

Mechanismen der Siliziumaufnahme von Roheisen- schmelzen während stationärer und instationärer Hochofenbetriebszustände

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

M.Sc. Michael Fischer

aus Hannover

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

18.03.2016

D104

Vorsitzender der Promotionskommission:
Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Deubener

Hauptberichterstatter:
Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Mitberichterstatter:
Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Pluschkell

„Holzhacken ist deshalb so beliebt, weil man bei dieser Tätigkeit den Erfolg sofort sieht.“

Albert Einstein

Diese Arbeit widme ich meinem Großvater Fritz Fischer

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in den Jahren 2012 bis 2015 am Lehrstuhl für Metallurgische Prozesstechnik an der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal. Für die Themenstellung und der finanziellen Förderung bedanke ich mich recht herzlich bei der Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH (HKM) in Duisburg, stellvertretend bei dem Geschäftsführer des Bereichs Technik Dr. Rolf Höffken.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer für die Betreuung der Arbeit, dass er immer für Ratschläge und Diskussionen bereit stand und neue hilfreiche Impulse gab. Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Pluschkell danke ich für die Übernahme des 2. Referats, seinen sachlichen Ratschlägen und der konstruktiven Kritik. Außerdem danke ich Dr.-Ing. Matthias Weinberg, dem Leiter der Verfahrenstechnik bei der HKM, der mir die Möglichkeit gab, in der Abteilung Verfahrenstechnik Roheisenerzeugung das Thema praktisch umzusetzen. Mein Dank gilt auch Dr.-Ing. Andreas Janz, von der HKM, der immer ein offenes Ohr für mich hatte und für Rückfragen zur Verfügung stand.

Ein besonderer Dank geht an die Firma LKAB, die den Versuchshochofen in Luleå betreiben, für die Bereitstellung der Koks und Möllerproben aus dem Versuchshochofen. Zusätzlich gilt der Dank auch Peter Sikström, Mikael Pettersson und Jenny Wikstrom, die uns in Schweden betreut und kompetent beraten haben.

Ein großer Dank gilt meinen Kollegen und Kolleginnen am Institut für Metallurgie und bei der HKM GmbH, ohne deren Unterstützung es nicht möglich gewesen wäre, sich dreieinhalb Jahre auf ein einzelnes Thema zu konzentrieren. Besonders hervorheben möchte ich dabei meine Kollegen Nicolas Book und Mahdi Farhani für unvergessliche Stunden am Vakuuminduktionsofen und dass sie mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Danke auch an Lukas Tornow, der mehrere Tage Graphittiegel gedreht hat. Bei Silke Lenk und Sebastian Fischer bedanke ich mich für den Einsatz in der Metallographie und an den Mikroskopen auf der Jagd nach den besten Motiven. Der Abteilung TV-R der HKM GmbH danke ich dafür, dass sie jeden neuen Denkansatz von mir mitverfolgt hat. Ein besonderer Dank gilt dabei Fatima Demirci und Gottfried Kern, die unermüdlich Daten abgerufen haben. Danke auch an Werner Blumenkamp für einen sehr lehrreichen Aufenthalt in Schweden.

Vielen Dank an Dr.-Ing. Stephanie Duwe und meinen Bruder Andreas, die sich als erste durch die Arbeit kämpfen mussten.

Ohne meine Eltern wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen, wofür ich mich vom tiefsten Herzen bei euch bedanke. Ohne euren Antrieb wäre ich schon vor dem Start verhungert. Unvergessen die Fahrten morgens zur Schule. Manchmal entsteht die Aktivierungsenergie halt etwas später.

Danke an Marisa Taube und Peter Kuhns für die Unterstützung und den gemeinsamen Kampf im Studium. Ohne Euch wäre es nicht so schön gewesen.

Besonders bedanke ich mich bei meinem Bruder Christian und seiner Frau Maren sowie bei Michel & Lisa Wurlitzer, die immer für mich da waren und mich immer wieder auf Kurs gebracht haben. Ganz lieben Dank an Janina Schuster, die mit mir in dieser Zeit die Höhen und Tiefen durchlebt hat. Zu guter Letzt bedanke ich mich bei Sebastian Weiß und Lorenz Struck, es muss auch mal mehr als nur Wissenschaft geben.

Zusammenfassung

Der Hochofenprozess ist bis heute das führende Verfahren in der Welt auf der Stahlerzeugungsrouten. Demzufolge sind kontinuierliche Prozessverbesserungen notwendig, um die metallurgischen und wirtschaftlichen Ergebnisse der Hochofentechnologie zu optimieren. Im Hinblick auf den Siliziumgehalt im Roheisen ist die heutige Herausforderung im stationären Betriebszustand diesen konstant auf einem niedrigen Niveau zu halten. Nach instationären Betriebszuständen ist der Siliziumgehalt nicht kontrollierbar und wird mit deutlich höheren Gehalten abgestochen, als vom Stahlwerk vorgegeben.

In den 60er Jahren wurden von Rein und Chipman die Gleichgewichte zwischen siliziumreichen Schlacken und kohlenstoffgesättigtem Eisen hinreichend erforscht. Dabei sind aber die Aufnahmemechanismen zwischen der Schlacke und dem Roheisen im Hochofenbetrieb bis heute nicht eindeutig geklärt. Die theoretischen Ansätze aus der Literatur werden dazu diskutiert.

Um den Vorgang der Siliziumaufnahme in Roheisenschmelzen zu verdeutlichen, wurden Tiegelexperimente am Institut für Metallurgie in Clausthal durchgeführt, die die unterschiedlichen Austauschformen zwischen Silizium und Roheisen in einem Hochofen darstellen. Dabei wurden Experimente durchgeführt, bei denen der Fokus auf der Grenzflächenreaktion lag. Zusätzlich wurden Versuche erstellt, die die Gasphase berücksichtigt. Die Erkenntnisse, die in den Tiegelexperimenten erhalten wurden, konnten mit Koks und Eisenmüllerproben aus dem Versuchshochofen in Luleå (Schweden) bestätigt werden. Des Weiteren konnten diese Ergebnisse mit der Auswertung von Abstichdaten bei industriellen Hochofen nachgewiesen werden.

Anhand dieser Untersuchungsergebnisse konnten die Aufnahmemechanismen von Silizium in Roheisenschmelzen dargestellt und die im Ofen verantwortlichen Parameter selektiert werden. Durch diese Bewertung kann der Prozess vor geplanten instationären Prozessen angepasst werden, so dass der Siliziumgehalt nach dem Wiederanblasen im Roheisen nicht überschlägt.

Mit diesen Untersuchungsergebnissen können weiter die statistischen Vorhersagemodelle für Silizium im Roheisen kritisch betrachtet werden. Für diese Modelle werden Messdaten verwendet, die außerhalb des Ofens aufgenommen werden, jedoch ist die Siliziumreaktion eine Reaktion die von der Thermodynamik, Kinetik und Strömungsmechanik abhängig ist. Diese Faktoren werden bei bisherigen Modellen nicht verwendet.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Ist-Situation Hüttenwerke Krupp Mannesmann	5
3.	Hochofenprozesstechnik	9
3.1.	Der Hochofenprozess	9
3.1.1.	Instationärer Betriebszustand am Hochofen.....	12
3.1.2.	Hochofenschlacken.....	13
3.2.	Reduktionsmittel im Hochofen.....	16
3.2.1.	Aufbau von Kohle	16
3.2.2.	Eigenschaften von Koks	17
3.2.3.	Verbrennung von Feinkohle	17
4.	Thermodynamik und Mechanismus der Siliziumaufnahme von Roheisen	19
4.1.	Siliziumgleichgewicht zwischen Eisen und Hochofenschlacke	19
4.2.	SiO ₂ -Aktivität in Prozessschlacken und Siliziumaufnahme im Eisen.....	21
4.3.	Mechanismus der Reaktion von SiO ₂ mit Roheisen.....	23
4.3.1.	Siliziumaustausch zwischen Schlacke und Metall	23
4.3.2.	Einbeziehung des Ionentransportes in der Schlacke.....	25
4.3.3.	Bildung des Suboxids SiO	26
4.3.4.	Übergang von Silizium in Roheisenschmelzen und Schlacken.....	29
4.3.5.	Einfluss der kohäsiven Zone auf den Siliziumgehalt im Roheisen	29
4.3.6.	SiO-Absorption der Schlacke	31
4.3.7.	Vorhersagemodell für stationäre Hochofenbetriebszustände	33
5.	Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung	35
5.1.	Probengewinnung und Experimente.....	35
5.2.	Tiegelexperimente	37
5.2.1.	Versuchsaufbau im Vakuuminduktionsofen	37
5.2.2.	Unterschiedliche Bedingungen bei den Tiegelexperimenten	38
5.3.	Versuchshochofen in Luleå	42
5.3.1.	Hintergrund der Kampagne 29	44
5.3.2.	Entnahme von Koksproben aus dem Versuchshochofen.....	45
5.3.3.	Vorbereitung der Eisenproben aus dem Versuchshochofen.....	46
5.4.	Angewandte Analysemethoden	47
5.4.1.	Auflichtmikroskop.....	47
5.4.2.	Rasterelektronenmikroskop	47

5.4.3.	Nasschemie.....	47
6.	Labor- und Betriebsergebnisse	49
6.1.	Ergebnisse der Tiegelexperimente	49
6.1.1.	Halteversuche zwischen Roheisen und Hochofenschlacke	49
6.1.2.	SiO-Gas als Transportmittel.....	52
6.1.3.	Diskussion der Tiegelexperimente	57
6.1.4.	Gasgleichgewichte in den Tiegelexperimenten.....	58
6.2.	Untersuchung der Koksebenen.....	60
6.2.1.	Zusammensetzung der Koksaschen in Abhängigkeit der Teufe.....	61
6.2.2.	Oberflächenuntersuchungen an Koksproben.....	65
6.3.	Analyseergebnisse der Eisenproben aus dem Versuchshochofen	70
6.3.1.	Siliziumaufnahme an der Eisenoberfläche	70
6.4.	Instationärer Betriebszustand an einem industriellen Hochofen	76
7.	Maßnahmen zur Reduzierung des Siliziumgehalts im Roheisen.....	79
7.1.	Maßnahmen bei einem stationärem Hochofenprozess	79
7.1.1.	Verfahrensänderungen an der Gicht.....	80
7.1.2.	Einflussgebiet kohäsive Zone.....	81
7.1.3.	Auswirkungen im Gestell.....	81
7.1.4.	Diskussion der Einflussfaktoren.....	81
7.2.	Verfahrenstechnische Maßnahmen für einen instationären Betriebszustand	83
7.3.	Rechnergesteuerte Vorhersagemodelle für Silizium in Roheisenschmelzen	83
8.	Zusammenfassung.....	85
9.	Anhang	87
A.1.	Kinetik transportbestimmter heterogener Reaktionen.....	87
A.2.	Bilder und Tabellen.....	93
10.	Literaturverzeichnis.....	105
11.	Lebenslauf.....	113

Notation:

Akronyme

<u>Symbol</u>	<u>Bedeutung</u>
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EG	Edelgraphit, Reinstgraphit
HKM	Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH
ICP-OES	inductively coupled plasma-optical emission spectrometry
IMET	Institut für Metallurgie
KMTE	Kohlen-, Mahl-, Trocknungs- und Einblasanlage
RE	Roheisen
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
SL	Schlacke
TUC	Technische Universität Clausthal

Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
a_i	Aktivität der Komponente i	-
B	Basizität	-
c	Konzentration	mol m^{-3}
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
e	Elektron	-
G	Freie Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
h	Höhe	m
j	Stoffstromdichte	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
K	Gleichgewichtskonstante	-
L	Länge	m
m	Masse	kg
M	Molmasse	g mol^{-1}
n	Stoffmenge	mol
p	Partialdruck	bar, Pa
p_n	Partialdruck der Komponente n	bar, Pa
p_n^0	Partialdruck der Komponente n im Standardzustand	bar, Pa
P	Gesamtdruck	bar, Pa
r	Radius	m
R	Gaskonstante; 8.314	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
u	Strömungsgeschwindigkeit	m s^{-1}
v	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
V	Volumen	m^3
x	Molenbruch	-
X	Abstand	m
β	Stoffübergangskoeffizient	m s^{-1}
σ	Grenzflächenspannung	Nm^{-1}
Δ	Differenz	-

Indizes

Symbol	Bedeutung
E	Environment (Umgebung)
G	Gasphase
i	Komponente
n_i	gelöster Stoff
RE	Roheisen
SL	Schlacke
0	Standardzustand
*	Gleichgewicht

Schreibweise

Symbol	Bedeutung
[]	Metallphase (i.d.R. Fe)
()	Schlackenphase
{ }	Gasphase

1. Einleitung und Problemstellung

Bis heute ist der Hochofenprozess das führende Verfahren in der Welt auf der Stahlerzeugungsrouten. Demzufolge sind kontinuierliche Prozessverbesserungen notwendig, um die metallurgischen und wirtschaftlichen Ergebnisse der Hochofentechnologie zu optimieren. Die immer weiter steigenden Produktionskosten und die Vorgaben des Stahlwerks sowie die sinkende Qualität der Einsatzstoffe erfordern eine lückenlose Überwachung aller Parameter in der Roheisenerzeugung.

Obwohl das Hochofenverfahren seit mehreren Jahrhunderten existiert, werden immer weitere Maßnahmen getroffen, um den Reaktor leistungsfähiger und wirtschaftlicher zu betreiben. Diese Neuerungen erfordern nicht nur eine bessere Anlagentechnik, sondern auch ein vielfältiges und detailliertes Wissen über die ablaufenden Prozesse. Mit der heutigen Mess- und Regeltechnik können die Öfen kontrollierter gesteuert werden, welches den Vorteil hat, eine höhere Produktionsleistung zu erreichen. Die Qualitätsanforderungen werden dabei nach den Vorgaben des Stahlwerkers festgelegt, welcher die Elemente Silizium, Phosphor und Schwefel im Roheisen in definiertem Gehalt eingestellt haben möchte, um den immer weiter steigenden Anforderungen der Endkunden gerecht zu werden.

Eine gleichbleibend hohe Roheisenqualität ist in der heutigen Zeit von zentraler Bedeutung, um die Kosten der nachgeschalteten Prozesse niedrig zu halten. Während Phosphor und Schwefel zu den Störelementen zählen, ist Silizium ein bedingt erwünschtes Element im Roheisen. Es verbrennt im Konverterprozess in den ersten Blasminuten exotherm und trägt durch Bildung von Eutektika zum Aufschmelzen des Schlackenbildners Kalk bei. Um Phosphor am Ende des Blasprozesses möglichst weitestgehend zu entfernen, muss die Konverterschlacke an Kalk gesättigt sein. Somit erhöht sich der Kalksatz mit steigendem Siliziumgehalt im Roheisen. Heutzutage sind die Phosphoranforderungen bei vielen Stählen $\leq 0,012$ Mass.%. Um die thermodynamischen Voraussetzungen für die Entphosphorung zu gewährleisten, müssen die Basizitäten, der (Fe)-Gehalt und die Menge der Schlacke kontrolliert eingestellt werden.

Der **Abbildung 1** sind die Zusammenhänge zwischen dem erreichbaren Phosphorgehalt, dem Siliziumgehalt im Roheisen, dem Kalksatz und dem Eisengehalt in der Schlacke zu entnehmen. Die Schlackenmenge wird dabei vom SiO_2 -Gehalt bestimmt. Der eingesetzte Kalksatz ist erforderlich, um unter den thermodynamischen Randbedingungen den Phosphor zu entfernen. Im oberen Teilbild wird eine beispielhafte Schlackenberechnung gezeigt, bei der der Anfangsphosphorgehalt im Roheisen 0,06 Mass.% beträgt. Der Rohstahl soll mit einer Temperatur von 1700 °C und 0,012 Mass.% P ausgeleert werden. Der Siliziumgehalt des Roheisens beträgt 0,5 Mass.%. Der Eisengehalt wird mit 15 Mass.% und die Kalkmenge mit rd. 35 kg/ t_{Rst} angegeben. Für die Zieltemperatur ist eine Basizität von 3,6 für die Kalksättigung erforderlich. Mit einem steigenden Siliziumgehalt im Roheisen kann entweder das Roheisen-Schrott-Verhältnis zu mehr Schrott verändert oder die Rohstahltemperatur erhöht werden. Dieser Zusammenhang zeigt, dass das Silizium eine komplexe Problematik im Stahlwerk annimmt. [Wie95]

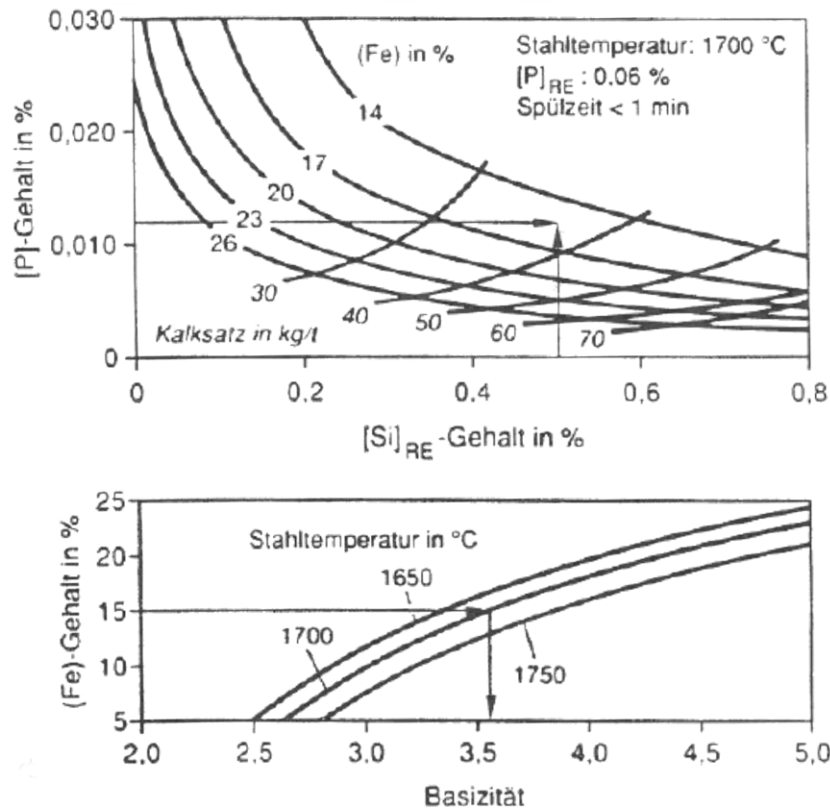


Abbildung 1: Berechnungsgrundlagen für die Schlackenführung bei vorgegebenen [P]-Zielgehalten im Stahl [Wie95]

Silizium ist zudem ein Element, welches bei instationären Hochofenbetriebszuständen im Roheisen stark ansteigt. Nach den meisten Stillständen wird die vom Stahlwerk vorgegebene Siliziumhöchstgrenze überschritten. Das erste abgestochene Roheisen nach einem instationären Betriebszustand kann einen normalen Siliziumgehalt aufweisen. Spätestens beim zweiten Abstich erhöht sich der Siliziumgehalt deutlich und normalisiert sich erst mit der Zeit. Dieser instationäre Zustand wird alle zwei Monate durch einen geplanten Stillstand herbeigeführt oder durch unplanmäßige Ereignisse wie z.B. Blasformwechsel erzwungen. Bei stationären Zuständen kann der Siliziumgehalt im Roheisen kontrolliert werden. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich die Frage, welche Mechanismen auf den Siliziumgehalt im Roheisen einwirken.

Die Gleichgewichtswerte von siliziumreichen Schlacken und kohlenstoffgesättigtem Eisen bei 1600 °C sind von Rein und Chipman [Rei63] in den sechziger Jahren hinreichend erforscht worden. Zusätzlich haben kinetische Vorgänge eine zentrale Bedeutung im Hochofenprozess. Die Herausforderung für den Hochöfner besteht darin, die Siliziumgehalte im Roheisen im stationären Betrieb auf einem konstanten Niveau und im instationären Betrieb klein zu halten. Dazu ist es notwendig, die Quellen und die Aufnahmemechanismen des Siliziums genau zu kennen, um gezielt einer Aufsilizierung entgegenzuwirken.

In dieser Arbeit werden die Aufnahmemechanismen des Siliziums in flüssiges Roheisen untersucht. Dafür wurden Tiegeluntersuchungen am Institut für Metallurgie in Clausthal durchgeführt, um die grundlegenden Mechanismen der Siliziumaufnahme im Hochofen nachzustellen. Diese Ergebnisse werden mit Möllerproben aus dem Versuchshochofen in Luleå (Schweden) abgeglichen und diskutiert. Aus den erhaltenen Ergebnissen wird eine Behandlungsvorschrift für Stillstände bzw. eine mögliche Nachbehandlung des Roheisens abgeleitet. Inwieweit eine Siliziumabsenkung im stationären Betriebs-

1. Einleitung und Problemstellung

zustand vorteilhaft ist, muss in Hinblick auf die Stahlwerksphilosophie und der Phosphorproblematik diskutiert werden. Siliziumgehalte über 0,7 Mass.% sind für die Rohstahlproduktion jedoch indiskutabel.

Die Arbeit ist in Kooperation mit der Hüttenwerken Krupp Mannesmann GmbH in Duisburg entstanden, die die Hochofendaten zur Verfügung gestellt hat.

2. Ist-Situation Hüttenwerke Krupp Mannesmann

Bei der HKM GmbH wird der Rohstahl über die Roheisenroute erzeugt. Die in den siebziger und achtziger Jahren erbauten Hochöfen haben einen Gestelldurchmesser von etwa elf Metern. In dieser Arbeit werden die Prozessdaten des Hochofen B der HKM betrachtet, der ein Nutzvolumen von 2500 m³ und 30 Blasformen besitzt. Dieser Hochofen hat eine nominale Jahresproduktionsmenge von 2,7 Millionen Tonnen Roheisen. Es wird ein durchschnittlicher Siliziumgehalt von 0,55 Mass.% im Roheisen im Tagesmittel erreicht, woraus folgt, dass pro Tag in etwa 40 t Silizium reduziert werden.

Zum einen gelangt Silizium als festes Oxid als Bestandteil der Gangart der Möllerstoffe sowie der Koksaschen über die Gicht, zum anderen gelangt es über die Blasformen in Form von Kohlenaschen in die Hochöfen. In **Abbildung 2** werden die einzelnen Siliziumeinträge dargestellt, die im Hochofen B über das Jahr 2012, umgerechnet auf reines Silizium in Tonnen pro Tag, eingesetzt wurden. Um die einheitliche Form der Arbeit zu wahren, wird der SiO₂-Gehalt auf den metallischen Gehalt umgerechnet. Es wird zwischen dem Eisenmöller (schwarz), den Schlackenbildnern (grau) und den Reduktionsmitteln (weiß) unterschieden. Insgesamt werden durchschnittlich 392,07 t Silizium in den Hochofen chargiert, von denen 10 % in das Roheisen reduziert werden.

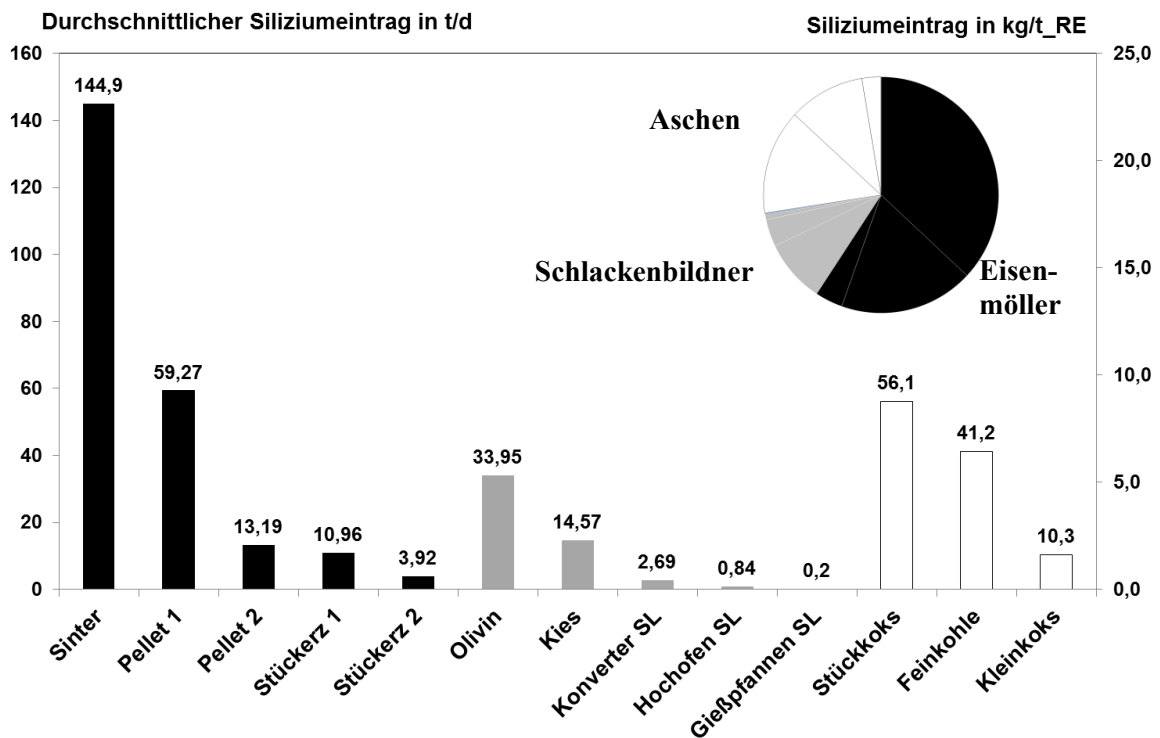


Abbildung 2: Durchschnittlicher Siliziumeintrag in den Hochofen B über die Einsatzstoffe pro Tag 2012

Der bedeutendste Anteil wird über die Gangart des Eisenmöllers eingebracht. In dieser Fraktion ist der Sinter die größte Siliziumquelle (37 %) im Hochofen, wobei das SiO_2 über eine selbstgängige Schlacke im Sinter abgebunden ist, sodass keine weiteren Schlackenbildner hinzuschargiert werden müssen [Tau98]. Die zweitgrößte Fraktion machen die Pellets aus, die geringe Menge an Schlacke mit sich führen. Als letzte Siliziumquelle der Eisenträger sind die Eisenerze zu nennen, die nur einen geringen Anteil am Möller des dargestellten Hochofens haben. Die einzelnen Analysewerte, insbesondere beim Sinter, können produktionsbedingt stark schwanken und werden mehrmals pro Schicht beprobt. Die Analyseschwankungen sind mittels Tagesanalysen in der **Abbildung 2** berücksichtigt.

Werden die zusätzlichen Schlackenbildner betrachtet, wird deutlich, dass Olivin Mg_2SiO_4 eine konstante und hohe Menge Silizium (9 %) in den Ofen einbringt. Um die Schlacke gezielt einzustellen, wird phasenweise auch Quarzkies (SiO_2) mit dem Möller in den Hochofen zugegeben. Alle anderen Schlackenbildner wurden nur in einem geringen Umfang im Ofen im Jahr 2012 eingesetzt.

Die Reduktionsmittel bringen rund ein Viertel des Siliziums über ihre Asche in den Hochofen ein. Bei einer konstanten Fahrweise werden ca. 310 kg Koks pro Tonne Roheisen gesetzt. Als mengenmäßig wichtigstes Reduktionsmittel ist der Stückkoks die größte Siliziumquelle. Mit dem gleichzeitigen Einblasen von Feinkohle ($180 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$) mit einem definierten Kornband werden allein 10 % des Gesamtsiliziumanteils an der heißesten Stelle durch die Blasformen in den Hochofen eingebracht. In **Abbildung 52** bis **Abbildung 54** im Anhang sind die detaillierten Diagramme der einzelnen Möllerstoffe als Tageswerte dargestellt, mit denen die Schwankungen der einzelnen Komponenten deutlich werden.

Bis September 2009 wurde als Ersatzreduktionsmittel Erdöl über die Windformen eingeblasen und der Siliziumgehalt im Roheisen betrug im Durchschnitt 0,5 Mass.%. Mit der Inbetriebnahme der Kohlen-Mahl- Trocknungs- und Einblasanlage (KMTE-Anlage) im September 2009 sind die durchschnittlichen Siliziumgehalte des Roheisens während der laufenden Produktion um fast 20 % auf 0,6 Mass.% an den Hochöfen angestiegen. Ein gezieltes Gegensteuern der Flammtemperatur durch Anpassen der Heißwindtemperaturen oder mittels Einsatz von Dampf konnte den Siliziumgehalt bis 2012 wieder senken. **Abbildung 3** zeigt die Siliziumentwicklung als Tagesmittelwerte über die Zeit als Boxplots. Diese geben die Verteilung von Messpunkten und ihre Streuung wieder. Zwischen dem oberen und unteren Quartil der Box werden die mittleren 50 % der Werte eingeschlossen. Die „Whisker“ haben eine maximale Länge des eineinhalbfachen der Box und geben die Streuung der Werte an. Die Messpunkte, die mit einem „*“ gekennzeichnet sind, werden als Ausreißer bezeichnet [Ste12]. Der Bereich zwischen den waagrecht gestrichelten Linien (0,3 – 0,7 Mass.% Silizium) ist der Soll-Bereich, der vom Stahlwerk verlangt wird. Der Siliziumgehalt liegt in den ersten zwei Jahren im Durchschnitt unter 0,5 Mass.%. Im Jahr 2009 wurde, der Weltwirtschaft geschuldet, das Einblasen von Öl aufgegeben und der Kokssatz angehoben, bis im September die KMTE-Anlage in Betrieb ging. Ab dem Zeitpunkt wurde etwa 180 kg Feinkohle pro Tonne Roheisen in den Ofen eingeblasen. In den nachfolgenden Jahren wurde deutlich, dass der Siliziumdurchschnittsgehalt, im Gegensatz zum Ölbetrieb, erhöht war. Die Häufigkeiten oberhalb der zulässigen Grenze von 0,7 Mass.% nahmen deutlich zu.

2. Ist-Situation Hüttenwerke Krupp Mannesmann

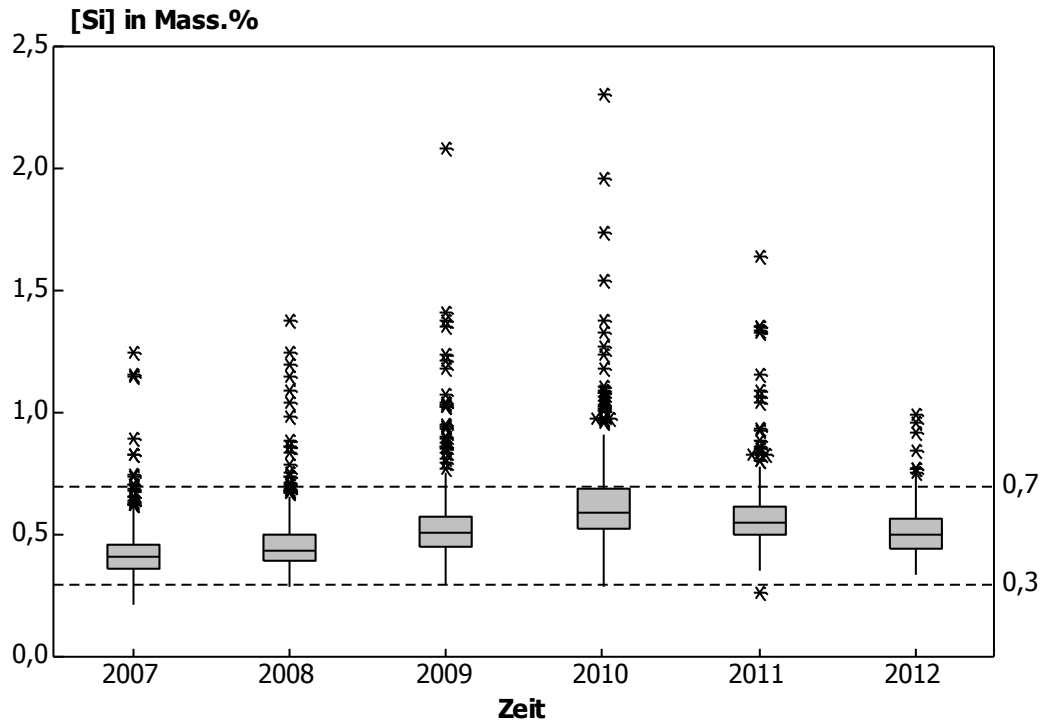


Abbildung 3: Siliziumentwicklung im Roheisen in den Jahren 2007 bis 2013 als Tagesmittelwerte

Die jahresdurchschnittlichen Abstichtemperaturen liegen bei $1481\text{ °C} \pm 1\%$ und damit im Vergleich zu anderen Hüttenwerken höher. Diese hohen Abstichtemperaturen sind auf folgende Gegebenheiten zurückzuführen: Das Stahlwerk der HKM betreibt zwei Roheisenmischer mit einem Füllgewicht von je 2000 t. Die Mischer können nur im Topfpfannen- und nicht im Torpedobetrieb befüllt werden. Bei einem Mischerbetrieb ist ein weiterer Umfüllvorgang notwendig. Zusätzlich muss der Wärmeverlust in der Pfanne mit eingerechnet werden, der zwischen Hochofen und Stahlwerk verloren geht, weil ein Torpedowagen eine bessere Isolation bietet. Somit muss das Roheisen am Hochofen heißer abgestochen werden, da die Schmelzen bei jedem Umfüllvorgang knapp 30 °C verlieren. Des Weiteren steht in der Sekundärmetallurgie kein Pfannenofen zur Verfügung, sodass am Konverter höhere Abstichtemperaturen erreicht werden müssen.

3. Hochofenprozessstechnik

In diesem Abschnitt werden die Funktionsweise des Hochofens, die Aufgaben der Schlacke und die Grundlagen der Kohle-/Koksverbrennung diskutiert. Zusätzlich werden die wichtigsten Vorgänge der Gasreaktionen dargestellt, auf die im Weiteren in Bezug auf die Aufsilizierung von Eisen eingegangen wird.

3.1. Der Hochofenprozess

Der Hochofen ist ein Schachtofen, in dem mittels Heißwind und Koks nach dem Gegenstromprinzip Eisenoxide reduziert und zu flüssigem Roheisen aufgeschmolzen werden. In diesem sind drei verfahrenstechnische Reaktoren vereint. Reduktionsreaktor, Koksvergasungsreaktor und Schmelzreaktor für Eisen und Schlacke [Ott75]. Das Roheisen und die Schlacke werden in regelmäßigen Zeitabständen bei einer Temperatur von 1400 – 1510 °C abgestochen und in nachfolgenden Prozessstufen zu Stahl veredelt. Weitere Produkte, die beim Hochofenprozess anfallen, ist die Schlacke, die als Hüttensand in der Zement- oder Bauindustrie weiter verwendet oder als Stückschlacke im Bereich Wasserbau genutzt wird. Das Gichtgas wird zur Befeuerung von Winderhitzern und zur Stromproduktion eingesetzt. Der Gichtstaub kann dem Prozess über die Sinteranlage zurückgeführt werden. Das Prozessgas und der Staub verlassen kontinuierlich den Prozess über die Gicht. Die im Ofen ablaufenden Reaktionen werden von den Produktionsgasen gesteuert, die den Ofen von unten nach oben durchströmen. Dabei werden nicht nur die Eisenoxide reduziert, sondern auch mehr oder weniger stark die Begleitverbindungen, die in den Möllerstoffen vorhanden sind. Somit ist der Hochofen ein komplizierter Multiphasenprozess mit Wärme- und Massentransport, chemischen Reaktionen und Phasenumwandlungen [Gee13]. In **Abbildung 4** ist ein Hochofen schematisch dargestellt und wird im Folgenden erläutert:

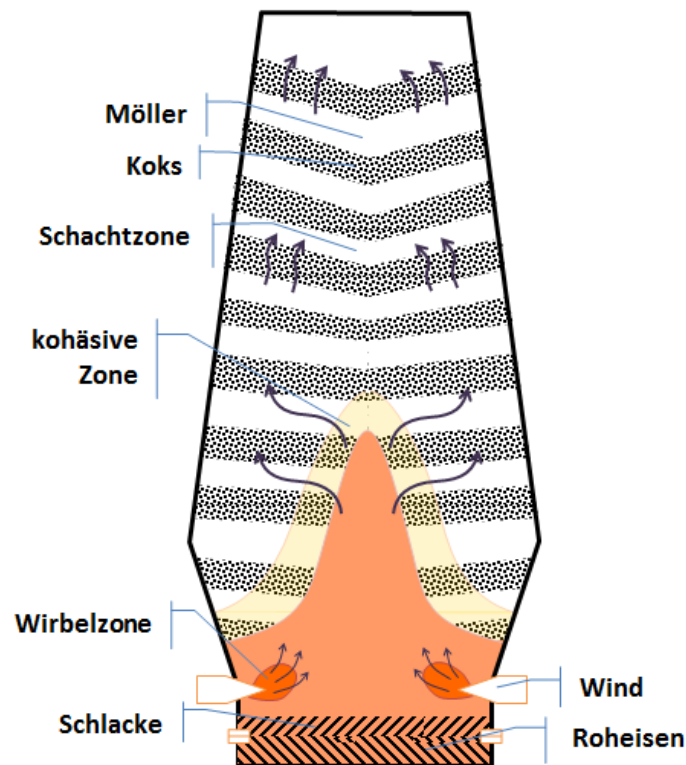
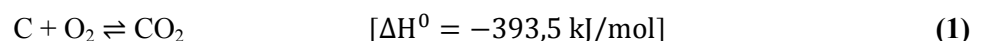


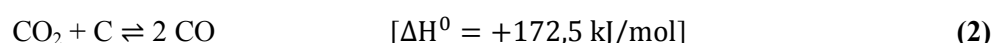
Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Hochofens

Im oberen Teil des Hochofens - der Gicht - werden die Einsatzstoffe chargenweise in den Ofen eingebracht. Dazu werden abwechselnd eine Lage Koks und eine Lage Möller (Eisenerz, Pellets, Sinter und Schlackenbildner) in den Ofen gegeben. Bei den heutigen Hochöfen wird im unteren Bereich über Blasformen Heißwind, der zuvor von den Winderhitzern auf über 1200 °C vorgeheizt wird, mit Überdruck in den Ofen eingeblasen, sodass ein Druck von rd. 4 bar an der Blasformebene anliegt. Der Wind kann zusätzlich mit Sauerstoff angereichert werden, womit die Hochofenleistung deutlich erhöht wird. Über die Blasformen werden zudem Reduktionsmittel in Form von Kohle, Öl oder Erdgas eingeblasen, welche den Kokssatz an der Gicht verkleinern. Es können auch Hüttenreststoffe oder Kunststoffe dem Prozess über die Blasformen zugeführt werden. Die Kohlenstoffträger dienen nicht nur zur CO-Gas Herstellung, sondern auch als Energielieferant für den Hochofen und Aufkohlung des Roheisens. [Bir90], [Lin96]

Mit dem Einblasen des Heißwindes durch die Blasformen in den Hochofen reagiert der Sauerstoff zunächst lokal mit dem Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid nach **Summenformel (1)**, welches Energie freisetzt.



Durch die hohen Vergasungstemperaturen von über 2000 °C und dem Überschuss an Kohlenstoff stellt sich das Gas nach der „Boudouart-Reaktion“ (2) ein:



Die Koksschichten haben die Funktion das Reduktionsgas zu bilden, als Stützgerüst für die Möllersäule zu dienen, und für die Durchgasung der kohäsiven Zone zu sorgen. Um eine Randgängigkeit zu vermeiden, soll sich im Ofen ein Kokskegel eines mittig liegenden „A“ ausbilden. In dem Kokskegel wird das langsam flüssig werdende Eisen zu Roheisen aufgekohlt. Dabei wird das flüssige Roheisen an Kohlenstoff gesättigt. Ist der Kokskegel zu breit, gelangen die heißen Gase zu nah an die Ofen-

3. Hochofenprozesstechnik

wand, wodurch eine höhere Temperaturbelastung der Wände einhergeht [Gee13]. Ist der Kokskegel zu niedrig, kann das Gas nicht optimal durch den Ofen strömen, da zu wenig Koksschichten durch die kohäsive Zone führen. Eine W-Struktur im Ofeninneren kann zu einer schlechten Durchgasbarkeit sowie zu einer hohen Temperaturbelastung im Ofen führen.

Die kohäsive Zone ist der Bereich im Ofen, in der die Möllerschicht erweicht, die Schmelzprozesse beginnen und die Ofengase durch die Erzschichten nicht mehr entweichen können. Im Temperaturbereich von 400 bis 900 °C findet die indirekte Reduktion mit CO-Gas und im Temperaturbereich ab 900 °C findet zusätzlich die direkte Reduktion statt, bei dem die Oxide mit dem Kohlenstoff reagieren. [Bis81]

In der **Abbildung 5** sind die wichtigsten physikalischen Abläufe und chemischen Reaktionen im Hochofen mit ihren Temperaturbereichen dargestellt, die beim Absinken der Möllersäule auftreten. Dies wurde von Schürmann et al. [Sch60] schon in den sechziger Jahren beschrieben. Ab einer Möllertemperatur von über 150 °C beginnen die ersten Reaktionen im Ofen. Die Siliziumreduktion beginnt erst in den heißesten Zonen der kohäsiven Zone, an der die Eisenreduktion fast abgeschlossen ist. Die Temperaturverläufe der Möllersäule und des Reduktionsgases verlaufen parallel zueinander. Während der Heißwind von über 2000 °C beim Aufsteigen über die Ofenhöhe auf knapp 200 °C abkühlt, wird die Möllersäule mit abnehmender Höhe aufgeheizt.

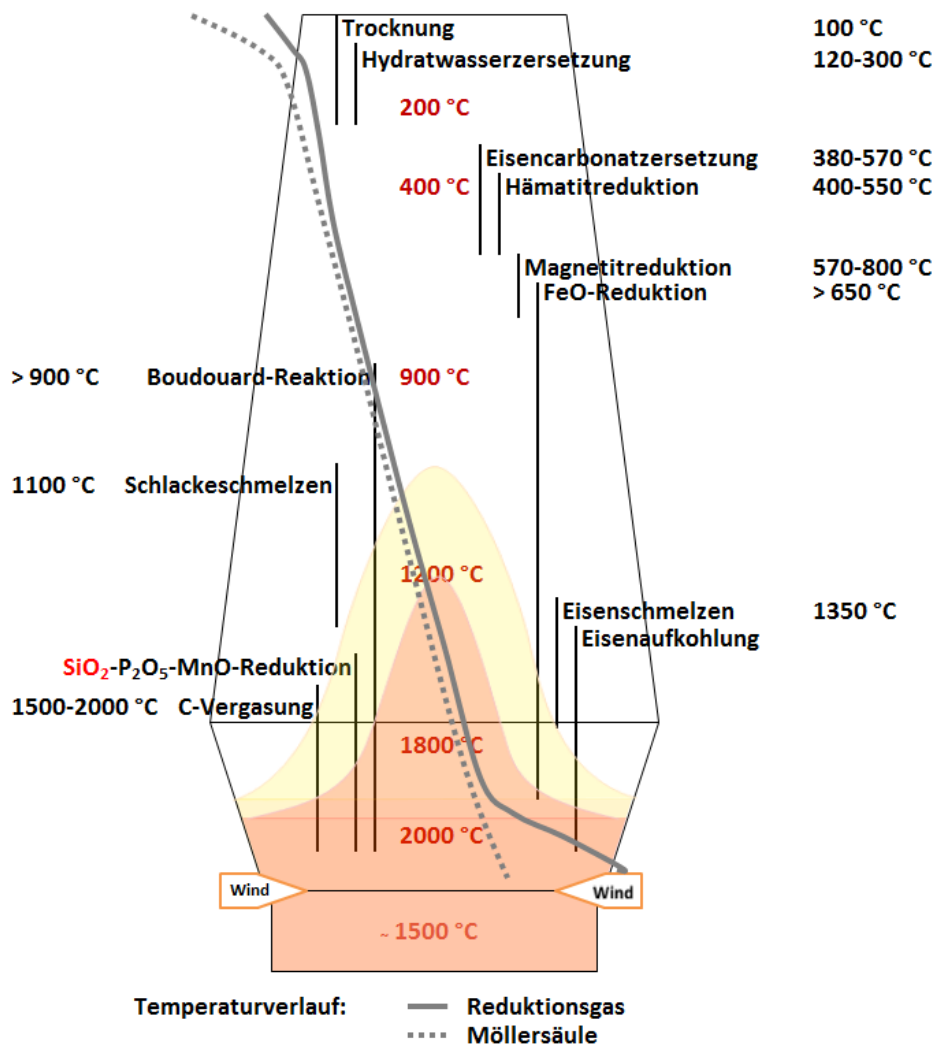


Abbildung 5: Reduktionen- und Temperaturzonen in einem Hochofen [Jes96]

Um die Reduktionsmittelverbräuche so niedrig wie möglich zu halten, wird eine hohe Gasausnutzung angestrebt. Im Abgas kann anhand des $\text{CO}_2/\text{CO}_2+\text{CO}$ -Verhältnisses gemessen werden, inwieweit das Reduktionsgas ausgenutzt wird [Bog71]. Je höher der CO_2 -Wert ist, desto besser ist die Gasausnutzung des Hochofens. Dafür sind eine vorteilhafte Schüttung, Kornstruktur und Durchgasung im Ofen notwendig.

