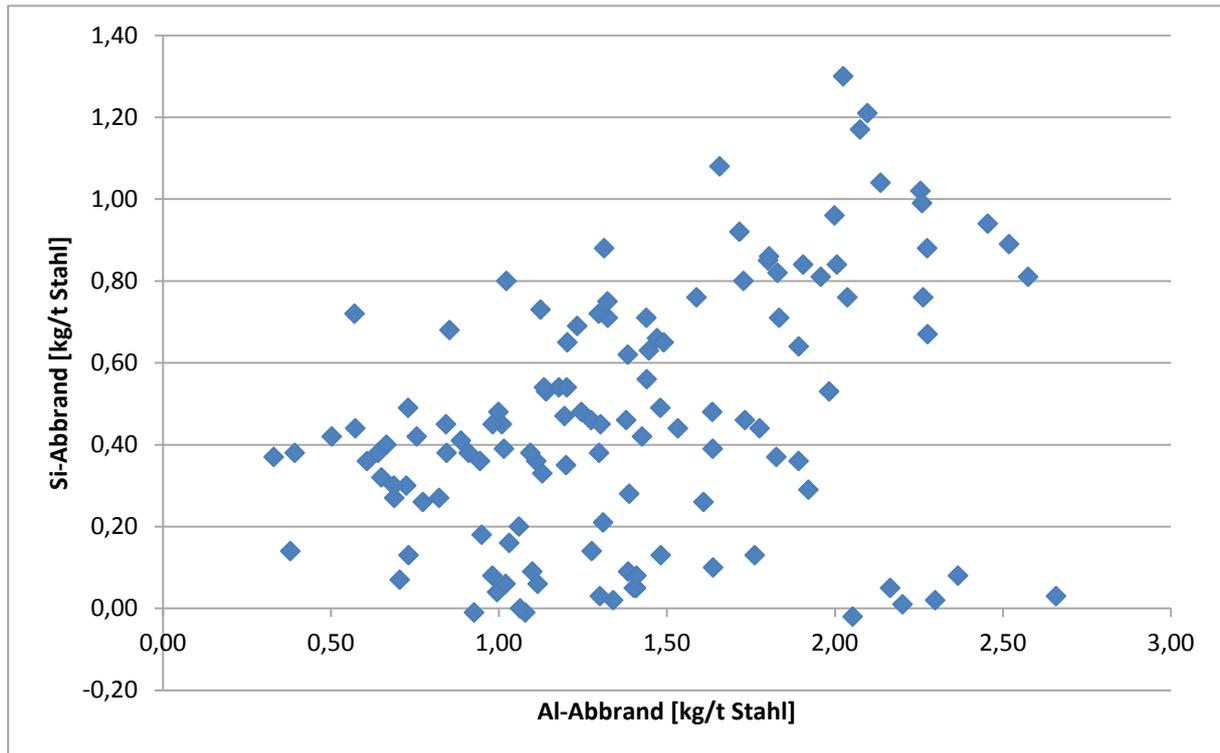
in **Kapitel 3.2.1.3** beschrieben wird. Aufgrund der raschen Abkühlung der Proben ist davon auszugehen, dass bezüglich der Kalksättigung die Zustände der flüssigen Schlacke abgebildet werden.

Tabelle 5-I: Schlackenzusammensetzung vor und nach dem Heizen

Schmelznummer	Schlackenzusammensetzung vor dem Heizen [%]							Schlackenzusammensetzung nach dem Heizen [%]						
	CaO	CaOfrei	Al2O3	SiO2	MgO	MnO	Fe	CaO	CaO frei	Al2O3	SiO2	MgO	MnO	Fe
536456	58,5	20,3	26,7	3,33	6,56	0,09	0,58	55,6	1,6	28,7	6,58	5,02	0,13	0,6
667644	57,60	4,60	23,40	7,47	7,16	0,05	0,56	55	0,6	26,7	9,41	5,56	0,17	0,85
567816	51,50	0,80	30,90	6,49	8,17	0,10	0,55	50,5	0,3	28,5	9,55	5,02	2,33	1,4
567927	61,40	23,60	19,80	5,50	8,55	0,35	1,20	55,3	8,9	28	5,65	6,83	0,93	0,94
736711	48,30	0,30	31,40	5,91	6,41	4,20	1,83	49,5	0,3	32,8	6,41	8,21	0,2	0,76
636707	53,50	1,00	28,60	7,08	6,94	0,10	0,48	51,8	0,9	28	11	4,3	1	0,94
737061	60,70	25,10	19,40	3,28	8,30	0,88	2,86	55,2	20,3	25,6	2,54	6,54	1,88	3,94
337115	62,5	31	19,6	3,44	6,59	0,27	0,88	54,6	0,3	27	9,49	5,92	0,18	1,11
537299	54,4	12,6	33,5	1,15	6,02	0,03	0,39	52,3	2,7	33,5	3,31	5,67	0,11	0,51
368526	58,3	13,9	30,3	2,43	5,59	0,03	0,44	47,3	0,3	33,7	10,1	5,43	0,35	1,06
368725	56	11,1	28,9	4,69	7,21	0,06	0,36	51,7	0,3	28,5	11,4	4,83	0,37	2,22
669054	58,2	11,9	25,3	4,3	6,67	0,08	0,41	52,1	0,3	27,5	9,97	5,5	0,41	1,4
337847	57,5	9,7	21	8,67	8,73	0,11	0,39	51,1	0,7	24,5	13,3	6,88	0,46	0,94
269067	51,2	0,8	27,2	7,85	6,49	2,94	1,46	60,2	20,1	24,9	3,9	6,79	0,1	0,41
638025	54,1	0,4	24,3	11,7	5,78	0,22	1,06	56,9	20,9	23	7,92	6,83	0	0,44
569278	43,1	0,4	41,8	3,37	6,07	0,51	0,48	44	0,4	37,6	4,82	5,08	4,43	0,82
769363	54,4	1	26,7	8,13	5,65	0,32	1,25	58	11,5	24,9	4,13	7,64	0,05	0,46
769677	55,2	3,6	26,8	3,13	8,97	0,03	0,87	52,6	0,8	28,8	6,58	7,41	0,21	0,44
338645	54,9	10,7	28,8	6,3	7,04	0,02	0,18	52	0,5	29,3	9,39	5,24	0,56	0,94
738734	56,6	9,7	26,2	3,08	8,26	0,1	0,84	51,9	8,8	27,1	3,23	6,95	3,81	1,81