Unterhalb einer Temperatur von knapp 500 °C erliegen die Reduktionsreaktionen und das aufströmende Gas trocknet und heizt die Möllersäule auf. Das Gichtgas, welches den Ofen verlässt, hat noch einen Gehalt von etwa 22 Vol.% CO. Dieses Gas wird vom Staub gereinigt und beispielsweise zum Aufheizen der Winderhitzer oder zur Verstromung genutzt. [Frö05], [Gee13]

3.1.1. Instationärer Betriebszustand am Hochofen

Bei einem Hochofenstillstand wird das Einblasen von Kohle gestoppt, der Winddruck langsam heruntergefahren und die Windmenge reduziert. Wenn kein Wind mehr eingeblasen wird, werden die Blasformen bei längeren Stillständen abgestopft.

Während des Stillstandes liegen zusätzliche Koksschichten auf Höhe der Blasformebene, um das Temperaturniveau nach dem Stillstand zügig wieder einzustellen. In der Stillstandsphase entsteht ein natürlicher Zug im Ofen, sodass CO aus der Möllersäule ausgetragen und in der Gicht verbrannt wird. Die Ofentemperatur der Möllersäule nimmt langsam ab und die Schmelzzone schrumpft. Nach dem Wiederanblasen steigt der Siliziumgehalt signifikant an.

Die Stillstandsproblematik wird in **Abbildung 6** verdeutlicht. In dem Diagramm wurden exemplarische Stillstandszeiten ab einer Länge von 20 Stunden gegenüber ihrem Tagesdurchschnittsgehalt von Silizium im Roheisen aufgetragen. Durch das Kohleeinblasen stiegen die Siliziumgehalte während plan- und außerplanmäßigen Stillständen stark an, während die maximalen Siliziumgehalte nach Stillständen bei Koks bzw. Koks/Öl-Betrieb nahezu konstant blieben.

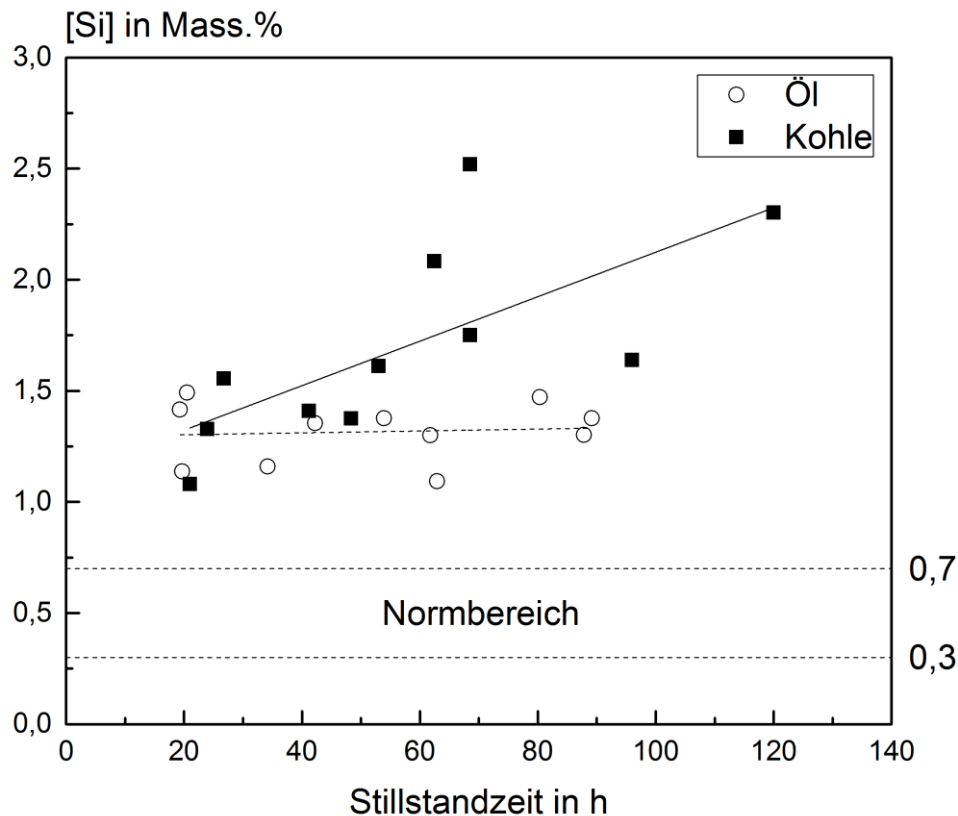


Abbildung 6: Siliziumgehalte als Tagesdurchschnitt im Roheisen nach einer Stillstandslänge von über 20 Stunden unterschieden in Koks/Öl- und Koks/Kohle-Betrieb

3.1.2. Hochofenschlacken

Im Hochofenverfahren fallen knapp 300 kg Schlacke pro Tonne Roheisen an. Diese Hochofenschlacke hat beim Hochofenprozess drei Funktionen: Einerseits werden die nicht reduzierbaren Bestandteile der Erzgangart und der Koksasche durch Bildung einer flüssigen Sammelphase aus dem Hochofen entfernt. Des Weiteren wird durch die Basizität der Schlacke ein bedeutender Anteil Schwefel aus dem Roheisen aufgenommen. Zusätzlich können über saure Bestandteile prozessstörende Alkalien durch Bildung von niedrig schmelzenden Verbindungen aufgenommen und aus dem System ausgetrieben werden. [Koc84]

Die Schlackenbestandteile können aber auch von CO-Gas reduziert werden. Welche Randbedingungen dafür notwendig sind, können im Richard-Jefferson-Diagramm in **Abbildung 7** abgelesen werden. Das Diagramm gilt für Reinstoffe mit der Aktivität gleich Eins. Das Diagramm zeigt die freien Bildungsenthalpien in kcal, bezogen auf ein Mol Sauerstoff, in Abhängigkeit der Temperatur in Grad Celsius. An der rechten Seite des Diagrammes kann der Sauerstoffpartialdruck abgelesen werden, der notwendig ist, damit die Reaktion abläuft. Hierfür muss eine Linie von dem Punkt „O“ auf der linken Seite über den Wert der Bildungsenthalpie bei einer bestimmten Temperatur bis zur p_{O_2} -Skala gezogen werden. Zusätzlich können auch die zugehörigen Verhältnisse von CO/CO_2 und H_2/H_2O abgelesen werden. In der weiteren Betrachtung kann die Linie der Kohlenstoffoxidation als Grenzkurve für die

Reduzierbarkeit angesehen werden. CaO, Al₂O₃, und MgO sind unter Hochofenbedingungen nicht nennenswert zu reduzieren. SiO₂ lässt sich schwerer reduzieren, im Vergleich von Eisen und Phosphor unter gleichen Bedingungen.

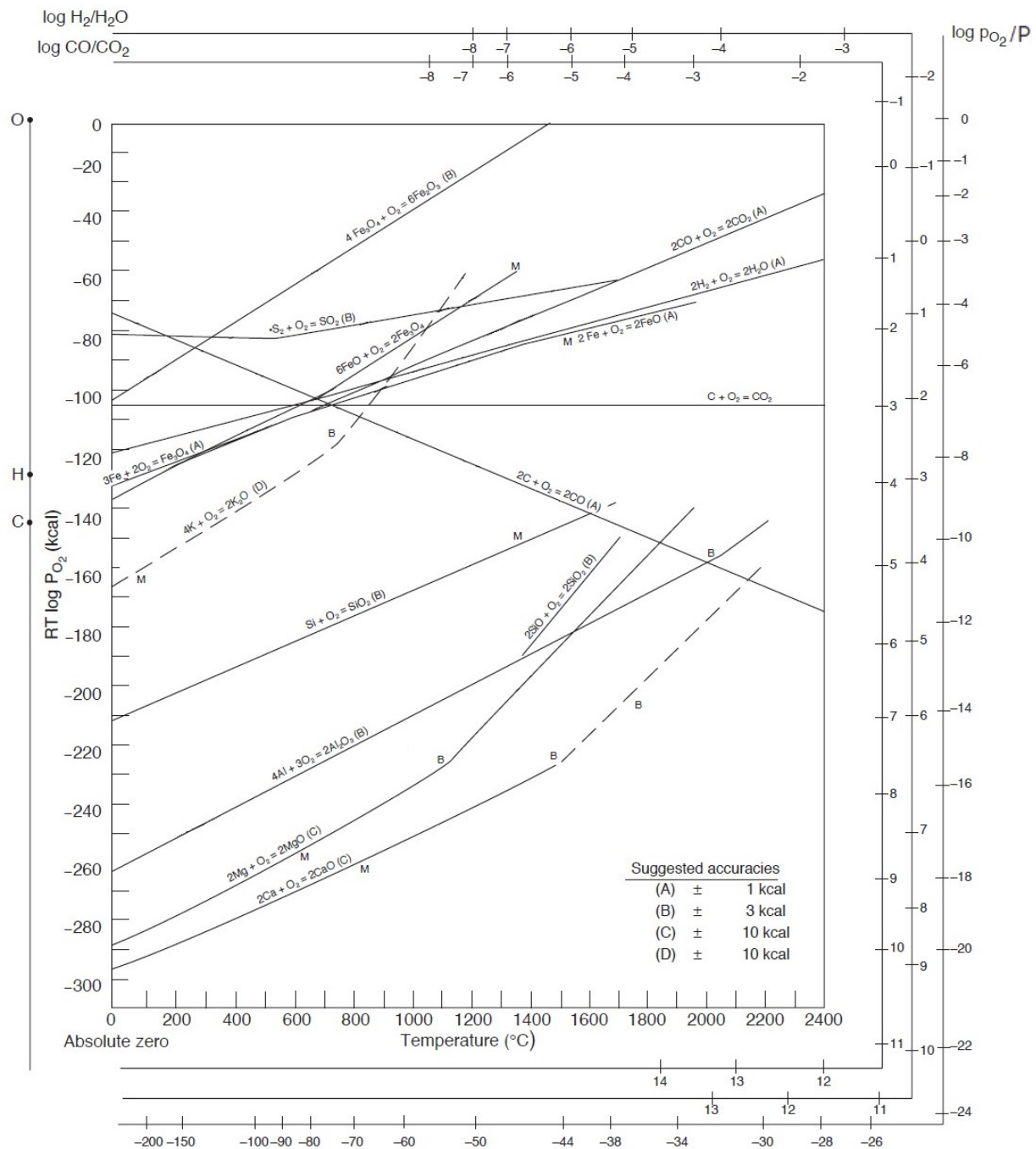


Abbildung 7: Ellingham-Diagramm für Metall/Oxidgleichgewichte [Fro93]

Bei der Hochofenschlacke kann angenommen werden, dass sie zu über 95 Mass.% aus den oben genannten Oxiden besteht und etwa eine Basizität von knapp 1,1 aufweist. Die Basizität wird über den Quotienten der basischen zu den sauren Bestandteilen in Massenprozent berechnet, dazu gibt es unterschiedliche Berechnungsformeln (s. [Sla95] S.10). In dieser Arbeit wird der Quotient aus dem Massenanteil von CaO gegenüber SiO₂ verwendet. Die Hochofenschlacke kann über das Quasi-Vierstoffsystem in **Abbildung 8** von CaO, SiO₂ und Al₂O₃ mit einem festgelegten Anteil MgO von 10 Mass.% beschrieben werden. Eine optimale Schlackenzusammensetzung wird durch die Homoge-

3. Hochofenprozessstechnik

nität der Schlacke und einem niedrigen Schmelzpunkt bestimmt. Dieser kann im Zustandsdiagramm der oben genannten Oxide abgelesen werden. Eine beispielhafte Schlacke kann eine Zusammensetzung von 39 Mass.% CaO, 37 Mass.% SiO₂, 10 Mass.% Al₂O₃ und 7 Mass.% MgO aufweisen und liegt im Bereich des Meliliths, welcher bei einer Temperatur von 1400 °C flüssig ist. Der niedrigste Schmelzpunkt des Schlackensystems liegt bei etwa 1200 °C.

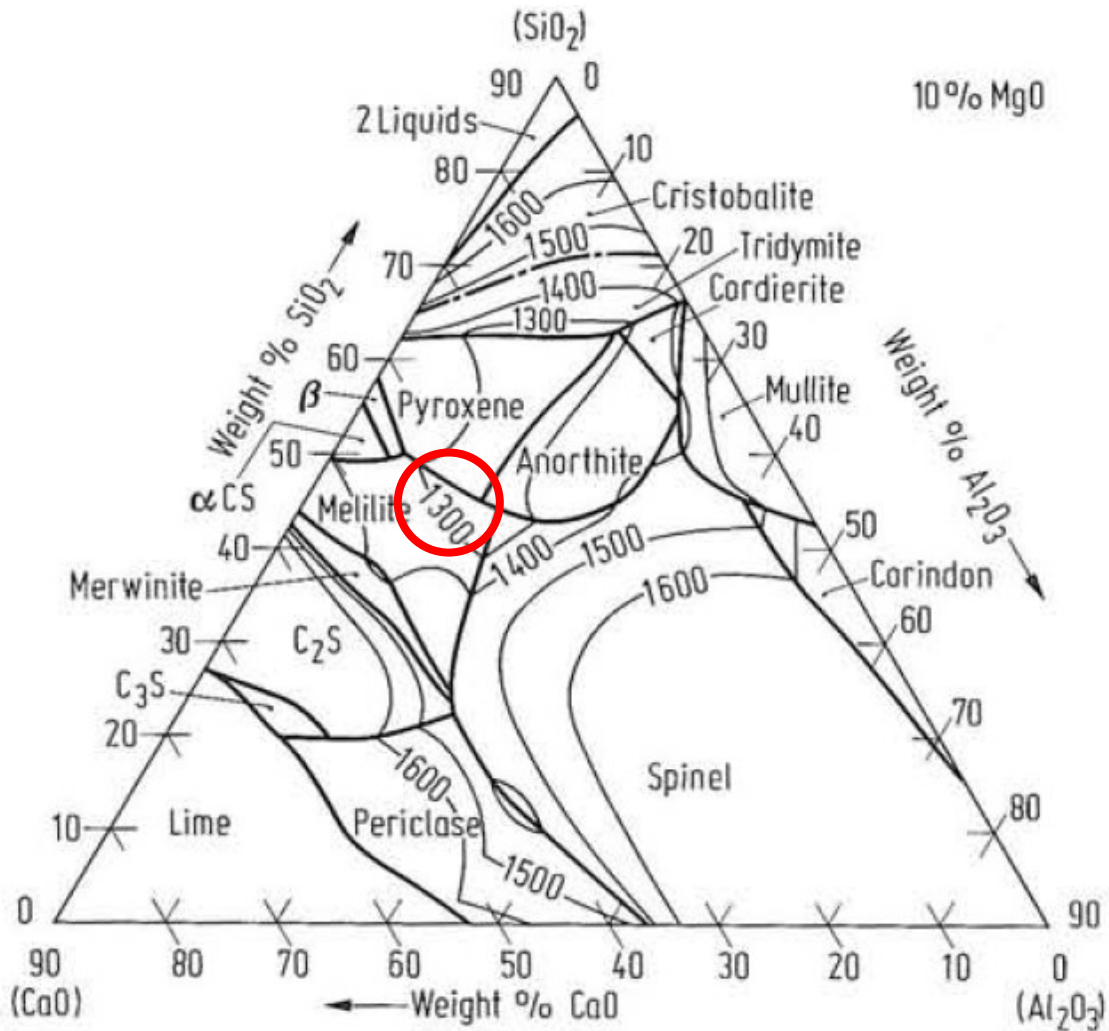


Abbildung 8: Quasi Vierstoffsystem von CaO, SiO₂ und Al₂O₃ mit einem festgelegtem Anteil MgO von 10 Mass.% bei 1600 °C [Cav60]

Die Hochofenschlackenzusammensetzung ist ein Kompromiss zwischen der Basizität und der niedrigen Schmelztemperatur bei einer gleichzeitig komfortablen Variationsbreite der Zusammensetzung.

3.2. Reduktionsmittel im Hochofen

Im Hochofenprozess werden verschiedene Arten von energiereichen Kohlenstoffträgern verwendet. Sie haben einerseits die Aufgabe, Reduktionsgas zu bilden, aber auch Wärme zu liefern. Im Folgenden wird auf den Unterschied von Kohle und Koks und auf die Verbrennungsmechanismen von Einblaskohle eingegangen.

3.2.1. Aufbau von Kohle

Kohle besteht hauptsächlich aus den Elementen Kohlenstoff mit gebundenem Wasserstoff, Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff. Zusätzlich sind Mineralien in der Kohle enthalten, die bei der Verbrennung als Asche zurückbleiben und sich negativ auf die Verbrennungseigenschaften auswirken können. Der Kohlenstoffanteil ist umso größer, je geologisch älter bzw. je inkohlter die Kohle ist. Der Kohlenstoff ist stark mit Wasserstoff verbunden, welcher mit dem Alter der Kohle abnimmt. Je geologisch jünger eine Kohle ist, desto mehr flüchtige Bestandteile sind in ihr gebunden. Dies korreliert auch mit der Porosität der Kohle. Die festen Brennstoffe können somit nach ihrem Kohlenstoffgehalt unterschieden werden. Die Asche und die Feuchte sind für diese Unterteilung nicht relevant, aber für den Einsatz im Hochofen [Zel82]. In der Regel zeigen die Aschen von Braunkohlen höhere Basizitäten, als die von Steinkohlen. Dabei dominieren CaO, MgO und lagerstättenabhängig auch Alkalien. [Fis13]

Kohlenbezeichnung	Kohlenstoffanteil in Mass. %
Weichbraunkohle	64 bis 74
Hart- und Glanzbraunkohle	74 bis 78
Steinkohle	76 bis 91,5
Anthrazit	91,5 bis 98

Die in den Kohlenaschen enthaltenen Mineralien treten überwiegend als Oxide auf und sind in jeder Kohle vorhanden. Je höher der SiO₂-Gehalt in den Aschen ist, desto niedriger ist die Basizität der Kohlen. Diese Silikate können in den Aschen als freie Silikate, wie Quarz oder als gebundene Silikate, wie in Mullit, auftreten. Gebundene Silicate werden von der Schlacke aufgenommen. Freie Silikate können durch die Kohle und die Ofenatmosphäre reduziert oder von der Schlacke abgebunden werden. In der Blasformebene kann sich am Koks Fe₃Si bilden. [Ye12]

Für die Aschequalität der Kohle als Hochofeneinsatzstoff sind vor allem die Elemente Si, Al, Fe, Ca, Mg, P, K, Na und S von besonderer Bedeutung. Dabei sind die Alkalienghalte wichtige Parameter, da diese Kreisläufe und Ansätze im Hochofen bilden und dadurch den Reduktionsmittelbedarf erhöhen. Zusätzlich verschlechtern sie die Ofenfahrweise und sind nur mit Aufwand aus dem Hochofen zu entfernen. Siliziumdioxid ist ein Hauptbestandteil in den meisten Aschen von Kohlen. Der SiO₂-Gehalt trägt zu über 50 Mass.% zu der Kohleasche bei, wobei CaO, Fe₂O₃ und MgO zusammen nur einen Gehalt von etwa 10 Mass.% ausmachen. Einen weiteren großen Anteil in Kohleaschen hat Al₂O₃ mit über 20 Mass.%. [Zel82]

3.2.2. Eigenschaften von Koks

Koks ist ein poröses kohlenstoffhaltiges Reduktionsmittel, welches auch bei Temperaturen größer 1800 °C seine Festigkeit behält. Der Koks muss mechanisch fest sein, damit er beim Absinken im Schacht nicht zerrieben wird. Er besteht aus einem offenporigen Gefüge, das ca. 50 % des Volumens ausmacht. Des Weiteren ist der Koks mit Rissen durchzogen. Vor dem Einsatz im Hochofen wird der Koks in Grob- und Feinkoks klassiert. Er wird dem Körnungsaufbau der Möllerstruktur angepasst chargiert, um vor allem die Durchgasbarkeit des Hochofens in der kohäsiven Zone zu gewährleisten. Für die Produktion von Koks werden hauptsächlich aschearme Fettkohlen verwendet, die mit vergleichbaren Kohlen gemischt werden, um durchgehend eine gleichmäßige verkockbare Kohlen zu erzeugen. [Fra79]

Um eine poröse Kohlenstoffmatrix aus der Kohle zu erhalten, wird diese in der Kokerei ca. 20 Stunden unter Sauerstoffabschluss gegart. Dabei werden die flüchtigen Bestandteile wie Teer, Schwefelwasserstoffe und Benzol aus der Kohle herausgelöst und separat aufbereitet. Durch die Entgasung und das Verkleben der Kohle entsteht eine feinporige Kohlenstoffmatrix. Beim Verkockungsprozess wird die Kohle von außen nach innen gegart und es werden Temperaturen von bis zu 1250 °C erreicht. Knapp 10 Mass.% des Kokes macht die Kohlenasche aus, die beim Verkockungsprozess nicht aus der Kohle gelöst wird und durch die hohen Anteile von SiO₂ und Al₂O₃ sehr sauer wirkt. Des Weiteren ist noch ca. 0,8 bis 1,0 Mass.% S im Koks enthalten. [Fra79]

An modernen Hochöfen können über ein Drittel des Reduktionsmittelbedarfs durch das Einblasen von Kohle, Schweröl oder Erdgas über die Blasformen ersetzt werden, wobei heutzutage die Feinkohle als Ersatzreduktionsmittel unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten bevorzugt wird. Für einen optimalen Ofengang ist dennoch eine Mindestkoksmenge erforderlich, die das Stützgerüst für die Möllersäule darstellt und für die Durchgasung der kohäsiven Zone sorgt. [Gud90]

3.2.3. Verbrennung von Feinkohle

In den Hochofen wird die Kohle in Form eines Feinkohle-Stickstoff-Gemisches über die Blasformen eingeblasen, wobei die nachfolgend beschriebenen Reaktionen innerhalb kürzester Zeit ablaufen. Die Verbrennung der Kohle ist eine Oxidationsreaktion, bei der sie mit dem Heißwind, wie nach der **Summenformel (1) S. 10**, mit einem Sauerstoffüberschuss exotherm umgesetzt wird [Bit89]. Um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten, muss diese oberhalb der sogenannten „Zündtemperatur“ stattfinden [Zel82]. Mit über 2000 °C in der Wirbelzone des Hochofens ist dies gegeben. Über Strahlung und Konvektion wird das Kohlekorn mit Geschwindigkeiten von bis zu 100.000 K/s aufgeheizt [Kor87]. Je höher der Anteil an flüchtigen Bestandteilen in der Kohle ist, desto früher kann die Kohle zünden und verbrennen [Gud93]. Im Bereich des toten Mannes reagiert das CO₂ im Kohlenstoffüberschuss, nach **Summenformel (2) S. 10**, weiter zu CO.

Die Verbrennung von Kohle lässt sich in unterschiedliche Stufen einteilen. In der Anfangsphase werden die Feuchtigkeit und die flüchtigen Bestandteile aus der Kohle ausgetrieben (a). Die flüchtigen Bestandteile verbrennen (b) und das Restkorn wird entzündet (c). Am Ende der Reaktion ist nur noch ein Ascherest vorhanden (d). Eine schematische Darstellung wird in **Abbildung 9** gezeigt. Ein großes Porenvolumen des Kohlekorns ist dabei für die Reaktivität vorteilhaft, weil dadurch eine hohe Reaktionsoberfläche geboten wird. Ein großer Ascheanteil wirkt sich hingegen negativ auf die Verbrennung

aus, da er indirekt durch Aufschmelzen an der Reaktion teilnimmt. Diese Reaktion wird in den nächsten Kapiteln genauer betrachtet. [Yan85], [Rud 94]

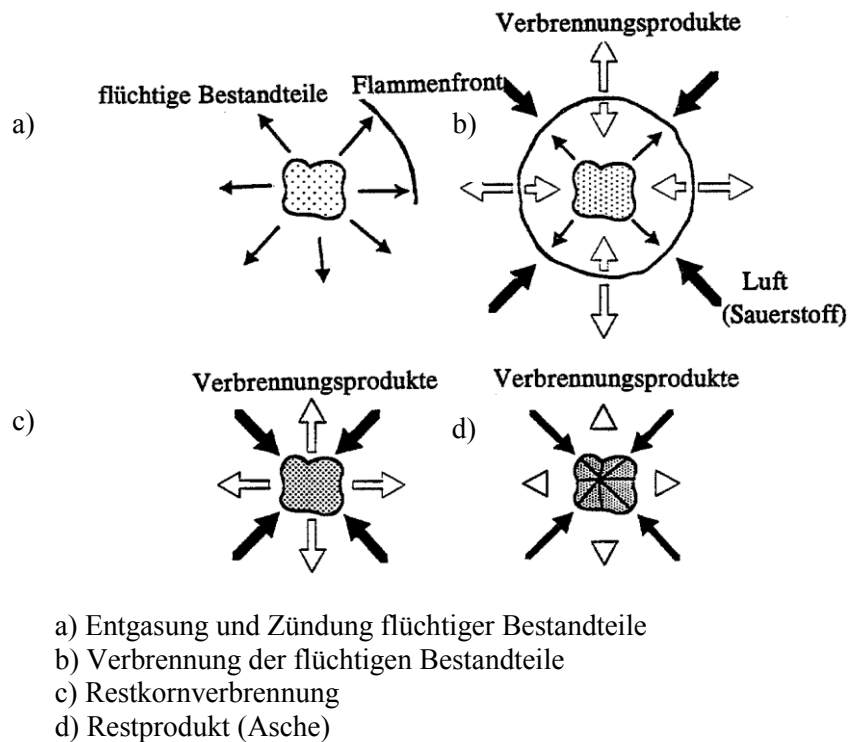


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Kohleverbrennung [Rud94]

Bei der Verbrennung von Braunkohle wird durch die flüchtigen Bestandteile ein geringerer Einfluss der Korngröße nachgewiesen, als bei Flamm- und Gasflammkohlen [Kor87]. Wird Braunkohle mit 20 Mass.% zu einer Steinkohle zugemischt, zündet die Mischung durch die höhere Menge an flüchtigen Bestandteile früher und der Abbrandgeschwindigkeit der Kohle wird deutlich gesteigert. Zur Beschleunigung der Verbrennungsvorgänge sollte die verwendete Feinkohle zusätzlich einen hohen Anteil an festem Kohlenstoff besitzen, um den Wärmehaushalt nicht zu beeinflussen. Je höher der Anteil an flüchtigen Bestandteilen in der Steinkohle ist, desto niedriger ist der positive Effekt der Braunkohle in der Kohlemischung. Das heißt, dass der Effekt vor allem bei Anthrazitkohlen ausgeprägt ist, aber bei Steinkohlen, wie die Eß- bzw. Gaskohlen, kaum einen Vorteil bietet. [Gud90]

4. Thermodynamik und Mechanismus der Siliziumaufnahme von Roheisen

Schon in den fünfziger Jahren [Ful54] wurden die Gleichgewichtswerte zwischen Silizium im kohlenstoffgesättigtem Roheisen und Schlackenzusammensetzungen des Dreistoffsystems CaO , Al_2O_3 und SiO_2 und teilweise mit dem Vierstoffsystem mit MgO u.a. von Fulton et al. [Ful54] hinreichend erforscht. In nachfolgenden Untersuchungen [Chi54] wurden auch die Aktivitäten von Silizium in kohlenstoffgesättigten Eisen-Silizium-Verbindungen untersucht.

In weitergehenden Forschungen [Chi61] wurde jedoch erkannt, dass es große Unterschiede zwischen den gefundenen Ergebnissen gab. Es wurden neue Berechnungen zu der freien Enthalpie von SiO_2 durchgeführt. Die Korrektur der freien Energie beläuft sich auf -5 kcal/mol. Anhand dieser Ergebnisse wurden die Gleichgewichtswerte und die Aktivitäten neu bestimmt. [Rei63], [Rei65]

In diesem Kapitel werden Aktivitäten und Gleichgewichte vorgestellt sowie die Reaktions- und Austauschmechanismen von SiO_2 und Roheisen diskutiert.

4.1. Siliziumgleichgewicht zwischen Eisen und Hochofenschlacke

Rein und Chipman [Rei63] untersuchten 1963 erneut das System Fe-Si-C für verschiedene Schlacken im System SiO_2 - CaO - MgO - Al_2O_3 in Kontakt mit kohlenstoffgesättigtem Eisen. Das Dreistoffsystem ohne MgO ist in **Abbildung 10** dargestellt und zeigt die [Si]-Gleichgewichtslinien in kohlenstoffgesättigtem Eisen bei 1600 °C und einem CO Partialdruck von 1 bar. Die Konoden zur Bildung der Mischkristalle wurden vom Autor nicht berücksichtigt.

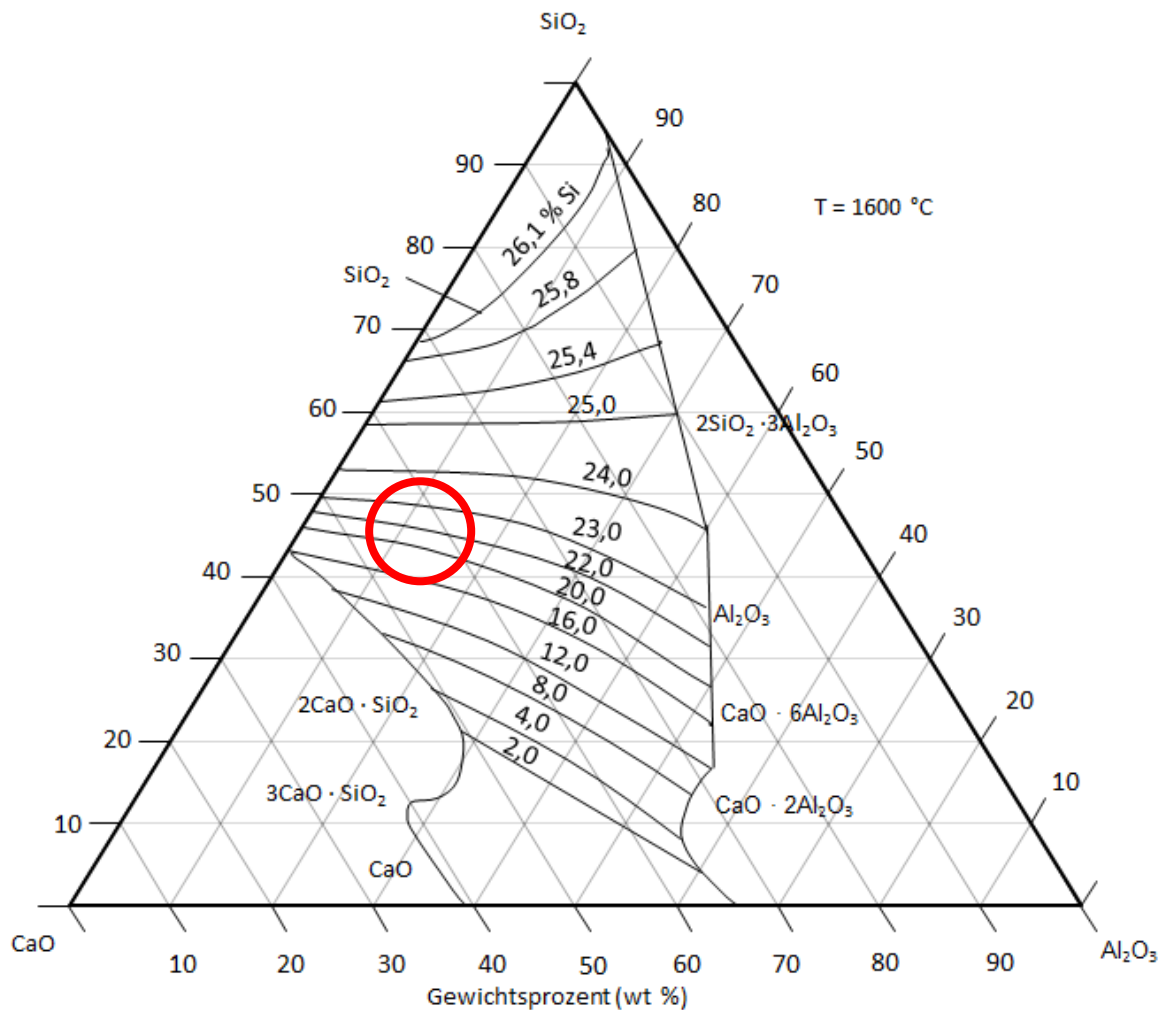


Abbildung 10: Schlackenzusammensetzungen im System $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ bei 1600 °C im Gleichgewicht mit gesättigten Fe-Si-C Schmelzen mit angegebenen Siliziumgehalt [Rei63]

In den Versuchen, die einen höheren Siliziumgehalt als 22 Mass.% aufwiesen, war es notwendig, dass SiC-Tiegel verwendet wurden. Es stellte sich heraus, dass sich SiC über die Reduktion von SiO_2 mit Kohlenstoff bildete. Dieses wurde ab einer Temperatur von 1600 °C und 1 bar nachgewiesen. Der Gleichgewichtssiliziumgehalt im Roheisen bei einer heutigen Hochofenschlacke (roter Kreis) würde bei knapp 24 Mass.% liegen [Rei63]. Das bedeutet, dass die [Si]-Gehalte in Roheisenschmelzen weit unterhalb des Gleichgewichts im Hochofen liegen.

4.2. SiO_2 -Aktivität in Prozessschlacken und Siliziumaufnahme im Eisen

Es wurden mehrere Untersuchungen durchgeführt, den Aktivitätskoeffizienten von Silizium im Eisen zu bestimmen [Met97]. Eine Möglichkeit zum Ablesen der Raoulschen Aktivität von Silizium in Eisen ist in **Abbildung 11** dargestellt. Dabei wird der Molenbruch zwischen Eisen und Silizium in Abhängigkeit der Aktivität von Silizium in Eisenschmelzen bei 1600 °C aufgetragen. Es kann abgelesen werden, dass Silizium in Eisenschmelzen bis zu einem Molenbruch von knapp 0,25 dem Henryschen Gesetz folgt. Erst ab einem Molenbruch von 0,85 nähert sich die Löslichkeit der Raoulschen Graden an. In dem kleinen Diagramm links oben ist der Aktivitätsverlauf für Gewichtsprozent im Bereich des Henryschen Gesetzes aufgetragen. Dabei ist die rechte Achse normiert auf $[1\%]_{\text{Si}}$ als Referenzzustand im Eisen und die linke Achse auf die Raoulsche Standardaktivität. Im Folgenden wird mit einer Raoulschen Aktivität im Eisen von $3 \cdot 10^{-4}$ bei einem Gewichtsprozent Silizium im Eisen gerechnet. [Hüt61]

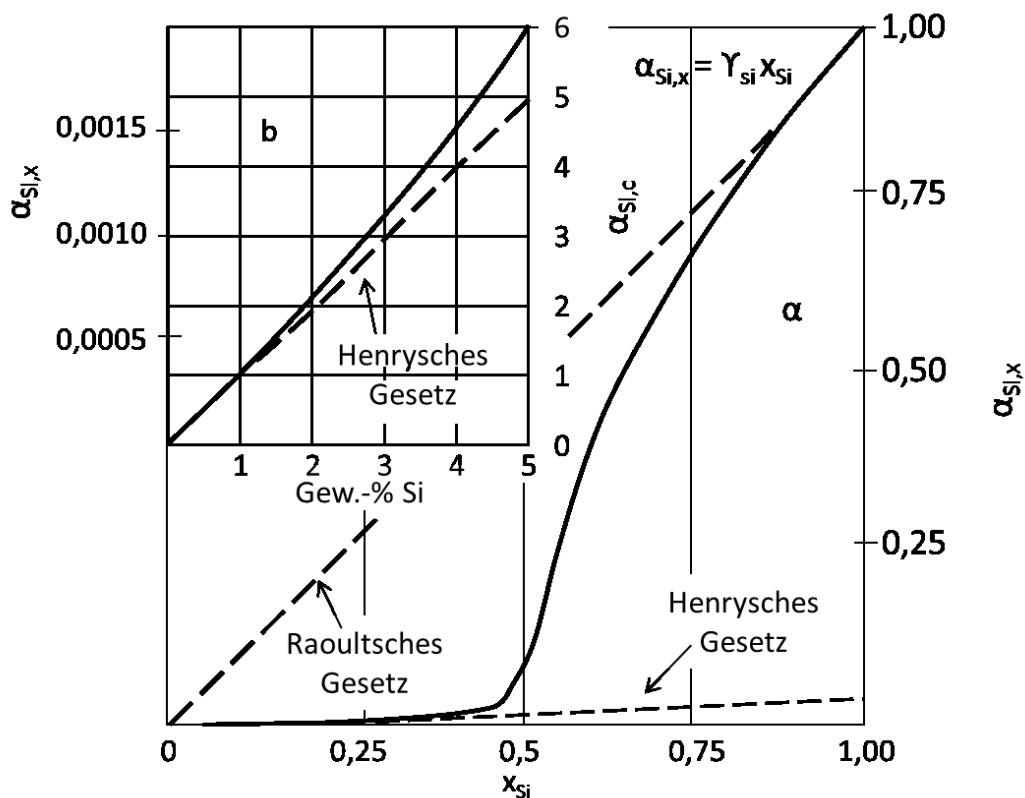


Abbildung 11: Aktivität des Siliziums in flüssigem Eisen bei 1600 °C (aus Zustandsdiagramm abgeleitet) Bild a: $a_{\text{Si},x}$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{Si} , Bild b: linke Ordinate $a_{\text{Si},x}$, rechte Ordinate $a_{\text{Si},c}$, in Abhängigkeit von Mass.% [Hüt61]

1965 legten Rein et al. [Rei65] den Fokus auf die Aktivitätslinien von SiO_2 in dem System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Dabei wurden die Aktivitätslinien von SiO_2 von Chipman et al. [Chi54] aus vorherigen Untersuchungen nochmals rechnerisch angepasst. In **Abbildung 12** ist der Aktivitätsverlauf von SiO_2 im Dreistoffsystem von CaO , SiO_2 und AlO bei 1600 °C dargestellt. Die gestrichelten Linien sind die Linien der gesättigten Phase bei der vorliegenden Temperatur. Bei heutigen Hochofenschlacken kann von einer SiO_2 -Aktivität von ca. 0,3 ausgegangen werden (roter Kreis). Die Aschen der eingesetzten Feinkohlen und des Kokes (blauer Kreis) besitzen bei 1600 °C eine SiO_2 -Aktivität von ca. 0,7.

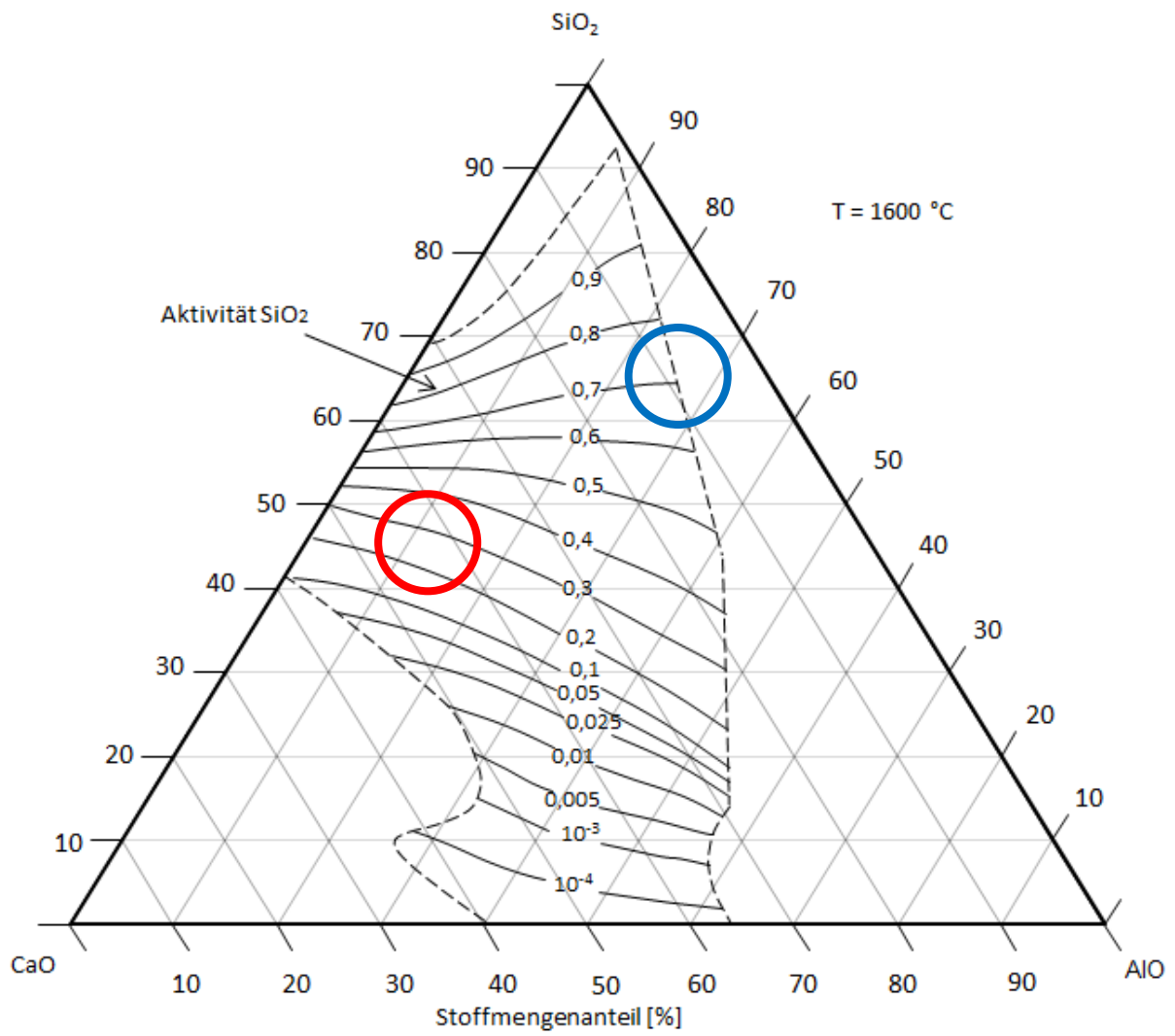
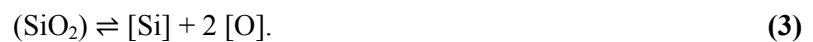


Abbildung 12: Aktivität von SiO₂ im Dreistoffsystem CaO – SiO₂ – Al₂O₃ bei 1600 °C nach Rein und Chipman [Rei65]

4.3. Mechanismus der Reaktion von SiO₂ mit Roheisen

Obwohl die Gleichgewichte bekannt sind, ist der Aufnahmemechanismus des Siliziums in Roheisenschmelzen bis heute nicht hinreichend bekannt. In folgenden Kapiteln wird die Reduktion von SiO₂ nach dem Stand der Literatur diskutiert.