### 5.2.1 Abschätzung des zu erwartenden Siliziumabbrandes

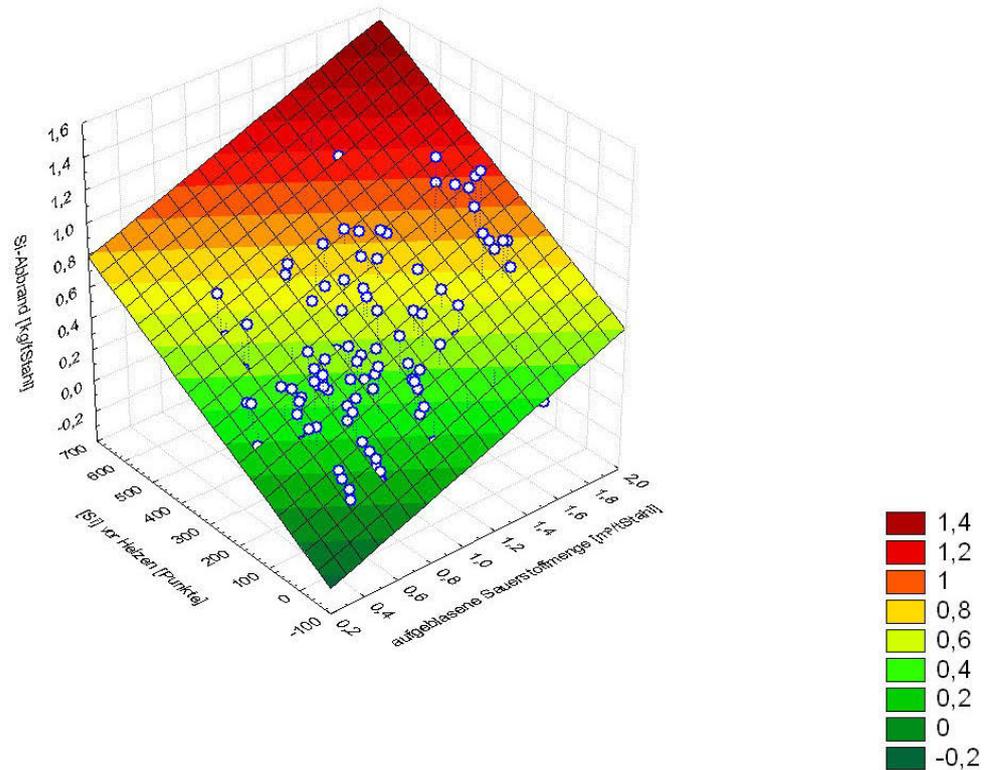
Neben Aluminium verbrennt Silizium welches nach dem Heizen nicht vollständig zurückreduziert wird und daher mit FeSi ersetzt werden muss. Wie **Abbildung 5-12** zeigt, besteht kein festes Verhältnis zwischen Aluminium- und Siliziumabbrand, da Schmelzen mit unterschiedlichen Ausgangssiliziumgehalten geheizt werden.



**Abbildung 5-12:** Zusammenhang zwischen Al- und Si-Abbrand

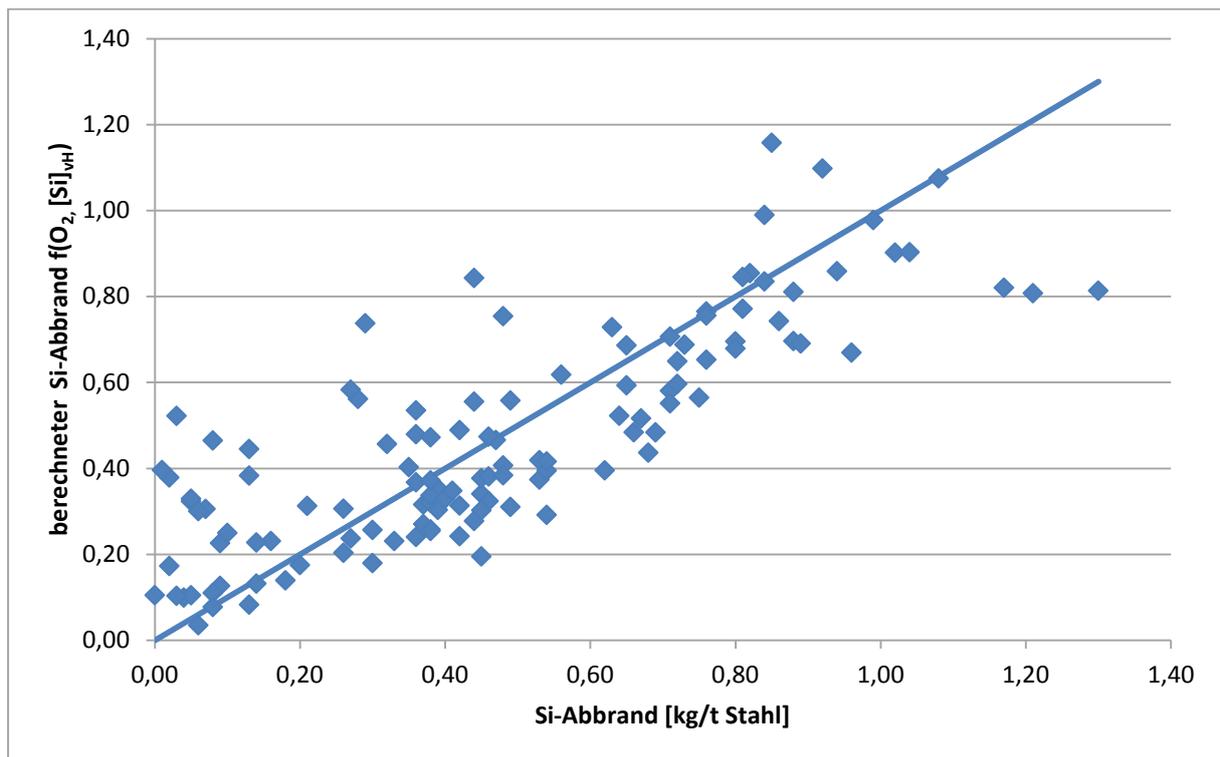
Der Siliziumabbrand ist abhängig von der aufgeblasenen Sauerstoffmenge und dem Siliziumgehalt der Schmelze vor dem Heizen wie **Abbildung 5-13** und **Abbildung 5-9** zeigen. Mit zunehmender Sauerstoffmenge und zunehmendem Gehalt vor dem Heizen, nimmt der Abbrand zu. Multiple lineare Regression liefert **Gleichung 5-12** mit der eine Abschätzung des beim Heizen zu erwartenden Siliziumabbrandes vorgenommen werden kann. Dadurch ist eine Chargierung von FeSi bereits vor dem Heizen gemeinsam mit Aluminium möglich. Das Bestimmtheitsmaß der Regression beträgt 0,67, die Standardabweichung beträgt 0,18 kg/t Stahl.

$$Si - \text{Abbrand} \left[ \frac{kg}{t \text{ Stahl}} \right] = -0,193 + 0,411 \times O_2 \left[ \frac{m^3}{t \text{ Stahl}} \right] + 0,00128 \times [Si]_{v.H.} [Punkte] \quad 5-12$$



**Abbildung 5-13:** Si-Abbrand in Abhängigkeit von der aufgeblasenen Sauerstoffmenge und dem Siliziumgehalt vor Heizen

In **Abbildung 5-14** ist der mit **Gleichung 5-12** berechnete Siliziumabbrand dem gemessenen gegenübergestellt.



**Abbildung 5-14:** Gegenüberstellung des als Funktion von aufgeblasener Sauerstoffmenge und Ausgangsiliziumgehalt berechneten zum gemessenen Si-Abbrand

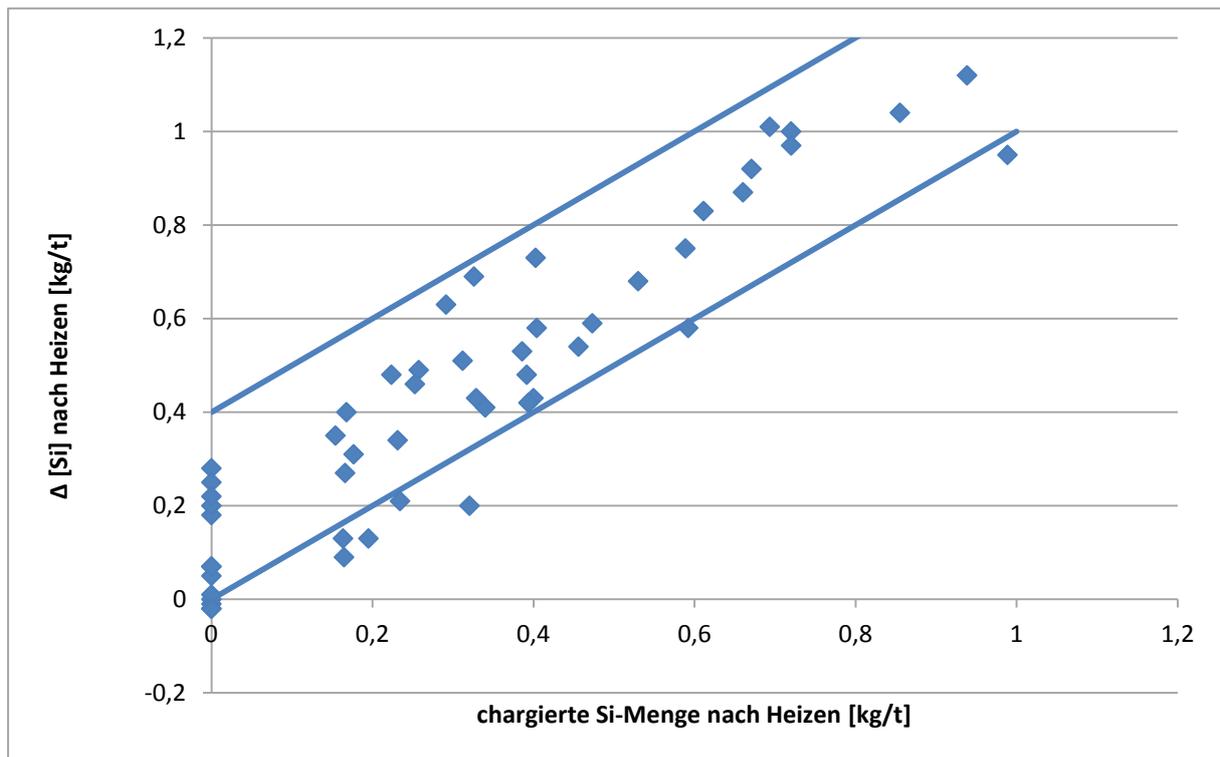
Der Siliziumabbrand korreliert mit der aufgeblasenen Sauerstoffmenge nur mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,35, **Gleichung 5-13**, weshalb der Ausgangsgehalt in der Berechnung mit einzubeziehen ist.

$$Si - Abbrand \left[ \frac{kg}{t \text{ Stahl}} \right] = 0,47 \times O_2 \left[ \frac{m^3}{t \text{ Stahl}} \right] \quad 5-13$$

Da das Silizium nicht vollständig aus der Schlacke zurückreduziert wird, muss es durch FeSi ersetzt werden. Jener Anstieg welcher nicht durch die Zugabe der Siliziumträger auftritt, entspricht der aus der Schlacke zurückreduzierten Siliziummenge und wird nach **Gleichung 5-14** berechnet. Für die Berechnung werden die Analyseergebnisse der ersten und zweiten Probe nach dem Heizen ( $[Si]_1$  und  $[Si]_2$ ) verwendet. Zusätzlich werden die zwischen diesen Proben chargierten Mengen an FeSi und CaSi mit einem Siliziumgehalt von 76 bzw. 60 % berücksichtigt.

$$\text{zurückreduziertes Si [kg]} = \frac{[Si]_2 - [Si]_1}{100 \%} \times \frac{1\%}{1000 \text{ Punkte}} \times \text{Stahlmenge [kg]} - \text{FeSi [kg]} \times 0,76 - \text{CaSi [kg]} \times 0,6 \quad 5-14$$

Wie in **Abbildung 5-15** dargestellt, ist die Menge an zurückreduziertem Silizium unabhängig vom Siliziumabbrand und beträgt weniger als 0,4 kg/t Stahl. Daher wird eine FeSi Zugabe vor dem Heizen nur bei einem berechneten Abbrände größer 0,4 kg/t empfohlen, um ein Überlegieren zu verhindern.