Wenn eine Schlacken- und eine Eisenschmelze parallel nebeneinander vorliegen, stellt sich über die Zeit ein Gleichgewicht zwischen den beiden Schmelzen ein. Im Folgenden wird dies anhand von einfachen Beispielen verdeutlicht. Es wird angenommen, dass eine SiO₂ haltige Oxidschmelze mit einer Zusammensetzung nach Abb. 12 (roter Kreis) in Kontakt mit einer reinen Eisenschmelze vorliegt. Bei einer vorgegebenen Temperatur lösen sich Silizium und Sauerstoff in der Schmelze, bis das Gleichgewicht erreicht wird. Dieser Vorgang folgt der stöchiometrischen Geraden und wird im Anhang beschrieben



Ist das Eisen kohlenstoffgesättigt, löst sich Silizium aus der Schlacke oder dem Reaktionsgefäß im Eisen unter CO-Entwicklung. Dies haben Körber und Oelsen [Koe36] als Tiegelreaktion bezeichnet. Die Reaktion läuft folgendermaßen ab:



Dabei ist zu beachten, dass die **Reaktionsgleichung (3)** eine Zweiphasen- und die **Reaktionsgleichung (4)** eine Dreiphasenreaktion ist. Bei der Reaktion muss CO-Gas entstehen oder die Schmelze wird mit CO übersättigt. Durch eine Gasblasenhemmung kann eine CO-Gas Explosion auftreten. Mit der Erhöhung von P_{ges} wird das Austreiben der Gasblasen aus der Schmelze verhindert. Durch das Rühren der Schmelze mit CO-Gas ist keine Keimbildungsarbeit notwendig.

4.3.1. Siliziumaustausch zwischen Schlacke und Metall

Turkdogan et al. [Tur63] untersuchten Gleichgewichte zwischen Schlacke und einer kohlenstoffgesättigten Eisenschmelze, welche mit CO-Blasen gerührt wurde. Dabei wurden die Schlacke und das Eisen separat auf 1600 °C aufgeheizt und erst mit Erreichen der Temperatur wurde die Eisenschmelze in einem Graphittiegel in die Schlacke getaucht. Dieses Experiment haben sie mit einer CaO-SiO₂-Schlacke bei einer Aktivität von a_{SiO₂} = 0,83 und einer BaO-CaO-SiO₂-Schmelze mit einer Aktivität von a_{SiO₂} = 0,07 durchgeführt. Bei unterschiedlichen Reaktionszeiten konnten sie feststellen, dass eine Aufsilizierung des kohlenstoffgesättigten Eisens nicht nur von der Zeit, sondern auch von der Temperatur und der Aktivität in der Schmelze abhing. Mit der Aktivitätssteigerung um das Zwölfwache nahm die Aufnahmegeschwindigkeit um das 2,5-fache zu.

Des Weiteren zeigten sie mit ihren Versuchen, dass die Reaktion mit einer CO Begasung weitaus schneller abläuft, im Vergleich zur Reaktion ohne angebotene Gasphase, wie sie von Körber und Oelsen in der **Reaktionsgleichung (4)** beschrieben wurde. Dadurch, dass drei Phasen an der Reaktion beteiligt sein müssten, wäre diese bedeutend langsamer, als in den Experimenten gemessen. Da im Versuch das angebotene CO-Gas ein Suboxid des Siliziums an der Oberfläche bildet, formulierten sie die Reaktionsgleichung, an der nur zwei Phasen beteiligt sind, neu:



Später konnten sie im Experiment nachweisen, dass über die oben dargestellte **Reaktionsgleichung (5)** an der Grenzfläche zwischen Gas und Schlacke SiO gebildet wird. Ozturk und Fruehan [Ozt85], [Ozt85b] zeigten durch das kontinuierliche Wiegen der Schmelze, dass über die Zeit ein gleichmäßiger Massenverlust der Schmelze bei einer Temperatur von 1750 °C gemessen werden kann. Das SiO-Gas reagiert in Teilen über den im Eisen gelösten Kohlenstoff weiter in die Schmelze.

Aus den Versuchen konnten Ozturk und Fruehan feststellen, dass bei einer gegebenen Temperatur, Siliziumdioxidaktivität und einem bekannten CO-Gasstrom ein konstanter Siliziumverlust als Monoxid entsteht. Zusätzlich wiesen sie in ihren Experimenten nach, dass der Verlust von Silizium über die Schlacke fast doppelt so groß ist, wie die Aufnahme in der Eisenphase. Damit ist die Aufnahme von Silizium von der Kontaktfläche und des SiO Partialdrucks abhängig. Die Triebkräfte sind somit die Stromdichte und die Zeit. Des Weiteren lässt eine steigende Aktivität des SiO₂ in der Schlacke das Silizium im Eisen ansteigen.

Ozturk und Fruehan [Ozt86] untersuchten die SiO-Bildung anhand von synthetischen Schlacken wie SiO₂, CaO-SiO₂ und CaO-SiO₂-Al₂O₃ im Temperaturbereich bis 1700 °C. Dabei stellten sie fest, dass die Reaktion zwischen SiO₂ und CO vom Massentransport in der Gasphase abhängt, und nicht von der Reaktionskinetik an der Gas-Schlacken Grenzfläche, woraus folgt, dass die Phasengrenzreaktion sehr schnell abläuft.

4.3.2. Einbeziehung des Ionentransportes in der Schlacke

Rawling und Elliot [Raw65] haben einen Erklärungsversuch unternommen, wie der Siliziumaustausch zwischen Schlacke und Eisen über Ionen funktioniert. Sie haben in einem Graphittiegel zwei Eisenschmelzen hergestellt, die durch eine Graphitwand voneinander getrennt waren. Beide Schmelzen waren an Kohlenstoff gesättigt, wobei in der einen Schmelze zusätzlich 18,5 Mass.% Silizium gelöst waren. Eine Verbindung der Schmelzen war nur über eine gemeinsame flüssige Schlackenphase möglich, die außerdem gerührt wurde. Die Randbedingungen wurden so gewählt, wie sie in den Experimenten von Turkdogen [Tur63] im vorherigen Kapitel beschrieben wurden.

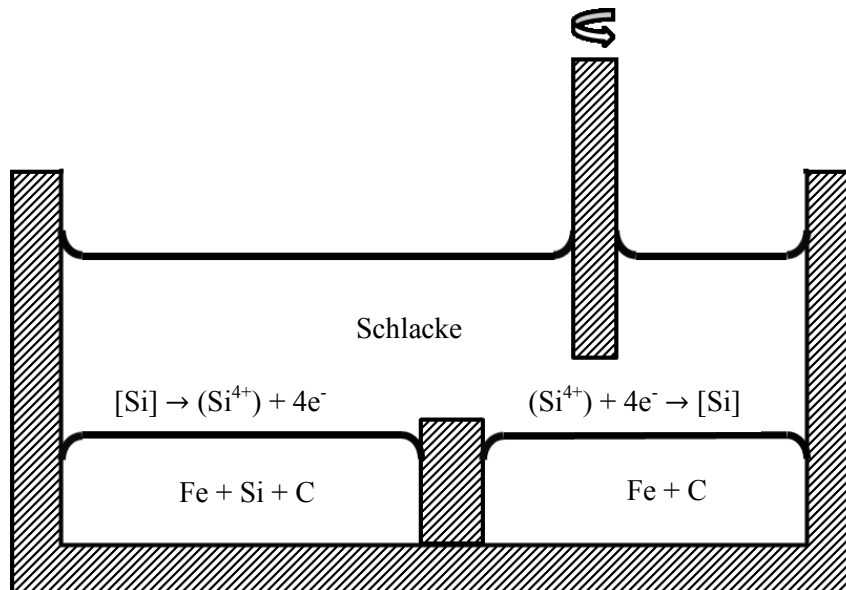
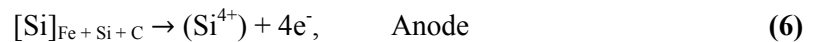


Abbildung 13: Der Versuchsaufbau zwischen Schlacke und Metall von Rawling und Elliot mit der Reaktion $(\text{SiO}_2) + 2 \text{C} = [\text{Si}] + 2 \text{CO}$ in einem gerührten Graphittiegel [Ric74]

Sie stellten fest, dass sich die kohlenstoffgesättigte Eisenschmelze mit Silizium anreicherte und die andere Schmelze entsprechend Silizium abgab. Mit dieser Beobachtung und dem Wissen, dass Schlackenbestandteile in Ionenform vorliegen, formulierten sie folgende Gleichungen für den Reaktionsablauf.



Aus der siliziumreichen Eisenschmelze löst sich Silizium unter Bildung vierwertiger Ionen Si^{4+} und Elektronenabgabe in der Schlacke. Die Elektronen können ohne weiteres über das Graphit und die Schmelze transportiert werden. Geschwindigkeitsbestimmend ist in diesem Fall der Ionentransport durch die gerührte Schlacke.

Aus weiteren Untersuchungen von Esin berichtet Richardson [Ric74b], dass keine vier sondern nur zwei Elektronen notwendig sind, damit die Reaktion folgendermaßen abläuft,



4.3.3. Bildung des Suboxids SiO

Koks und Kohle werden unter Hochofenbedingungen oxidiert und bilden mit dem vorhandenen Sauerstoff die Gase CO und CO₂. Die mineralische Asche bleibt mit einer hohen SiO₂-Aktivität zurück. Durch die hohen Temperaturen und das Kohlenstoff- bzw. CO-Angebot sind in der Blasformebene optimale reduzierende Bedingungen gegeben. Das SiO₂ kann unter diesen Bedingungen zu dem Suboxid SiO reduziert werden bzw. zu SiC umgewandelt werden. In der Literatur sind die folgenden Reaktionen zu finden [Tur80], [Mat03],



Turkdogan et al. [Tur80] haben in thermodynamischen Untersuchungen darstellen können, dass die Reaktionen zu SiO und SiC den nachstehenden Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Temperatur in Abhängigkeit von den Partialdrücken p_i und Aktivitäten a_i folgen,

$$\log K_9 = \log \left(\frac{p_{\text{SiO}} \cdot p_{\text{CO}}}{a_{\text{SiO}_2}} \right) = - \frac{35896}{T} + 17,957 , \quad (11)$$

$$\log K_{10} = \log \left(\frac{p_{\text{CO}}^2}{a_{\text{SiO}_2}} \right) = - \frac{31600}{T} + 17,760 . \quad (12)$$

Für die **Reaktionsgleichung (11)** und **(12)** werden $a_{\text{C}}=1$ und $a_{\text{SiC}}=1$ angenommen. SiC würde folgendermaßen weiter reagieren,



$$\log K_{13} = \log \left(\frac{p_{\text{SiO}}}{p_{\text{CO}}} \right) = - \frac{4296}{T} + 0,197 . \quad (14)$$

Und die Reaktion mit SiO₂ als stabiler Phase lautet,



$$\log K_{15} = \log \left(\frac{p_{\text{SiO}}^3 \cdot p_{\text{CO}}}{a_{\text{SiO}_2}^2} \right) = - \frac{76088}{T} + 36,110 . \quad (16)$$

Mit einem CO-Gesamtdruck von 1 und 4 atm und den vorgegebenen Aktivitäten von $a_{\text{SiO}_2}=0,5$; $a_{\text{C}}=1$ und $a_{\text{SiC}}=1$ wurde der Partialdruck von SiO für das univariante Gleichgewicht berechnet. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 14** dargestellt. Die Gleichgewichtslinien wurden in dem Diagramm zur besseren Verständlichkeit extrapoliert. Zur Links von der Kurve a-c ist SiO₂ die stabile Phase, während SiC zwischen den Kurven von a und c stabil ist. Aus der **Abbildung 14** geht hervor, dass unter den vorgegebenen Bedingungen vergleichsweise hohe SiO-Entwicklungsdrücke zu erwarten sind, die eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen. Die Bildung von SiO-Gas beginnt dabei bei 1400 °C und nimmt mit steigender Temperatur zu. Neben der SiO-Reaktion bildet sich SiC, welches in weiteren Reaktionen weiter umgesetzt wird [Wik05]. Mit ansteigendem Druck und Temperatur werden die Gleichgewichte verschoben.

Im stationären Betriebszustand des Hochofens herrschen in der Wirbelzone über 2000 °C und ein Gesamtdruck von 4 atm. Dabei ist der Anteil an CO mit 30 Vol.% anzunehmen. Für diese Randbedingungen gibt Turkdogan einen SiO-Partialdruck von über 0,08 atm an. Somit bildet sich in der Wirbel-

4. Thermodynamik und Mechanismus der Siliziumaufnahme von Roheisen

zone im Hochofen SiO oder auch SiC, wobei die Thermodynamik und Kinetik den jeweiligen Gehalt der Siliziumphase bestimmen.

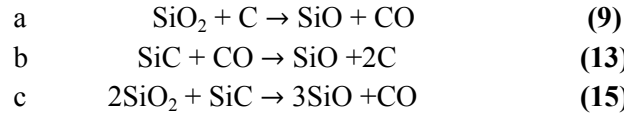
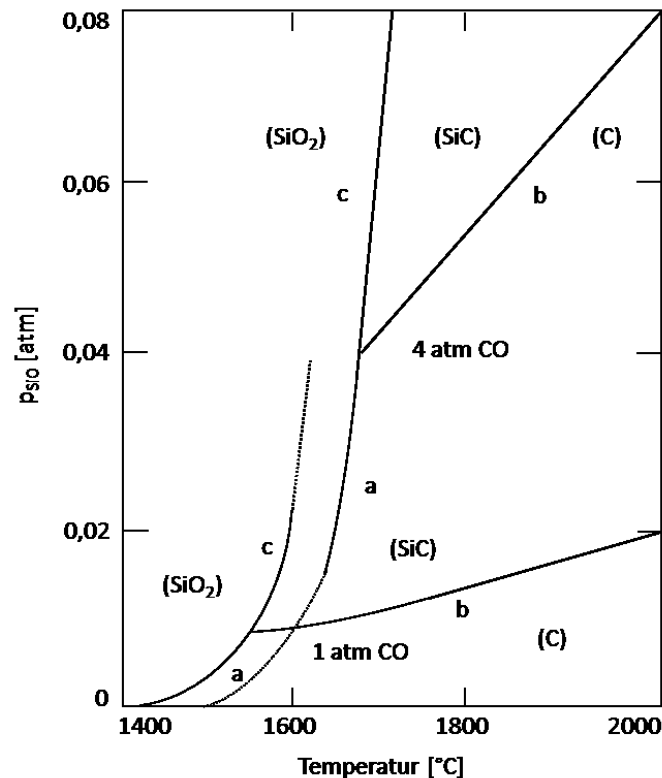
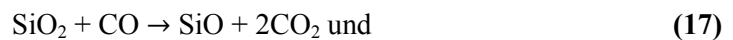


Abbildung 14: Gleichgewichtsdiagramm von SiO mit einem Freiheitsgrad (Temperatur) bei einem Gesamtdruck von 1 und 4 atm CO und mit Aktivitäten von $a_{\text{SiO}_2} = 0,5$; $a_{\text{C}} = 1$ und $a_{\text{SiC}} = 1$ [Tur80]

Die **Reaktionsgleichung (9)** beschreibt den Ablauf einer Dreiphasenreaktion. Diese Reaktion kann in zwei lokal getrennte Zweiphasenreaktionen aufgeteilt werden,



Diese Betrachtungen zeigen, dass mit steigender Temperatur deutliche SiO-Partialdrücke erreicht werden. Die Transportgeschwindigkeit des SiO Gases von den Aschen und den Schlacken sowie die Grenzflächenreaktion zwischen dem Roheisen und der Gasphase sind eine wichtige Größe. Ein Gehalt von 80 mbar SiO in der Gasphase im Hochofen ist ein nicht zu vernachlässigbarer Anteil. Ab Temperaturen von 1400 °C steigt der Gleichgewichtsgehalt exponentiell an, obwohl die Temperatur nur minimal erhöht wird. Im folgendem sind Detailuntersuchungen zur SiO-Entstehung beschrieben.

Peters et al. [Pet85] haben SiO₂-Umsetzung gemessen, indem sie Koks und SiO₂ im Verhältnis von 1 : 0,7 mischten und in einer Thermowaage unter Argon auf 1650 °C aufheizten. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K/min. Während des Versuchs wurden kontinuierlich das Abgas und der Gewichtsverlust gemessen. Dabei stellten sie fest, dass bei 1200 °C die SiO₂-Reduktion einsetzte und ab 1400 °C die Abgaskonzentration an SiO anstieg, da mehr SiO₂ umgesetzt wurde. Sie zeigten auch,

dass mit laufender Reaktion die Abgasbildung und Reduktion von SiO_2 mit der Zeit abnahm. Sie wiesen darauf hin, dass eine Umsetzung von Koksasche eine besondere Bedeutung hat, da in der Blasformebene höhere Temperaturen vorherrschen und das SiO_2 frei vorliegt.

Sick [Sic84] zeigte in seinen Experimenten, dass steigende Koksbasizitäten die Bildung von SiO verminderte. Somit wurde der SiO -Transportstrom innerhalb des Hochofens verringert und es stellten sich niedrigere Siliziumgehalte im Roheisen ein. Für seine Experimente verwendete er Koks aus verschiedenen Kohle-Kalk-Gemischen, welche vergleichbare mechanische Eigenschaften wie ein industrieller Koks aufwiesen. Durch den erhöhten Kalksatz bildeten sich vermehrt CaS beim Verkokungsvorgang, wodurch der Eintrag an Schwefel in den Hochofen anstieg. Betriebsergebnisse haben gezeigt, dass der Schwefelgehalt in der Schlacke und im Roheisen signifikant anstieg.

Feinkohle als Reduktionsmittel reagiert nach den oben genannten Reaktionen intensiver als stückiger Koks. Dies ist damit begründet, dass der Koks über die Ofenhöhe form- und temperaturstabil ist und die Feinkohle eine größere Reaktionsoberfläche zu dem Reaktionsgas hat. Feinkohle wird direkt in die heißeste Zone des Prozesses eingeblasen [Sax07], [Uet86]. Peters et al. [Pet85] konnten in ihren Untersuchungen am Hochofen zeigen, dass der Siliziumgehalt in der Blasformebene auf 9 Mass.% ansteigen kann, obwohl das Roheisen im Gestell mit 0,2 Mass.% abgestochen wird. Dafür wurden Kernbohrungen an einer Blasform durchgeführt, bei der auch Eisenproben entnommen wurden. Dies konnte Takeda [Tak98] mit Proben aus der Wirbelzone eines Hochofens bestätigen, bei dem zusätzlich Feinkohle als Ersatzreduktionsmittel eingeblasen wurde. Dafür hat er mit einer Sonde Möllerproben vom Rand der Wirbelzone geborgen und diese mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht. Mit diesen Ergebnissen konnte er auch bei zunehmendem Siliziumgehalt einen Basizitätsabfall in der Wirbelzone im Vergleich zur Rast und dem Gestell nachweisen.

Ye et al. [Ye13] untersuchten Koksproben aus vier verschiedenen Tiefen der Blasformebene auf ihren Siliziumgehalt: Einblaszone, Wirbelzone, Randbereich des Brennraums und dem toten Mann. Diese Proben wurden auf den SiC -Gehalt im Koks untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass der SiC -Gehalt einen halben Meter vor der Blasform am Höchsten ist und mit der Ofentiefe abfällt. Die Analysen wurden mittels REM und XRD durchgeführt.

Mc Carthy et al. [Mcc03] konnten in ihren Untersuchungen zeigen, dass der Siliziumgehalt im Eisen ansteigt, wenn ein Eisentropfen bei 1550 °C für 10 Minuten auf ein Koksstück aufgebracht wird. Dies wurde in einem horizontalen Ofen unter Argonatmosphäre durchgeführt. Eine Kohlenstoffaufnahme konnte erst nach über 50 Minuten festgestellt werden, nachdem die Siliziumaufnahme abgeschlossen war. Der Eisentropfen wurde während des Experiments über die gesamte Oberfläche mit SiO -Gas, welches sich am Koks gebildet hat, umspült. Die Kohlenstoffkontaktfläche war dementsprechend kleiner. Ferner zeigten sie, dass diese Reaktion schnell abläuft.

4.3.4. Übergang von Silizium in Roheisenschmelzen und Schlacken

In einigen Studien untersuchten Ozturk et al. die Aufnahme von Silizium in das Roheisen. Dabei wurde die Reaktion vereinfacht an Siliziumdioxid-Schmelzen und die Gasabsorption an kalkaluminatischen Schlacken [Ozt86] und kohlenstoffgesättigtem Eisen [Ozt85], [Ozt85b] durchgeführt. Zusätzlich wurde berechnet, dass die Aufnahme von Silizium über eine Schlacken-Metall-Kontaktfläche sehr langsam ist.

Das im Unterofen gebildete Suboxid SiO , das im Gegenstromprinzip durch die kohäsive Zone strömt, reagiert mit dem gelösten Kohlenstoff an der Kontaktfläche des flüssigen Eisens schnell weiter [Ozt85], [Tsu76], nach



Die Kontaktzeit ist ein weiterer wichtiger Faktor bei der Siliziumaufnahme. Daraus folgt: Braucht das Roheisen lange, um von der kohäsiven Zone in das Gestell zu gelangen, ist die Austauschzeit zwischen Gas und Flüssigphase groß und es wird viel Silizium im Roheisen gelöst. Je höher die Produktionsleistung des Hochofens ist, desto niedriger ist die Kontaktzeit und desto geringer ist der Siliziumgehalt im Roheisen. [Uet86], [Ozt85]

Mit steigender Temperatur wird die **Summenformel (19)** zu höheren $[\text{Si}]$ -Gehalten verschoben [Ozt86]. Die Kinetik der Aufnahme von Silizium in Eisen wurde von Ozturk und Fruehan eingehend untersucht. Sie erkannten, dass die Aufnahme von Silizium in kohlenstoffgesättigtem Roheisen vom Massentransport aus der Gasphase bestimmt wird und dadurch sehr schnell abläuft [Ozt85b]. Damit ist bei hohen Temperaturen die Diffusion in der flüssigen Phase geschwindigkeitsbestimmend.

4.3.5. Einfluss der kohäsiven Zone auf den Siliziumgehalt im Roheisen

Mit absinkender Höhe im Hochofen erweichen die Möllerschichten und werden dabei schließlich gasundurchlässig. Der zwischen dem Möller schichtweise angeordnete Koks bildet gasdurchlässige Räume, durch die das Reduktionsgas in den oberen Teil des Ofens geleitet wird. Dieser Bereich wird kohäsive Zone genannt. Anhand von abgekühlten Hochöfen [Mfb92] konnte gezeigt werden, dass mit größer werdender kohäsiver Zone die Produktivität zunimmt und der benötigte Brennstoffverbrauch sinkt. Eine angepasste Begichtung und die Temperaturführung im Unterofen spielen dabei eine wichtige Rolle. [Pan98], [Pet80]

Modelluntersuchungen ergaben, dass das Vergrößern der kohäsiven Zone nach oben in den Schacht den Siliziumgehalt ansteigen lässt [Kor87]. Diese Untersuchungen konnten durch Messungen am Hochofen bestätigt werden, sodass angenommen werden kann, dass das Volumen der kohäsiven Zone bei konstanter Produktion direkt proportional zum Siliziumgehalt im Roheisen ist [Oku82], [Pet85]. Diese Abhängigkeit wird in der nachfolgenden **Abbildung 15** gezeigt, in der der ansteigende Siliziumgehalt mit verschiedenen Modellen der kohäsiven Zone dargestellt ist.

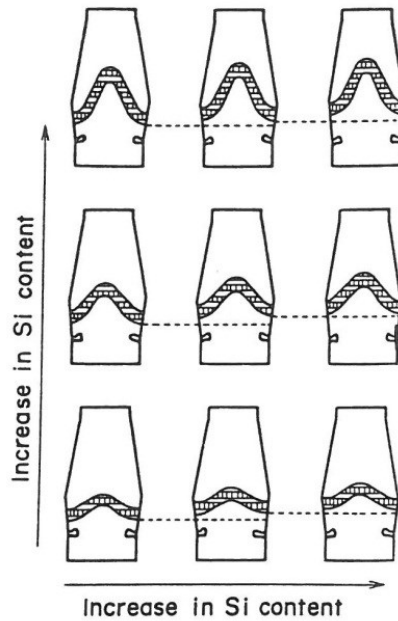


Abbildung 15: Ansteigender Siliziumgehalt in Abhängigkeit der Lage der kohäsive Zone [Kor87]

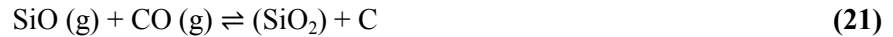
Je länger die Kontaktzeit zwischen einem Eisentropfen und dem SiO-Gasstrom ist, desto höher ist der gelöste Siliziumgehalt im Eisen. Aus diesem Grund ist die Produktivität eines Hochofens ein wichtiger Faktor, da dies die Aufenthaltszeit in der kohäsiven Zone stark verkürzt. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Tropfengröße des Eisens, da die Oberfläche des Eisens die Aufnahme des Gases bestimmt. [Niw91]

Bei einer Verringerung des Volumens der kohäsiven Zone wird die Reaktionszeit für den Siliziumaustausch zwischen Roheisen und SiO-Gas vermindert. Zusätzlich kann die Bildung von SiO-Gas durch eine Verringerung der Flammtemperatur beispielsweise durch das Einblasen von Dampf verkleinert werden. [Niw91], [Tur78]

Die Bildung der kohäsiven Zone geschieht über die Windmenge und die Möllerung. Hierfür können Schichten so eingestellt werden, dass die thermische Belastung der Wände verringert und die kohäsive Zone in der Mitte des Ofens erhöht wird [Kor87]. Es ist davon auszugehen, dass eine stationäre Fahrweise des Ofens, ein konstantes Volumen der kohäsiven Zone ausbildet [Niw91]. Auch am Hochofen in Duisburg-Schweglern 1 konnte nachgewiesen werden, dass eine ausgeprägte kohäsive Zone zu einem Ansteigen des Siliziumgehalts im Roheisen führt [Pet85].

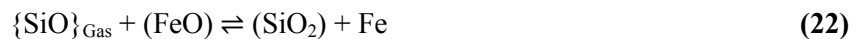
4.3.6. SiO-Absorption der Schlacke

Wenn das aufsteigende SiO-Gas von einer Schlacke aufgenommen wird, geschieht dies nach Ozturk et al. [Otz86] an der Schlackenoberfläche.



Eine hohe Basizität der Schlacke begünstigt einen niedrigen Siliziumgehalt im Roheisen [Fil13] und eine Absorption des SiO-Gases. Ozturk und Fruehan [Ozt86] führten Versuche mit Kalkaluminatschlacken bei 1550 und 1650 °C durch, bei denen sie die Phasengrenzreaktion untersucht haben. Mit steigendem Sauerstoffpotential in der Atmosphäre wurde mehr SiO-Gas absorbiert. Zusätzlich steigert die Siliziumaufnahme die SiO₂-Aktivität in der Schlacke.

Ein erhöhtes Angebot an FeO im Unterofen kann zu einer besseren Abbindung des SiO-Gases bzw. Verschlackung des im Roheisen gelösten Siliziums führen [Kur03].



Ein erhöhter FeO-Gehalt und damit ein erhöhter Sauerstoffpartialdruck in der Schlacke fördern den Übergang von Silizium in die Schlacke, ebenso wie eine erhöhte Basizität. Dies kann mit schwer reduzierbarem Möller realisiert werden, der z.B. durch MgO stabilisiert wird [Lem14]. Eine Schlackenbasizität von 1,3 in der Gestellschlacke ist für die **Reaktionsgleichung (23)** vorteilhaft. Dies ist prozessbedingt nur begrenzt realisierbar. Eine optimale Schlackenführung ist für die Absorption von Silizium unumgänglich [Pan85], [Kur03]. Der Nachteil einer hohen Schlackenbasizität führt jedoch zu einer höheren Alkalienanreicherung im Hochofen [Ma99]. Es muss ein Kompromiss zwischen Entschwefelungsleistung, Schmelzpunkt und Basizität gefunden werden.

Durch das Einblasen eisenoxidhaltiger Stoffe wird die Flammtemperatur gesenkt, wodurch sich die Bildung von SiO-Gas herabsetzt. Zusätzlich wird durch das FeO die SiO₂-Aktivität in der Kohlenasche herabgesetzt, und das SiO₂ reichert sich in der Schlacke an. Durch das erhöhte Sauerstoffpotential der Schlacke wird das Silizium aus dem Roheisen oxidiert. Das Einsatzmaterial sollte nach Kurunov [Kur03] zwischen 0,5 - 1,5 mm grob sein, um ein optimales Ergebnis zu erzielen. Damit wird gewährleistet, dass das Eisenoxid nicht direkt in der Wirbelzone reduziert wird, sondern oxidreiche Schlackenphasen in der Wirbelzone ausbildet.

In **Abbildung 16** sind die Siliziumgehalte über die Höhe in einem Versuchshochofen dargestellt, die Kurunov [Kur03] beim Einblasen verschiedener Eisenoxidströme erzielt hat. Die Nulllinie gibt die Blasformebene an. Die höchsten Siliziumgehalte werden 200 mm über der Blasformebene erzielt, wenn kein Eisenoxid eingeblasen wird. Mit der Zunahme der Eisenoxidströme an der Blasform, nimmt der Siliziumgehalt im Eisen im oberen Kohlensack ab.

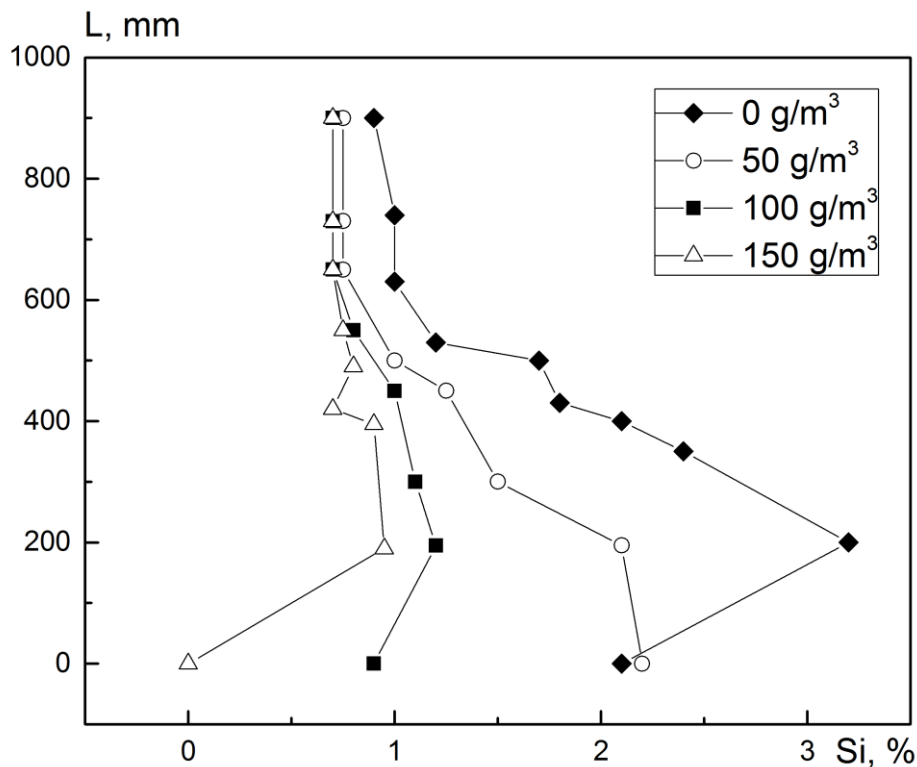


Abbildung 16: Veränderung des Siliziumgehaltes im Roheisen über die Höhe eines Versuchshochofens mit Einblasen von Eisenoxid über die Blasform (Die Nulllinie symbolisiert die Blasformebene) [Kur03]

Kurunov [Kur03] fand heraus, dass bereits mit dem Einblasen von 50 g/m^3 Eisenoxid in die Wirbelzone ein direkter Einfluss auf den Siliziumgehalt im Roheisen bewirkt wird.

Auch Gichtstaub kann über die Blasformen recycelt werden, da dieser ca. 25 – 40 Mass.% Eisenoxide und 10- 30 Mass.% Kohlenstoff enthält. Somit hat das Einblasen von Gichtstaub mehrere Vorteile. Anfallender Staub wird zurückgeführt, der Siliziumgehalt im Roheisen gesenkt und die Ofenproduktivität gesteigert [Gud99]. Durch den Kohlenstoffanteil muss jedoch eine größere Menge Gichtstaub eingeblasen werden, um einen Effekt auf den Siliziumanteil zu erzielen. Zusätzlich ist die Körnung so klein, dass das Eisen in der Wirbelzone reduziert wird und kein FeO in die Schlacke eintragen kann. Ein positiver Effekt auf den Siliziumgehalt konnte an industriellen Hochöfen noch nicht nachgewiesen werden.

Die Abrasion der Rohrleitungen ist bei diesem Vorgehen ein entscheidender Faktor. Der Verschleiß der Rohrleitung durch die Eisenoxidpartikel bestimmt die Haltbarkeit der Anlage. [Hen14], [Fri12]

4.3.7. Vorhersagemodell für stationäre Hochofenbetriebszustände

Es werden immer wieder Anstrengungen unternommen, Siliziumvorhersagen über mathematische Modelle zu entwickeln und einzuführen. Durch diese Modelle soll frühzeitig gezielt auf ein Ansteigen des Siliziumgehalts reagiert werden. Die Ausgangsdaten sind aus Begichtungsdaten, Messgrößen, Analyseergebnisse der Vorprobe und gerechneten Größen zusammengestellt.

Bhattacharya [Bha05] korrelierte den Siliziumgehalt über 120 messbare Hochofenparameter in einer Zeit von 30 Tagen. Für die Korrelation wurden Stundenwerte benutzt, sodass auf 720 Werte zurückgegriffen werden konnte. Eine Multiregression liefert die relevanten Koeffizienten. Die entwickelte Vorhersage wurde über den 31. Tag getestet und zeigte anschließend 13 Stunden gute Korrelationen mit den Siliziumgehalten im Hochofen. Anschließend entstanden langsame Differenzen zwischen Vorhersage und Abstichanalyse.

Saxen und Pettersson [Sax07] haben ein selbstlernendes, nicht lineares Modell anhand von neuronalen Netzen entwickelt, in die die Hochofenparameter eingehen. Dieses Verfahren zeigte auch nach 180 Stunden gute Übereinstimmungen mit den Siliziumgehalten im Roheisen bei einem gleichmäßig laufenden Ofen. Die neu erhaltenen Daten wurden über eine Lernschleife in das Programm eingebunden.

Auch Jian et al. [Jia15] entwickelten einen selbstlernenden Algorithmus zur Siliziumvorhersage für einen mittleren (2500 m^3) und einen kleinen (750 m^3) Hochofen. Dabei wurden beim mittleren Hochofen 20 Messgrößen als Eingangsvariablen festgelegt. Bei dem kleinen Hochofen wurden nur sechs Variablen ausgewählt, weil andere Parameter als Variablen zur Vorhersage des Siliziumgehalts nicht signifikant waren. Mit den zusammengetragenen Daten wurde über einen Testzeitraum eine Formel zur Vorhersage erstellt. Diese Formel wurde nach jedem Abstich um eins erweitert, sodass aktuelle Ereignisse aufgenommen wurden. Der Entwicklungszeitraum der Formel wurde mit 4 Tagen angenommen und der Testzeitraum mit 10 Tagen.

Bei dem mittleren Ofen konnte ein Korrelationskoeffizient auf den vorhergesagten Siliziumgehalt von 75 % festgestellt werden, bei dem kleinen Ofen konnten knapp 40 % erreicht werden. Dies bedeutet, dass eine hohe Anzahl an Parametern notwendig ist, um eine sichere Vorhersage zu tätigen. Wenn die Vorhersage aus einer festen Formel besteht, haben die Vorhersagewerte eine höhere Standardabweichung, als wenn der Datenzeitraum kontinuierlich mit einer Lernschleife erweitert wird.

5. Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung

5.1. Probengewinnung und Experimente

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden am Institut für Metallurgie (IMET) der Technischen Universität Clausthal (TUC) Tiegelexperimente im Vakuuminduktionsofen durchgeführt, bei denen verschiedene Mechanismen der Aufnahme von Silizium in Roheisen untersucht wurden. Der Fokus lag dabei auf dem instationären Zustand des Hochofens, wofür die Experimente bei Normaldruck durchgeführt wurden. Die Versuchsergebnisse wurden mit Ergebnissen von geborgenen Proben aus dem Versuchshochofen in Luleå gegenübergestellt. Am Ende wurden die Ergebnisse mit Prozessergebnissen aus einem Industriehochofen verglichen.

Es wurden zwei verschiedene Tiegelexperimente am IMET durchgeführt. In den ersten Tiegelexperimenten wurden die Bedingungen so gewählt, dass die Reaktionen zwischen Roheisen und Schlacke wie im Gestell simuliert wurden. Der Fokus lag dabei auf der Klärung der Aufnahmemechanismen von Silizium in das Roheisen. Die Gleichgewichtslagen von Silizium im kohlenstoffgesättigtem Roheisen sind bekannt, da diese von Chipman et al. [Chi54] ausführlich dargestellt wurden. Um die Reaktionsmechanismen zu erklären, wurde zusätzlich der Druck des Systems verändert. Da Turkdogen et al. [Tur80] den Bereich des Überdrucks ausführlich untersucht haben, wurden ergänzend auch Unterdruckversuche durchgeführt.

Als zweites Tiegelexperiment wurde der Einfluss der im Prozess entstehenden Schlacken auf die SiO-Bildung untersucht. Dafür wurden Schlacken mit unterschiedlichen SiO₂-Aktivitäten zusammengestellt. Eisenstücke, die über der Schlacke in Graphitpulver eingebettet waren, dienten als Absorptionszone für das entstehende Gas. Mit dieser Versuchsanordnung wurde der Aufnahmemechanismus vom Silizium in das Roheisen in der kohäsiven Zone des Hochofens nachgestellt.

Zur Bestätigung der Ergebnisse am IMET sind in der abgelaufenen 29. Kampagne aus dem Versuchshochofen in Luleå Koks- und Eisenproben entnommen worden, die auf ihren Siliziumgehalt untersucht wurden. In **Abbildung 17** sind die untersuchten Bereiche der Tiegelexperimente am IMET exemplarisch dargestellt und die ungefähren Entnahmestellen jeweiliger Proben aus dem Versuchshochofen markiert. Des Weiteren konnten Koksproben aus der ersten Ebene und teilweise noch bis in die kohäsive Zone gezogen werden. Ferner sind im Übergangsbereich der kohäsiven Zone Eisenproben mit unterschiedlichem Reduktionsfortschritt entnommen worden, um die langsame und stufenweise Aufsilizierung zu verdeutlichen. Als weitere Proben konnten Eisentropfen auf dem Koks der Wirbelzone erfasst werden. Die Ebene eins wird als die letzte chargierte Ebene in dem Versuchshochofen bezeichnet.

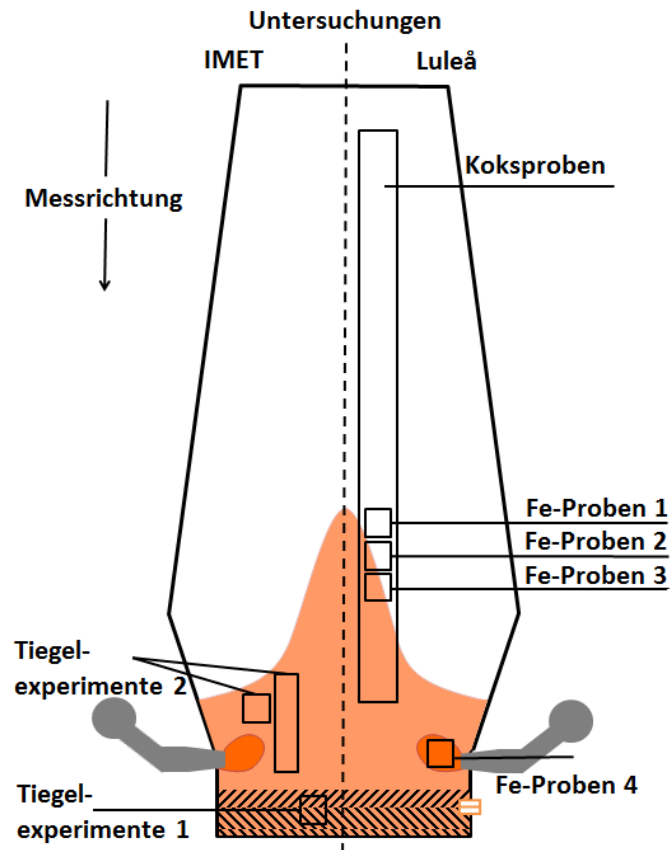


Abbildung 17: Schematische Darstellung der untersuchten Reaktionsorte in einem Hochofen aufgeteilt in die Tiegelexperimente (links) und Probenentnahmestellen am Versuchshochofen (rechts)

Anhand der Ergebnisse der Untersuchungen sollen die Reaktionsmechanismen geklärt werden. Dabei stehen zwei Summenformeln im Fokus



Mit der **Summenformel (24)** wird eine Reaktion an festen kohlenstoffhaltigen Oberflächen, wie dem Koks, beschrieben. Mit der zweiten wird der Übergang von SiO in das Roheisen erklärt, in dem Kohlenstoff gelöst ist.

5.2. Tiegelexperimente

Am Institut für Metallurgie in Clausthal wurden Experimente in einem 10 kg-Vakuumindektionsofen (Leybold-Heraeus IS 1,5/II, Baujahr 1979) durchgeführt. Für die nachfolgenden Experimente wurde ein zylindrischer Graphitsuszeptor in einer Spule induktiv auf bestimmte Temperaturen kontrolliert aufgeheizt und über eine definierte Zeit gehalten. In diesen Suszeptor wurden zylindrische Graphittiegel mit gleichen Schüttungen eingesetzt.

5.2.1. Versuchsaufbau im Vakuumindektionsofen

Der Suszeptor wurde aus Reinstgraphit (EG 1900) mit den Maßen $\varnothing 95 \times h 160$ mm angefertigt und dient dazu, die Proben aufzuheizen. In dem Suszeptor sind drei Bohrungen je $\varnothing 35$ mm für Probekörper und eine Bohrung für ein Thermoelement ($\varnothing 10$ mm) vorgefertigt. In **Abbildung 18** ist die Versuchsanordnung im Vakuumindektionsofen als Längsschnitt und als Aufsicht dargestellt.