**Abbildung 5-15:** Anstieg des Siliziumgehaltes nach dem Heizen

### 5.3 Herleitung des Heizmodells

Wie in **Kapitel 5.1** gezeigt wird, kann die zu erwartende Gesamtaufheizspanne mit **Gleichung 5-7** anhand der aufgeblasenen Sauerstoffmenge berechnet werden. Daher wird diese dafür verwendet, den Sauerstoffbedarf für eine gewünschte Aufheizspanne zu ermitteln. Ist der Sauerstoffbedarf bekannt, wird unter Berücksichtigung der Sauerstoffausnutzung für Aluminium der Aluminiumbedarf laut **Gleichung 5-17** berechnet.

$$\Delta T_{ges.} = 57 \times O_2 \left[ \frac{m^3}{\text{Indextonne}} \right] - 5,2 \quad 5-7$$

$$\Delta T_{ges.} = \Delta T_{korrr.} + KW \times Kalk \left[ \frac{kg}{\text{Indextonnen}} \right] \quad 5-15$$

$$Kalk \left[ \frac{kg}{\text{Indextonnen}} \right] = Al \left[ \frac{kg}{\text{Indextonne}} \right] \times KB \quad 5-16$$

$$O_2 \left[ \frac{m^3}{\text{Indextonne}} \right] \times \frac{SA}{SB} = Al \left[ \frac{kg}{\text{Indextonne}} \right] \quad 5-17$$

Die Gesamtaufheizspanne setzt sich aus der korrigierten gemessenen Aufheizspanne und der Kühlwirkung des chargierten Kalks, wie in **Gleichung 5-15** zu sehen ist, zusammen. Diese Größe ist graphisch in **Abbildung 5-3** dargestellt. Der Kalkbedarf ist abhängig vom Aluminiumbedarf, wie durch **Gleichung 5-16** beschrieben wird. Die Kühlwirkung des Kalks muss kompensiert werden, was zu einem zusätzlichen Aluminiumbedarf führt. Dieser zusätzliche Aluminiumbedarf führt wiederum zu einem zusätzlichen Kalkbedarf. Diese Abhängigkeiten werden durch Einsetzen von **Gleichung 5-7**, **5-15** und **5-16** in **Gleichung 5-17** berücksichtigt wodurch sich **Gleichung 5-18** ergibt. Diese ergibt aufgelöst nach dem Aluminiumbedarf **Gleichung 5-19**.

$$\frac{(\Delta T_{korrr.} + Al \times KB \times KW) + 5,2}{57} \times \frac{SA}{SB} = Al \left[ \frac{kg}{\text{Indextonne}} \right] \quad 5-18$$

$$\frac{\Delta T_{korrr.} + 5,2}{\frac{SB \times 57}{SA} - KB \times KW} = Al \left[ \frac{kg}{\text{Indextonne}} \right] \quad 5-19$$

Wird in **Gleichung 5-19**  $\Delta T_{korrr.}$  durch **Gleichung 4-13** welche in **Kapitel 4.2.1** angeführt und erläutert wird ersetzt, ergibt sich **Gleichung 5-20** Damit kann die zu chargierende

Aluminiummenge berechnet werden. Die Kühlwirkung von eventuellen Legierungsmittelzugaben ist bei der Wahl von  $\Delta T$  zu berücksichtigen. Eingabewerte sind die geforderte Aufheizspanne  $\Delta T$ , der zeitliche Abstand der Temperaturmessungen vom Abstichende ( $t_1, t_2$ ) und die Leerzeit der Pfanne  $t_L$ . Zusätzlich ist der Zeitpunkt, zu dem die geforderte Temperatur nach dem Heizen gemessen wird, festzulegen, wodurch sich  $t_2$  ergibt. Durch diese Vorgehensweise werden der Zeitpunkt der Temperaturmessungen bei der Aluminiumbedarfsrechnung berücksichtigt, damit die geforderte Aufheizspanne erreicht und die Streuung der erzielten Aufheizspannen verringert wird. Eine Änderung des chargierten Kalk-Aluminiumverhältnisses kann durch KB ebenfalls berücksichtigt werden. Das Ergebnis gilt je Indextonne. Dadurch wird bei der Aluminiumbedarfsrechnung berücksichtigt, dass die Schlacke ebenfalls aufgeheizt werden muss. Die Indextonnen werden mit **Gleichung 5-1** berechnet.

### Aluminiumbedarf

$$\frac{\Delta T - ((t_2 - t_1) \times \left( \frac{K - M \times e^{-\mu \times t_L}}{\alpha \times (t_2 - t_1)} \times (e^{-\alpha \times t_2} - e^{-\alpha \times t_1}) - \gamma \right) + 5,2)}{\frac{SB \times 57}{SA} - KB \times KW} = Al \left[ \frac{kg}{Indextonne} \right] \quad 5-20$$

$$Indextonnen = \text{Stahlmenge [t]} + \text{Schlackenmenge [t]} \times 2 \quad 5-1$$

### Sauerstoff- und Kalkbedarf

Die aufzublasende Sauerstoffmenge wird auf Basis des Aluminiumbedarfs mit **Gleichung 5-17** ermittelt. Der Kalkbedarf ergibt sich nach **Gleichung 5-16**. In **Tabelle 5-II** sind die verwendeten Konstanten für **Gleichung 5-16, 5-17** und **5-20** zusammengefasst.

### Bedarf an FeSi

Der zu erwartende Siliziumabbrand kann in Form von FeSi bereits vor dem Heizen legiert werden. Da nach dem Heizen ein Teil des Siliziums aus der Schlacke zurückreduziert wird, berücksichtigt die FeSi Bedarfsrechnung in **Gleichung 5-21** nur jenen erwarteten Siliziumabbrand, der über 0,4 kg/t Stahl liegt. Dadurch sind negative Ergebnisse möglich, welche eine Vermeidung der Chargierung von FeSi vor dem Heizen zur Folge haben. Es wird damit vermieden, dass die erlaubte Obergrenze für Silizium nach dem Heizen überschritten wird.

$$FeSi \left[ \frac{kg}{t \text{ Stahl}} \right] = \left( -0,193 + 0,411 \times O_2 \left[ \frac{m^3}{t \text{ Stahl}} \right] + 0,00128 \times [Si]_{v.H.} [Punkte] - 0,4 \right) \times \frac{100}{Si - \text{Gehalt FeSi} [\%]} \quad 5-21$$

**Tabelle 5-II:** Konstanten für Gleichung 5-16, 5-17 und 5-20

$\mu$	0,0016
$\alpha$	0,023
K	2,7
M	1,2
$\gamma$	0,125
KW	3,6
KB	3,33
SB	0,62
SA	0,85

## 6 Vergleich zwischen neuem und altem Modell, Berechnungsbeispiele

Für die Überprüfung des neuen Modells wird auf Basis der chargierten Aluminiummenge auf die zu erwartende Aufheizspanne zurückgerechnet. Diese wird in **Abbildung 6-1** der gemessenen Aufheizspanne gegenübergestellt. Die geforderten Aufheizspannen liegen zwischen 10 und 50 °C. Mit dem aktuell verwendeten Modell werden Aufheizspannen zwischen 0 und 60 °C erreicht wie **Abbildung 6-1** zeigt. In Ausnahmefällen kann aufgrund der Temperaturverluste die Schmelze nach dem Heizen kälter sein als vor dem Heizen. Mit dem neuen Modell können die gemessenen Aufheizspannen mit einer Standardabweichung von 6 °C berechnet werden. Sowohl zu erwartende Aufheizspannen unter 10 °C als auch über 50 °C werden richtig vorhergesagt. Berücksichtigt werden beim neuen Modell:

- der Zeitpunkt der Temperaturmessung
- die Schlackenmenge
- der Siliziumabbrand

Die berechnete empfohlene Siliziumzugabe ist dem Siliziumabbrand in **Abbildung 6-2** gegenübergestellt. Dabei wird eine mögliche Rückreduktion von Silizium von 0,4 kg/t berücksichtigt, um ein Überlegieren zu verhindern.