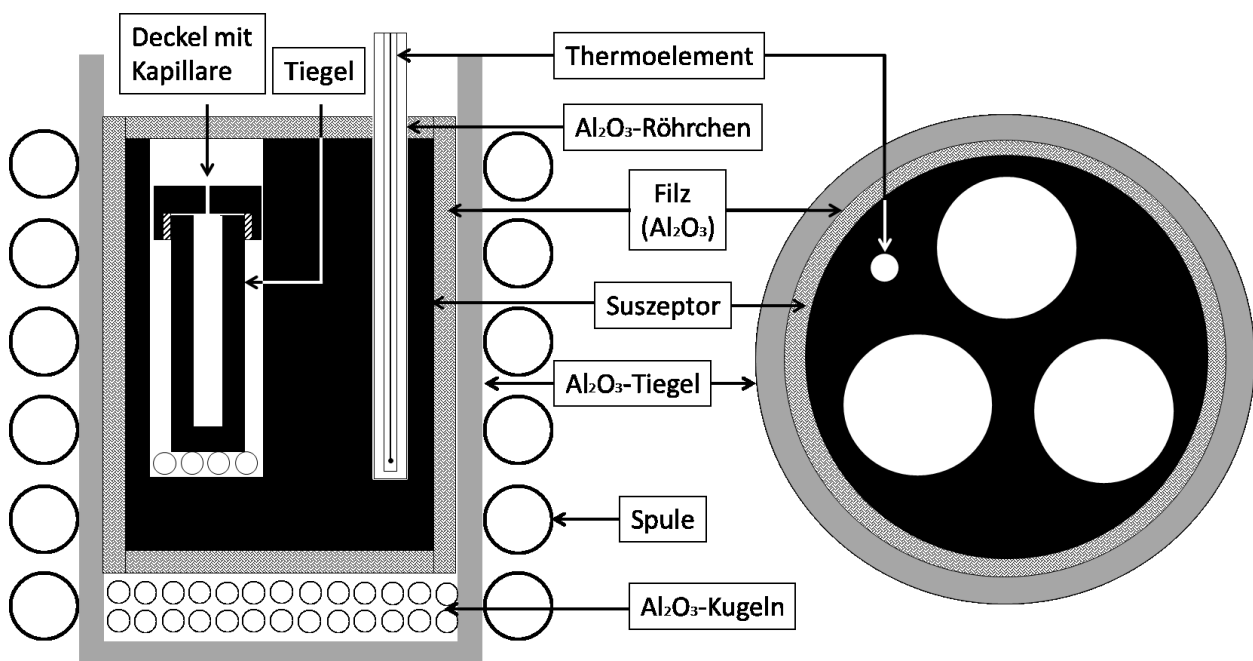


Abbildung 18: Längsschnitt und Aufsicht des Graphitsuszeptor mit Tiegel

Die Graphittiegel, die in den Suszeptor eingesetzt wurden, sind ebenfalls aus Reinstgraphit hergestellt, um mögliche Verunreinigungen der Schmelze von Begleitelementen zu vermeiden. Die Tiegel haben ein Außenmaß von $\varnothing 28 \times h 90$ mm und ein Innenmaß von $\varnothing 14 \times h 80$ mm. Auf die Tiegel wird ein Graphitdeckel mit einer kleinen Kapillare ($\varnothing 1$ mm) geschraubt, damit entstehendes Gas mit der Ofenatmosphäre ausgetauscht werden kann und sich kein Überdruck im Tiegel aufbaut.

Vor jedem Experiment wurde der Suszeptor mit jeweils drei Graphittiegeln befüllt und in den Tiegel des Vakuumindektionsofens eingesetzt. Zur thermischen Isolation des Spulentiegels wurden kleine Al_2O_3 -Kugeln unter dem Suszeptor verteilt. Um einen besseren thermischen Wirkungsgrad zu erhalten, wurde der Suszeptor von allen Seiten mit wärmedämmendem Al_2O_3 -Filz umwickelt. Zur kontinuierlichen Erfassung der Temperatur wurde ein Thermoelement des Typs B (Platin-Rhodium) verwendet, welches durch ein Al_2O_3 -Röhrchen geschützt war.

Vor Versuchsbeginn wurde durch eine Vakuumpumpe der Ofeninnendruck auf ca. 20 mbar gesenkt und der Ofenraum je nach Anwendung anschließend mit Argon auf 1 bar geflutet. Damit keine Fremdluft über Leckagen in den Ofen eindringen konnte, wurde der Innendruck während des Versuchs kontinuierlich auf leichtem Überdruck gehalten. Die Proben wurden mit etwa 50 K/min aufgeheizt. Ein beispielhafter Temperaturverlauf ist in **Abbildung 19** dargestellt.

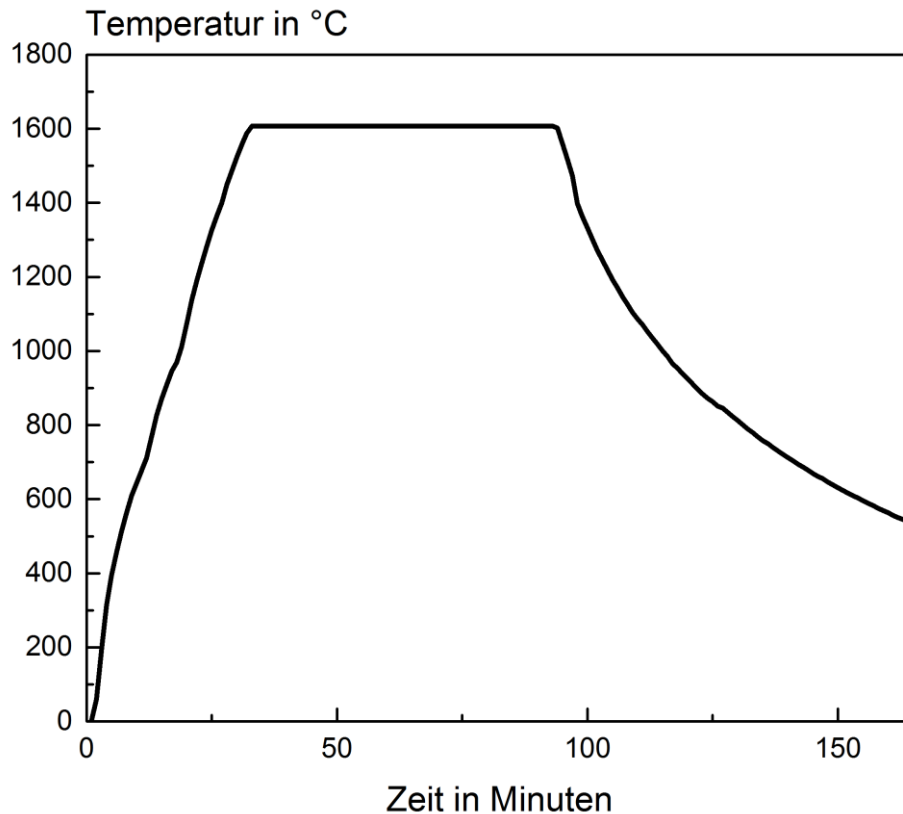


Abbildung 19: Aufheizkurve beispielhaft für die Haltetemperatur von 1600 °C

Die Abkühlungsgeschwindigkeit am Ende des Versuchs wurde über die Kühlung der Spule bestimmt und vom Prozess nicht gesteuert. Eine Abkühlung auf unter 1000 °C wurde nach knapp 30 Minuten erreicht.

5.2.2. Unterschiedliche Bedingungen bei den Tiegelexperimenten

Im Vakuuminduktionsofen wurden diverse Zustände zwischen Schlacke und Roheisen untersucht, um den Mechanismus der Siliziumabgabe der Schlacke und der Siliziumaufnahme des Roheisens darzustellen. Dabei wurden Halteversuche mit Roheisen und unterschiedlichen Schlacken mit variierender Haltezeit und Temperatur durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurde das Gestell und in der zweiten Versuchsreihe die kohäsive Zone abgebildet, um die Aufnahmemechanismen des Siliziums in das Roheisen zu verdeutlichen. Das verwendete Roheisen und die Schlacken wiesen Analysen nach **Tabelle 1** auf. Der Anfangsgehalt vom Silizium im Roheisen betrug 0,565 Mass.% und der Kohlenstoffgehalt lag bei 4,18 Mass.%. Die Hochofenschlacke, die bei den ersten Tiegelexperimenten verwendet wurde, hat einen SiO₂-Gehalt von 36,7 Mass.%, eine Basizität von 1,1 und eine SiO₂-Aktivität

5. Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung

von ca. 0,3 bei einer Temperatur von 1600 °C. Des Weiteren wurden synthetisch Schlacken in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen aus den Reinstoffen CaO und SiO₂ zusammengestellt. Die Koksasche enthielt nur wenig CaO, wodurch eine Basizitätseinteilung CaO/SiO₂ nur bedingt sinnvoll war. Der SiO₂-Gehalt beträgt 50,9 Mass.% mit einem Al₂O₃-Gehalt von 25,08 Mass.%. Die SiO₂-Aktivität liegt bei 1600 °C bei ca. 0,7.

Tabelle 1: Zusammensetzungen des Roheisens und der Schlacke

	Fe	Mn	P	S	Si	C	
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	
Roheisen	94,9	0,266	0,067	0,022	0,565	4,18	

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	MgO	MnO	SO ₃	SiO ₂
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Hochofenschlacke	10,0	40,3	0,2	8,4	0,4	3,1	36,7
Koksasche	25,8	1,5	3,1	0,8	0,2	4,5	50,9

Für die ersten Tiegelexperimente wurden 10 g Roheisen und 2,75 g Hochofenschlacke in einen Graphittiegel gemischt. Dieses Massenverhältnis wird auch in etwa an heutigen Hochöfen genutzt. In **Abbildung 20** ist der Ausgangszustand nach Befüllen des Tiegels und nach dem Versuch dargestellt. Es wurden Haltetemperaturen von 1400 °C, 1500 °C und 1600 °C untersucht. Des Weiteren wurden für bestimmte Experimente der Ofeninnendruck und die Haltezeit verändert. Mit den Experimenten sollte festgestellt werden, in welche Richtung sich der Siliziumgehalt im Roheisen verändert, wenn das Roheisen und die Schlacke im Gestell für längere Zeit im Austausch stehen, wie beispielsweise bei einem instationären Zustand des Hochofens. Der Austausch geschieht dann über die Grenzfläche des Roheisens und der Schlacke.

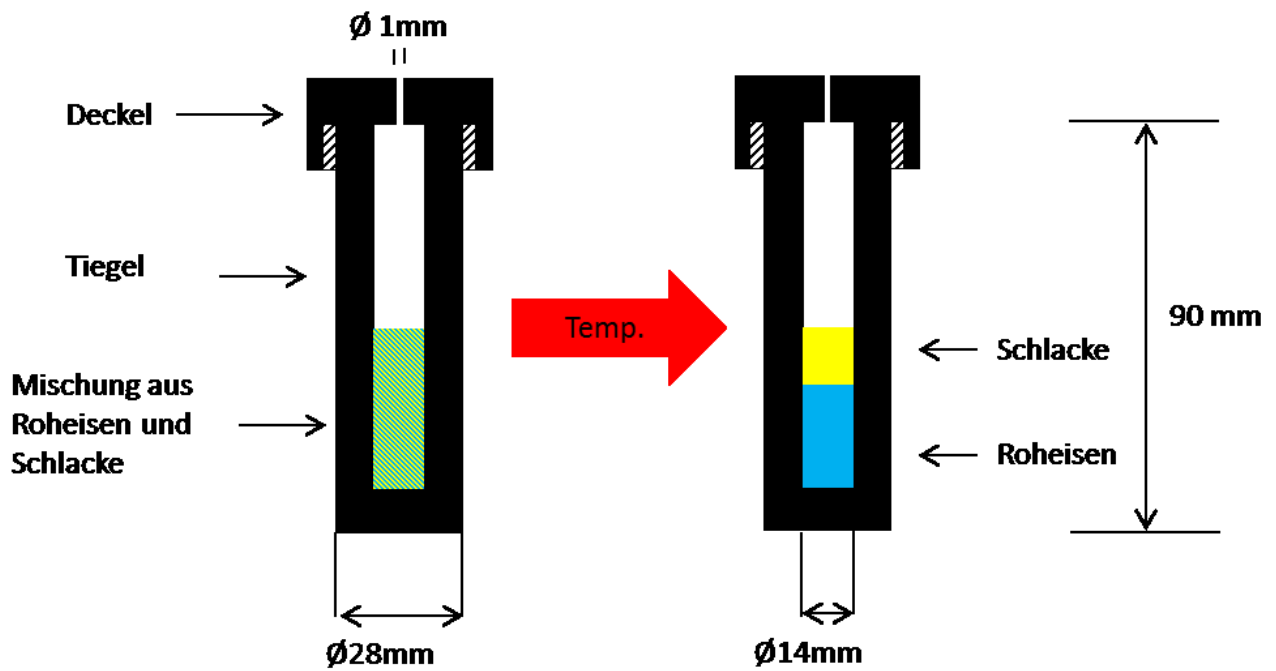


Abbildung 20: Skizze der Tiegelerperimente von Roheisen und Hochofenschlacke in einem Graphittiegel, die die Gestellreaktion abbilden

In den zweiten Tiegelerperimenten wurde der Einfluss der Gasphase auf die kohäsive Zone untersucht. Dafür wurde im unteren Teil des Graphittiegels ein Gemisch aus Schlacke und Graphitpulver eingefüllt, wie es in **Abbildung 21** verdeutlicht ist. Über der Schlacke wurden Roheisenkugeln in Graphitpulver eingebettet, die nach dem Aufschmelzen Tropfengrößen von 2 – 3 mm erreichten. Das Graphit dient als Grenzschicht, damit das Eisen keine Berührung mit der Schlacke aufweist. Ein Austausch konnte somit nur über die Gasphase nach der **Summenformel (26)** erfolgen.



In den Experimenten wurden einerseits die Oberfläche des Roheisens und andererseits die SiO_2 -Aktivität der Schlacken variiert. Durch die veränderte SiO_2 -Aktivität in der Schlacke sollen Aussagen getroffen werden, welche Schlackenbasizität sich am besten für einen niedrigen Siliziumgehalt im Roheisen bei instationären Zuständen eignet.

5. Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung

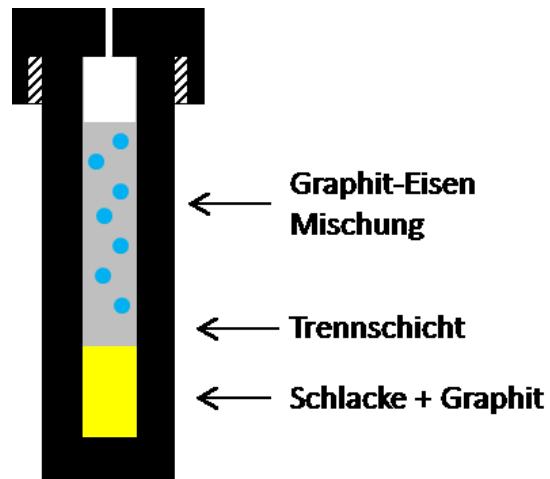


Abbildung 21: Halteexperiment zwischen Hochofenschlacke und einer Graphitmischung mit Eisen

Nach Versuchsende wurden die Graphittiegel jeweils entnommen, aufgebrochen und die Proben entfernt. Eisen und Schlacke wurden voneinander getrennt, gemahlen und nasschemisch analysiert.

5.3. Versuchshochofen in Luleå

LKAB und Mefos betreiben im Norden von Schweden in Luleå den weltweit einzigen Versuchshochofen. Dieser wurde im Jahr 1997 in Betrieb genommen und diente zunächst der Untersuchung der Reduktions- und Aufschmelzverhalten von Pellets. In **Abbildung 22** ist eine Skizze des Versuchshochofens dargestellt. Die Blasformebene befindet sich bei einer Ofenteufe von acht Metern.

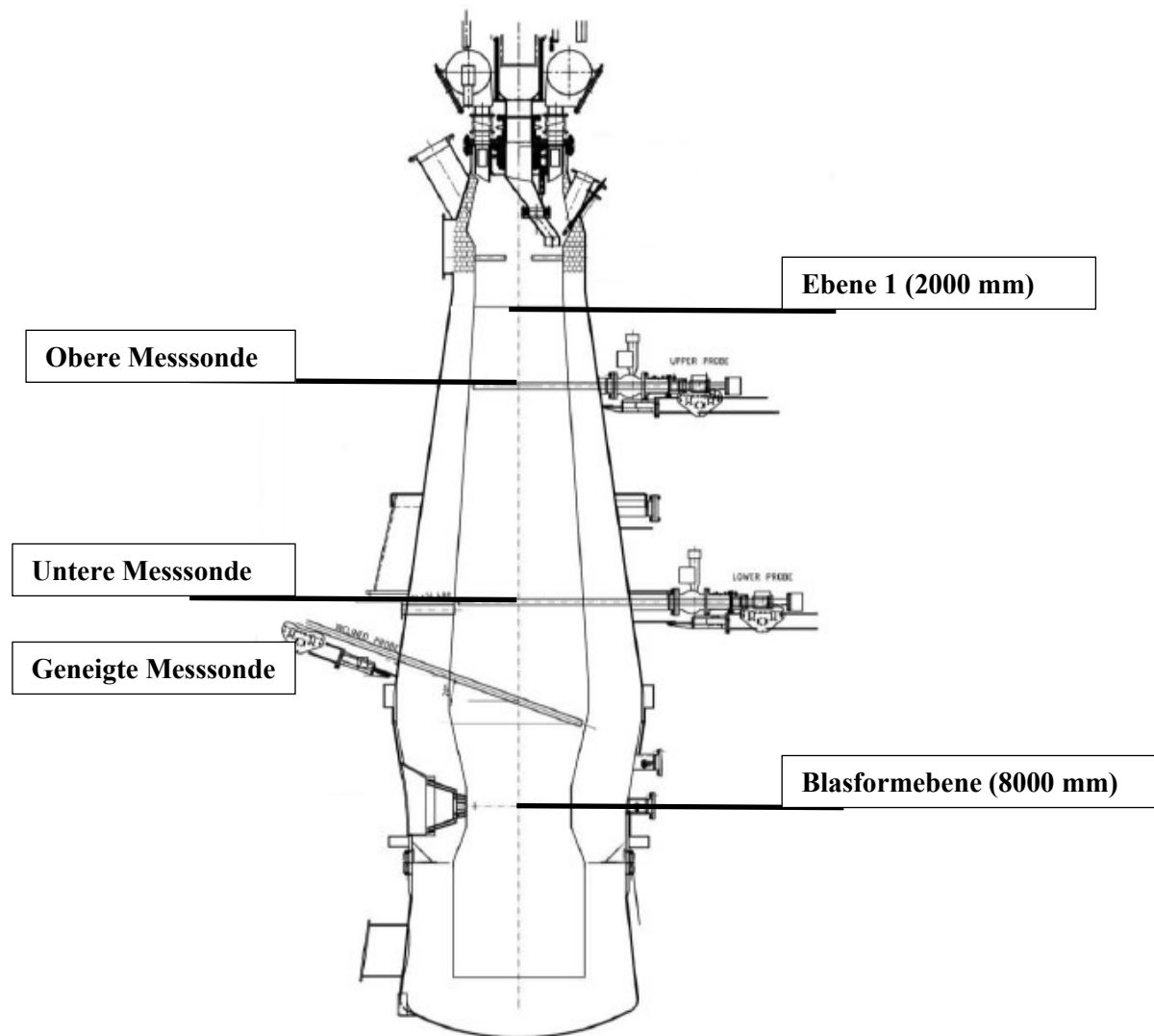


Abbildung 22: Skizze des Versuchshochofens der Firma LKAB in Luleå [Lka13]

In **Tabelle 2** sind die technischen Daten des Versuchshochofens im Vergleich zu dem Hochofen B von HKM aufgezeigt. Der Versuchshochofen hat eine Gesamthöhe von zehn Metern und einen Schachtdurchmesser von einem Meter. Er wird mit drei Blasformen betrieben, die in einem Winkel von 120 Grad zueinander stehen. Über die Blasformen können verschiedene Arten von Reduktionsmitteln und Stäube eingeblasen werden. Die Möllerung kann über eine Drehschurre oder über einem Doppelglockenverschluss begitdet werden. Auf diese Weise kann der Versuchshochofen die Prozesse der meisten betrieblichen Hochöfen nachbilden. Die Möllersäule im Ofen hat eine Höhe von etwa fünf Metern. Im Betrieb wird einmal pro Stunde ein Abstich durchgeführt, der jeweils für ca. 5 Minuten geöffnet wird. Dabei beträgt die Produktionsmenge durchschnittlich 1,5 t_{RE}/h .

Tabelle 2: Technische Daten des Versuchshochofens und des Hochofens B der HKM

Parameter	Versuchshochofen	Hochofen B (HKM)
Nutzvolumen	8,2 m ³	2824 m ³
Gestelldurchmesser	1,2 m	11 m
Innere Höhe	5,9 m	Ca. 40 m
Blasformen	Anzahl 3, Ø 54 mm	30
Gegendruck (absolut)	bis 1,5 bar	2,8 bar
Gichtverschluss	a.) Glockenverschluss mit Schlagpanzer b.) Glockenloser Verschluss mit Schurre	Drehschurre
Einblasmedien	Feinkohle, Öl, Erdgas, Schlackenbildner	Feinkohle
Heißwinderzeugung	2 Kugelhaufenerhitzer	3 Winderhitzer
Tagesproduktion	36 t RE	7500 t
Abstichgewicht	1,3 – 1,8 t RE pro Abstich	600 – 650 t
Abstichlaufzeit	5 – 10 min	90 min
Abstichzyklus	60 min	20 min
Reduktionsmittelverbrauch	510 – 540 kg/t RE	525 kg/t RE

Der Ofen ist mit einer umfangreichen Messtechnik ausgestattet, wozu auch zwei horizontale Sonden im Schachtbereich, eine geneigte Sonde und eine Sonde an der Gicht zählen. Neben der Möglichkeit, Möllerproben im laufenden Prozess zu entnehmen, sind Gas- und Temperaturmessungen im Inneren des Ofens über die Sonden realisierbar.

Beim Bau des Hochofens wurde darauf geachtet, dass die Betriebsbedingungen so nah wie möglich an der Realität von industriellen Hochöfen liegen, jedoch konnten einige Unterschiede aufgrund von physikalischen Gesetzmäßigkeiten nicht berücksichtigt werden. Durch die verringerte Höhe wirkt eine geringere Komprimierung und Lasteinwirkung auf die Möllersäule. Des Weiteren sind kürzere Verweilzeiten von Gas und Möller, größere Wärmeverluste, niedrigere Flammentemperaturen und ein niedriger Gegendruck in den jeweiligen Schichten zu erwarten. Außerdem ist eine überdimensionale Gestelltasche im Vergleich zum Schacht gegeben. Der Hochofen wird mit einem erhöhten Siliziumgehalt von 2 Mass.% betrieben. Die Gichtgastemperatur ist prozessbedingt bedeutend höher als bei industriellen Hochöfen. Die Existenz einer kohäsiven Zone sowie das Auftreten von Gaskanälen und Ansätzen konnten wiederholt im Versuchshochofen nachgewiesen werden. [Lka13]

Später wurden in den Versuchskampagnen auch Drahtkörbe eingesetzt, um definierte Proben nach unterschiedlichen Reduktionszeiten dem abgeschreckten Ofen entnehmen zu können. Nach dem Stillsetzen wird der Versuchshochofen bergmännisch abgebaut und die Proben geborgen. Für diese Arbeit konnten Proben von der 29. Kampagne verwendet werden.

5.3.1. Hintergrund der Kampagne 29

Die 29. Kampagne lief über sieben Wochen und wurde am 10. April 2013 angeblasen. Am 24. Mai 2013 wurde die Möllersäule mit Stickstoff abgeschreckt und über eine Woche abgekühlt. Die Möllersäulezusammensetzung bestand in dieser Zeit hauptsächlich aus olivengebundenen Pellets und Koks. Die HKM hat sich an der Kampagne mit Untersuchungsschwerpunkten beteiligt.

Der Prozess lief während der Kampagne stabil, was vor allem an der konstanten Verhältnis von CO/CO₂ von 48 Vol.% CO abzulesen ist. In **Tabelle 3** sind die wichtigsten Prozessparameter des Hochofens während der 29. Kampagne angegeben.

Tabelle 3: Prozessparameter aus EBF-Kampagne 29

Prozessparameter	
Windmenge [m ³ /h]	1500
Windtemperatur [°C]	1200
Windfeuchte [g/m ³]	20
Kokssatz [kg/t RE]	400
Einblaskohle [kg/t RE]	150
Sauerstoffstrom im Wind [m ³ /h]	50
Flammtemperatur [°C]	2230
Schlackenmenge [kg/t RE]	150
Schlackenbasizität [-]	1
Schwefel im Roheisen [%]	< 0,04
Silizium im Roheisen [%]	1,25
Roheisentemperatur. [°C]	1430

Vor dem Stillsetzen des Ofens wurde ein Temperaturprofil vom Inneren des Hochofens mit zwei waagerechten und einer senkrechten Sonde aufgezeichnet. Das senkrechte Profil wurde vom oberen bis unteren Schachtbereich kurz vor Prozessende gemessen. Die gemessenen Temperaturen sind in **Abbildung 23** dargestellt. Es ist abzulesen, dass sich an der Gicht eine minimale Temperatur von 400 °C und in einer Teufe von sieben Metern eine maximale Temperatur von 1280 °C eingestellt hat. Mit der waagerechten oberen und unteren Messsonde wurden Temperaturprofile mit jeweils zehn Messpunkten erzeugt, die in **Abbildung 55** und **Abbildung 56** im Anhang einzusehen sind. Die Sägezahnstruktur des Temperaturprofils entsteht dadurch, dass die Lanze gekühlt wird und sich die Temperatur nach dem Vorstoß erst wieder einstellen muss. Es sind deutlich höhere Temperaturen in der Mitte des Ofens als im Randbereich zu erkennen. Dies lässt auf eine mittengängige Ofenführung schließen. Damit ist eine Temperaturaufzeichnung über den ganzen Ofen gegeben.

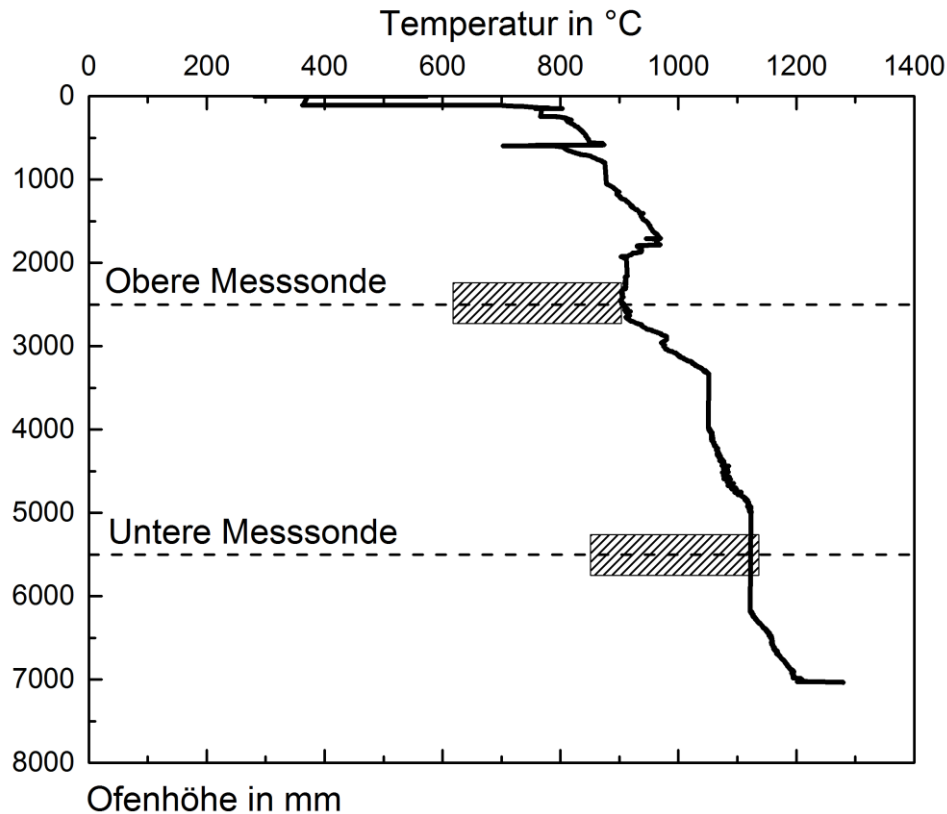


Abbildung 23: Senkrecht Temperaturprofil im Versuchshochofen während der 29. Versuchskampagne in Luleå

5.3.2. Entnahme von Koksproben aus dem Versuchshochofen

Für die Untersuchungen wurden aus jeder Ebene des Versuchshochofens Koksproben entnommen. Infolge der hohen und offenen Porosität besitzt Koks eine sehr große Oberfläche. An der Außenfläche und den inneren Poren reagiert der Kohlenstoff mit der Umgebungsatmosphäre, und die Asche bleibt als Feststoff zurück. Deren nasschemisch ermittelte Analyse ist in **Tabelle 1** (in Kap. 5.2.2) angegeben. Bei der chemischen Zusammensetzung der Asche sind die Basizität und inwieweit sich andere Elemente an der Koksfläche anreichern von großer Bedeutung. Des Weiteren soll geklärt werden, wie sehr die Koksasche an einer Aufsilizierung des Roheisens teilnimmt. Wenn die folgende Reaktion thermodynamisch bevorzugt wird, müsste sich elementares Silizium oder SiC auf der Oberfläche des Kokses abscheiden



Um ein genaueres Bild von der Reaktionsoberfläche des Kokses zu erhalten, wurde das innere und äußere Koksgefüge und darauf abgelagerte Phasen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) genauer untersucht. Zusätzlich wurden EDX-Untersuchungen von markanten Punkten der Oberflächen aufgenommen. Bilder vom Inneren der Koksproben wurden durch geeignete Schlitze erzeugt, um sie

auf die Ascheverteilung und ihre Zusammensetzung zu prüfen. Koksproben aus der Blasformebene enthielten des Weiteren Roheisenrückstände (Fe-Probe 4), die gesondert mit den anderen Eisenproben (Fe-Probe 1-3) untersucht wurden.

Für die chemischen Untersuchungen wurden die Koksproben aus verschiedenen Ebenen des Hochofens verascht und die Asche auf ihre Elemente analysiert. Durch die Verbrennung mit Sauerstoff oxidieren die Aschen und die Verbindungen werden als Oxide angegeben. In dieser Untersuchung können die chemischen Gehalte der einzelnen Ebenen bis hin zur Blasformebene dargestellt und verglichen werden.

5.3.3. Vorbereitung der Eisenproben aus dem Versuchshochofen

Die geborgenen Eisenproben und die Olivin gebundene Pellets aus dem Versuchshochofen konnten keiner direkten Ebene/Teufe im Hochofen zugeordnet werden, da sie aus nicht dokumentierten Möllerschichten entnommen wurden. Sie wurden über ihre optischen und chemischen Eigenschaften, wie dem Verbackungsgrad und der Alkalienaufnahme unterschieden und anschließend auf ihre Siliziumgehalte untersucht. Dafür wurden Proben mit unterschiedlichem Verbackungsgrad angeschliffen und ihre Randbereiche unter dem REM betrachtet. Anhand des vorgefundenen Gefüges und dem Reduktions- und Aufkohlungsgrad der Pellets konnte im Nachhinein eine Position im Hochofen abgeschätzt werden.

Es wurde jeweils eine Linienanalyse von 200 Mikrometer Länge vom Rand in Richtung Mitte der Probe aufgenommen, die die Elementverteilungen von Eisen, Silizium und Magnesium wiedergibt. Alle ausgewählten Elemente wurden mit jeweils 256 Messpunkten im Untersuchungsbereich aufgenommen. Eisen und Silizium wurden als Hauptkomponenten gewählt. Da Magnesium keine nennenswerte Löslichkeit im Eisen besitzt, wird es als Gangartindikator hinzugezogen. Werden nun die Verläufe des Siliziums betrachtet, kann unterschieden werden, in welcher Phase das Silizium vorzufinden ist.

5.4. Angewandte Analysemethoden

In diesem Kapitel werden die Analysemethoden vorgestellt. Die Proben wurden teilweise in Harz (EpoFix Resin + Härter Kit, Fa. Struers) eingebettet und angeschliffen, damit der Querschnitt betrachtet werden konnte. Zum Schleifen der Probe wurden verschiedene feine Schleifpapiere mit Wasser eingesetzt. Beim anschließenden Polieren wurde ein Wasser-Öl-Gemisch als Schmier- bzw. Kühlmittel mit einer polykristallinen Diamantsuspension (6/3/1 µm Partikelgröße) verwendet.

5.4.1. Auflichtmikroskop

Unter dem Auflichtmikroskop wurden markante Stellen für die Untersuchung am REM markiert. Für die Übersicht wurden im REM Fotos von den Oberflächen mit einer Vergrößerung von 25 bis 1000 fach hergestellt.

5.4.2. Rasterelektronenmikroskop

Für die Oberflächenuntersuchungen und der halbquantitativen Analyse der vorhandenen Elemente wurde ein CamScan CS 44 REM mit einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) verwendet. Mit Hilfe der SE-Aufnahmen (secondary electrons – Sekundärelektronen) wurde die Topographie der Proben ermittelt, bei einer Anregungsspannung von 20 keV.

Für die EDX-Analysen wurden Elementgruppen festgestellt, die die jeweiligen Proben am besten beschrieben. Es wurde zwischen Gangartphasen und Eisenphasen unterschieden. Über die EDX-Information wurden die ungefähren Mengen jeweiliger Elemente korrekt dargestellt. Dabei liegt die Nachweisgrenze der EDX-Analyse bei 0,05 Mass.% mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5-1$ %. Für die Beschreibung der Siliziumaufnahmen im Eisen und der Ascheanalysen war dies ausreichend. Kohlenstoff ist mit diesem Verfahren nur unzureichend analysierbar.

5.4.3. Nasschemie

Die chemischen Analysen wurden mittels Nasschemie bestimmt. Dabei wurde das Verfahren zwischen Roheisen- und der Schlackenanalyse unterschieden.

Bei den Roheisenproben wurde ein Druckaufschluss durchgeführt, bei dem 250 mg einer Probe in Säure (4 ml konz. Salpetersäure, 2 ml konz. Salzsäure und 1 ml konz. Flußsäure) aufgelöst wurden. Die erhaltene Lösung wurde filtriert und auf ein definiertes Volumen von 250 ml aufgefüllt. Dabei konnte das Graphit nicht in Lösung gebracht werden und musste über eine Verbrennungsanalyse bestimmt werden.

Bei der Bestimmung der Schlackenanalysen wurde ein Schmelzaufschluss verwendet, bei dem die Proben mit Hilfe von Lithiumtetraborat 30 min bei 1050 °C geglüht und anschließend in 100 ml konz.

Salzsäure in Lösung gebracht wurden. Auch hier wurden die Proben anschließend auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

Die Bestimmung der Gehalte erfolgte in einer ICP-OES (Optische Emission Spektrometrie) bei der die Lösung unter Argon zerstäubt wird und in ein Aerosol überführt wird. Dieses Aerosol wird einem Argonplasma zugeführt, durch den es verdampft, atomisiert, ionisiert und angeregt wird. Die entstehende Strahlung wird quasisimultan als Spektrum gemessen. Die erhaltenen Ionenlinien wurden nach der Kalibrierung der Intensitäten auf die jeweiligen Konzentrationen umgerechnet.

6. Labor- und Betriebsergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Tiegelexperimente am IMET und aus dem Versuchshochofen in Luleå ausgewertet. In den Tiegelexperimenten wird die Siliziumreaktion in zwei charakteristischen Reaktionsrouten des Hochofens separiert und dargestellt. Hierfür werden die Roheisen und Schlacken nach **Tabelle 1 S. 39** verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse werden mittels der geborgenen Eisenproben aus dem Versuchshochofen in Luleå verglichen. Des Weiteren werden die Koksoberflächen aus dem Versuchshochofen auf ihr Reaktionspotential gegenüber Silizium untersucht. Abschließend werden die Erkenntnisse auf einen exemplarischen instationären Zustand eines industriellen Hochofens abgebildet.

6.1. Ergebnisse der Tiegelexperimente

In der ersten Versuchsreihe wird der Reaktionsmechanismus im Gestell abgebildet, bei der vereinfacht das Roheisen und die Schlacke durch eine Austauschfläche flüssig zueinander vorliegen. Dabei soll untersucht werden, inwieweit das Silizium zwischen Roheisen und Schlacke ausgetauscht wird. In der zweiten Versuchsreihe wird die Auswirkung der Basizität der Schlacke und der daraus resultierenden SiO_2 -Aktivität auf die Aufsilizierung durch SiO -Gas in der kohäsiven Zone gezeigt.

6.1.1. Halteversuche zwischen Roheisen und Hochofenschlacke

Beim Aufheizen der Tiegel schmelzen die Schlacke und das Roheisen (vgl. **Tabelle 1**) auf und trennen sich durch ihren Dichteunterschied. Dabei bildet sich eine Kontaktfläche zwischen dem Roheisen und der Schlacke über den Tiegelquerschnitt aus. In **Abbildung 24** ist der Querschnitt durch einen abgekühlten Graphittiegel dargestellt, der bei Normaldruck auf die Reaktionstemperatur von 1600 °C aufgeheizt wurde. Es ist eine deutliche Phasentrennung zwischen Roheisen und Schlacke zu erkennen.



Abbildung 24: Querschnitt durch einen erkalteten Graphittiegel mit einer ausgeprägten Kontaktfläche von Roheisen und Schlacke, die sich bei 1600 °C bildet

Die Ergebnisse der Halteversuche sind in **Abbildung 25** dargestellt. Dabei wurde die Siliziumaufnahme des Roheisens über den vorgegebenen Haltezeiten und Temperaturen aufgetragen. Das Roheisen hatte einen Anfangsgehalt von 0,56 Mass.% Silizium. Es wurden jeweils drei Proben je Kampagne erstellt. Bei der niedrigsten Haltetemperatur von 1400 °C stieg der Siliziumgehalt nach einer Stunde auf knapp über 0,6 Mass.% und erhöhte sich mit längerer Haltezeit nicht nennenswert. Bei einer Temperatur von 1500 °C stieg der Siliziumgehalt nach einer Stunde auf knapp 0,8 Mass.% und veränderte sich nach zwei Stunden nur noch leicht, jedoch vergrößerte sich die Streuung der Ergebnisse. Bei 1600 °C verdoppelte sich der Siliziumgehalt nach einer Stunde und stieg auch nach zwei Stunden weiter an. Es konnte eine deutliche Streuung schon nach einer Stunde ausgemacht werden.

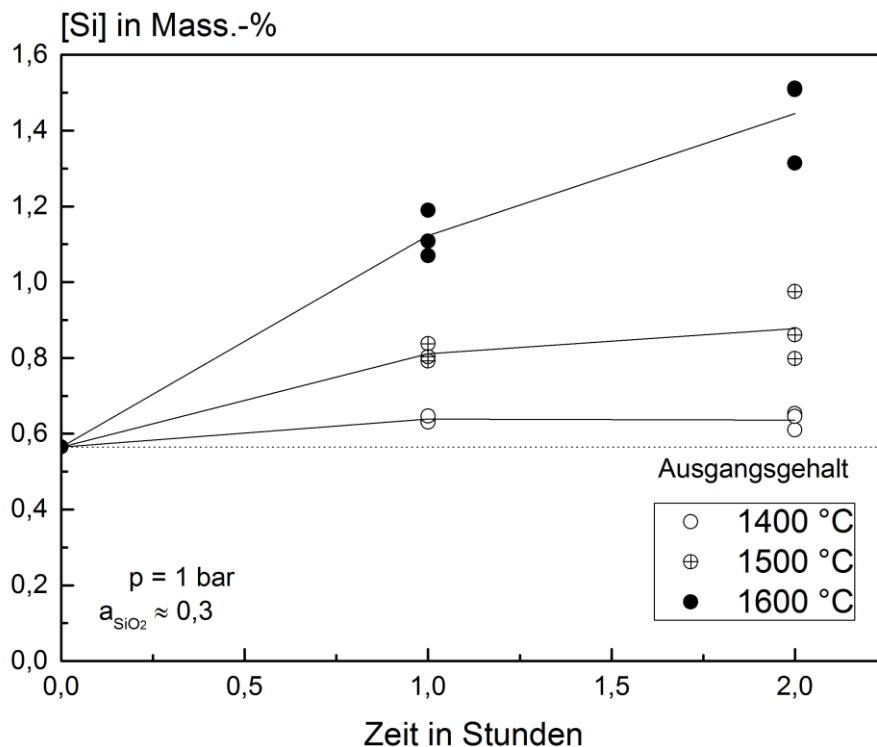


Abbildung 25: Entwicklung der [Si]-Gehalte im Roheisen mit einer Hochofenschlacke als Funktion der Zeit- und der Temperatur bei Normaldruck

Die Reaktion ist weit von den 22 Mass% des thermodynamischen Gleichgewichtes entfernt, wie es Rein et al. [Rei63] nachgewiesen haben. Die Temperatur beeinflusst dabei die Geschwindigkeit der Aufsilizierung, die von der jeweiligen Zeit abhängt. Nach Beurteilung der Ergebnisse wird es keinen deutlichen Anstieg des Siliziumgehaltes im Roheisen durch den Austausch zwischen Roheisen und Schlacke im Gestell bei der für industrielle Hochofen relevante Temperaturen zwischen 1400 °C und 1500 °C geben. Während einer Produktionsphase sind die Kontaktzeiten zwischen Roheisen und Schlacke im Gestell für eine signifikante Änderung des Siliziumgehalts zu gering. Bei Stillstandphasen fällt die Temperatur in Bereiche von 1400 °C, sodass im Gestell des Hochofens der Siliziumgehalt im Roheisen nur minimal ansteigt.

Parallel nahm in den Schlacken der SiO_2 -Gehalt mit der Versuchsdauer und steigender Temperatur ab. Die SiO_2 -Abnahme in der Schlacke entspricht in etwa der Siliziumaufnahme im Roheisen. Die Abbildungen der dazugehörigen Schlacken sind im Anhang in **Abbildung 57** und **Abbildung 58** hinterlegt. Es ist zu entnehmen, wie der SiO_2 -Anteil in den Schlacken ab- und die Basizität zunimmt.

Der Druck im Hochofen sinkt während eines Stillstandes, da kein Gegendruck mehr aufgebaut wird. Dieser Druckabfall stabilisiert die Oxide im Ofen. Weil der verwendete Vakuuminduktionsofen nicht für Überdruck ausgelegt ist, wurden mit diesem Unterdruckversuche durchgeführt, um die Druckabhängigkeit der Reaktion abzuschätzen. In **Abbildung 26** wurden die Siliziumgehalte der Unterdruck- und Normaldruckversuche gegen die Temperatur aufgetragen. Dabei wird deutlich, dass die gemessenen Gehalte im Vergleich von Unterdruck zu Normaldruck keine signifikanten Unterschiede aufweisen.

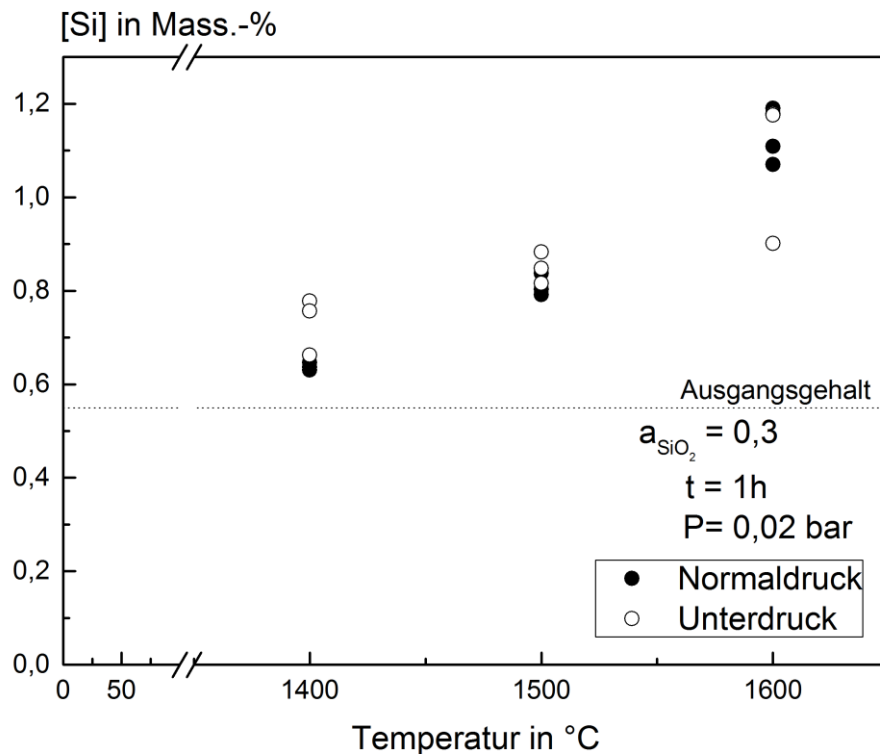


Abbildung 26: Entwicklung der Siliziumgehalte im Roheisen mit Hochofenschlacke nach einer Stunde bei 0,04 bar als Funktion der Temperatur im Vergleich zum Normaldruck

In den Experimenten konnte keine Druckabhängigkeit nachgewiesen werden. Auch auf den Schliffbildern der abgekühlten Tiegel waren keine offensichtlichen Reaktionsflächen an der Tiegelwand zu beobachten. Der Fokus der Graphitwanduntersuchung wurde vor allem auf die Grenzfläche zwischen Schlacke und Roheisen sowie der Grenzfläche zwischen Schlacke und Gasraum gelegt. Es ist ein gleichbleibender Graphitverschleiß zu erkennen, welches auf eine Gasreaktion schließen lässt.