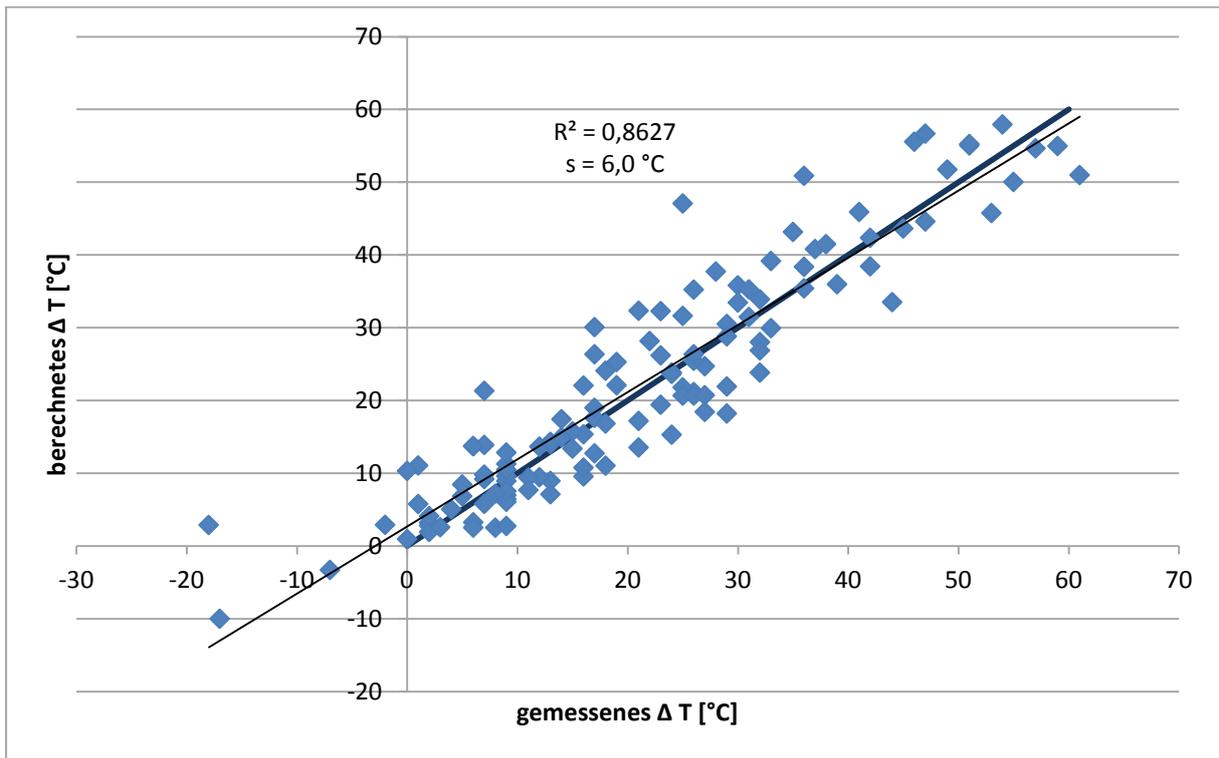


Abbildung 6-1: Verifizierung des Modells

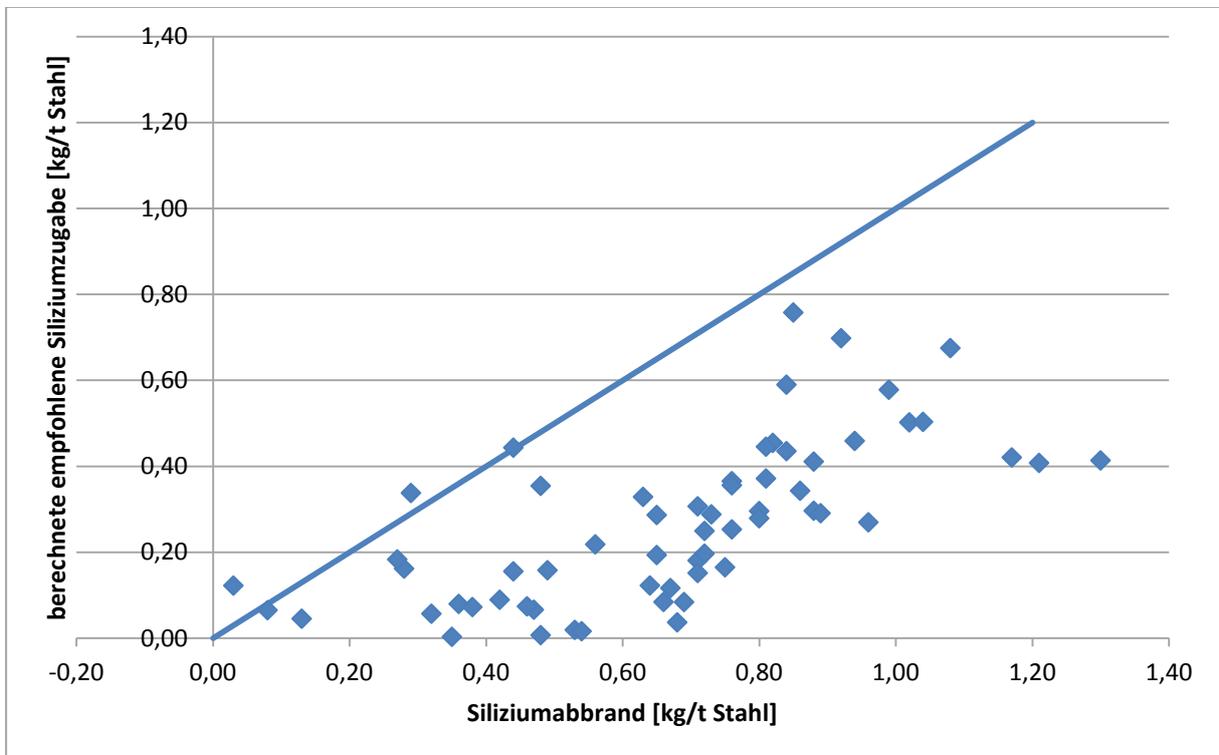


Abbildung 6-2: berechnete empfohlene Siliziumzugabe vor dem Heizen

Ein Vergleich der Bedarfsrechnung mit dem alten und neuen Modell ist für Schmelzen aus jeder Aufheizspanne in **Tabelle 6-I** angeführt. Wie zu erwarten werden für geringere Aufheizspannen mit dem neuen Modell höhere Aluminiummengen berechnet. Für Aufheizspannen von 50 °C fällt die Veränderung gering aus. Für Schmelzen die zu einem früheren Zeitpunkt nach dem Abstich geheizt werden, werden höhere Aluminiummengen berechnet.

**Tabelle 6-I:** Berechnungsbeispiele für den Vergleich zwischen alten und neuem Modell

Schmelznummer	537299	645369	660435	730614	218162	618414	611199	668845	613914
erwartete Aufheizspanne [°C]	15	15	20	30	30	40	40	50	50
Stahlmenge [t]	274	268	269	270	283	273	279	277	294,5
Schlackenmenge [t]	4,8	5,8	6,1	6,9	7	9,7	7,3	9	8,7
[Si] vor Heizen [Punkte]	222	418	114	61	197	165	113	239	143
t1 [min]	72	84	56	99	143	131	57	154	171
t2 [min]	108	106	82	135	178	178	102	193	219
Leerzeit der Pfanne [min]	101	319	161	162	107	137	85	54	89
Bedarfsrechnung mit neuem Modell									
Al-Bedarf [kg]	312	264	361	424	412	529	628	611	655
Kalk-Bedarf [kg]	1039	878	1203	1410	1373	1761	2092	2034	2181
O2-Bedarf [m³]	228	192	264	309	301	386	458	446	478
FeSi-Bedarf [kg]	12	82	0	0	35	71	82	135	98
Bedarfsrechnung mit aktuellem Modell									
Al-Bedarf [kg]	193	188	252	380	398	512	523	650	690
Kalk-Bedarf [kg]	642	628	841	1265	1326	1706	1744	2164	2300
O2-Bedarf [m³]	140	137	184	277	290	374	382	474	503

## 7 Zusammenfassung

Beim Stranggussverfahren besteht für einen störungsfreien Gießbetrieb die Notwendigkeit die Stahlschmelze zur richtigen Zeit mit der geforderten Temperatur anzuliefern. Eine Aufgabe der Sekundärmetallurgie ist es daher, die Stahltemperatur einzustellen. Dies kann im Pflannenofen elektrisch über Lichtbogen oder chemisch durch das Einbringen von Sauerstoff und Aluminium erfolgen. Das chemische Heizen mit Aluminium wird als aluminothermisches Heizen bezeichnet. Dabei wird dem Stahl Aluminium zulegiert und durch Aufblasen von Sauerstoff oxidiert. Die dabei frei werdende Reaktionsenthalpie heizt Stahl und Schlacke auf. Um einen Wärmestau zu verhindern, sind gut funktionierende Spülsteine im Pflannenboden erforderlich. Eine Spülgasbehandlung dient auch für die Abscheidung der gebildeten Tonerde. Dadurch werden Nachteile für den Reinheitsgrad vermieden. Die Schlackenzusammensetzung soll durch die Aufnahme der Tonerde nicht verändert werden, da das eine Abnahme der Sulfidkapazität der Schlacke zur Folge hat und zu einer Rückführung des Schwefels von der Schlacke in den Stahl führt. Um eine Rückschwefelung zu vermeiden wird beim chemischen Heizen Kalk zugegeben. Angestrebt wird eine kalkgesättigte Schlacke, da damit bei gegebener spezifischer Schlackenmenge und gegebenem Aluminiumgehalt die höchsten Entschwefelungsgrade erreicht werden.