Um auf den Mechanismus zu schließen, wurden auch die Tiegel begutachtet, ob es ein Kohlenstoffverbrauch während des Versuchs zu beobachten ist. Dafür wurden die Tiegel nach den Experimenten aufgeschnitten und unter einem Mikroskop betrachtet. Es wurden keine Einkerbungen oder Verschleißansätze gefunden, die auf einen Kohlenstoffverbrauch des Tiegels während des Versuchs schließen lassen. Damit ist der Reaktionsmechanismus nicht zweifelsfrei geklärt.

6.1.2. SiO-Gas als Transportmittel

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse diskutiert, die zeigen, welche Rolle das SiO-Gas als Transportphase des Siliziums im Hochofen einnimmt. Die Eisenphase befindet sich dabei verteilt in einer Graphitschüttung in einem Graphittiegel über einer geschmolzenen Schlackenphase, die zusätzlich mit Kohlenstoff vermengt wurde. Dabei wird die Roheisenschmelze einem SiO-Gasstrom nach **Summenformel (26), S. 40** ausgesetzt. Eine solche Reaktion findet zwischen der Blasformebene und der kohäsiven Zone durchweg statt.

6. Labor- und Betriebsergebnisse

Hierfür wurden Versuchstiegel nach einem Experiment mit SiO_2 -Schlacken in Harz eingebettet und angeschliffen, um die Eisentropfen wie auf dem Foto in **Abbildung 27** in ihrer Lage zu fixieren und zu untersuchen. Dies ist notwendig, da das SiO_2 - und das Graphitpulver nicht aufschmelzen und auch nach dem Aufheizen rieselfähig bleiben. Im Querschnitt sind drei verschiedene Bereiche zu erkennen:

- Kohlenstoff + Roheisen
- Kohlenstoff
- Kohlenstoff + SiO_2

Mittels EDX wurden die einzelnen Siliziumgehalte der Roheisentropfen mit jeweils fünf Messpunkten am Rand und in der Mitte des Tropfens bestimmt. Daraus wurde ein Durchschnittswert gebildet. Der Siliziumgehalt in den Tropfen ergab an jedem Punkt einen homogenen Siliziumwert. Es wurde somit nur ein Siliziumgradient in der Höhe des Tiegels und nicht in den einzelnen Eisenkugeln gefunden.

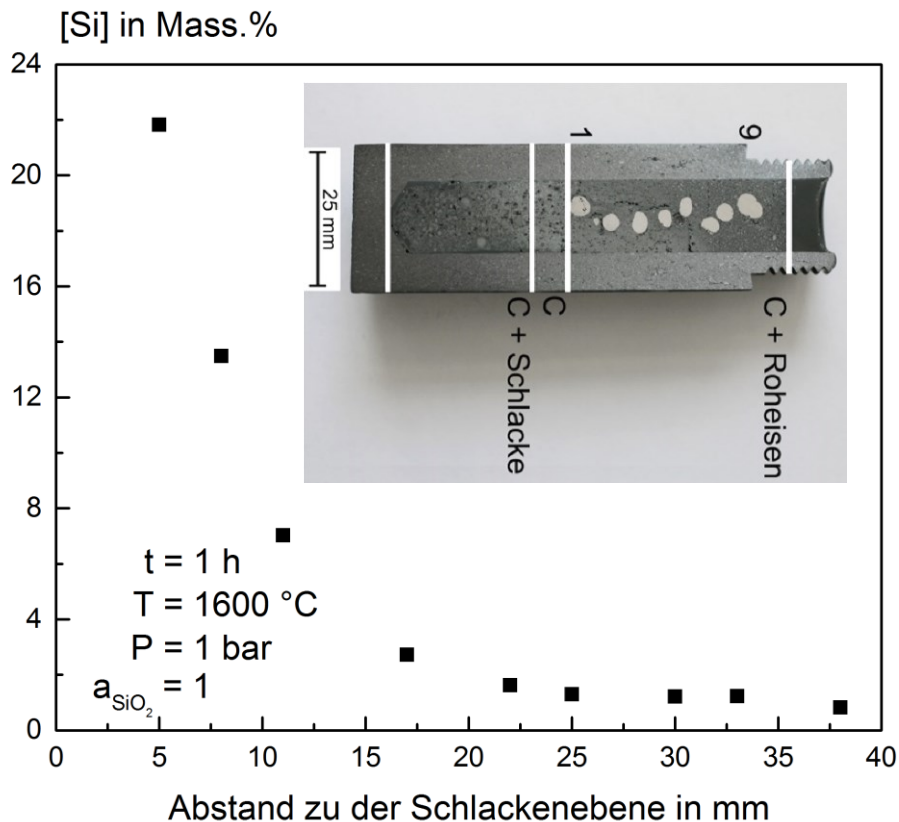
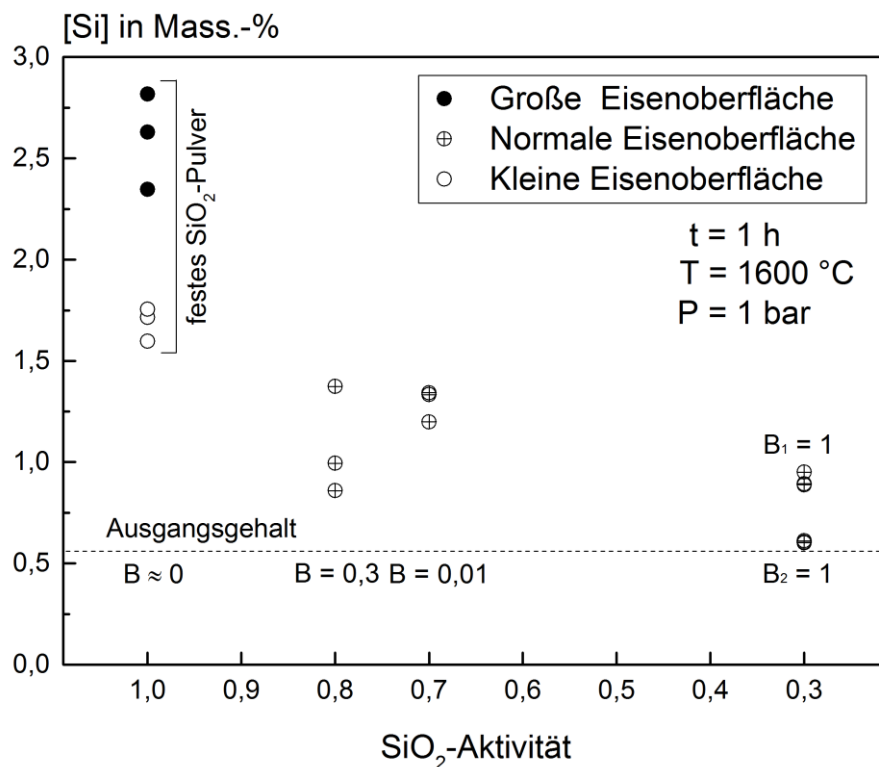


Abbildung 27: Querschnitt durch einen Graphittiegel mit einer unteren Schlackenschicht und kugelförmigen Roheisentropfen im oberen Bereich - nach einer Stunde bei 1600 °C und Normaldruck

Die untersten Eisentropfen enthalten einen durchschnittlichen Siliziumgehalt von 22 Mass.%, der nah an der von Rein et al. [Rei65] bestimmten Siliziumsättigung von kohlenstoffgesättigtem Roheisen liegt. Die nächsten Eisentropfen folgen mit Siliziumgehalten von 15 Mass.%, 7 Mass.%, und 4 Mass.%, während die übrigen Eisentropfen etwa 2 Mass.% Silizium enthalten. In den obersten Eisentropfen ist ein weiterer Abfall des Siliziumgehalts auf unter 1 Mass.% festzustellen. Das Roheisen wirkt somit als Filter für das SiO-Gas.

In **Abbildung 28** wird die durchschnittliche Siliziumaufnahme im Roheisen bei 1600 °C und einer Stunde Haltezeit in Abhängigkeit von verschiedenen SiO₂-Aktivitäten [Rei65] und Basizitäten der Versuchsschlacken nach dem obigen Experiment gezeigt. Die Basizitätsangabe ist im Fall der Koksasche nicht korrekt, da sie kaum CaO enthält, aber die SiO₂-Aktivität auch durch andere Verbindungen beeinflusst wird. Alle in den Experimenten verwendeten Schlacken, bis auf die Koksasche, wurden für die Versuchsreihen aus den Reinstoffen CaO und SiO₂ synthetisch hergestellt und zum Teil vorgeschmolzen. Die SiO₂-Aktivität 0,3 lag zweimal vor und wurde zwischen ihren Basizitäten unterschieden: Bei der Basizität B₁ lag die Schlacke als heterogenes Gemisch in Pulverform vor und bei B₂ wurde das Pulver vorher in eine Schmelzphase überführt. Während die vorgeschmolzene Variante mit einer herkömmlichen Schlacke mit einer SiO₂-Aktivität von 0,3 gleichgesetzt werden kann, ist die SiO₂-Aktivität im Pulver eins und ändert sich erst durch einen Schmelzvorgang während des Versuchs auf 0,3. Die Koksasche wurde als einzige Schlacke nicht synthetisch hergestellt, sondern durch die Verbrennung von Koks gewonnen.

Zusätzlich zu der Variation der Aktivitäten wurden Experimente mit veränderter Eisenoberfläche durchgeführt. Die Eisenproben mit einer großen Oberfläche wurden als Feinmaterial kleiner 1 mm und die Proben mit der kleinen Oberfläche als ein Stück in das Graphitpulver der Tiegel eingefüllt. Die Massen in den Versuchen waren jeweils die Gleichen. Die entstandenen Eisentropfen wurden nach den Versuchen separiert, gemeinsam zerkleinert und nasschemisch untersucht, sodass das Ergebnis eine Durchschnittsanalyse aller im Tiegel befindlichen Eisentropfen ausgab.



$B \approx 0$	$a_{\text{SiO}_2}=1$	Reines SiO_2
$B = 0,3$	$a_{\text{SiO}_2}=0,8$	Synthetische Schlacke
$B = 0,01$	$a_{\text{SiO}_2}=0,7$	Koksasche
$B_1 = 1$	$a_{\text{SiO}_2}=0,3$	Synthetisches Pulver
$B_2 = 1$	$a_{\text{SiO}_2}=0,3$	Synthetische Schlacke

Abbildung 28: Entwicklung des Siliziumgehalts in Graphit eingebetteter Roheisentropfen, durch die Reaktion zwischen Kohlenstoff und synthetischen bzw. realen Schlacken zu SiO-Gas am Tiegelboden nach einer Haltezeit von einer Stunde bei 1600 °C und Normaldruck

Werden die Schlacken mit der SiO_2 -Aktivität von 0,3 in **Abbildung 28** betrachtet, wird ein signifikanter Unterschied zwischen den Siliziumgehalten im Roheisen deutlich. Bei dem Experiment B_1 bildet sich oberhalb von 1450 °C eine eutektische Schmelzphase zwischen CaO und SiO_2 , die die SiO_2 -Aktivität in der Schmelze mit der Zeit verringert. Bei Versuchsbeginn liegt die SiO_2 -Aktivität bei eins, beim Versuchsende liegt die Schlacke als homogene Schmelze vor. Durch die hohe Anfangs- SiO_2 -Aktivität steigt der Siliziumgehalt im Roheisen im Vergleich zur vorgeschmolzenen Schlacke an. Dieser Fall tritt im Hochofen ein, wenn Sinter chargiert wird. Im Experiment B_2 hingegen lag die SiO_2 -Aktivität bei 0,3. Es bildet sich früh eine flüssige Schlackenphase, die auch im Hochofen auftritt, wenn z.B. Hochofenschlacke chargiert wird.

Wird die Koksasche mit der SiO_2 -Aktivität von 0,7 betrachtet, wurde das Roheisen nach einer Stunde auf bis zu 1,3 Mass.% aufsiliziiert. Diese Asche ist mit der Einblaskohlenasche gleichzusetzen und zeigt dabei das Potential, das Suboxid SiO in erheblichem Umfang zu bilden.

Bei der Schlacke mit einer SiO_2 -Aktivität von 0,8 in **Abbildung 28** können die Ausreißer trotz vorherigen Aufschmelzens auf Inhomogenität zurückgeführt werden, bei der die Schlacke nicht gleichmäßig

aufgeschmolzen war. Einer der Werte erreichte das erwartete Siliziumniveau durch die eingestellte Aktivität. Dies wäre zum Beispiel der Fall in Sinterphasen.

Wird reines SiO_2 als Schlacke verwendet, wie es zum Beispiel lokal beim Einsatz von Kies im Hochofen geschieht, ist die Aufsilizierung des Eisens noch stärker. Zusätzlich wird der Unterschied zu der Probe B_1 deutlich, bei der die Schlackenbasizität eins ist und mit der Zeit absinkt. Das SiO_2 ist bei 1600 °C fest und reagiert mit dem Kohlenstoff zu der Suboxidphase.

Durch die veränderte Oberfläche zwischen den Proben ergab sich ein Unterschied von knapp einem Massenprozent Silizium im Roheisen. Daraus ist zu schließen, dass der Einfluss der Kontaktfläche des Eisens mit dem entstehenden SiO -Gas eine entscheidende Bedeutung für die Geschwindigkeit der Aufnahme von Silizium hat. Im Hochofen bestimmt somit die Größe der kohäsiven Zone die Kontaktfläche zwischen Schmelze und Gas.

Reale Prozessschlacken eines Hochofens liegen bei einer SiO_2 -Aktivität im Bereich von 0,25 bis 0,35. Im Vergleich zu den synthetischen Schlacken enthalten sie zusätzlich oxidische Verbindungen mit Mangan, Aluminium und Magnesium, aber auch Schwefel. Dieser Aktivitätsbereich wurde anhand von realen Prozessschlacken bei 1600 °C eine Stunde lang gehalten. In **Abbildung 29** wurde der Siliziumgehalt im Roheisen über die Aktivität der Schlacke dargestellt. Die Analysen der verwendeten Schlacken sind in **Tabelle 7** im Anhang zu finden. Die nach den Versuchsreihen erhaltenen Eisenanalysen sind in **Tabelle 8** einzusehen. Zum Vergleich wurde die synthetische Schlacke mit der Aktivität von 0,3 zusätzlich mit eingezeichnet. Die Basizität-Achse gibt den Bereich der einfachen Basizität der in der Hüttenindustrie verwendeten Schlacken am Hochofen an.

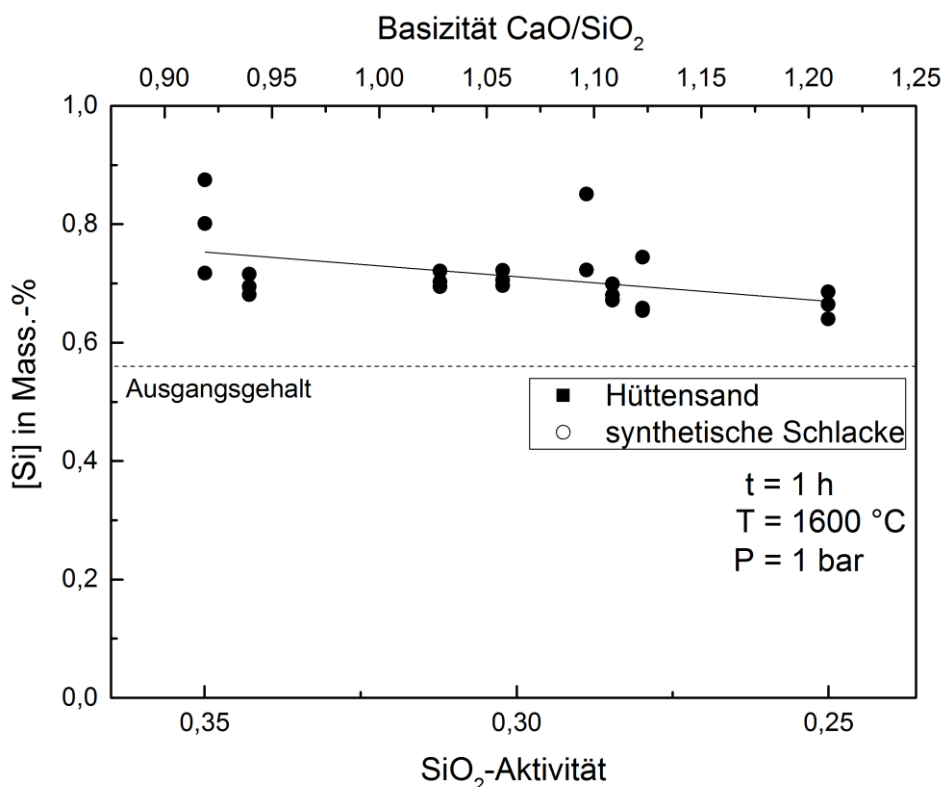


Abbildung 29: Entwicklung des Siliziumgehalts in Graphit eingebetteten Roheisentropfen, durch die Reaktion zwischen Graphit und Hochofenschlacken zu SiO -Gas am Tiegelboden nach einer Haltezeit von einer Stunde bei 1600 °C und Normaldruck

6.1.3. Diskussion der Tiegelexperimente

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass sich Silizium in den untersten Eisentropfen anreichert, während die darüber liegenden Schichten nur wenig aufsiliziiert werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist unter diesen Laborbedingungen der SiO-Angebotsstrom, da die Tropfen homogen aufsiliziiert sind und somit die Grenzschichtreaktion schnell abläuft. Mit der Höhe nimmt der Siliziumgehalt in den Tropfen ab, woraus geschlossen werden kann, dass das gesamte SiO-Gas über die Höhe abgebunden wurde. Dieses bedeutet für den Hochofenprozess, vor allem in Hinblick auf den instationären Zustand, dass der untere Teil der kohäsiven Zone durch SiO reiches Gas Silizium aufnimmt. Der Siliziumgehalt nimmt über die Zeit und Höhe zu. Nach dem Wiederanblasen wird zuerst das noch vorhandene flüssige Roheisen aus dem Gestell abgestochen, welches zum Ende des Prozesses noch im Hochofen vorhanden ist. Mit dem laufendem Abstich tropft die siliziumangereicherte kohäsive Zone ins Gestell. Erst wenn die vorhandene Schmelzzone abgebaut ist, normalisiert sich der Siliziumgehalt. Je kälter der Ofen ist, desto mehr Reduktionsmittel wird anfangs über die Gicht chargeiert, um die Temperatur im Hochofen wieder einzustellen. Dadurch steigt die SiO-Gas Produktion temporär im Unterofen an. Dieses führt zu einer längeren Phase mit erhöhten Siliziumgehalten im Roheisen nach dem Wiederanblasen des Ofens.

Mit diesen Versuchsreihen konnte nachgewiesen werden, dass für die Siliziumaufnahme zwischen siliziumreicher Schlacke und Roheisen kein direkter Phasenkontakt notwendig ist. Da sich das Roheisen über der Schlacke befand, ist eine Siliziumaufnahme nur über die Gasphase möglich.

Die Änderung der SiO₂-Aktivität in betrieblichen Hochofenschlacken im Bereich der Basizität zwischen 0,9 und 1,2 ist für die Aufsilizierung vom Roheisen nicht signifikant. Trotzdem kann die aus **Abbildung 28** erwartete Tendenz zwischen der SiO₂-Aktivität und dem Siliziumgehalt im Roheisen ausgemacht werden. Mit steigender SiO₂-Aktivität der Hochofenschlacke wurde mehr Silizium im Roheisen gelöst. Dieses ist für die Prozessfahrweise am Hochofen eine wichtige Erkenntnis, da es bedeutet, dass die Aufsilizierung während der Produktionsphase bzw. eines Stillstandes nicht zwangsläufig von der eingestellten Basizität der Hochofenschlacke abhängt. Auch die Fahrweise mit einer saureren Betriebsschlacke wird keine bedeutende Aufsilizierung zur Folge haben. Lokale SiO₂-Aktivitätsmaxima, die durch Kies, Reduktionsmittelaschen oder in der Gangart vom Sinter vorkommen, können jedoch den Siliziumgehalt im Roheisen deutlich erhöhen.

Die Schwankungen der Ergebnisse der Tiegelexperimente nach **Abbildung 28** und **Abbildung 29** können dadurch erklärt werden, dass der Siliziumgehalt in den Eisentropfen nicht gleich ist, sondern über die Höhe abnimmt. Der Gleichgewichtswert zwischen Roheisen und heutiger Hochofenschlacke liegt nach Rein und Chipman [Rei63] bei 1600 °C bei 26 Mass.% und wird nach einer Stunde fast in den untersten Tropfen erreicht. Die Analyseschwankungen zu den anderen Experimenten mit den synthetischen Schlacken können dadurch erklärt werden, dass eine Durchschnittsanalyse aller kugelförmigen Eisentropfen untersucht wurde. Des Weiteren kann der Siliziumgehalt über die Aufnahmefläche schwanken.

An der Gicht wird die Endbasizität der Hochofenschlacke durch den Sinter und den Zuschlagstoffen eingestellt. Dies bedeutet, je saurer die Gangartbestandteile im Möller sind, desto höher ist auch die Aufsilizierung des Eisens in der kohäsiven Zone. Durch das Sintergefüge oder andere heterogen zusammengesetzte Möllerstoffe können Phasen mit sehr hohen SiO₂-Aktivitäten auftreten, die SiO bilden und das im Sinter gebildete Eisen aufsilizieren.

6.1.4. Gasgleichgewichte in den Tiegelexperimenten

Während des Versuchs war der Ofeninnenraum mit Argon geflutet und auf einen kleinen Überdruck gehalten, sodass keine Umgebungsatmosphäre in den Ofen eindiffundieren konnte. In den Tiegeln bildet sich aus der Kohle und der Schlacke ein Gasgemisch aus den Hauptkomponenten CO und SiO. Die Gasmenge kann über den SiO₂-Verbrauch aus der Schlacke berechnet werden. Es wurde vereinfacht angenommen, dass sich nur die oben genannten Gase bilden. In den Versuchen wurde mindestens 0,0078 g SiO₂ umgesetzt, wie **Tabelle 6** im Anhang zu entnehmen ist. Ein Mol Gas entspricht bei 1600°C 154 l. Dies entspricht einer molaren Gasmenge an CO und SiO von 50 ml. Zwischen Deckel und Schüttung befand sich ein freies Gasvolumen von etwa 15 ml. Somit wurde das Gasvolumen während des Versuchs um ein vielfaches gespült, wodurch eine definierte Gas-Atmosphäre in den Tiegeln aus dem entsprechendem Gasgleichgewicht entstand.

Um die entstehenden Gasmengen im Tiegel zu berechnen, wurden die Partialdrücke mit Hilfe von thermodynamischen Daten aus dem Barin [Bar95] bestimmt. Dabei lag der Fokus auf dem Reaktionsprodukt SiO. Für die Berechnungen wurden reine Stoffe mit der Aktivität eins festgelegt. Als Startreaktion in den Tiegeln wurde die Reaktion zwischen SiO₂ und Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffmonoxid angenommen. Die Reaktionen unterscheiden sich nicht im Gleichgewichtspartialdruck von SiO.

Annahmen:



$$a_{\text{SiO}_2} = 1; a_{\text{C}} = 1; p_{\text{SiO}} + p_{\text{CO}} = 1$$

In **Abbildung 30** ist die Entwicklung der Gasgleichgewichte von CO, CO₂ und SiO im Temperaturbereich von etwa 1200 bis 1600 °C dargestellt. Ab einer Temperatur von 1400 °C bildet sich SiO-Gas und der Partialdruck steigt mit der Temperatur exponentiell an. Der Partialdruck an CO fällt dementsprechend ab. Der CO₂-Partialdruck ist erwartungsgemäß sehr klein. Die Bildung der Phase von SiC wurde vernachlässigt

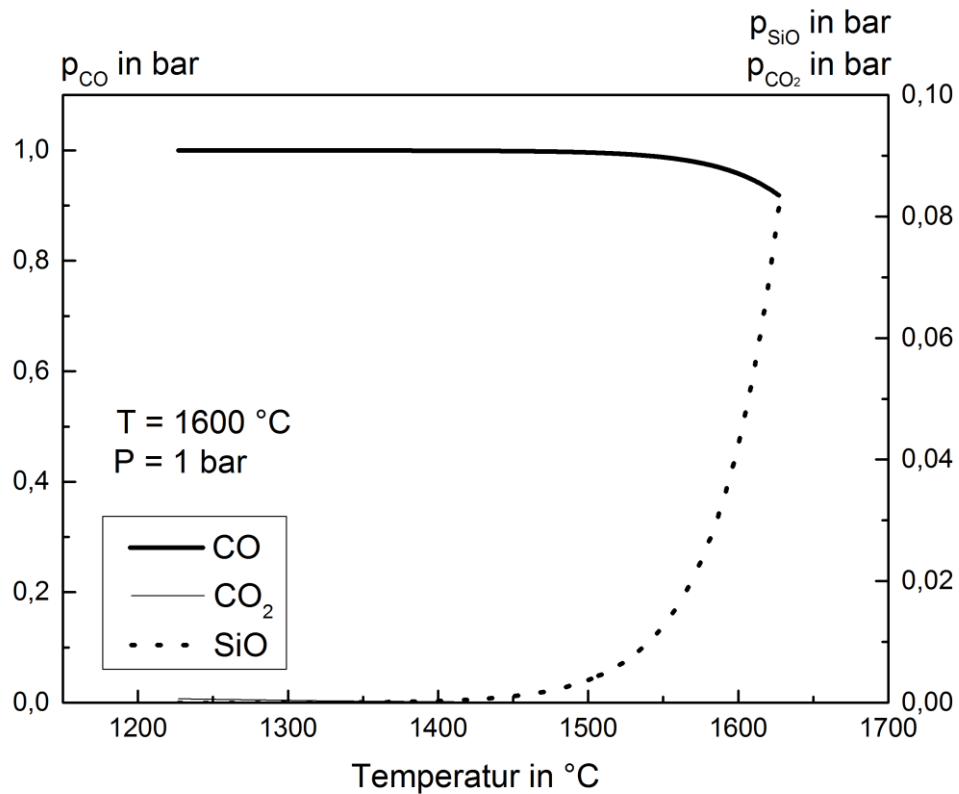


Abbildung 30: Entwicklung des Gasgleichgewichts von CO, CO₂ und SiO mit steigender Temperatur bei Normaldruck und $a_{\text{SiO}_2} = 1$; $a_{\text{C}} = 1$.

Im Hochofen sind die Temperaturen in der Blasformebene deutlich höher als 1600 °C und die Menge des gebildeten SiO ist dementsprechend hoch. Bei einem gleichzeitigen Asche-Angebot mit einer hohen Siliziumaktivität wird die Bildung des SiO-Gases erhöht.

Das gebildete SiO-Gas reagiert im Hochofen unter den vorhandenen Bedingungen weiter. Dafür sind zwei Reaktionen denkbar. Zum einen kann das SiO-Gas mit dem gelösten Kohlenstoff aus dem Eisen reagieren und gelöst werden. Zum anderen kann es mit freiem Kohlenstoff, wie am Koks, zu SiC reagieren. Dies wird in der **Abbildung 31** nach Barin [Bar95] vereinfacht dargestellt.

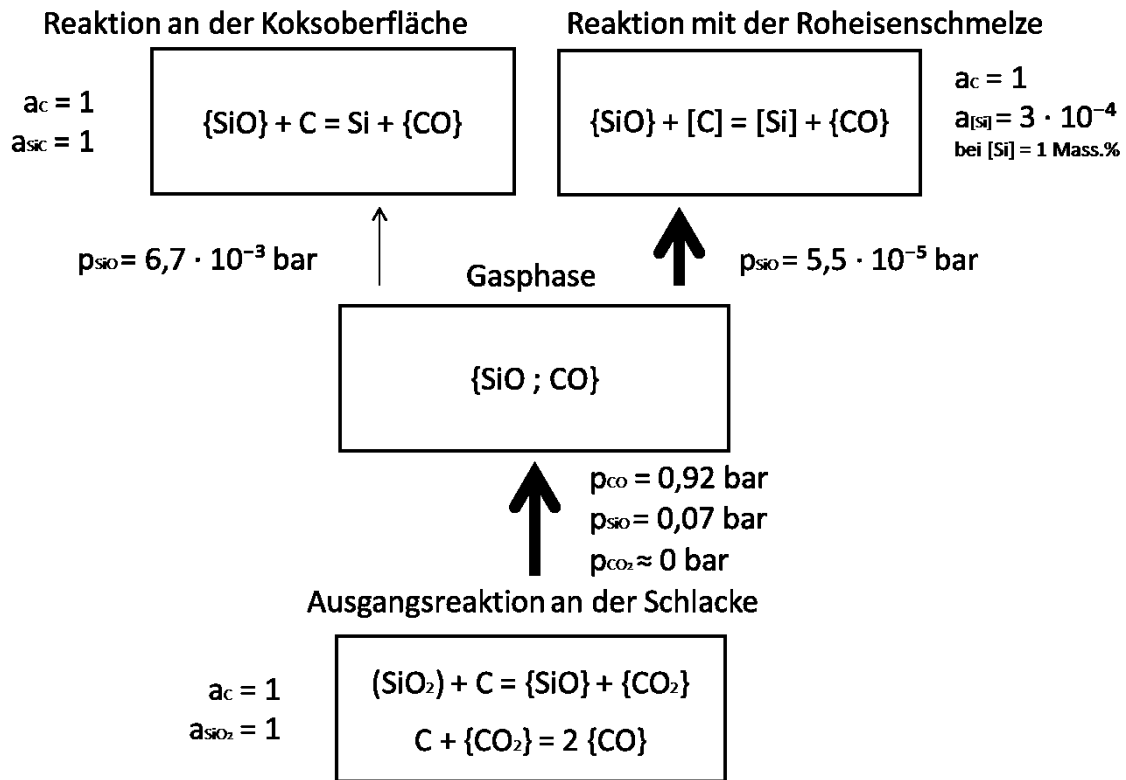


Abbildung 31: Möglichkeiten der Reaktion von SiO-Gas mit Koks und flüssigem Roheisen (P=1bar; T=1600 °C) nach [Bar95]

Über die thermodynamischen Daten konnten die SiO-Partialdrücke im Gleichgewicht für die SiC-Bildung und die Aufnahme von Silizium in das Eisen berechnet werden. Der Aktivitätskoeffizient $a_{[Si]}$ wurde in der **Abbildung 11** mit 0,0003 für ein Prozent im Eisen gelöstem Silizium bestimmt. Somit können beide Gleichgewichtspartialdrücke bestimmt werden. Dabei ergibt sich, dass der Partialdruck für die Eisenlöslichkeit um etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner ist, als bei der SiC-Bildung. Daraus folgt, dass die Reaktion in Richtung der Eisenlöslichkeit deutlich vorgezogen wird. SiC wird erst gebildet, wenn die Siliziumaktivität im Eisen soweit gestiegen ist, dass im Gasraum ein SiO-Partialdruck von $>0,0073 \text{ bar}$ vorliegt.

6.2. Untersuchung der Koksebenen

In diesem Abschnitt wurden die chemischen Analysen der Koksaschen aus den Ebenen über die Höhe des Versuchshochofens in Luleå dargestellt. Zusätzlich wurden die Oberflächen des Kokes mit dem REM untersucht und EDX-Analysen der Oberflächen angefertigt. Dabei lag der Fokus auf der möglichen Zunahme von Silizium auf der Koksoberfläche und der damit resultierenden SiO-Reaktion nach **Summenformel (24) S. 36**. Es wurden beispielhaft Oberflächen von Koksproben dargestellt, die repräsentativ für die Gesamtheit der Proben der Ebenen stehen. Weitere Messungen an anderen Proben bestätigten die Analyse.

6.2.1. Zusammensetzung der Koksaschen in Abhängigkeit der Teufe

Die Ergebnisse der chemischen Analysen der Koksasche wurden in drei Stoffgruppen unterteilt:

- Kreisläufe bildende Stoffe
- Saure Ascheverbindungen
- Weitere Aschebestandteile

In den Koksanalysen können zwei Verbindungen erkannt werden, die im Hochofen Kreisläufe bilden und sich am Koks bis zu den unteren Ebenen anreichern. Dazu zählen K_2O und Na_2O . Das Oxid K_2O ist eine sehr niedrig schmelzende Verbindung, die die Schmelzpunkte der Schlacken signifikant verringert. **Abbildung 59** des Anhangs ist zu entnehmen, dass Liquidustemperaturen mit sauren Aschen von knapp 700 °C erreicht werden.

In **Abbildung 32** ist dargestellt, dass Kalium in einer Teufe von 3000 mm bis 6800 mm auf durchschnittlich $15\text{ Mass.}\%$ ansteigt. So erhöht sich Anfangsgehalt um ca. das Zehnfache. Na_2O steigt in dem gleichen Bereich um das Fünffache an. Ab einer Teufe von 6800 mm nehmen die Verbindungen wieder ab, da sie bei den hohen Temperaturen sublimiert werden und im Ofen aufsteigen, bis sie wieder kondensieren.

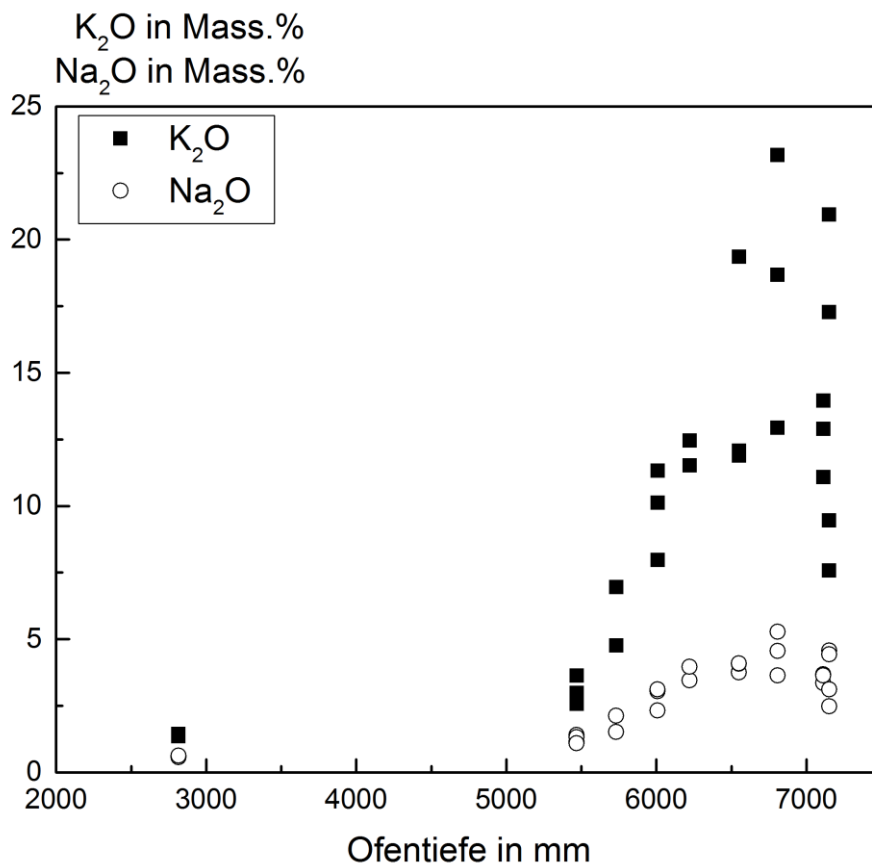


Abbildung 32: Entwicklung der Gehalte der kreislaufbildenden Stoffe K_2O und Na_2O in der Koksasche über die Teufe im Versuchshochofen

Zu den sauren Bestandteilen in der Koksasche zählen SiO_2 , Al_2O_3 und P_2O_5 . Der **Abbildung 33** ist zu entnehmen, dass die Gehalte bis in einer Teufe von 5500 mm nur um wenige Mass.% absinken. Ab

dieser Teufe nehmen alle Gehalte durch die Aufnahme der Alkaliverbindungen von der Koksasche bis zur Teufe von über 7000 mm im Durchschnitt stetig ab. Ab einer Teufe von ca. 6000 mm nimmt zusätzlich die Streuung der Gehalte deutlich zu.

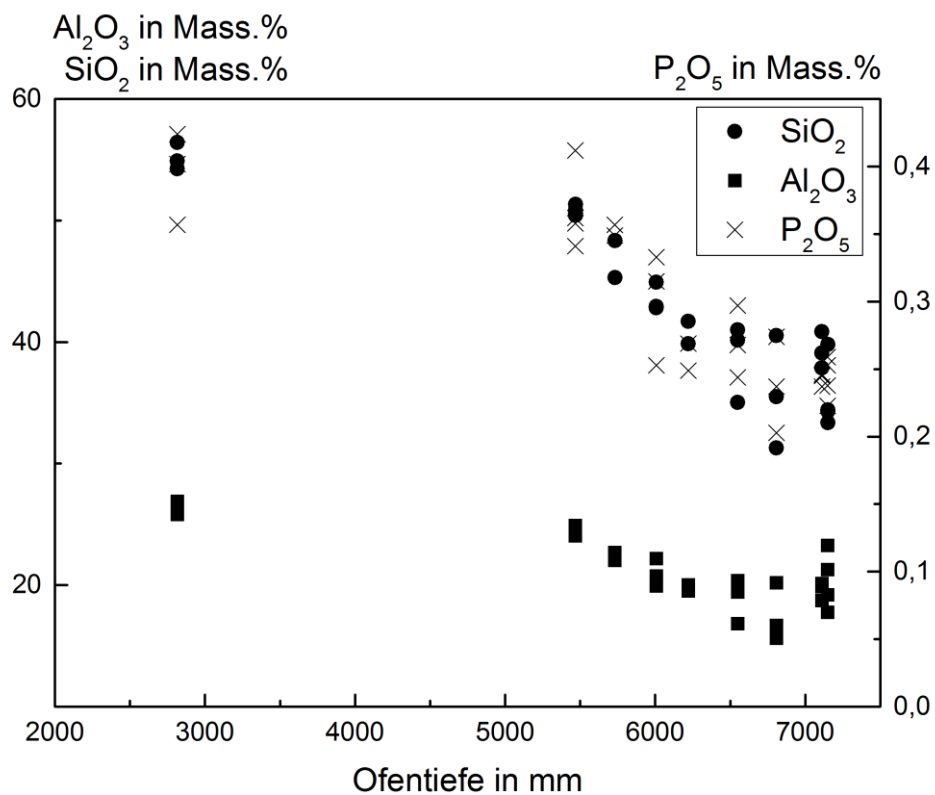


Abbildung 33: Entwicklung der Gehalte von SiO₂, Al₂O₃ und P₂O₅ in der Koksasche über die Absinktiefe in einem Versuchshochofen

Werden Al₂O₃ und SiO₂ ins Verhältnis über die Absinktiefe im Ofen zueinander gestellt, wie in **Abbildung 34**, wird deutlich, dass sich der SiO₂-Gehalt erst ab einer Teufe von 6800 mm mit Beginn der kohäsiven Zone in der Koksasche qualitativ verringert, da der SiO₂-Gehalt durch die Reduktionsatmosphäre und die hohe Temperatur verdampft wird. Die Gerade zeigt, wie konstant das Verhältnis zwischen SiO₂ und Al₂O₃ bis hin zum Beginn der Verdampfung des SiO₂.

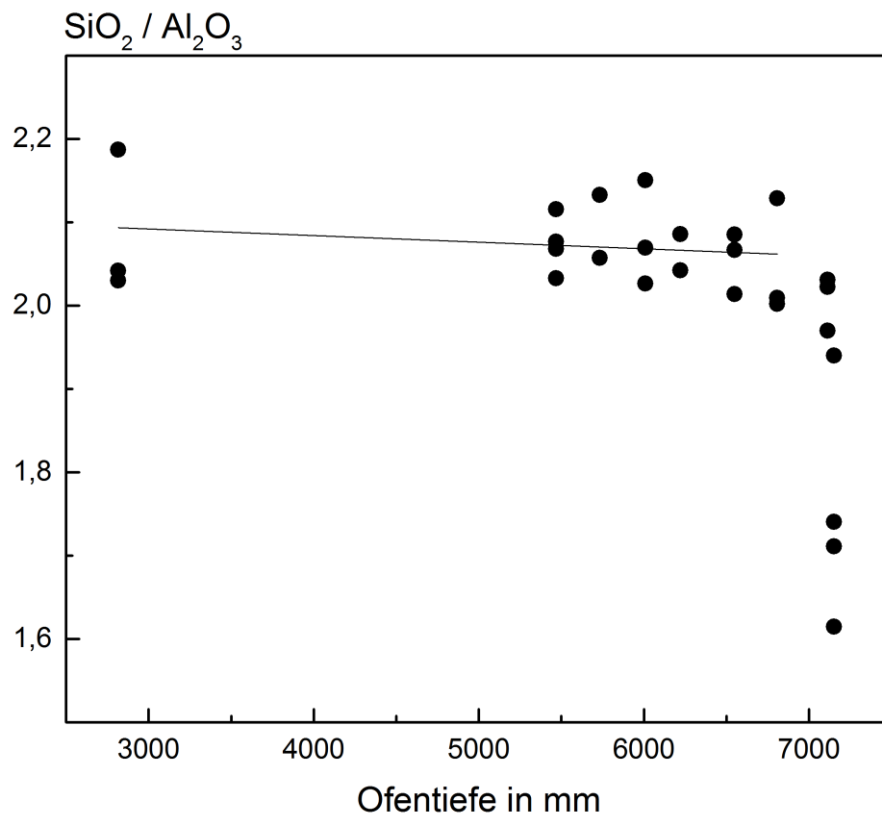


Abbildung 34: Verhältnis zwischen SiO_2 zu Al_2O_3 in der Koksasche über die Absinktiefe in einem Versuchshochofen

Die weiteren Bestandteile in der Koksasche in **Abbildung 35** fallen durch die Aufnahme der Alkalien kontinuierlich ab. Das verdampfen der des SiO_2 beginnt ab der Teufe von 5500 mm. Ab dieser Teufe reichern sich die Oxide vor allem mit Eisen und Mangan an, aber auch die Gehalte an CaO und MgO steigen in der Asche an. Mit dem Beginn der kohäsiven Zone bildet sich flüssiges Eisen und Primärschlacke auf den Koks und setzt sich auf ihm ab. Durch die Verbrennung mit Sauerstoff während der chemischen Analyse oxidiert das Eisen und das Mangan von der Koksoberfläche und wird als Oxid analysiert.

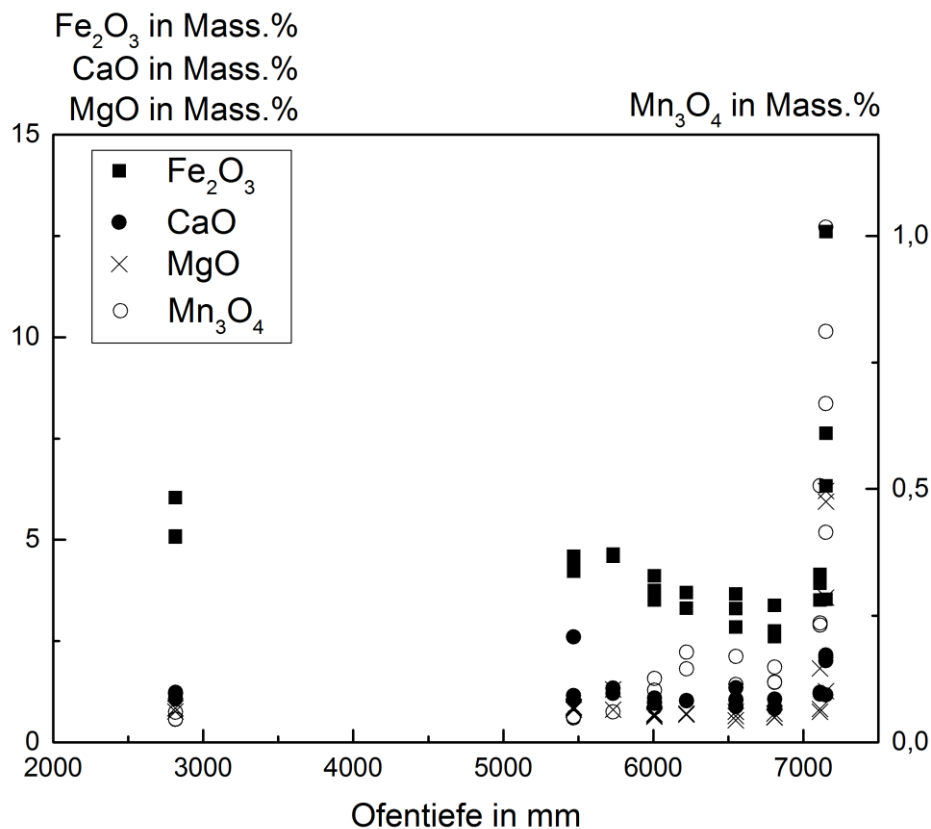


Abbildung 35: Entwicklung der Gehalte von CaO, MgO, Fe₂O₃ und Mn₃O₄ im Koks über die Absinktiefe in einem Versuchshochofen

In einer Teufe ab 7000 mm stiegen vor allem die Verbindungen mit Eisen und Mangan besonders stark an. Dies kann auf eine flüssige Eisenschmelze hindeuten, die über die Koksproben lief und dort erstarrte. Damit können auch die hohen Mangangehalte erklärt werden, die sich in Eisenschmelzen lösen. Die Alkalienoxide nahmen von diesem Zeitpunkt deutlich ab und wurden durch die hohen Temperaturen verflüchtigt. Sie kondensierten an kälteren Stellen im Oberofen, wie z.B. in den sauren Schlackentropfen.

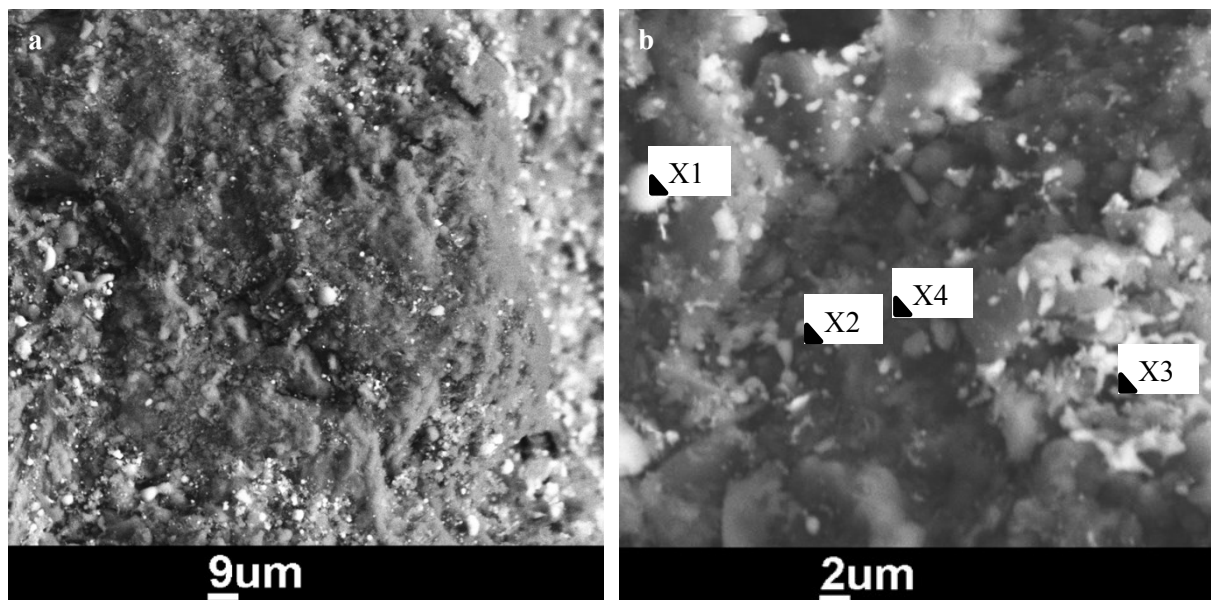
Die Analysewerte wiesen eine nicht unerhebliche Streuung auf, die vor allem durch die Inhomogenität der Koksasche und der jeweiligen Durchgasbarkeit des Ofens an der Entnahmestelle erklärt werden kann.

Die Rechnung mit den thermodynamischen Daten aus **Abbildung 31** konnte auch mittels der Proben aus dem Versuchshochofen bestätigt werden, da der Siliziumgehalt auf den Koksproben nicht anstieg und Silizium bei hohen Temperaturen abgegeben wird. Mit den Analysemöglichkeiten konnte kein SiC auf der Koksfläche nachgewiesen werden. Die vermeintlichen Rückgänge der einzelnen Verbindungen konnten mit der gleichzeitigen Aufnahme von Alkalienoxiden begründet werden. Dies zeigte auch das Verhältnis zwischen SiO₂ und Al₂O₃. Erst ab einer Teufe ab 7000 mm fällt das Verhältnis langsam ab, woraus zu schließen ist, dass sich SiO-Gas bildet.

6.2.2. Oberflächenuntersuchungen an Koksproben

Um die Veränderung der Gefüge der Koks Oberfläche zu zeigen, wurde die Oberfläche mittels REM untersucht. Hierfür wurden vier verschiedenen Lagen betrachtet, die die Oberflächenentwicklung des Kokes im Hochofen über die Höhe wiedergeben. Des Weiteren wurden Schriffe vom Koks angefertigt.

Die erste geborgene Koksebene in 2000 mm Teufe wurde als Ausgangsmaterial definiert, da kein Koks aus der Möllierung zur Verfügung stand. Dieser Koks wurde knapp 10 Minuten vor dem Abschrecken in den Ofen chargiert. Auch die Temperaturen von max. 400 °C (s. **Abbildung 23, S.45**) an der Gicht ließen den Koks bzw. die Asche nicht reagieren, da die Alkaliengehalte im Koks in der ersten Ebene nicht nennenswert sind. Wird die Koks Oberfläche in **Abbildung 36** betrachtet, kann eine Koksmatrix erkannt werden, auf der sich kleine Schlackentropfen befinden, die einen Durchmesser von etwa einen bis max. drei Mikrometer haben und bereits beim Verkokungsprozess entstanden sind. Es wurden einige repräsentative Punkte von **Abbildung 36 b**) mit EDX analysiert.



Element	x1	x2	x3	x4
K	0,24	0,10	0,23	0,01
Fe	4,27	5,51	6,63	0,09
Ca	15,71	8,52	11,75	0,08
Si	18,86	17,08	19,55	0,25
Al	11,18	13,71	14,57	0,15
Mg	9,97	9,44	9,16	0,13
O	37,94	43,21	35,71	4,96
C	k.a.	k.a.	k.a.	94,25

Abbildung 36: Koks Oberfläche der ersten Ebene mit einem Rasterelektronenmikroskop a) REM, 500x b) REM, 1500x

In den Punkten X1 bis X3 wurden abweichend von der chemischen Analyse überdurchschnittliche Calcium- und Magnesiumgehalte gemessen. Trotzdem war die Basizität der Tropfen kleiner als eins. Der Punkt X4 lag direkt auf der Koks Oberfläche. Demzufolge ist ein hoher Gehalt an Kohlenstoff

vorzufinden. Verbindungen, die im Aschevolumen nur als Spuren wie z.B. Kalziumoxid nachzuweisen waren, traten in den Schlackentropfen auf der Oberfläche teilweise angereichert in hohen Konzentrationen auf. Die Aufnahme kann durch Staubbiederschlag erklärt werden.

Die Koksaschenanalysen aus der Teufe von 5500 mm bei einer Temperatur von ca. 1150 °C zeigten nur eine leichte Veränderung in der Zusammensetzung zur ersten geborgenen Ebene in 3000 mm Teufe. In der optischen Untersuchung mittels REM konnten jedoch gravierenden Unterschiede zur ersten Ebene festgestellt werden. In den REM-Bildern konnte eine leichte Zunahme der Tropfenbildung festgestellt werden. Zusätzlich ist, wie in **Abbildung 37** dargestellt, ein korallenartiges Agglomerat an der Oberfläche des Koks zu erkennen, die auf den Abbrand des Kohlenstoffs zurückzuführen ist. Dabei blieb die Gangart des Koks im festen Zustand zurück und kann wegen der geringen Temperaturen noch nicht bzw. erst langsam aufschmelzen. Daraus kann geschlossen werden, dass bis zur Koksebene in 5500 mm Teufe keine wesentlichen Reaktionen mit der Koksasche abgelaufen sind.

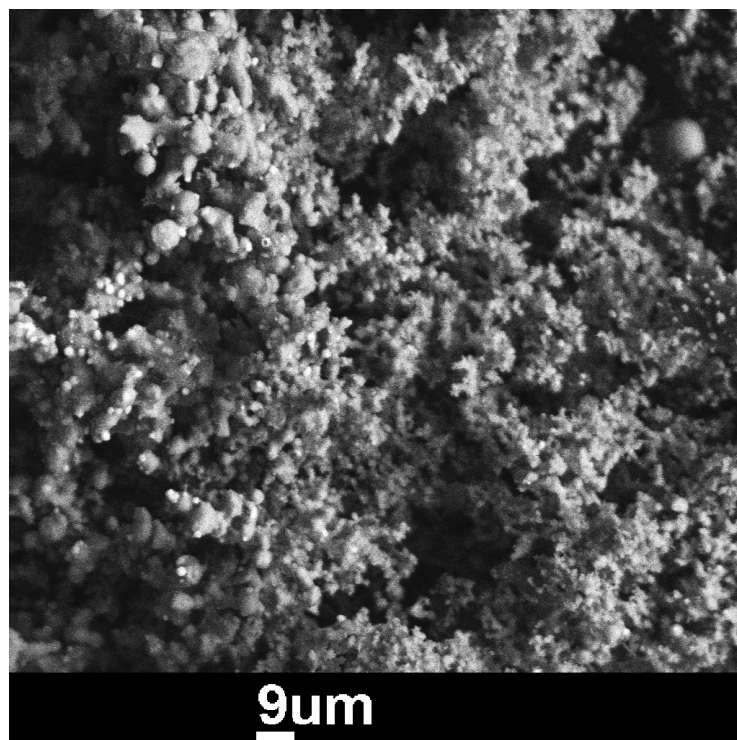
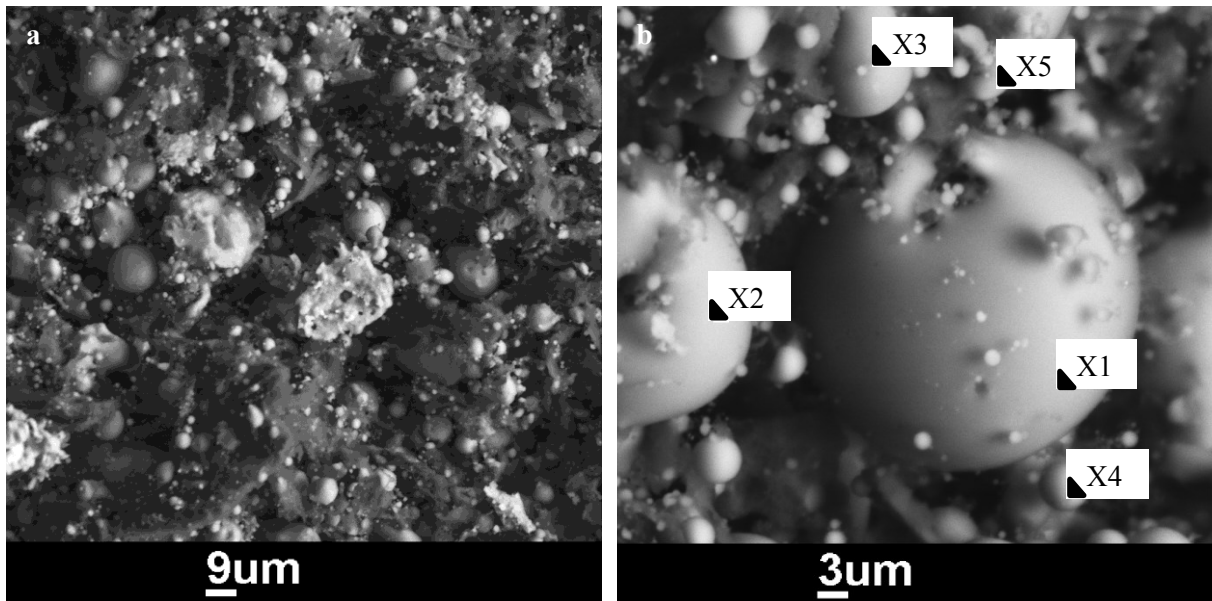


Abbildung 37: Koksfläche der Teufe von 5500 mm im REM; 500x; Ausbildung eines korallenartigen Agglomerats

Bei näherer Betrachtung der Koksproben aus der Ebene in 6800 mm Teufe konnte in **Abbildung 38** eine vermehrte Bildung an kugelförmigen Schlackentropfen auf der Oberfläche ausgemacht werden, welche in ihrer Größe im Vergleich zu den vorherigen Ebenen um ein Vielfaches angewachsen waren. Durch die Bildung von Kaliumsilikaten in der Asche sinkt der Schmelzpunkt auf unter 1000 °C ab, und es bildet sich eine flüssige Schlacke auf der Koksfläche. Das Phasendiagramm ist in **Abbildung 59** im Anhang einzusehen. Die hohen Kaliumgehalte in der Koksasche sind in der Analysetabelle festgehalten. In den Schlackentropfen konnten Kaliumgehalte mit bis zu 25 Mass.% nachgewiesen werden. Ein Zusammenhang zwischen Tropfengröße und Kaliumgehalt konnte nicht bestätigt werden, jedoch war auffällig, dass mit fallendem Ca-Gehalt in den kugelförmigen Tropfen der Kaliumgehalt anstieg. Ein korallenartiges Gefüge der Asche war wie in **Abbildung 37** nicht mehr zu erkennen. Die Oberflächenscans deckten sich in etwa mit den ermittelten Ascheanalyse.

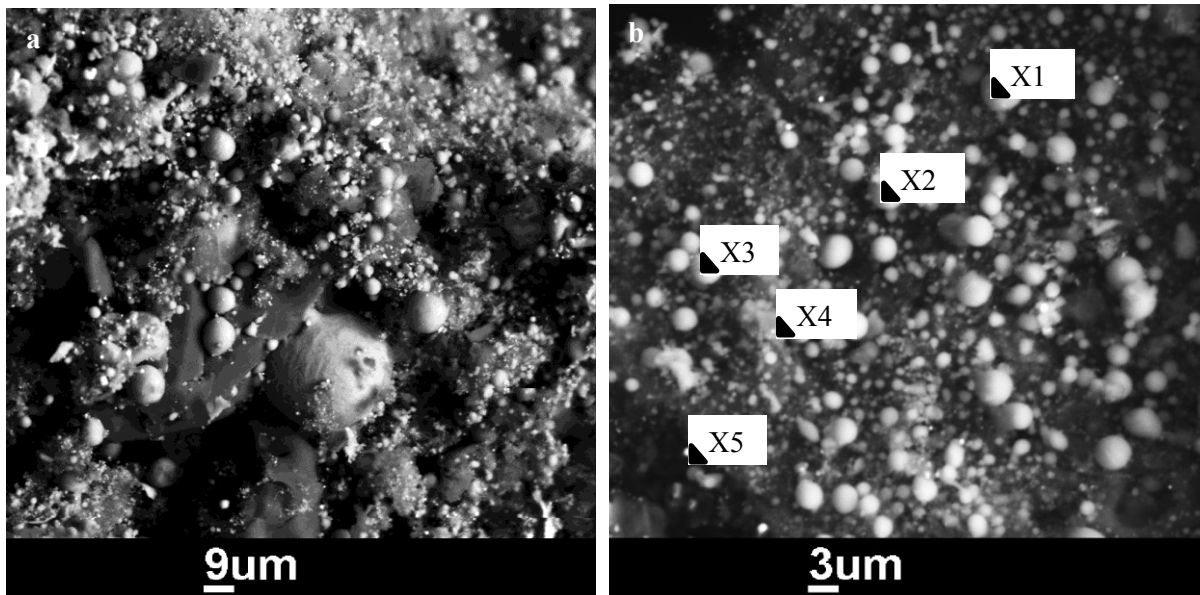


Element	X1	X2	X3	X4	X5
Fe	4,92	5,86	0,39	2,96	2,45
Ca	0,01	0,30	0,10	0,00	0,37
K	21,61	18,92	14,93	24,82	8,05
Si	39,59	49,11	34,96	18,23	37,90
Al	8,13	6,93	15,64	9,69	4,42
Mg	0,11	0,05	0,00	0,22	0,44
O	23,92	16,95	29,72	38,37	42,70

Abbildung 38: a) Koksoberfläche aus der Teufe von 6800 mm REM; 500x b) Kugelförmiger Schlackentropfen REM 1500x; Ansteigende Ausbildung der Tropfen auf der Oberfläche

Beispielhaft wurden in **Abbildung 38 b)** von einem großen Schlackentropfen EDX-Analysen von typischen Punkten erstellt. Diese kugelförmigen Schlackentropfen bestanden hauptsächlich aus SiO_2 und Al_2O_3 mit nur geringen Gehalten an MgO und CaO . Daraus folgt, dass auf der Koksoberfläche eine hohe Siliziumreaktivität vorhanden ist. Eine Anreicherung mit Kalium wirkt sich tendenziell basisch aus und senkt die Aktivität.

In der Koksebene in über 7000 mm Teufe in **Abbildung 39**, die in der Abtropfzone des Hochofens kurz oberhalb der Blasformebene lag, nahm die Anzahl der großen Schlackentropfen auf der Koksoberfläche wieder ab, wobei diese fast komplett von einer schmelzflüssigen Phase bedeckt war. Die Vielzahl der vorhandenen Schlackentropfen bewegten sich in der Größenordnung von drei Mikrometern und waren gleichmäßig über die Proben verteilt.



Element	X1	X2	X3	X4	X5
Fe	0,52	0,70	1,08	0,96	83,02
Ca	4,71	5,31	2,56	0,68	1,17
K	5,34	5,06	5,78	0,43	1,00
Si	26,22	26,34	23,88	3,23	4,78
Al	12,83	13,39	18,64	38,50	3,58
Mg	7,97	10,35	8,78	18,72	2,48
O	39,14	36,08	36,24	37,07	0,00

Abbildung 39: Koksoberfläche der Ebene aus der Teufe von über 7000 mm; a) Bildung von einer Schmelzphase auf dem Koks (500 fache Vergrößerung); b) Untersuchung der Kugeln auf der Oberfläche (1500 fache Vergrößerung)

Die Analysen der einzelnen Schlackentropfen X1 bis X4 in **Abbildung 39 b)** zeigen, dass die Kaliumgehalte im Vergleich zur Teufe von 6800 mm sprunghaft abgenommen haben und nur noch in einem Bereich von ca. 5 – 6 Mass.% liegen. Des Weiteren stiegen die Gehalte von CaO und MgO in den Tropfen an der Oberfläche stark an und wiesen teilweise höhere Gehalte als in den Ascheanalysen auf. Silizium, Aluminium und Magnesium waren weiterhin die am häufigsten vertretenen Elemente auf der Koksoberfläche. Zudem konnten kleine Eisentropfen in Punkt X5 gefunden werden, die sich auf dem Koks abgesetzt haben.

Die Ascheverteilung in der Koksmatrix wird mit einem Blick in das Innere des Kokses, wie in **Abbildung 40** gezeigt, verdeutlicht. Die Asche kann als kompakte oder auch als feinverteilte oxidische Bestandteile in dem Koks auftreten. Die Lage der Einbettmasse zeigt exemplarisch die Porosität und somit auch die Durchgasbarkeit des Kokses.

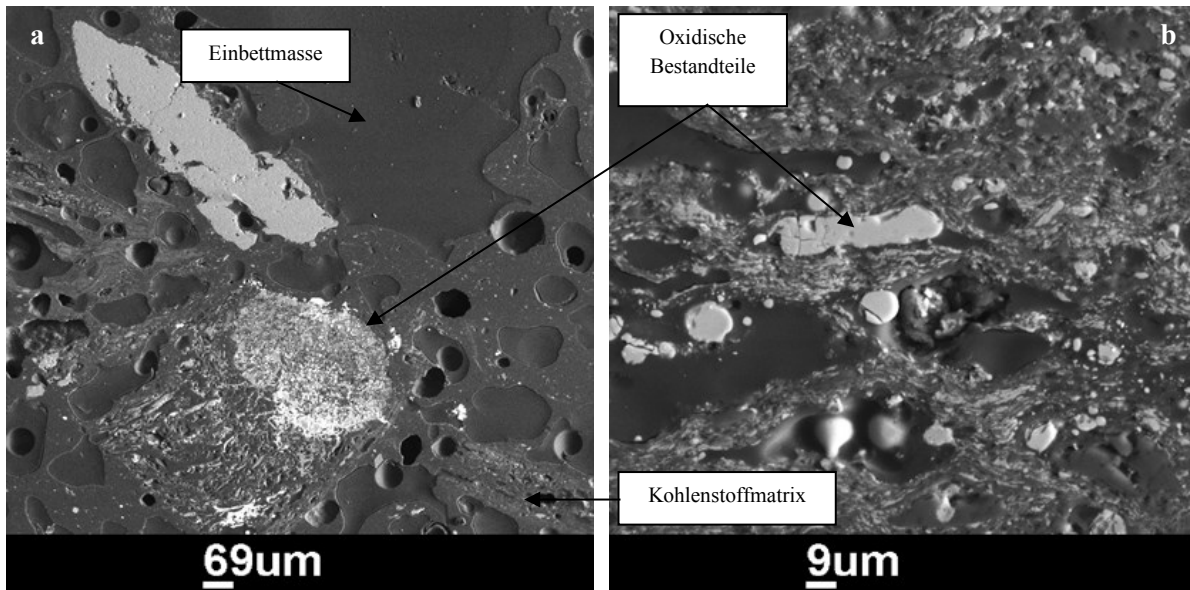


Abbildung 40: Schlichtbild durch einen Koksbrocken mit deutlich sichtbaren oxidischen Bestandteilen

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die in der Koksmatrix eingeschlossene Asche durch den Kohlenstoffabbbrand an der Oberfläche freigelegt wird. Die vorliegenden Temperaturen und die verringerten Schmelzpunkte der Gangart verringern die Viskosität. Die Asche wird dadurch schmelzflüssig und bildet Tropfen. Mit steigendem Kohlenstoffabbbrand vergrößern sich die Tröpfchenzahl und -größe. Diese können von der Koksoberfläche reduziert werden oder mit der Primärschlacke abfließen. Durch offene Porosität reagiert nicht nur die makroskopische Außenseite, sondern die komplette freie Oberfläche im Inneren des Kokes. Durch eine Alkalienanreicherung im Inneren des Kokes kann die Asche auch frühzeitig erweichen und analog zu **Abbildung 39** als Tropfen an die Oberfläche vordringen. Der niedrige Gehalt an CaO in den Schlackentropfen führt zu einer hohen SiO₂-Aktivität und somit zu einer hohen Reaktivität mit Kohlenstoff.

Die Alkalienmonoxide reichern sich in den sauren schmelzflüssigen Schlackentropfen an, welche in Höhe der Blasformebene wieder ausdampfen und im Hochofen aufsteigen. Kaliumoxid senkt den Schmelzpunkt der gebildeten Schlacke und das Eutektikum weist eine Temperatur von ca. 700 °C auf, wie es der **Abbildung 59** zu entnehmen ist. Aus der hohen SiO₂-Aktivität der Koksasche und der reduzierenden Atmosphäre in der Blasformebene folgt, dass der Koks einen erheblichen Teil zur SiO-Bildung im Unterofen beisteuert, wenn sich das Kalium aus dem Koks verflüchtigt. Dies wird auch mit der Abnahme des SiO₂/Al₂O₃-Verhältnisses im unteren Bereich des Hochofens bestätigt.

6.3. Analyseergebnisse der Eisenproben aus dem Versuchshochofen

In diesem Abschnitt werden die Versuchsergebnisse der Eisenproben vom Beginn der kohäsiven Zone aus dem Versuchshochofen diskutiert. Es wurden REM-Bilder aufgenommen und an repräsentativen Oberflächen EDX-Linienanalysen erstellt, um die Siliziumaufnahme bildlich darzustellen. Dazu wurden die Gehalte an Eisen, Silizium und Magnesium untersucht. Für die Gesamtübersicht wurden jeweils Übersichtsaufnahmen der Eisenproben in **Abbildung 60** bis **Abbildung 67** im Anhang eingefügt. Die chemischen Gehalte wurden über die gesamte Eisenprobe homogen gemessen, wie es mit der Linienanalyse beschrieben wird. Die angegebenen Gehalte in den Diagrammen wurden auf ihren jeweiligen Metallgehalt umgerechnet. Die Länge der untersuchten Linie wurde so gewählt, dass die Gesamttiefe des Siliziumprofils im Eisen dargestellt werden konnte.

6.3.1. Siliziumaufnahme an der Eisenoberfläche

Der in **Abbildung 41** dargestellte Ausschnitt stammt von Pellets, welche aus einer nicht versinterten Pelletebene oberhalb der kohäsiven Zone geborgen wurden. Das innere Gefüge ist sehr heterogen. Eisen- und Gangartbestandteile können deutlich voneinander unterschieden werden. Das Eisen im Pellet ist reduziert und bildet eine helle Matrix um die dunkle Gangart. Die schwarzen Flächen sind Poren im Pellet. Die Eisenphase ist sehr homogen und nennenswerte Siliziumgehalte sind nur in der Gangartphase vorhanden, die mit einem gleichzeitigen Anstieg von Magnesium korrelieren. Wenn Messpunkte auf einer Pore liegen, fallen alle Phasenbestandteile auf Null ab.

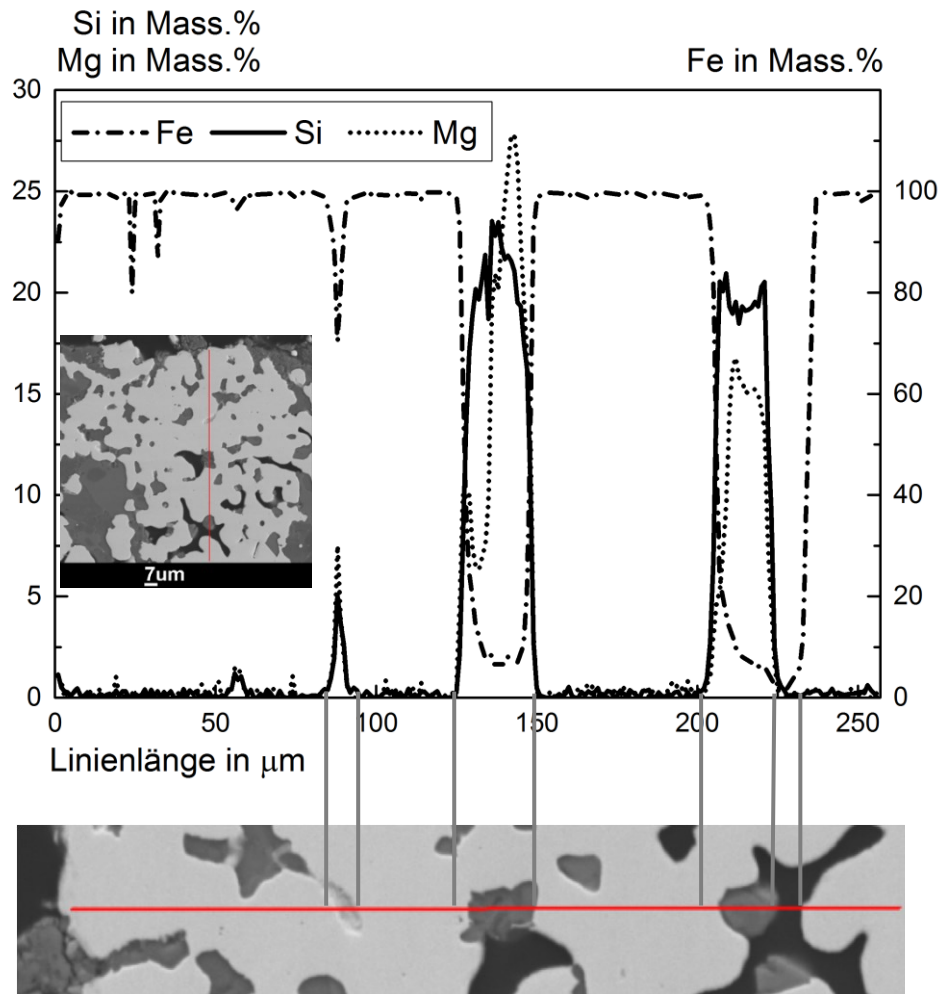


Abbildung 41: Linienanalyse über eine Eisenprobe mit reduziertem Eisen aus einer Teufe von 4000 mm des Versuchshochofens

Die zweiten untersuchten Eisenproben stammten aus einem Pelletverbund kurz vor der kohäsiven Zone in ca. 4000 mm Teufe. Die Bildung einer homogenen Phase ohne Gangartbestandteile im Randbereich deutet darauf hin, dass dieser Bereich nicht nur erweicht, sondern temporär aufgeschmolzen war. Dies wird in der **Abbildung 42** gezeigt. In **Abbildung 60** und **Abbildung 61** des Anhangs wurde eine Übersichtsaufnahme der Pellets hinterlegt. Aus den Bildern ist zu entnehmen, dass die restliche Probe wie in **Abbildung 41** aussah. Der Siliziumgradient tritt in dem gesamten aufgeschmolzenen Bereich auf. Des Weiteren waren in der Eisenphase viele Poren vorhanden. Im direkten Randbereich sind Korngrenzen zu sehen, die rissförmig in das Innere der Probe hineinragen. Wird die Linienanalyse betrachtet, ist ein Gangartbereich nur an der direkten Oberfläche des Pellets zu finden. Silizium ist im Randbereich der Eisenphase gelöst und fällt von dort aus gleichmäßig zum Probeninneren hin ab. Vom Randbereich bis zur Mitte bildet sich somit ein Konzentrationsgradient des Siliziums im Eisen aus. In den Seigerungen sind deutliche Siliziumanstiege zu sehen, die mit der Entfernung zum Probenrand abnehmen.

Je tiefer die Seigerungen in die Probe verlaufen, desto kleiner wird der gemessene Siliziumpeak im Eisen. Der Eisengehalt steigt mit abnehmendem Siliziumgehalt kontinuierlich an, während Magnesium nur im Randbereich bedeutende Gehalte aufweist, woraus zu schließen ist, dass keine Gangart mehr zwischen dem Eisen vorhanden ist.

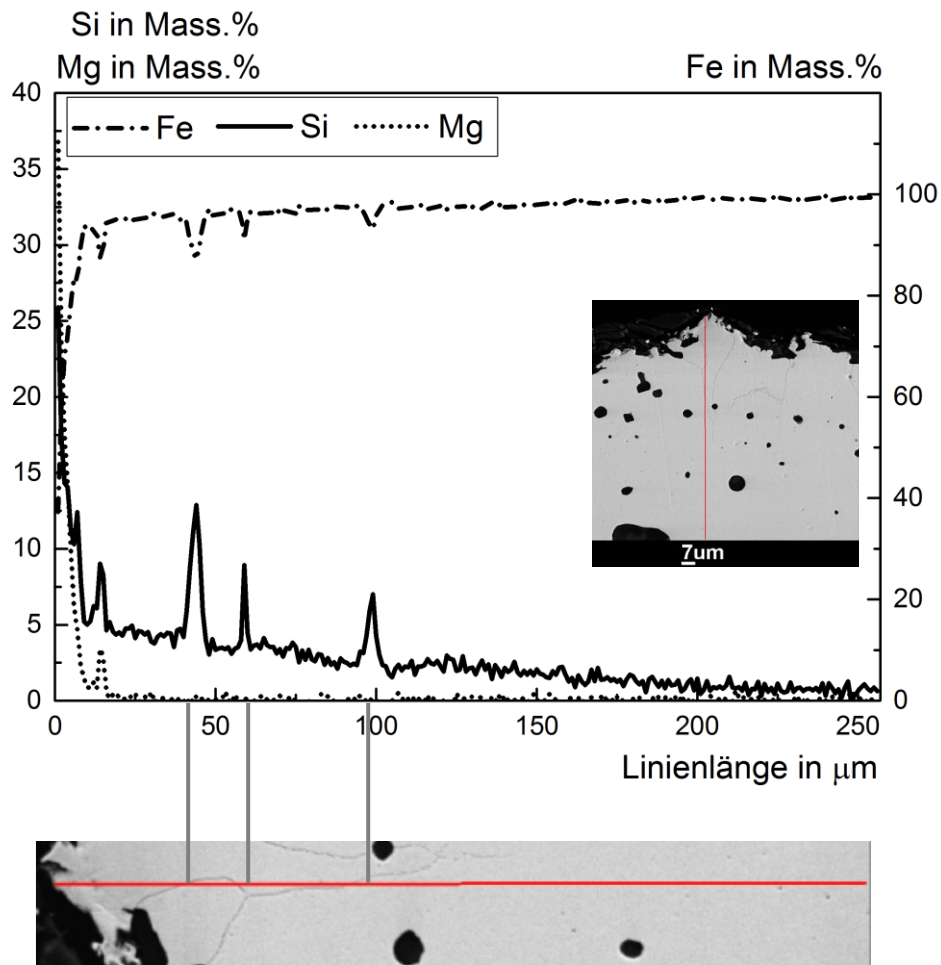


Abbildung 42: Linienanalyse über eine Eisenprobe aus dem Erweichungsbereich des Hochofens in ca. 4500 mm Teufe

Wird der Randbereich der durchreduzierten Pellets aus der Nähe der kohäsiven Zone im REM betrachtet, ist die Eisenphase sehr homogen und porenfrei. Außerdem ist die Eisenphase in **Abbildung 43** mit dicken schwarzen Graphitstreifen durchzogen. Dies lässt auf kohlenstoffgesättigtes Eisen schließen. An den Randzonen können vereinzelte Gangartablagerungen erkannt werden. Vom Rand bis zur Probenmitte ist der gelöste Anteil des Siliziums im Eisen gleich. Der Siliziumgehalt im Eisen entspricht einem homogenen Wert von ca. 2 Mass%. Silizium.

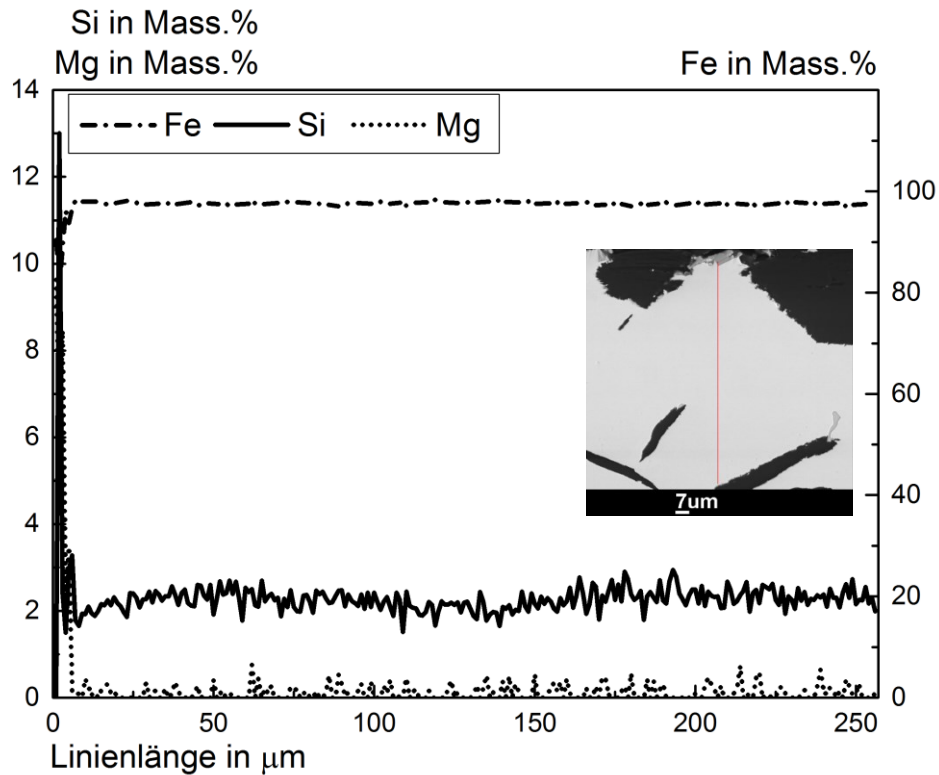


Abbildung 43: Linienanalyse über eine Eisenprobe aus dem Schmelzbereich des Hochofens

Als letzte Proben wurden Eisentropfen aus der Blasformebene untersucht, die sowohl direkt dem Heißwind, als auch der Kohlenstoffverbrennung ausgesetzt waren. Diese Tropfen wurden von den Koksoberflächen entnommen. Das innere Gefüge der Proben ist vergleichbar mit dem durchreduzierten mit Graphit gesättigten Eisen. Die Linienanalyse zeigt eine deutlich höhere Siliziumaufnahme von 5 – 6 Mass.% Silizium in der Eisenprobe im Vergleich zur vorherigen Probe. Diese Werte sind gleichmäßig, wie sie in **Abbildung 44** dargestellt sind, über den Eisentropfen verteilt. Eine Gangartphase ist wieder nur im Randbereich der Probe vorzufinden. Der Einschluss im rechten Bildrand ist Mangansulfid.

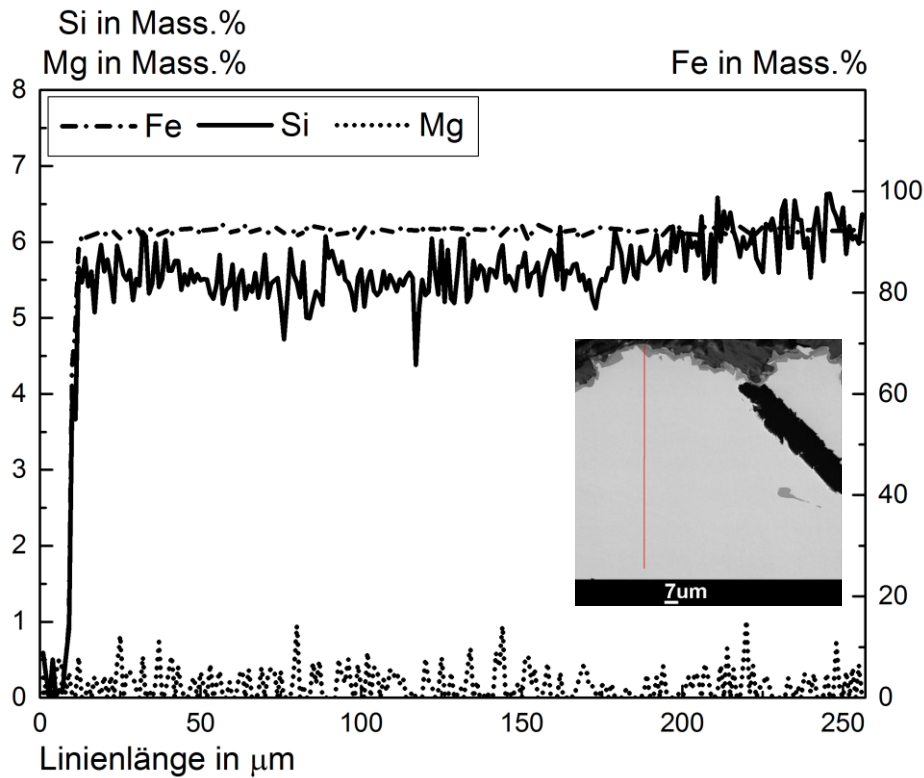


Abbildung 44: Linienanalyse über einen Eisentropfen aus der Wirbelzone des Hochofens

Der Unterschied zwischen den aus dem Versuchshochofen geborgenen Pellets und den Proben aus den Experimenten am Vakuuminduktionsofen ist, dass die Eisenpartikel im Induktionsofen komplett aufgeschmolzen werden und der Siliziumgehalt durch Diffusion homogen in der Eisenprobe verteilt wird. Im Versuchshochofen erweicht das Eisen in der kohäsiven Zone langsamer, als vergleichsweise im Induktionsofen, sodass feste und flüssige Phasen parallel vorliegen können.

In einer Eisenprobe aus einem industriellen Großhochofen wurden dieselben Ergebnisse wie im Versuchshochofen gefunden. Bei einem Blasformwechsel wurde eine Roheisenanlagerung aus der Blasformebene entnommen. Diese Probe wurde im IMET präpariert und auf Siliziumaufnahme mittels EDX untersucht. In **Abbildung 45** ist die Linienanalyse über die Eisenprobe dargestellt. Dabei wurde deutlich, dass das Eisen in der Wirbelzone einen Gehalt von 10 Mass.% Silizium aufweist. Zum Probeninneren fiel der Gehalt auf knapp 5 Mass.% ab. Im abgestochenen Roheisen sind bedeutend niedrigere Siliziumgehalte enthalten, als jene, welche in der Blasformebene gefunden wurde. Das hochsiliziumreiche Roheisen wird mit dem Roheisen im Gestell auf einen niedrigen Gehalt homogenisiert. Wenn die Eisen- und Siliziumgehalt in der Probe stark schwanken, sind u.a. Mangansulfide in der Probe eingeschlossen. Dies ist vor allem im nicht kohlenstoffgesättigten Bereich ausgeprägt und kann über den gesamten Teil der Probe nachgewiesen werden.

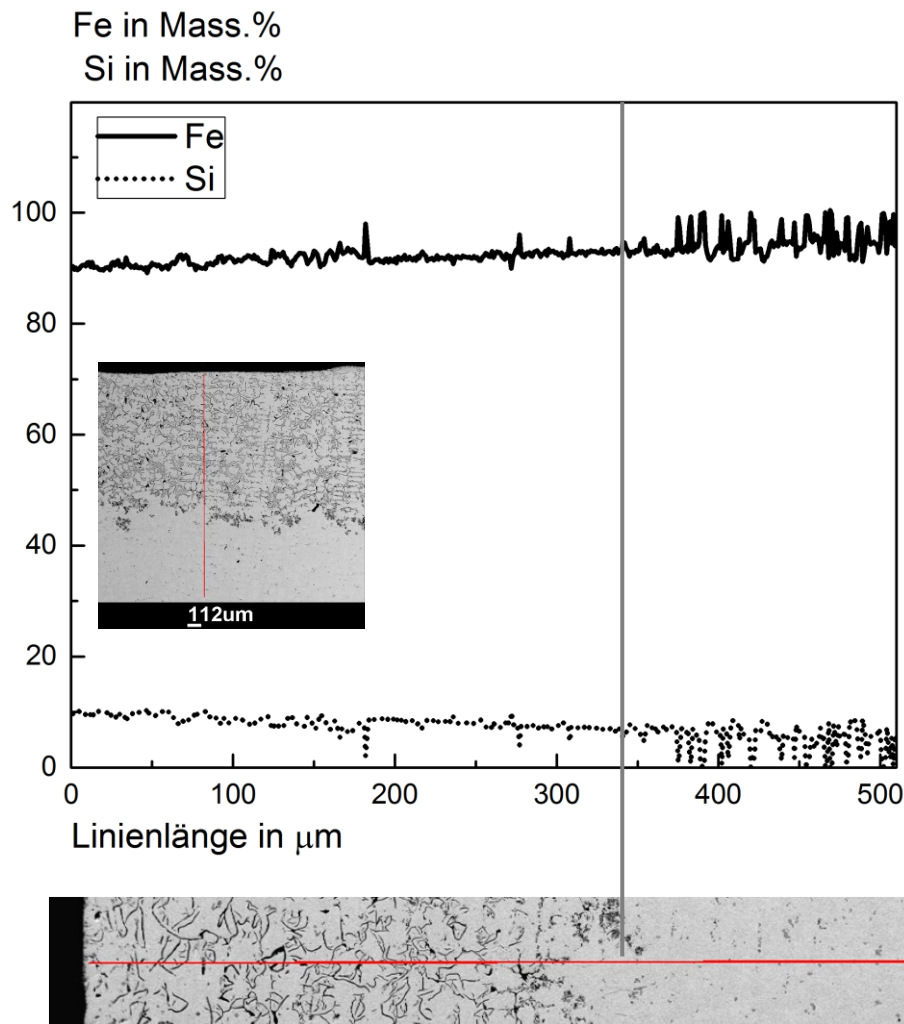


Abbildung 45: Linienanalyse über eine Eisenanlagerung in einem Großhochofen auf Höhe der Blasformebene

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Siliziumaufnahme am Anfang der kohäsiven Zone beginnt. Für die Aufnahme ist eine reduzierte, angeschmolzene Eisenphase notwendig. Silizium wird über die Kontaktfläche zwischen Gas und Eisenoberfläche aufgenommen und diffundiert mit dem Konzentrationsgradienten in das Eisen hinein. Weist die Probe eine große Porigkeit auf, beschleunigt sich die Siliziumaufnahme. Eine direkte Aufnahme über die vorhandene Gangart ins Eisen konnte nicht nachgewiesen werden. Die kurze Reaktionszeit im Hochofen reichte nicht aus, die Gleichgewichtswerte von Rein et al. [Rei63] zu erreichen. Mit steigendem Volumen der kohäsiven Zone wird demnach auch die Siliziumaufnahme begünstigt.