Das aluminothermische Heizen wird von HKM in einer VD-OB Anlage praktiziert. Es wird nur im Notfall angewendet, um Schmelzen, die im Laufe der sekundärmetallurgischen Behandlung zu kalt geworden sind, vergießen zu können. Durch entsprechende Wahl der Abstichttemperatur kann ein chemisches Heizen bei einem Großteil der Schmelzen vermieden werden.

Mit einem mathematischen Modell wird die benötigte Aluminium-, Sauerstoff- und Kalkmenge für eine geforderte Aufheizspanne berechnet. Für die Heizwirkung von Aluminium werden  $33,3 \text{ °C/kg} \cdot \text{t}$  Stahl angenommen. Zusätzlich werden je Kilogramm Aluminium 3,33 kg Kalk chargiert. Die Kühlwirkung von Kalk muss kompensiert werden. Daher wird mit einer Nettoaufheizwirkung für Aluminium von  $21,3 \text{ °C/kg} \cdot \text{t}$  Stahl bei der Aluminiummengenberechnung gerechnet. Die Ausnutzung des aufgeblasenen Sauerstoffs wird mit 85 % angenommen. Die Aufheizspannen welche in einem Schritt geheizt werden betragen zwischen  $10 \text{ °C}$  und  $50 \text{ °C}$ . Höhere Aufheizspannen müssen zur Schonung des Feuerfestmaterials in zwei Schritten geheizt werden.

Mit dem aktuell verwendeten Modell wird die geforderte Aufheizspanne nicht erreicht. Zusätzlich kommt es zu einem Abbrand von Silizium. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues mathematisches Modell für das aluminothermische Heizen bei HKM entwickelt mit dem die geforderte Aufheizspanne bei möglichst geringer Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung des Stahls zum gewünschten Zeitpunkt erreicht wird. Dafür wurden 124 geheizte Schmelzen für eine Auswertung herangezogen. Untersucht wurden die betriebliche Vorgehensweise, die gemessenen Aufheizspannen, die Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Stahls und die Funktionalität der Bodenspüler während des Heizvorgangs. Erfasst wurden auch die zwischen den Temperatur- und Probenahmezeitpunkten zugegebenen Legierungsmittel.

Ein Vergleich von gemessener und erwarteter Aufheizspanne nach dem derzeit verwendeten Modell bei HKM zeigt, dass die gemessenen Aufheizspannen fast ausschließlich unterhalb der in das Modell eingegebenen Aufheizspanne liegen. Nur für Aufheizspannen von  $50 \text{ °C}$  entspricht die gemessene Aufheizspanne der geforderten Aufheizspanne. Der Grund dafür sind Temperaturverluste durch die zeitliche Abkühlung der Schmelze und Stoffzugaben zwischen den Temperaturmessungen. Ein weiterer Grund ist, dass Schmelzen mit unterschiedlichen Siliziumgehalten geheizt werden. Es kann gezeigt werden, dass bei Schmelzen mit einem Siliziumgehalt kleiner 0,1 % die gemessene Aufheizspanne um  $5 \text{ °C}$  geringer ausfällt. Der Zeitabstand zwischen den Temperaturmessungen beträgt für einen Großteil der geheizten Schmelzen zwischen 20 und 50 Minuten. Aus diesem Grund werden die gemessenen Aufheizspannen um die zeitliche Abkühlung und die Verluste durch Stoffzugaben korrigiert. Untersuchungen der Abbrände zeigen, dass die chargierten Aluminiummengen oxidiert werden. Zusätzlich kommt es zu einem Siliziumabbrand. Bei höheren Aufheizspannen von  $40$  bis  $50 \text{ °C}$  erreicht der Siliziumabbrand mit  $1,2 \text{ kg Si/t}$  Stahl die Größenordnung des Aluminiumabbrandes der bei

Aufheizspannen von 20 °C auftritt. Da der Aluminiumabbrand stets mit einem Siliziumabbrand verbunden ist, wird mit multipler linearer Regresseion die Wechselwirkung zwischen Aluminium- und Siliziumabbrand untersucht. Die korrigierte gemessene Aufheizspanne korreliert mit den ermittelten Abbränden mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,85. Durch den zusätzlichen Siliziumabbrand liegt der Sauerstoffausnutzungsfaktor bei etwa 1,3. Dies bedeutet, dass die Abbrände nicht ausschließlich durch den aufgeblasenen Sauerstoff verursacht werden. Als wahrscheinlichsten Grund wird ein Abbrand beim Einspülen des Aluminiums betrachtet. Schlackenproben haben gezeigt, dass der Gehalt von MnO und FeO auch nach dem Heizen beim Großteil der Proben unter 1 % liegt, weshalb die Schlacke als Sauerstofflieferant ausgeschlossen wird. Zusätzlich zeigen die Schlackenproben, dass durch die zugegebenen Kalkmengen die Kalksättigung der Schlacke erreicht wird. Daher wird die Berechnung der Kalkmengen beibehalten.