In der Blasformebene wurden die größten Siliziumgehalte im Roheisen bestimmt. In dieser Zone herrschen die höchsten Temperaturen und die höchste Konzentration von gasförmigem SiO . Der Koks und die Einblaskohle werden vergast und die Asche wird mit einer SiO_2 -Aktivität von ca. 0,7 in der reduzierten Atmosphäre freigelegt.

Mit der Probe aus der Blasform eines industriellen Hochofens konnten die Ergebnisse aus dem Versuchshochofen bestätigt werden. Eisen nimmt in der Schmelzphase Silizium auf. Eine zwangsläufige parallele Kohlenstoffsättigung in den Eisenproben, wie in **Abbildung 42** dargestellt, konnte für die Siliziumaufnahme des Versuchshochofens nicht nachgewiesen werden.

6.4. Instationärer Betriebszustand an einem industriellen Hochofen

In **Abbildung 46** wird beispielhaft gezeigt, dass die oben diskutierte Hypothese der Siliziumaufnahme auch bei einem industriellen Hochofen wiedergefunden werden können. Dazu wurde die Entwicklung des Siliziumgehalts in Abhängigkeit der Abstichmenge nach einem 117 Stunden Stillstand dargestellt. Des Weiteren wurde die Entwicklung der Schlackenbasizität mit angegeben. Die Schlackenprobe gibt dabei die Abstichnummer wieder, da pro Abstich eine Schlackenprobe gezogen wurde. In der Abbildung ist dargestellt, dass der Siliziumgehalt im Roheisen nach dem Stillstand bei anfangs 4 Mass.% liegt. Mit den folgenden Proben steigt der Siliziumgehalt im Roheisen auf über 6 Mass.% an. Erst danach fällt der Siliziumgehalt linear über die Zeit auf knapp 1 Mass.%, bis er sich auf normale Gehalte einpendelt.

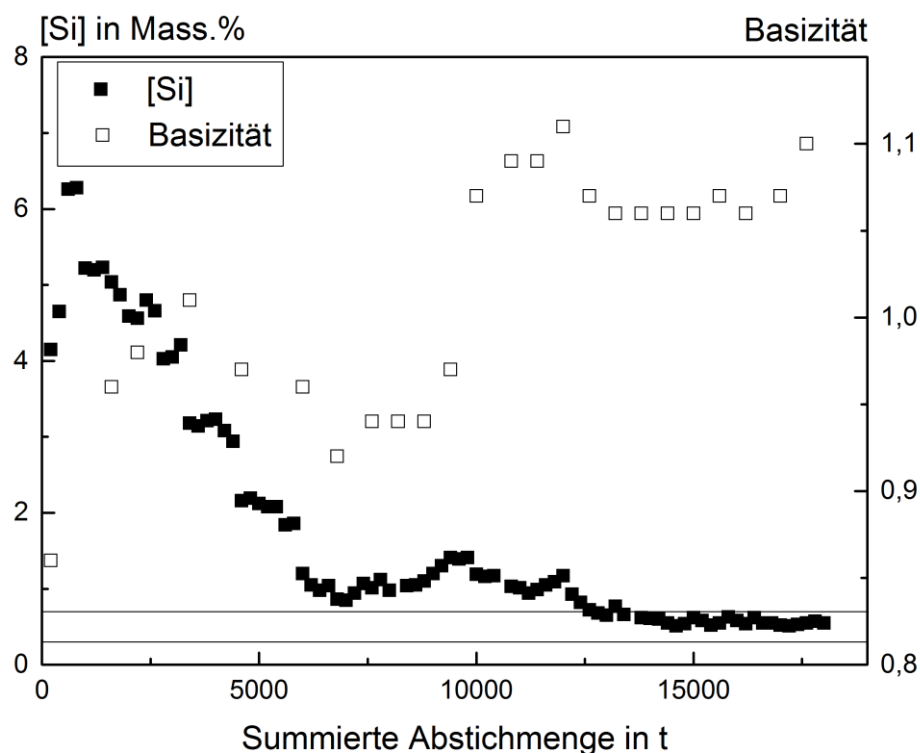


Abbildung 46: Silizium im Roheisen und Schlackenbasizität nach einem 117 Stunden Stillstand in Abhängigkeit der summierten Abstichmenge

Dieser Verlauf lässt sich damit begründen, dass sich das Roheisen in der kohäsiven Zone eines industriellen Hochofens bei einem Stillstand über die Höhe mit Silizium anreichert und nach dem Wiederanblasen abgeschmolzen wird. Der Siliziumgehalt im Roheisen normalisiert sich erst nach ca. 8 Stunden wieder, wenn die beim Stillstand im Ofen befindliche Möllerschicht ausgetragen wurde. Der Anfangsgehalt resultiert aus dem Austausch zwischen dem noch im Ofen vorhandenen flüssigen Roheisen und der vorliegenden Schlacke. Das während des Stillstandes im Gestell vorliegende Roheisen hat einen niedrigeren Wert, als das frisch abschmelzende Roheisen. Die deutlichen Aufsilizierungen beim ersten Abstich sind jedoch darauf zurückzuführen, dass der Hochofen erst nach einer bestimmten Zeit nach dem Anblasen wieder abgestochen wird und sich somit das siliziumreiche Roheisen aus der kohäsiven Zone mit dem Roheisen im Gestell vermischt. Je höher das Eisen in der kohäsiven Zone lag, desto weniger Silizium ist in ihm gelöst. Dies konnte in den Tiegelversuchen nachgewiesen werden.

6. Labor- und Betriebsergebnisse

Eine wichtige Komponente ist die Umgebung in der kohäsiven Zone. Liegt während des Anblasens viel Koks vor den Blasformen und den Schichten darüber, können die hoch siliziumreichen Schlackentropfen auf der Koksoberfläche das Silizium als Gasform abgeben. Ferner sind Komponenten wie siliziumreiche Schlackenbildner oder Gangart aus dem Sinter zu nennen, die zur Aufsilizierung des Eisens beitragen.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist zusätzlich die Temperatur im Hochofen während eines instationären Zustandes. Wenn der Ofen während einer Stillstandszeit viel Temperatur verloren hat, muss diese durch außerplanmäßigen Brennstoff in Form von Koks ausgeglichen werden. Damit wird wiederum siliziumreiche Asche in den Ofen eingetragen. Ein stabiler Siliziumgehalt im Roheisen stellte sich erst ein, wenn der beim Stillstand im Ofen vorhandene Möller ausgetragen wurde und sich ein stabiles Temperaturniveau im Hochofen eingestellt hat.

7. Maßnahmen zur Reduzierung des Siliziumgehalts im Roheisen

Mit den Ergebnissen der Untersuchungen dieser Arbeit lassen sich Aussagen zur Ofensteuerung in Hinblick auf den Siliziumgehalt im Roheisen angeben. Am Hochofen gibt es viele Möglichkeiten direkt in den laufenden Prozess einzugreifen, jedoch beeinflussen sich alle Parameter untereinander, sodass ein schnelles Regeln des Siliziumgehaltes nicht möglich ist. Der Hochofenprozess ist auf den Siliziumgehalt geradezu optimiert.

Der Prozess kann sowohl über die Gicht mittels Einsatzstoffen und Schüttungsprofilen, als auch durch Einblasen von Brennstoffen oder Stäube über die Blasformen, gezielt gesteuert werden. Weitere Maßnahmen zur Siliziumabsenkung können erst nach dem Abstich durchgeführt werden, die aber mit großem Aufwand und Kosten verbunden sind. Um diese zu sparen, ist es unabdingbar, den Hochofenprozess kontrolliert zu führen und das Problem verfahrenstechnisch zu lösen. Zwei Betriebszustände sind dabei zu unterscheiden: Der stationäre und instationäre Betriebszustand.

7.1. Maßnahmen bei einem stationärem Hochofenprozess

Über die Blasformen wird Heißwind in den Hochofenprozess geblasen, welcher für die ablaufenden Reduktionen notwendig ist. Der Heißwind wird zusätzlich mit Sauerstoff angereichert, um die Leistung des Hochofens zu erhöhen. Dies trägt dazu bei, dass die Temperatur in der Wirbelzone ansteigt. Die hohe Temperatur begünstigt die Bildung von SiO-Gas bei gleichzeitigem Vorliegen einer Schlacke/Asche mit einer hohen SiO₂-Aktivität. Nach heutigem Stand der Technik wird zusätzlich Feinkohle über die Blasformen in die Wirbelzone eingeblasen. Damit wird mit der hoch reaktiven Kohle siliziumreiche Asche zugeführt. Durch die große freie Oberfläche der Kohle, die vorliegende Temperatur und die Atmosphäre, hat die Asche ein hohes Reaktionspotential; SiO wird gebildet. Anhand von Prozessdaten wird deutlich, dass der Siliziumgehalt bei Beginn des Einblasens von Kohlenstoff ansteigt. Als weitere Siliziumkomponente ist die Primärschlacke zu nennen, die durch die kohäsive Zone und die Wirbelzone tropft und dort an den SiO bildenden Reaktionen beteiligt ist.

Eine Möglichkeit die SiO-Gasbildung in der Blasformebene zu reduzieren, wäre die Kohle ggf. während der kritischen Phase durch aschefreies Erdgas oder basische Kohlen zu ersetzen, um damit weniger saure Ascheoxide in die Wirbelzone einzutragen. Eine Kostenwirtschaftlichkeit ist zu prüfen. Eine sinnvolle Modifikation ist die Minimierung der Aschemenge bzw. eine Erhöhung der Basizität der Feinkohlenaschen. Als weitere Kohleart ist die Braunkohle zu nennen, da diese in gewissen Abbaugebieten hoch basisch (B = 9) ist. Das Einblasen der Braunkohle wird an ausgewählten Hochöfen in Deutschland erfolgreich betrieben, jedoch konnten durch das Einblasen der Braunkohle noch keine Verbesserungen in Bezug auf den Siliziumgehalt im abgestochenen Roheisen statistisch nachgewiesen werden. Eine wirtschaftliche Nutzung von Braunkohle ist zudem von den vorhandenen Anlagegegebenheiten abhängig, da sie bedeutend weniger Kohlenstoff als eingesetzte Steinkohle enthält. Wenn die verfügbare Einblasleistung höher als die Steinkohlemahlleistung ist, ist eine sinnvolle Nutzung von

vorgemahlener und getrockneter Braunkohle gegeben [Fis13]. Auch das parallele Einblasen von basischen Schlacken oder auch Eisenoxiden mit der Steinkohle ist eine Möglichkeit, die saure Asche direkt in der Wirbelzone abzubinden. Dabei ist aber vor allem auf die Abrasion der Anlage durch die eingesetzten Schlacken zu achten, durch die erhebliche Schäden in den Zuleitungen zum Hochofen entstehen können. [Hen14], [Fri12]

Als weitere Maßnahme kann vermehrt Dampf in die Wirbelzone eingeblasen werden. Das H_2O dissoziiert und senkt somit die Flammtemperatur. Durch die niedrigere Temperatur wird weniger SiO -Gas gebildet. Dafür muss jedoch die Gesamtreduktionsmittelmenge angehoben werden, um die Spaltungsenergie auszugleichen.

7.1.1. Verfahrensänderungen an der Gicht

Die Koksmenge an der Gicht wird nach verschiedenen Parametern zusammengestellt. Die wichtigsten Faktoren sind die Gewährleistung der Durchgasbarkeit der Möllerschüttung und die Stützfunktion der Möllersäule. Daraus ergibt sich eine Mindestmenge an Koks. Der weitere Koksbedarf wird bestimmt aus dem Einsatz von Einblaskohle und der Wärmeabfuhr an der Ofenwand. Ein Ofen mit einem optimalen Verhältnis zwischen Wand- und Mittengängigkeit verbraucht am wenigsten Reduktionsmittel und gibt somit weniger saure Asche an den Ofen ab.

Die Basizität des Möllers sollte dementsprechend gewählt werden, dass die Reduktion des Eisens erst spät abgeschlossen ist. Dies ist mit MgO realisierbar, welcher das FeO im Sinter stabilisiert [Lem14]. Die Schlacke besitzt dadurch einen höheren Schmelzpunkt und der Sauerstoffpartialdruck ist in der Schlacke lange hoch. Des Weiteren sollte bei der Einstellung der Schlacke auf Kies verzichtet werden, der lokale SiO_2 -Aktivitätsmaxima erzeugt.

Für einen störungsfreien und effektiven Hochofenbetrieb müssen die Alkalien, die im Hochofen einen Kreislauf bilden und sich anreichern, in regelmäßigen Zeitintervallen aus dem Ofen entfernt werden. Alkalien, insbesondere Kalium, wirken in Schlacken basisch, wodurch eine saure Betriebsschlacke ($B = 0,9$) notwendig ist, um diese in ihr zu binden und aus dem Ofen auszubringen. Diese Schlacke wird wegen ihrer niedrigen Liquidustemperatur meistens bei Stillständen eingesetzt. Die Ergebnisse der Arbeit haben gezeigt, dass eine Schlackenmodifikation von 1,2 auf 0,9 im instationären Betriebszustand keinen signifikanten Unterschied auf den Siliziumgehalt im Roheisen hat. (Kapitel 6.1.2)

7.1.2. Einflussgebiet kohäsive Zone

Eisen nimmt Silizium in der kohäsiven Zone über die Gasphase auf. Daraus folgt, dass das Volumen der kohäsiven Zone eine wichtige Einflussgröße im Austausch mit der Gasphase ist. Damit können drei Faktoren für den späteren Siliziumgehalt im Roheisen ausgemacht werden:

- 1) SiO-Angebotsstrom
- 2) Spez. Austauschfläche (m^2/t_{RE}) zwischen SiO-Gas und flüssigem Eisen (kohäsive Zone)
- 3) Verweilzeit des Eisens in der kohäsiven Zone

Wenn die kohäsive Zone und zusätzlich die Produktionsrate hoch sind, wird sich trotz des hohen Austauschvolumens wenig Silizium durch die geringe Aufenthaltszeit im Roheisen lösen. Ist die Produktionsrate jedoch klein, steigt die Aufenthaltszeit der Roheisenschmelze an und somit auch der Siliziumgehalt. Je höher der Angebotsstrom von SiO ist, desto mehr Silizium wird im Eisen gelöst.

Damit ist der Bereich zwischen Blasformebene und Anfang der Liquiduslinie im Hochofen ein entscheidender Faktor zur Regulierung des Siliziumgehalts.

7.1.3. Auswirkungen im Gestell

Im Gestell liegen das Roheisen und die Schlacke im flüssigen Zustand nebeneinander vor. Eine deutliche Durchmischung beider Phasen ist nicht gegeben, da der Dichteunterschied zu einer Phasentrennung führt. Die Kontaktfläche im Gestell ist demnach, vereinfacht angenommen, die innere Querschnittsfläche des Hochofens. Im Gestell herrschen Temperaturen zwischen 1450 – 1550 °C, bei denen nur ein geringer Siliziumaustausch zwischen den beiden Phasen zu erwarten ist. Weitere temporäre Austauschflächen entstehen, wenn das Roheisen aus der kohäsiven Zone in das Gestell durch die Schlacke abtropft und wenn beim Abstich das Roheisen und die Schlacke abgestochen werden. Beim Abtropfen und beim Abstich sind die Austauschzeiten gering, aber die Austauschfläche maximal, sodass beide Phasen dabei miteinander reagieren.

7.1.4. Diskussion der Einflussfaktoren

Mit den Ergebnissen kann zusammenfassend gesagt werden, dass das Roheisen zwischen dem Anfang der kohäsiven Zone und Blasformebene aufsiliziiert wird. Dabei sind die Haupteinflussfaktoren die Austauschzeit, die spez. Austauschfläche und der SiO-Angebotsstrom von großer Bedeutung. Alle drei Regelgrößen sind über Steuergrößen des Hochofens beeinflussbar. In **Abbildung 47** wird der Zusammenhang vereinfacht graphisch verdeutlicht. Es ist zu beachten, dass die Beeinflussungsparameter auf weitere Prozesscharakteristika einwirken und auch Wechselwirkungen untereinander nicht ausgeschlossen werden können.

Die Austauschzeit bzw. -menge kann beispielsweise über die Produktionsrate beeinflusst werden. Je höher die Produktionsrate des jeweiligen Ofens ist, desto kleiner ist die Aufenthaltszeit des Eisens im Hochofen. Die Produktionsrate ist wiederum von der Begichtung und den Einstellungen an der Blasformebene abhängig. Das Volumen der kohäsiven Zone wird über die Zusammensetzung des Möllers aber auch über die Temperaturführung des Unterofens bestimmt.

Der SiO-Angebotsstrom, der vom Unterofen nach oben strömt, wird einerseits durch die Aktivität und die Menge des SiO₂ bestimmt, aber auch von den Gegebenheiten, die in der Wirbelzone des Hochofens vorliegen. In Hinblick auf die Temperatureinstellung in der Wirbelzone liegen einige Steuergrößen vor.

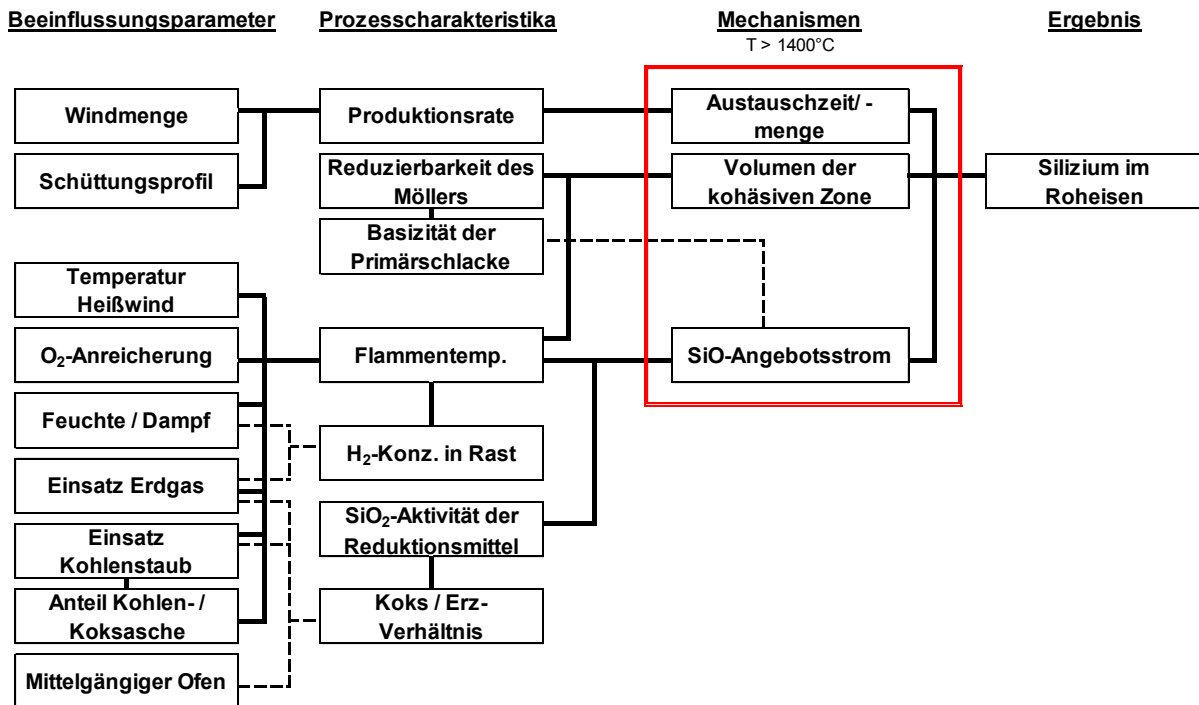


Abbildung 47: Einflussparameter auf den [Si]-Gehalt im Roheisen

7.2. Verfahrenstechnische Maßnahmen für einen instationären Betriebszustand

Das Stillsetzen und die Anfahrstrategie sind die entscheidenden Faktoren für die Entwicklung des Siliziumgehalts im Roheisen nach einem Stillstand. Beim Stillstand sollte das Austauschvolumen für gebildetes SiO-Gas aus der Schlacke bzw. Asche möglichst klein gehalten werden. Zusätzlich sollte keine erhöhte SiO₂-Aktivität in der Schmelzzone vorliegen. Aus diesem Grund ist darauf zu achten, frühzeitig auf das Einblasen von Kohle vor dem Stillstand zu verzichten und alternative SiO₂-arme Reduktionsmittel, wie Erdgas, zu verwenden. Die Viskosität der gebildeten Kohlenasche ist relativ hoch und tropft schlecht ab. Auf das Chargieren von Kies sollte vor dem Stillsetzen verzichtet werden, um keine lokalen Aktivitätsmaxima in der Schmelzzone zu bilden. Der Zusammenhang ist in Kapitel 6 dargestellt. Die Wirbelzonen sollten vor dem Abstopfen mit Dampf heruntergekühlt werden, sodass keine Temperaturhotspots vorhanden sind, die die Asche im Ofen auch beim instationärem Betriebszustand weiter vergast.

Die Anfahrstrategie nach einem Stillstand hat eine entscheidende Bedeutung bei der Aufnahme des Siliziums im Roheisen. Um die Reduktionsarbeit wieder anzufahren und das Temperaturniveau im Ofen wieder herzustellen, ist eine gewisse Menge an Extrakoks vor den Blasformen notwendig. Je mehr Koks vor den Blasformen liegt, desto höher ist die produzierte Aschemenge und die entstehende Temperatur. Die entstehende Asche wird unter diesen Bedingungen direkt reduziert. Wird zusätzlich Feinkohle in die Wirbelzone mit eingeblasen, wird noch mehr SiO-Gas generiert. Damit steigt der Siliziumgehalt im Roheisen nach einem Stillstand deutlich an. Empfehlenswert ist eine langsame bzw. moderate Anfahrstrategie mit SiO₂-armen Reduktionsmitteln wie Erdgas. Zusätzlich sollte eine moderate Anfahrstrategie gewählt werden, bei der der Hochofen erst nach längerer Zeit auf voller Produktion ist.

7.3. Rechnergesteuerte Vorhersagemodelle für Silizium in Roheisenschmelzen

Mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit wird gezeigt, dass die Siliziumaufnahme im Roheisen vor allem durch die SiO₂-Aktivitäten, die Ofentemperaturen und die Kinetik gesteuert wird. Der Austauschbereich mit dem SiO-Gas ist die Oberfläche des schmelzenden Eisens, welche bei den bisher erarbeiteten Vorhersagemodellen nicht oder nur indirekt berücksichtigt wird. Auch die Bildung des SiO-Gases wird nur über die Parameter wie Flammtemperatur und Reduktionsmitteleinsatz beschrieben. Durch die Betrachtungsweise werden die Haupteinflussgrößen wie die kohäsive Zone oder die entstehende SiO-Gas Menge mit einer Vielzahl an Parametern umschrieben, aber nicht deutlich definiert. Je mehr Parameter berücksichtigt werden, desto größer ist deren Beeinflussung untereinander. Es müssen alle Parameter in ihrem Wirken untersucht werden, da ein Hochofen ein Multiphasenreaktor ist. Je mehr Parameter in ein Modell aufgenommen werden, desto intensiver müssen auch die Korrelationen untereinander betrachtet werden.

Die rechnergesteuerten Vorhersagemodelle für Siliziumgehalte in Roheisenschmelzen werden in **Kapitel 4.3.7** nicht unter Berücksichtigung aller zur Verfügung stehenden Werte eines Hochofens ermittelt. Es werden beispielsweise für das Vorhersagemodell zweier Hochofen zwei verschiedene Portfolio an Einsatzparametern verwendet, sodass ein allgemeingültiges Modell nicht erstellt wurde. Auch wird in anderen Veröffentlichungen deutlich, dass die gewählten Parameter ausschließlich durch Korrelationen der Prozessdaten gefunden wurden und keine physikalisch, chemischen Experimentalergebnisse

zu Grunde liegen. Es wird somit ein definierter Zeitraum mit festgelegten Randbedingungen untersucht. Es ist jedoch nicht davon auszugehen, dass der gewählte Zeitraum repräsentativ für alle Betriebszustände ist. Diese mathematisch ermittelten Parameter werden teilweise kontinuierlich oder in Intervallen außerhalb des Ofens aufgenommen. Die signifikanten Parameter ändern sich zudem mit den Einsatzstoffen und dem Ofengang der jeweiligen Zeiträume. Dies führt dazu, dass sich die Übereinstimmung des trainierten zu den folgenden Zeiträumen verschlechtert. Falls mitlernende Parameter eingebaut werden, scheitert das Modell nach eigenen Erfahrungen spätestens dann, wenn die Mollerstruktur oder der Ofengang verändert wird.

Der Hochofen reagiert relativ träge auf verfahrenstechnische Änderungen, sodass es interessant ist, inwieweit sich eine solche Änderung auf den späteren Siliziumgehalt im Roheisen auswirkt. Ferner kann festgestellt werden, welche Parameter einen deutlichen Anstieg auf den Siliziumgehalt haben. Während eines stationären Betriebszustands verändert sich der Siliziumgehalt im Roheisen nicht nennenswert, außer wenn dieser Betriebszustand spontan gestoppt wird. Dies wäre z.B. der Fall bei unvorhersehbaren Schäden an den Blasformen oder an der Kipprinne. Nach einem unkontrollierten Stillsetzen steigt der Siliziumgehalt in der Roheisenschmelze nach dem Wiederanblasen an und fällt kurze Zeit später wieder ab. Ein verfahrenstechnisches Eingreifen auf das Aufsilizieren im Roheisen ist bei den spontanen Stillständen nicht möglich. Ein Vorhersagemodell kann nur dazu dienen, dass die wirksamen Parameter auf den Siliziumgehalt im Roheisen dargestellt werden. Diese verändern sich aber mit der Hochofenfahrweise.

Trotz alledem hat die Entwicklung von Simulationsmodellen mit Prozessdaten in den letzten Jahren deutlich zugenommen, und es wurden immer weitere Modelle in diesem Bereich entwickelt. Die Modelle nähern sich zwar dem gemessenen Siliziumgehalt im Roheisen an, jedoch vergrößert sich der Fehler mit steigender Laufzeit. Um in der Zukunft noch bessere rechnergesteuerte Vorhersagemodelle zu entwickeln, bedarf es intensive Untersuchungen der Reaktionen in der Blasformebene und im Hochofen. Eine Vereinfachung über die Prozessparameter ist derzeit nicht denkbar. Irgendwann wird es möglich sein, dass Rechnermodelle Siliziumvorhersagen abbilden können, jedoch müssen die Modelle nicht durch Prozessparameter, sondern durch physikalisches und chemisches Prozessverständnis entworfen und implementiert werden.

Ein vertrauenswürdiges, mathematisches Siliziumvorhersagemodell ist, basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit, noch nicht möglich. Bei den bisher entwickelten Modellen werden gemessene, statistisch korrelierte Parameter verwendet, womit die wichtigsten Parameter für solch eine Darstellung fehlen. Eine vertrauenswürdige Simulation des Siliziumgehalts in Roheisenschmelzen ist somit nicht gegeben. Mit den aktuellen Vorhersagemodellen können zwar Entwicklungstrends des Siliziums im Roheisen aufgezeigt werden, jedoch sind diese über einen langen Zeitraum nicht mehr aussagekräftig.

8. Zusammenfassung

Nach heutigem Stand der Technik werden in einem stationären Betriebszustand an einem Hochofen durchweg Siliziumgehalte im Roheisen um 0,5 Mass.% erreicht. Prozesstechnisch relevant ist nicht nur der absolute Gehalt, sondern die Schwankungsbreite, welche für den nachfolgenden Konverterprozess niedrig zu halten sind. Durch eine Erhöhung des Siliziumgehaltes entstehen Folgekosten, wie die Erhöhung der Kalkmenge und den daraus resultierenden Eisenverlusten im Konverter. Aus diesem Grund ist es unausweichlich, dass die Aufnahmemechanismen verstanden werden und gezielt auf die Einflussfaktoren reagiert werden kann.

In der Literatur wurden einige Ansätze genannt, mit denen die Siliziumaufnahme in das Roheisen während des Hochofenprozesses beschrieben wird. Viele Untersuchungen stützen sich dabei auf die Auswertung von Prozessparametern, Laboruntersuchungen oder lokale Probenahmen in den Wirbelzonen. Alle Untersuchungen bilden nur kleine Bereiche des komplexen Prozesses ab. Die gültigen Gleichgewichte zwischen kohlenstoffgesättigtem Eisen und Silizium wurden dazu von Rein et al. [Rei63] schon im Jahr 1963 intensiv untersucht und dargestellt. Danach liegt das Gleichgewicht zwischen kohlenstoffgesättigtem Roheisen und einer heutigen Hochofenschlacke bei ca. 22 Mass.% Silizium. Dies ist um ein Vielfaches höher, als der Siliziumgehalt im tatsächlich abgestochenen Roheisen.

In den letzten Jahren wurden immer mehr Untersuchungen auf die Modellentwicklung zur Vorhersage vom Siliziumgehalt im Roheisen bei stationären Betriebszuständen durchgeführt. Doch es wird deutlich, dass auch lernende numerische Ansätze auf Basis von Prozessdaten nur temporär nutzbar sind und mit der Zeit eine immer größere Standardabweichung entsteht. Des Weiteren werden über die Prozessparameter nicht die metallurgischen Vorgänge im Ofen betrachtet. Ein Vorhersagemodell für den stationären Betriebszustand ist durch den relativ konstanten Siliziumgehalt nicht notwendig.

Um den Vorgang der Siliziumaufnahme in das Roheisen zu verstehen, wurden Experimente zur Darstellung von unterschiedlichen Austauschmechanismen im Hochofen von Schlacke und Roheisen in Tiegelexperimenten durchgeführt und ausgewertet. Dabei wurde festgestellt, dass die Siliziumaufnahme im Bereich der kohäsiven Zone stattfindet. Weiter konnte nachgewiesen werden, dass die Reaktion zwischen der Schlacke und dem Roheisen im Gestell kaum zum Siliziumgehalt im abgestochenen Roheisen beiträgt. Vor allem über die Reduktionsmittel und siliziumreichen Phasen wird hauptsächlich hochreaktives Siliziumdioxid in den Hochofen eingebracht, welches in Regionen mit hohen Temperaturen reduziert wird. Das dort gebildete SiO-Gas bevorzugt anschließend den Übergang in das Eisen im Gegensatz zu der Reaktion mit dem freien Kohlenstoff zu SiC am Koks. Die Aufnahmemechanismen in das Eisen konnten nicht nur im Laborversuch, sondern auch anhand von Eisen- und Koksproben aus dem Versuchshochofen in Luleå bestätigt werden.

Mit diesen Ergebnissen können Aussagen über die Aufnahmemechanismen von Silizium in das Roheisen getroffen werden.

- 1) Die kohäsive Zone gibt das Austauschvolumen zwischen SiO-Gas und Eisen an
- 2) Die Flammtemperatur und die sauren Aschen generieren einen SiO-Gasstrom, der im Gegenstromprinzip mit dem Reduktionsgas durch die kohäsive Zone aufsteigt
- 3) Die Produktionsleistung des Hochofens gibt die Aufenthaltszeit des Roheisens in der kohäsiven Zone an und damit auch die Austauschzeit zwischen Roheisen und SiO-Gas

Eine Prozesseinstellung auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse an einem laufenden Hochofen ist bisher noch nicht erfolgt. In diesem Fall ist darauf zu achten, dass die in der Arbeit entwickelte Hypothese auf die Reduzierung von Silizium im Roheisen ausgelegt ist und Einfluss auf die Entschwefelung, die Roheisentemperatur und die Produktionsmenge haben kann. Anhand dieser Ergebnisse wurde eine Behandlungsempfehlung für geplante instationäre Zustände erstellt. Bei kurzfristigen Stillständen sind diese Mechanismen trotz geringer Vorlaufzeit durchzuführen.

9. Anhang

A.1. Kinetik transportbestimmter heterogener Reaktionen

In metallurgischen Reaktionen werden Stoffe von einer Phase in eine andere übertragen. In der Raffinationstechnik der Schmelzmetallurgie wird i.d.R. ein Stoff von der Metallphase in die Schlackenphase, in eine Gasphase oder einen nicht metallischen Feststoff überführt [Oet89]. In diesem Kapitel wird der Stofftransport durch die Kontaktfläche von zwei benachbarten Phasen beschrieben. Die Phasen liegen im fluiden Zustand vor, wie z.B. als Metallschmelze, flüssige Schlacke oder als Gasphase. Ist die dabei vorliegende Phasengrenzreaktion schnell, so ist der Stofftransport in der Phase geschwindigkeitsbestimmend. Unter diesen Bedingungen ist in der Phasengrenze das thermodynamische Gleichgewicht, Nernst'sches Verteilungsgleichgewicht, der transportierten Komponente i eingestellt nach:

$$K_i = \frac{c_{i,II}^*}{c_{i,I}^*} \quad (30)$$

c_i ist die Volumenkonzentration im mol m^{-3} der Komponente i in der jeweiligen Phase I oder II. Die Bezeichnung * gibt den Gleichgewichtswert an. Der Phasengrenzübergang ist in der Regel kein einfacher Übergang in der Form $c_{i,I} \rightarrow c_{i,II}$, sondern ein stöchiometrisch verketteter Vorgang. Aus diesem Grund muss der Mechanismus der Reaktion vollständig geprüft werden. In **Abbildung 48** ist ein einfacher Phasenübergang an einer Grenzfläche skizziert.

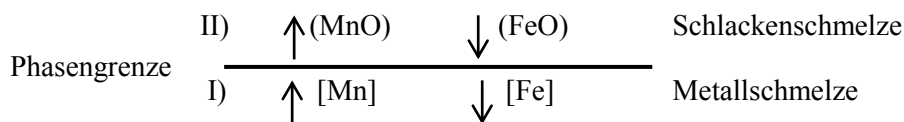


Abbildung 48: Skizze einer einfachen Austauschreaktion

Der Ladungsaustausch findet in der Grenzfläche statt und ist i.d.R. nicht geschwindigkeitsbestimmend. Zusätzlich ist zu beachten, dass die Umsatzgeschwindigkeiten gegenüber dem Ruhezustand beschleunigt sind, wenn sich die fluiden Phasen in turbulentem Strömungszustand befinden. Im Grenzfall kann angenommen werden, dass die Vermischung dafür sorgt, dass in jedem Zeitpunkt über das gesamte Volumen der Phasen I und II die Komponente i homogen verteilt ist. Es ist von einem Zustand perfekter Vermischung auszugehen. Diese Randbedingungen sind in metallurgischen Systemen mit hohen Umsatzgeschwindigkeiten hinreichend erfüllt.

Ausgehend von den Turbulenzen in den Phasenvolumina entstehen Grenzschichten an beiden Seiten der Phasenkontaktfläche, an der mittels Impuls-, Energie- und Stoffübertragung die Atome nach den atomaren Transportmechanismen, wie Leitung und Diffusion, ausgetauscht werden. Dies ist mit der Grenzschichttheorie beschrieben. Mit diesen Randbedingungen können Gleichungen am Beispiel des Stoffüberganges der Komponente i von der Phase I in die Phase II erstellt werden. Die folgenden Gleichungen entsprechen den Ansätzen von [Plu14]. Mit dem Ablauf der heterogenen Reaktion wird ein Stoffstrom n_i der Komponente i aus der Phase durch die gemeinsame Kontaktfläche F_{VII} in die

Nachbarphase II überführt. Die Stoffstromdichte γ_i ist in $[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$ und der Stoffstrom Γ_i in $[\text{mol s}^{-1}]$ definiert. Es folgt

$$\frac{dn_{i,I}}{dt} = \Gamma_{i,I} = F_{I/II} \cdot \gamma_{i,I}, \quad (31)$$

sodass mit $n_i = c_i V$

$$\frac{dc_{i,I}}{dt} = -\frac{F_{I/II}}{V_I} \cdot \gamma_i \quad [\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}] \text{ gilt.} \quad (32)$$

Der Transport durch die Grenzschichten erfolgt durch atomare Diffusion, wobei in der Phasengrenze keine Speicherkapazität von Atomen vorhanden ist. Wenn es sich um einen einfachen Übergang $i_I \rightarrow i_{II}$ handelt, gilt die stöchiometrische Kopplungsgleichung $\Upsilon_{i,I} = \Upsilon_{i,II} = \Upsilon_i$. Es gilt für diffusiven Transport durch die Strömungsgrenzschichten

$$\gamma_i = \gamma_{i,I} = -\frac{D_{i,I}}{\delta_I} \cdot \Delta c_{i,I} = \gamma_{i,II} = -\frac{D_{i,II}}{\delta_{II}} \cdot \Delta c_{i,II}, \quad (33)$$

wobei
$$\Delta c_{i,I} = (c_{i,I}^* - c_{i,I}) \text{ und } \Delta c_{i,II} = (c_{i,II} - c_{i,II}^*). \quad (34)$$

Wenn von einer verdünnten Lösung von i in Phase I und Phase II ausgegangen werden kann, ist die Notation mit Δc_i anstelle von Δa_i möglich. Mit der Definition des Stofftransportkoeffizient $\beta_i = D_i/\delta$ mit der Dimension ms^{-1} folgt weiter

$$\gamma_i = \gamma_{i,I} = -\beta_{i,I} \cdot \Delta c_{i,I} = \gamma_{i,II} = -\beta_{i,II} \cdot \Delta c_{i,II}. \quad (35)$$

Unter Berücksichtigung der Definition der Verteilungskonstanten K_i ergibt sich für die Ausdrücke $c_{i,I}^*$ und $c_{i,II}^*$

$$c_{i,I}^* = \frac{\beta_{i,I} \cdot c_{i,I} + \beta_{i,II} \cdot c_{i,II}}{\beta_{i,I} + \beta_{i,II} \cdot K_i} \quad \text{und} \quad (36)$$

$$c_{i,II}^* = \frac{\beta_{i,I} \cdot c_{i,I} + \beta_{i,II} \cdot c_{i,II}}{\frac{1}{K_i} \beta_{i,I} + \beta_{i,II}}. \quad (37)$$

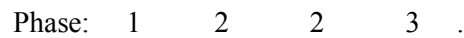
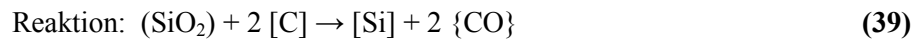
Es folgt die Stoffstromdichte aus den **Formeln (35) bis (37)** in welcher die Grenzflächenkonzentration $c_{i,I}^*$ und $c_{i,II}^*$ nach den **Gleichungen (36) und (37)** eliminiert werden.

$$\gamma_i = \left(\frac{\beta_{i,I} \cdot \beta_{i,II}}{\frac{1}{K_i} \beta_{i,I} + \beta_{i,II}} \right) \cdot \left(c_{i,I} - \frac{1}{K_i} \cdot c_{i,II} \right) = \beta_{i,\text{tot}} \left(c_{i,I} - \frac{1}{K_i} \cdot c_{i,II} \right) \quad (38)$$

Es können zwei Grenzfälle unterschieden werden. Wenn K_i groß ist, ist der Stofftransport in der Phase I und wenn K_i klein ist, ist der Transport in der Phase II geschwindigkeitsbestimmend. In technischen Prozessen ist die Ermittlung der Grenzfläche $F_{I,II}$ nicht einfach möglich, speziell, wenn Emulgierungseffekte der Phasen auftreten.

Es befinde sich eine flüssige SiO_2 -haltige Schlacke auf einer Eisenschmelze, die durch eine Phasengrenze voneinander getrennt sind. Im Gestell des Hochofens kann von Kohlenstoffsättigung ausgegangen werden. Somit liegt die Kohlenstoffaktivität von $a_c=1$ im Roheisen vor. Die SiO_2 -Aktivität a_{SiO_2} beträgt in der Hochofenschlacke ca. 0,3 [Sla95]. Die weiteren Komponenten in der Schlacke, wie CaO , Al_2O_3 und MgO , sind im Gegensatz zu SiO_2 stabil in der Schlacke gebunden. Als weitere Annahme besteht die Gasphase im Unterofen aus den Hauptkomponenten N_2 und CO , bei einem Gesamt-

druck von rund. 4 bar in einem Gegendruckhochofen. Ein möglicher Reaktionsablauf wäre folgende Dreiphasenreaktion



In **Abbildung 49** ist die Reaktion skizziert. Dargestellt sind die Phasengrenzen zwischen der Gasphase und der Schlackenphase sowie der Schlackenphase und der Metallphase. SiO_2 reagiert mit im Eisen gelöstem Kohlenstoff. Die Gaskomponente CO wird als Blasen durch die Schlacken- in die Gasphase ausgetragen.

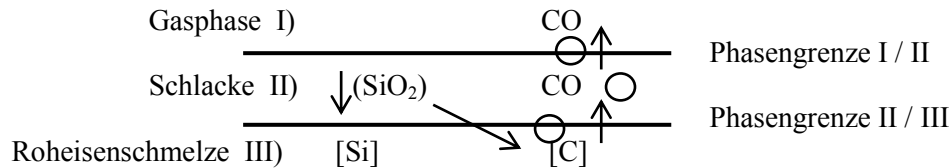


Abbildung 49: Phasengrenzen zwischen Roheisenschmelze, Schlacke und Gasphase

Der Sinn der nachfolgenden Modellbetrachtungen besteht darin, eine Abschätzung des CO Entwicklungsdruckes für das Reaktionssystem vorzunehmen. Zunächst wird angenommen, dass nach dem Reaktionsmechanismus das in der Schlacke gelöste SiO_2 stöchiometrisch in der Eisenschmelze in Lösung geht:



Nach der Stöchiometrie gilt $[\text{Si}] = 28/32 [\text{O}]$. Die $[\text{Si}]$ -, $[\text{O}]$ -Löslichkeit in der Eisenschmelze wird über das Desoxydationsgleichgewicht begrenzt. Dies wird über das Massenwirkungsgesetz durch

$$K_{\text{Si}} = \frac{a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2}{a_{\text{SiO}_2}} = \frac{[\text{Si}] \cdot [\text{O}] \cdot f_{\text{Si}} \cdot f_{\text{O}}^2}{a_{\text{SiO}_2}} \quad (41)$$

beschrieben. Das Produkt der Aktivitätskoeffizienten ist bis etwa 3 % $[\text{Si}]$ konstant, sodass folgt

$$\frac{K_{\text{Si}}}{f_{\text{Si}} \cdot f_{\text{O}}^2} = K'_{\text{Si}} = \frac{[\text{Si}] \cdot [\text{O}]^2}{a_{\text{SiO}_2}} . \quad (42)$$

Aus den thermodynamischen Daten ergibt sich

$$\log K'_{\text{Si}} = -\frac{30.410}{T} + 11,59 \quad (43)$$

mit: $K'_{\text{Si}} = 2,26 \cdot 10^{-5}$ bei 1600 °C,
 $K'_{\text{Si}} = 2,87 \cdot 10^{-6}$ bei 1500 °C,
 $K'_{\text{Si}} = 2,73 \cdot 10^{-7}$ bei 1400 °C.