Eine genauere und besser steuerbare Größe für die zu erwartende Aufheizspanne ist die aufgeblasene Sauerstoffmenge. Diese Größe berücksichtigt sowohl die Aufheizwirkung von Aluminium als auch von Silizium und ist mit großer Genauigkeit steuerbar. Für die Erstellung des Heizmodells wird daher ausgehend von der geforderten Aufheizspanne die notwendige Sauerstoffmenge berechnet und im nächsten Schritt die damit oxidierten Elemente berechnet. Der Sauerstoffausnutzungsfaktor von 85 % für Aluminium kann bestätigt werden. Der Siliziumabbrand nimmt mit zunehmender aufgeblasener Sauerstoffmenge und dem Siliziumgehalt der Schmelze vor dem Heizen zu. Der zu erwartende Siliziumabbrand wird vor dem Sauerstoffaufblasen abgeschätzt. Da mit einer Rückreduktion des Siliziums von bis zu 0,4 kg/t zu rechnen ist, wird bei der Berechnung der FeSi Zugabe vor dem Heizen nur ein abgeschätzter Abbrand berücksichtigt der über 0,4 kg/t liegt. Damit wird ein Überlegieren verhindert. Eingabewerte sind die geforderte Aufheizspanne, der zeitliche Abstand der Temperaturmessungen vom Abstichende und die Leerzeit der Pfanne. Zusätzlich ist der Zeitpunkt, zu dem die geforderte Temperatur nach dem Heizen gemessen wird, festzulegen. Durch diese Vorgehensweise wird der Zeitpunkt der Temperaturmessung bei der Aluminiumbedarfsrechnung berücksichtigt, damit die geforderte Aufheizspanne erreicht und die Streuung der erzielten Aufheizspannen verringert wird. Die Schlackenmenge wird mit der doppelten Wärmekapazität von Stahl ebenfalls berücksichtigt. Mit dem neuen Modell kann die erwartete Aufheizspanne mit einer Standardabweichung von 6 °C berechnet werden. Im Vergleich zum alten Modell werden erwartungsgemäß für geringere Aufheizspannen höhere Aluminiummengen berechnet. Bei hohen Aufheizspannen von 50 °C sind die Unterschiede gering.

## Literaturverzeichnis

- [1] Haastert, H. P., Pfannenmetallurgische Verfahren bei der Stahlerzeugung, Thyssen Technische Berichte 15 (1983), 1, 1-14.
- [2] Fruehan, R. J. (ed.), The making, shaping and treating of steel Steelmaking and refining volume, 11<sup>th</sup> Edition, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh PA, 1998.
- [3] Schlüter, J. et al., Effects of the VD-OB technology on Product Quality, 5<sup>th</sup> European Oxygen Steelmaking Conference, Aachen, Germany, (2006), 375-381.
- [4] <http://www.hkm.de/unternehmen/>, Abgerufen am 2.März 2013
- [5] HKM: Stahl Das sind wir, Abgerufen am 2.März 2013, [http://www.hkm.de/fileadmin/Inhalte/Downloads/Unternehmensdarstellung/Stahl-Das\\_sind\\_wir.pdf](http://www.hkm.de/fileadmin/Inhalte/Downloads/Unternehmensdarstellung/Stahl-Das_sind_wir.pdf)
- [6] Knapp, H., Radex Rundschau (1987), 2, 356.
- [7] Ruddlestone, R. et al., Developments in secondary steelmaking at Rotherham Engineering Steels, Ironmaking and Steelmaking Volume 18 (1991), 1, 41-46.
- [8] Turkdogan, E. T., Fundamentals of Steelmaking, The Institute of Materials, London, 1996.
- [9] Stolte, G. u.a., Das CAS/CAS-OB Verfahren, Stahl und Eisen 109 (1989), 22, 67-72.
- [10] Ghosh, A., Secondary Steelmaking Principles and Applications, CRC Press, Boca Raton-London-New York-Washington D.C., 2001.
- [11] Kubaschewski, O. et al., Materials Thermochemistry, 6th Edition, Pergamon Press, Oxford-New York-Seoul-Tokyo, 1993.
- [12] Trenkler, H. und W. Krieger, Gmelin-Durrer Metallurgie des Eisens Theorie der Stahlerzeugung 2, Band 6, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1978.

- [13] Lindner, K. H., Abwärmenutzung metallurgischer Schlacken, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1986.
- [14] Rasim, W. A. u.a., Die HALT-Anlage im Stahlwerk Dortmund der Krupp Hoesch Stahl AG – Auslegung und Betriebsergebnisse, Stahl und Eisen 117 (1997), 5, 45-52.
- [15] Jung, W. G. et al., Influence of aluminum heating on the melt cleanliness in RH-OB process, Journal of the Korean Institute of Metals and Materials Volume 34 (1996), 12, 1635-1643.
- [16] Verein Deutscher Eisenhüttenleute (ed.), Slag Atlas, 2nd Edition, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1995.
- [17] Bergmann, B. und N. Bannenberg, Schlackenführung und Schlackenoptimierung in der Sekundärmetallurgie, Stahl u. Eisen 111 (1991), 1, 125-130.
- [18] Wiemer, H. E., Übersicht über Verfahren und Anlagen der Sekundärmetallurgie, Stahl und Eisen 118 (1998), 7, 27-30.
- [19] Iorga, G. et al., Technological experiments regarding the improvement of the tool steels cleanliness using the slag properties and the chemical heating, Metalurgia International Volume 4 (2004), 2, 16-22.
- [20] Andersson, K. u.a., Betriebsergebnisse der Doppel-CAS-OB Anlage bei SSAT Tunplat AB, Stahl und Eisen 115 (1995), 9, 59-64.
- [21] Rasim, W. A. u.a., Behandlung von nicht tiefstentkohlten Feinblechsorten in einer aluminothermischen Aufheizanlage, Stahl und Eisen 118 (1998), 9, 77-81.
- [22] Barbus, J. A. et al., Oxygen reheating enhancement of ladle treatment at Burns Harbor, Steelmaking Conference Proceedings, Volume 72, Chicago, USA, (1989), 23-27.
- [23] Ha, Ch. S. and J. M. Park, Start-up and some experience of CAS-OB at Posco, Archives of Metallurgy and Materials Volume 53 (2008), 2, 637-642.
- [24] Miyashita, Y. and Y. Kikuchi: Recent developments in vacuum treatment of steel in Japan, International Conference Secondary Metallurgy, Aachen, Germany, (1987), 195.
- [25] Fruehan, R. J., Vacuum degassing of steel, Iron and Steel Society, Warrendale PA, 1990.
- [26] Millman, M. S., Secondary steelmaking developments in British steel, Ironmaking and Steelmaking Volume 26 (1999), 3, 169-175.
- [27] Cotchen, J. K.: Analyzing Ladle Furnace Performance, Int. Symp. on Ladle Steelmaking and Furnaces, Montreal, Kanada, (1988), 111.