Mit der angegebenen **Formel (42)** werden die für die SiO_2 -Aktivität $a_{\text{SiO}_2} = 1$ und $a_{\text{SiO}_2} = 0,3$ gültigen Desoxydationsgleichgewichte ($f=f(T)$) berechnet. In **Abbildung 50** und **Abbildung 51** ist die SiO_2 -Löslichkeit in Eisenschmelzen in Abhängigkeit verschiedener Temperaturen dargestellt.

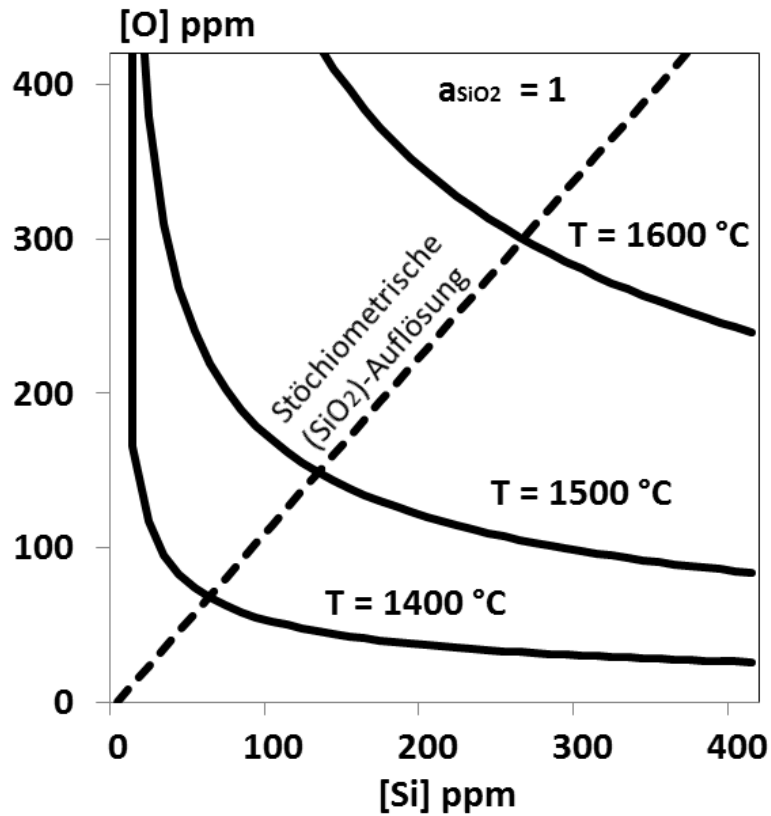


Abbildung 50: SiO₂-Auflösung und [Si]-Desoxidationsgleichgewicht mit $a_{\text{SiO}_2} = 1$ im Eisen

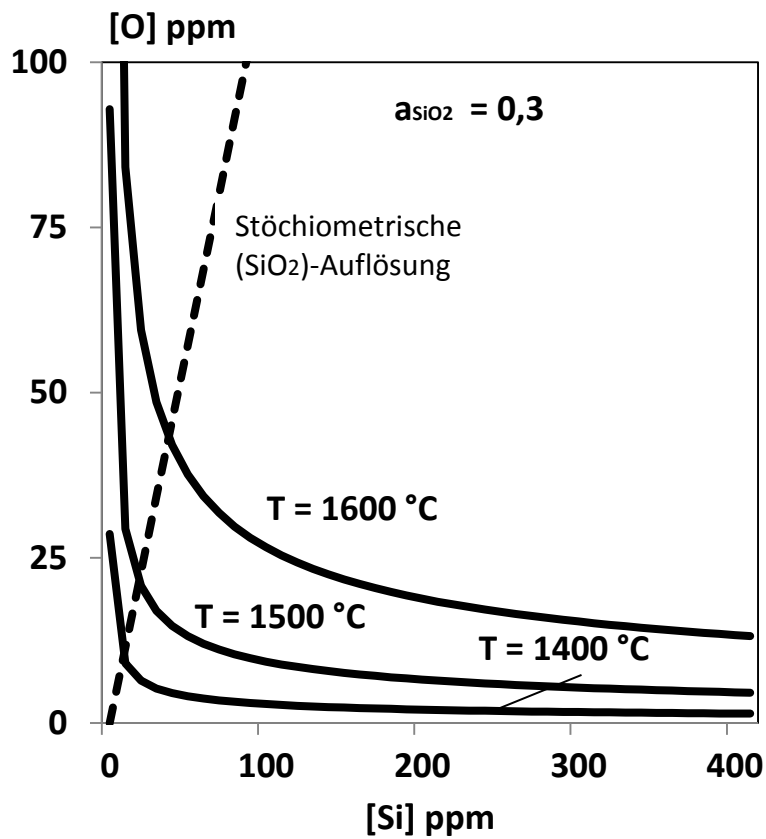


Abbildung 51: SiO₂-Auflösung und [Si]-Desoxidationsgleichgewicht mit $a_{\text{SiO}_2} = 0,3$ im Eisen

Der Schnittpunkt der stöchiometrischen (SiO_2)-Auflösungsgeraden mit dem Gleichgewicht zwischen $[\text{Si}]$ und $[\text{O}]$ markiert die maximale Sauerstofflöslichkeit. In **Tabelle 4** ist die Sauerstofflöslichkeit in Abhängigkeit der SiO_2 -Aktivität und der Temperatur dargestellt.

Tabelle 4: Berechnete Sauerstofflöslichkeit in Abhängigkeit der SiO_2 -Aktivität und der Temperatur

	Temp.	$[\text{O}]_{\text{max}}$		Temp.	$[\text{O}]_{\text{max}}$
$a_{\text{SiO}_2}=1$	1400 °C	0,0067	$a_{\text{SiO}_2}=0,3$	1400 °C	0,0011
	1500 °C	0,0148		1500 °C	0,0023
	1600 °C	0,0297		1600 °C	0,0046

Bei gelöstem Kohlenstoff in der Eisenschmelze ist zusätzlich das Vacher-Hamilton Gleichgewicht



zu betrachten. Die Gleichgewichtskonstante von **Umsatz (44)** ist

$$K_{\text{C,O}} = \frac{p_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}}} \quad (45)$$

Der Referenzzustand der Aktivität a_i ist dabei die unendlich verdünnte Lösung in Mass.%. Aus thermodynamischen Daten folgt $\log K_{\text{C,O}}$ zu

$$\log K_{\text{C,O}} = \frac{1.168}{T} + 2,076 \quad (46)$$

Werden die Wirkungskoeffizienten hinzugezogen, folgt

$$\log K_{\text{C,O}} = \frac{p_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}}} + 0,19[\text{C}] + 0,52[\text{O}] \quad (47)$$

Wird **Formel (46)** für 1600 °C eingesetzt, entsteht

$$2,699 = \frac{p_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}}} + 0,19[\text{C}] + 0,52[\text{O}] \quad (48)$$

Nach dem Eisenkohlenstoffdiagramm [Hor85] löst sich bei 1600 °C 5,4 Mass.% Kohlenstoff in Eisenschmelzen. Ferner liegt eine gleichzeitige Sauerstofflöslichkeit von 0,0297 Mass.% bei $a_{\text{SiO}_2}=1$ vor. Daraus folgt ein CO-Entwicklungsdruck nach **Tabelle 5** aus der Roheisenschmelze. Ist die Aktivität des SiO_2 abgesenkt, wird weniger Sauerstoff in die Schmelze abgegeben und es findet eine verminderte Reaktion statt.

Tabelle 5: CO-Partialdruck in Abhängigkeit von [C], [O] und der Temperatur

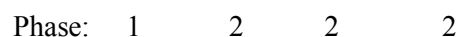
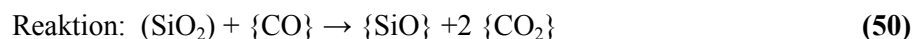
	Temp.	[O]	[C]	p _{CO} Entwicklungsdrücke
a _{SiO₂} =1	1400 °C	0,0067%	4,8%	2,5 atm
	1500 °C	0,0148%	5,1%	4,2 atm
	1600 °C	0,0297%	5,4%	7,3 atm
	Temp.	[O]	[C]	p _{CO} Entwicklungsdrücke
a _{SiO₂} =0,3	1400 °C	0,0067%	4,8%	0,4 atm
	1500 °C	0,0148%	5,1%	0,7 atm
	1600 °C	0,0297%	5,4%	1,2 atm

Bei einem Betriebsdruck von 4 atm erscheint der Reaktionsverlauf nachdem entwickelten Modell entsprechend **Abbildung 50** und einer a_{SiO₂} = 1 von eins realistisch. In der im Gestell vorliegenden Hochofenschlacke beträgt die Aktivität jedoch 0,3 und der p_{CO} Entwicklungsdruck fällt von 7,3 auf 1,2 atm. Die CO-Blasenbildung ist auch dadurch erschwert, dass zusätzlich die Keimbildungsarbeit als Keimbildungsentwicklungsdruck aufgebracht werden muss, entsprechend

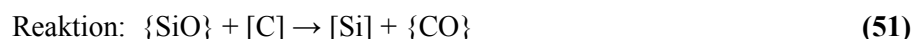
$$P_{CO} > P_{ges} + \frac{2\sigma}{r} \quad (49)$$

Dabei ist σ die Grenzflächenspannung in Nm⁻¹ und r der kritische Keimradius. **Gleichung 49** erklärt, weshalb die Einleitung von Gas in die Roheisenschmelze die Reaktionsgeschwindigkeit vom **Umsatz (40)** erhöht.

Somit ist festzuhalten, dass dieser Mechanismus zum [Si]-Übergang im Gestell nicht beiträgt. Um eine Dreiphasenreaktion zu umgehen, wird die Reaktion in Unterreaktionen aufgeteilt, an denen jeweils nur zwei Phasen beteiligt sind. In der ersten Reaktion reagiert der SiO₂-Träger mit der Gasphase unter den Randbedingungen, dass a_{SiO₂} und p_{CO} groß sind.



CO₂ wird nach der Boudouard-Reaktion und dem Kohlenstoffüberschuss in CO umgewandelt. Das {SiO}-beladene Hochofengas reagiert im zweiten Schritt räumlich getrennt mit der Grenzfläche des [C]-gesättigten Eisens in der kohäsiven Zone.



Die [Si]-Aufnahme im Eisen wird zusätzlich durch die sehr niedrigen a_{Si}-Werte unterstützt. [Plu15]

A.2. Bilder und Tabellen

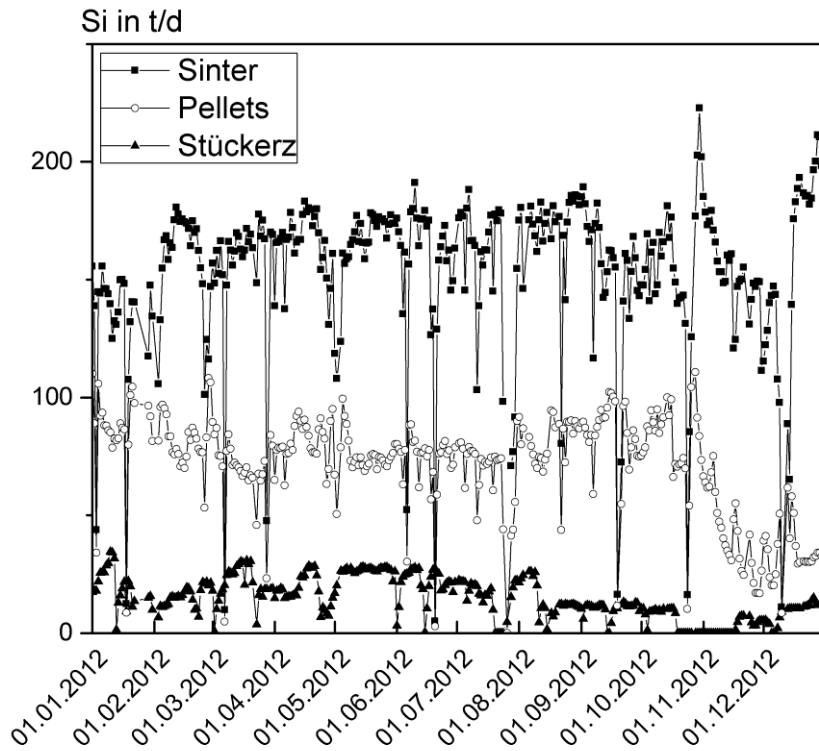


Abbildung 52: Siliziumeinbringen in den Hochofen in Tonnen pro Tag nach Einsatzstoff (Eisenmöller)

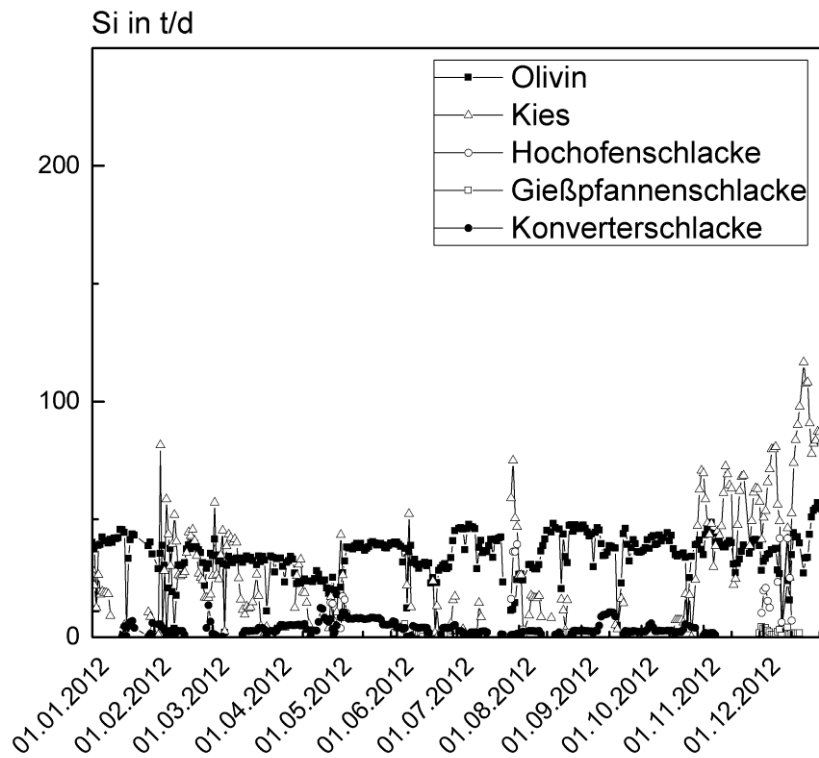


Abbildung 53: Siliziumeinbringen in den Hochofen in Tonnen pro Tag nach Einsatzstoff (Schlackenbildner)

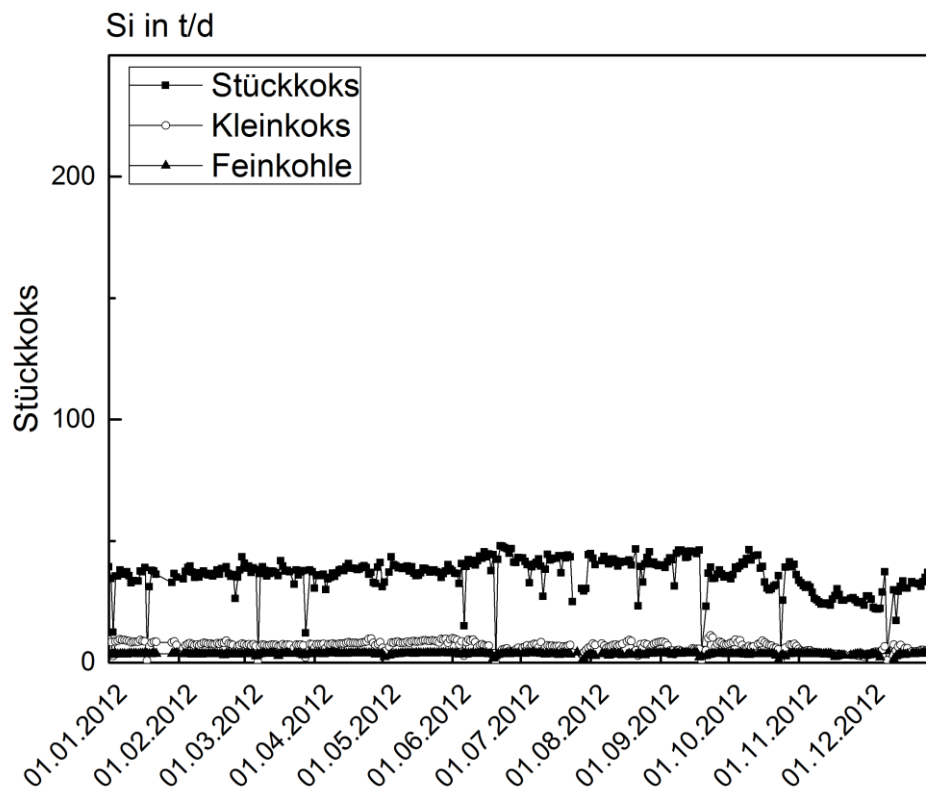


Abbildung 54: Siliziumeinbringen in den Hochofen in Tonnen pro Tag nach Einsatzstoff (Reduktionsmittel)

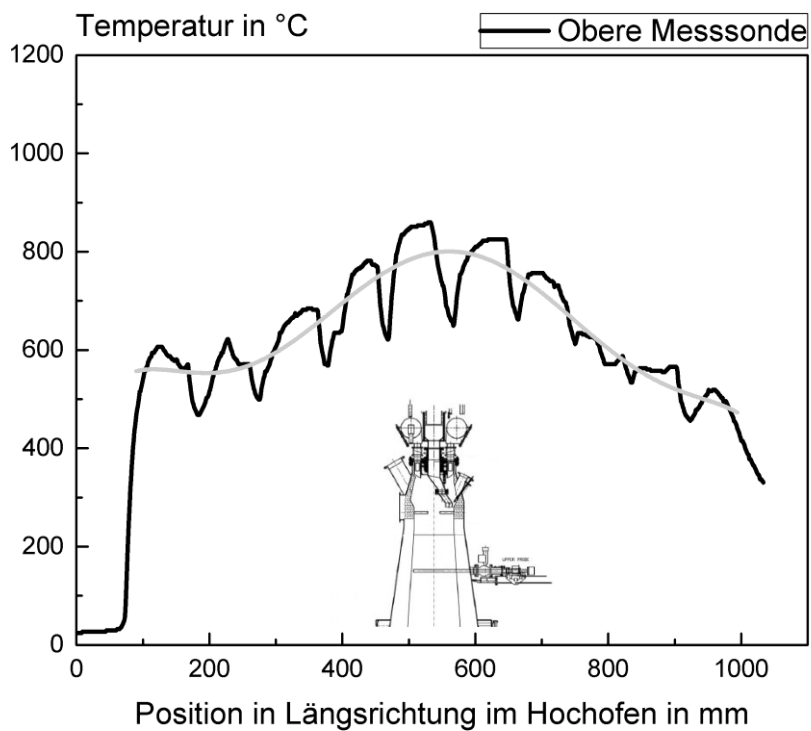


Abbildung 55: Waagrechttes Temperaturprofil am Versuchshochofen (obere Messsonde)

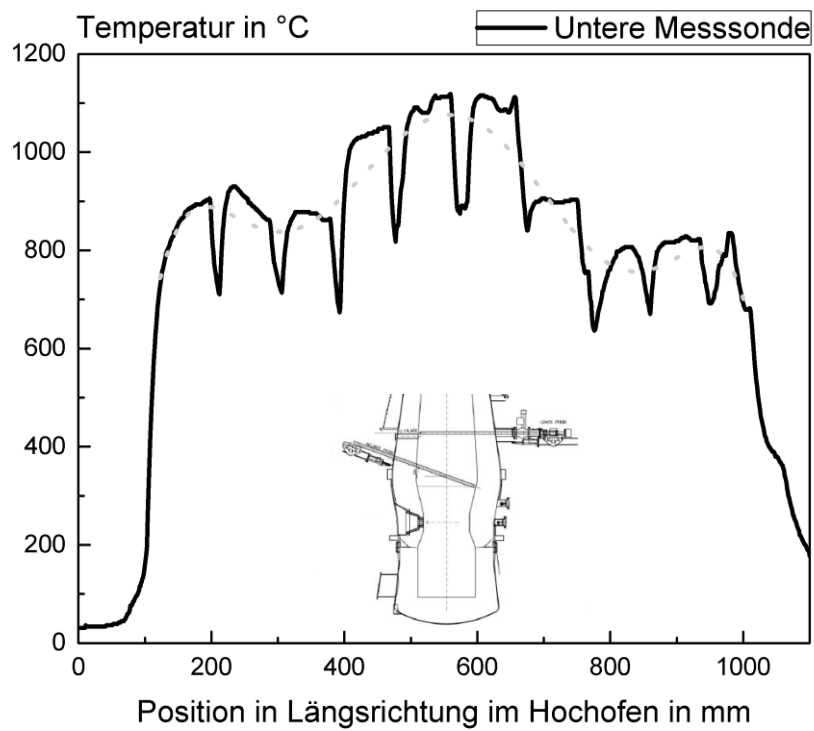


Abbildung 56: Waagrechtetes Temperaturprofil am Versuchshochofen (untere Messsonde)

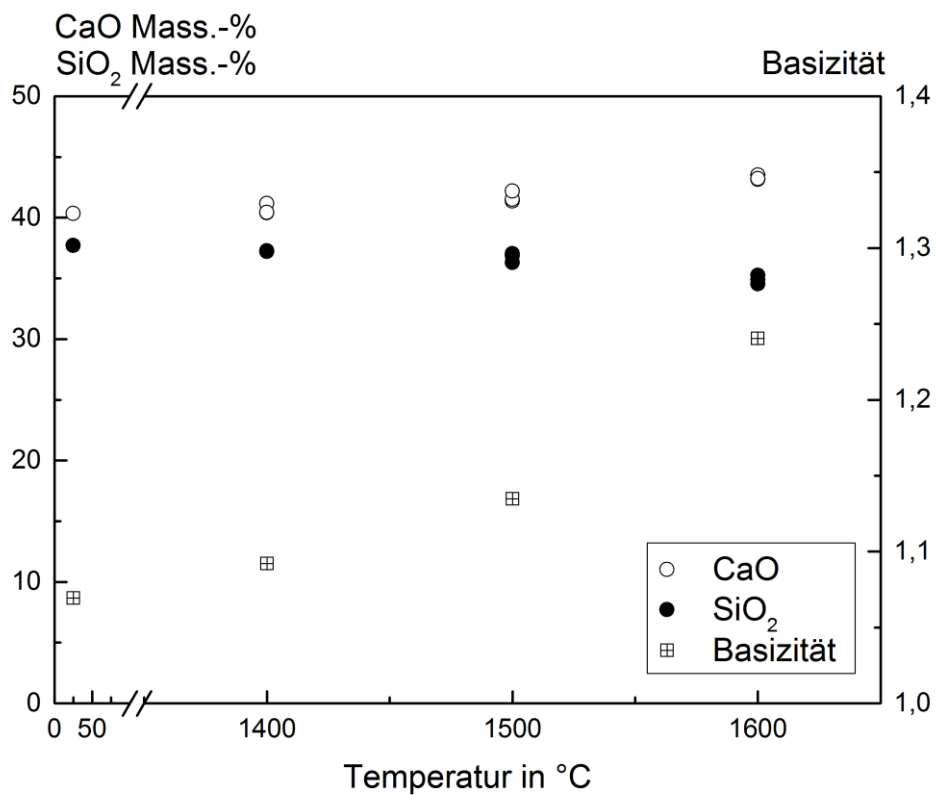


Abbildung 57: Entwicklung der Schlackenbestandteile CaO und SiO₂ in einem Tiegelexperiment nach einer Stunde und variierenden Temperaturen bei Normaldruck

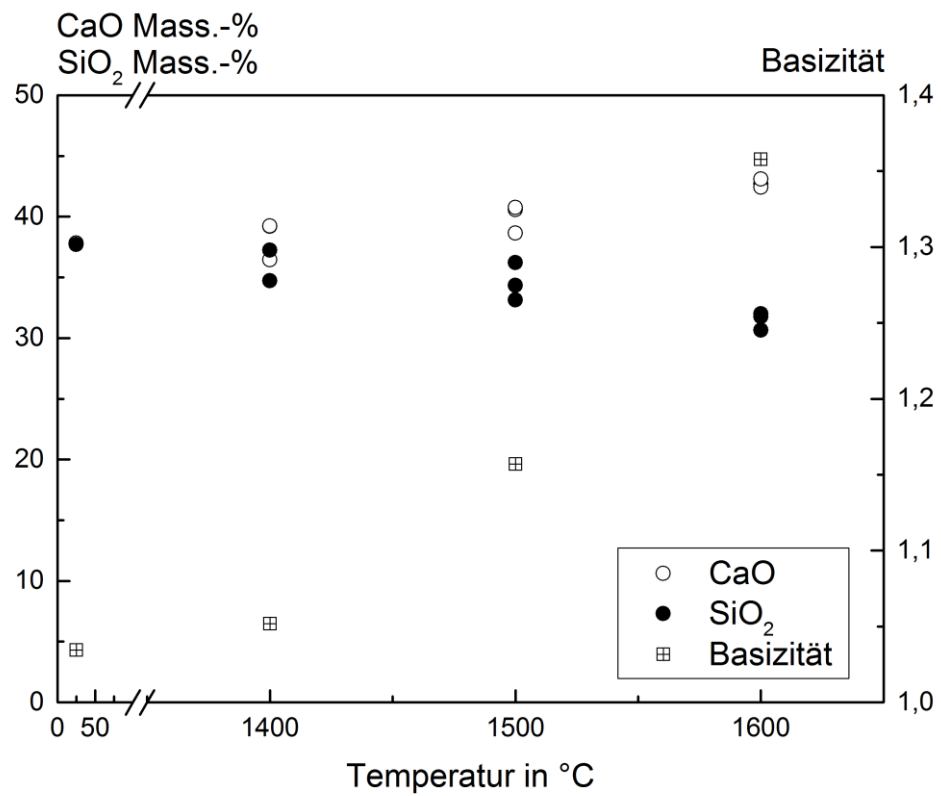


Abbildung 58: Entwicklung der Schlackenbestandteile CaO und SiO₂ in einem Tiegelexperiment nach zwei Stunden und variierenden Temperaturen bei Normaldruck

9. Anhang

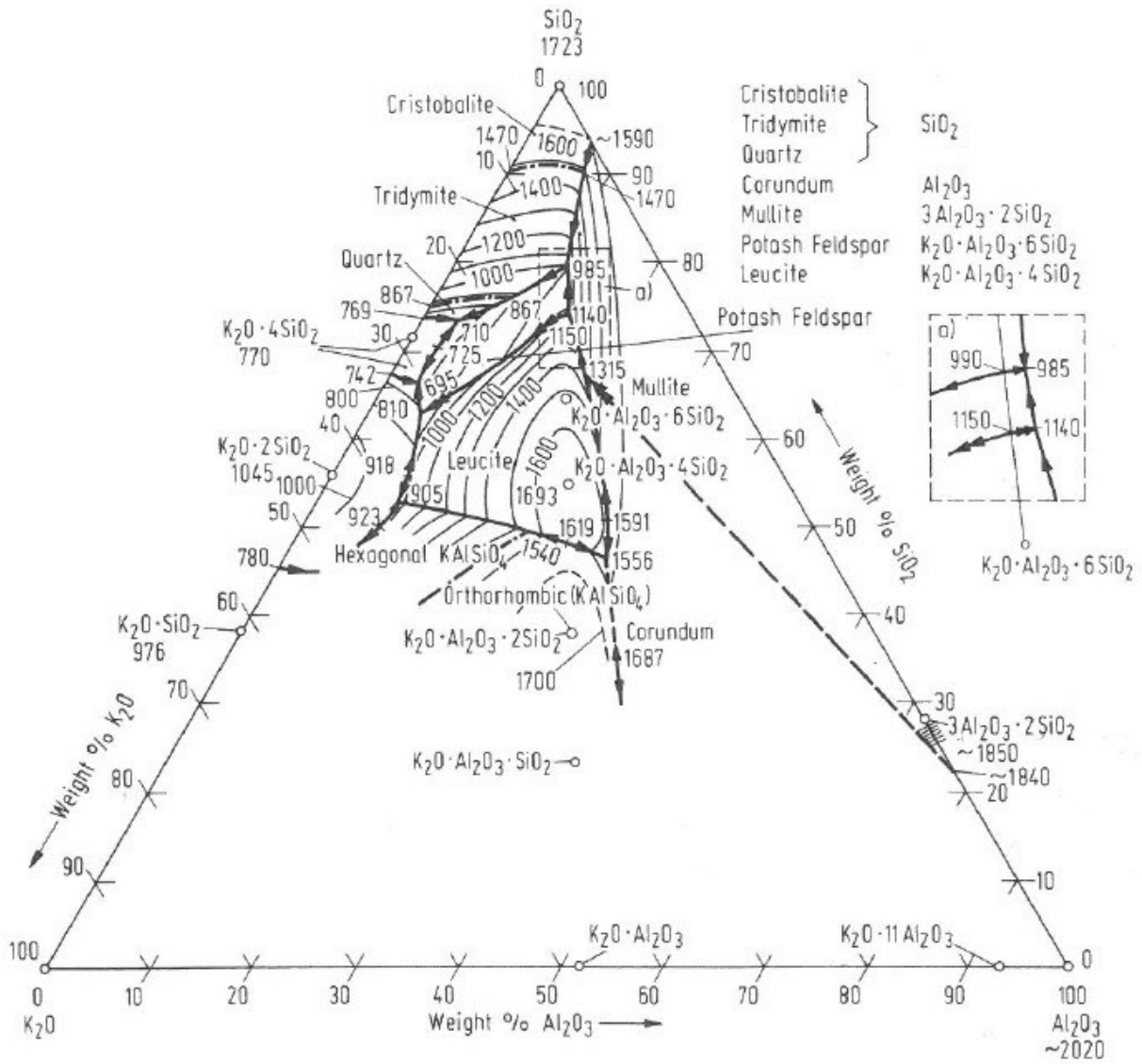


Abbildung 59: Dreistoffsystem $K_2O - SiO_2 - Al_2O_3$ [SLA95]

Eisenprobe 1

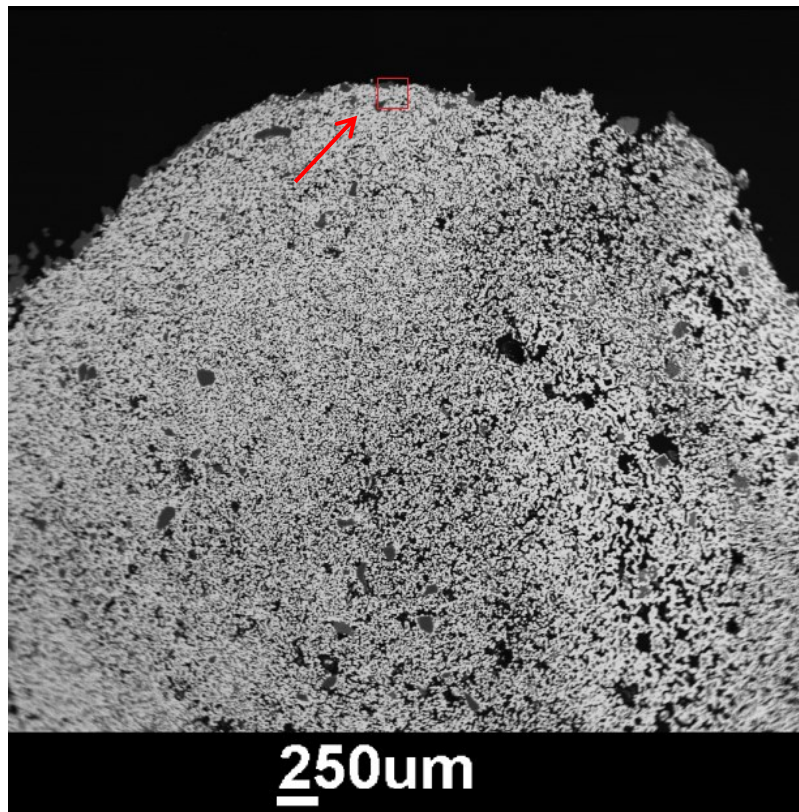


Abbildung 60: Übersichtsaufnahme der Eisenprobe aus dem Versuchshochofen bei einer Teufe von ca. 4000mm

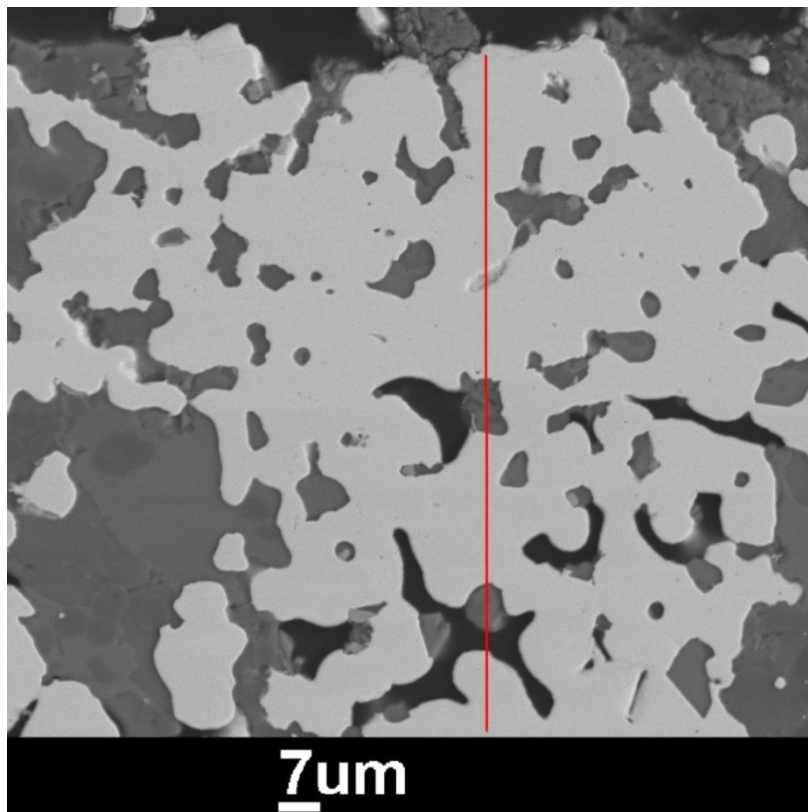


Abbildung 61: Detailansicht der Eisenprobe aus dem Versuchshochofen bei einer Teufe von ca. 4000mm

Eisenprobe 2

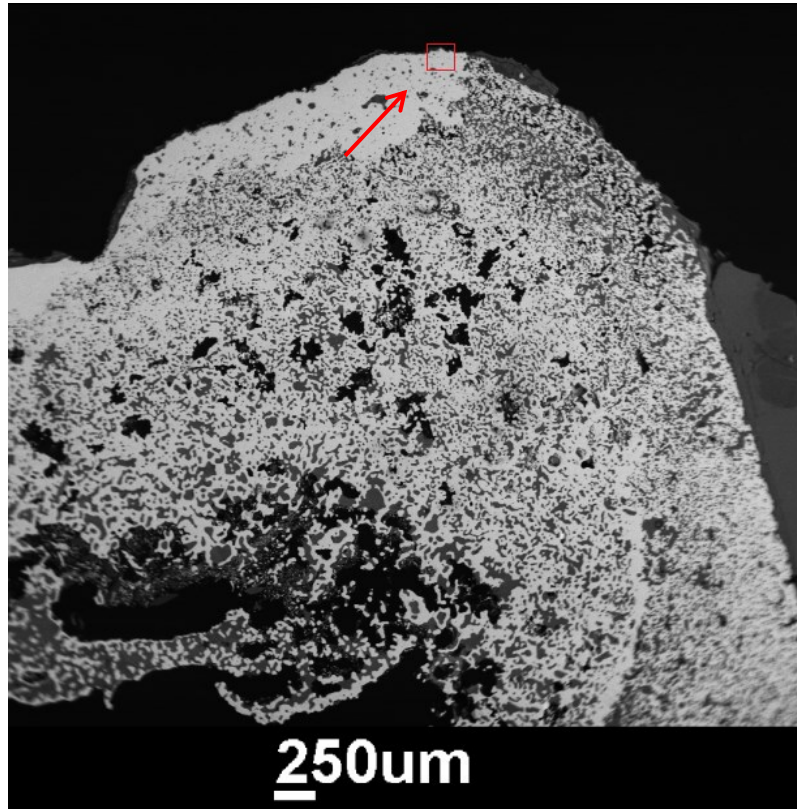


Abbildung 62: Übersichtsaufnahme der Eisenprobe aus dem Erweichungsbereich des Hochofens in einer Teufe von 4500mm

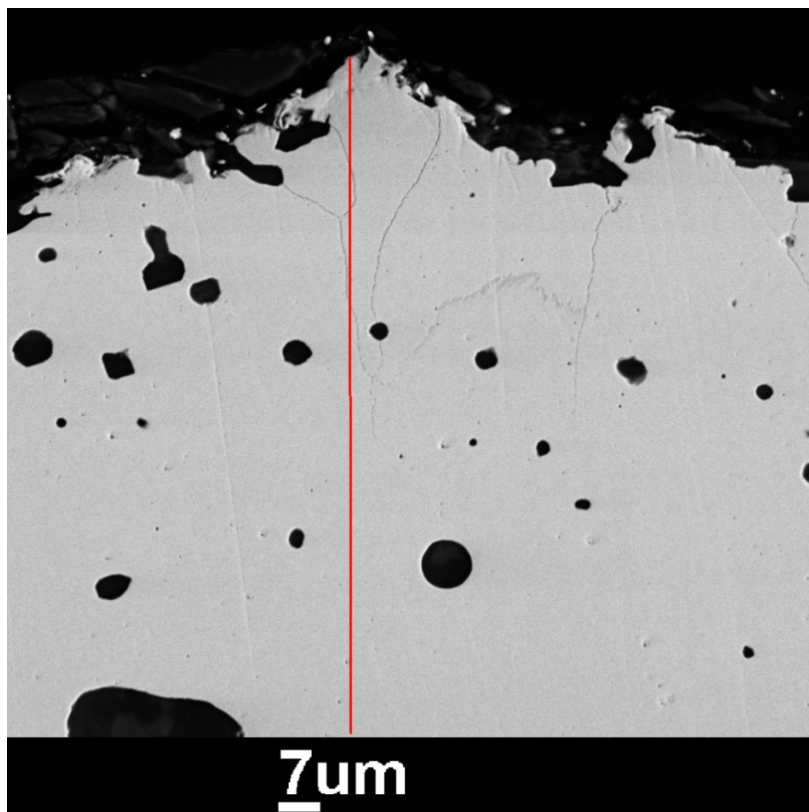


Abbildung 63: Detailaufnahme der Eisenprobe aus dem Erweichungsbereich des Hochofens in einer Teufe von 4500mm

Eisenprobe 3

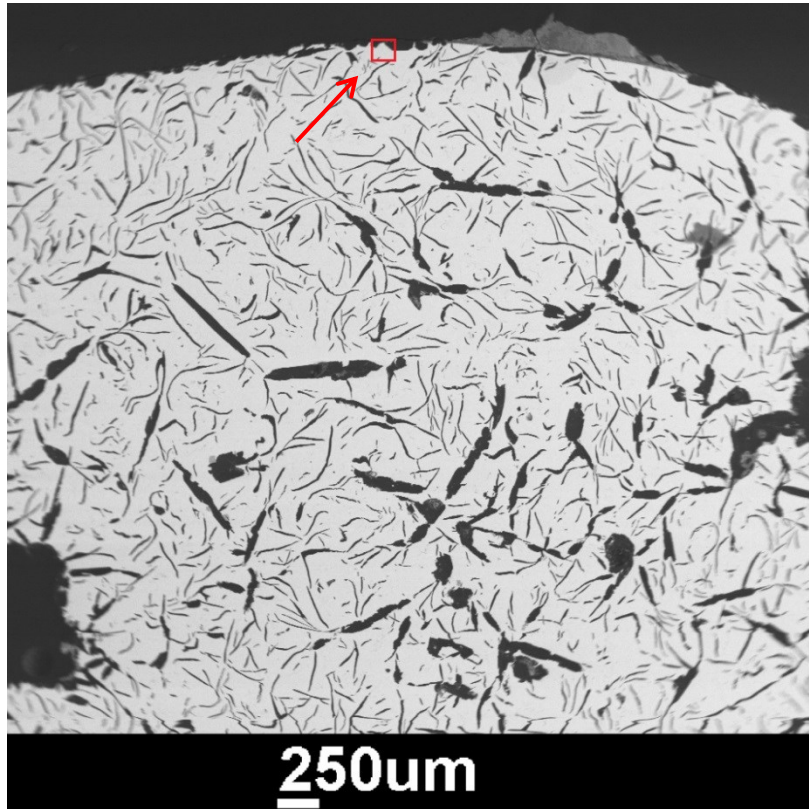


Abbildung 64: Übersichtsaufnahme der Eisenprobe aus der Erweichungszone des Hochofens in einer Tiefe von 5500mm

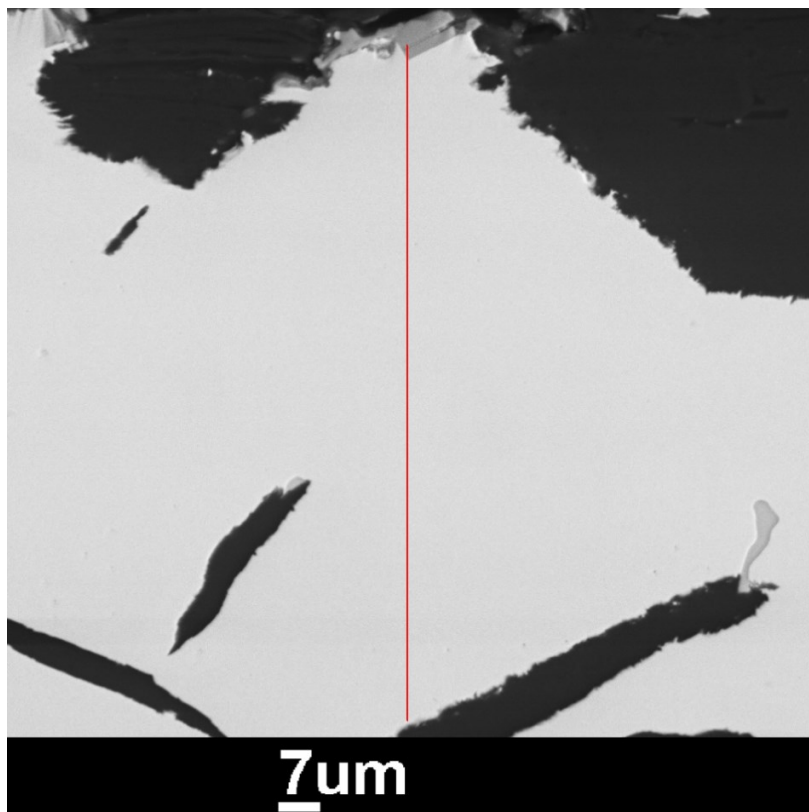


Abbildung 65: Detailaufnahme der Eisenprobe aus der Erweichungszone des Hochofens in einer Tiefe von 5500mm

Eisenprobe 4

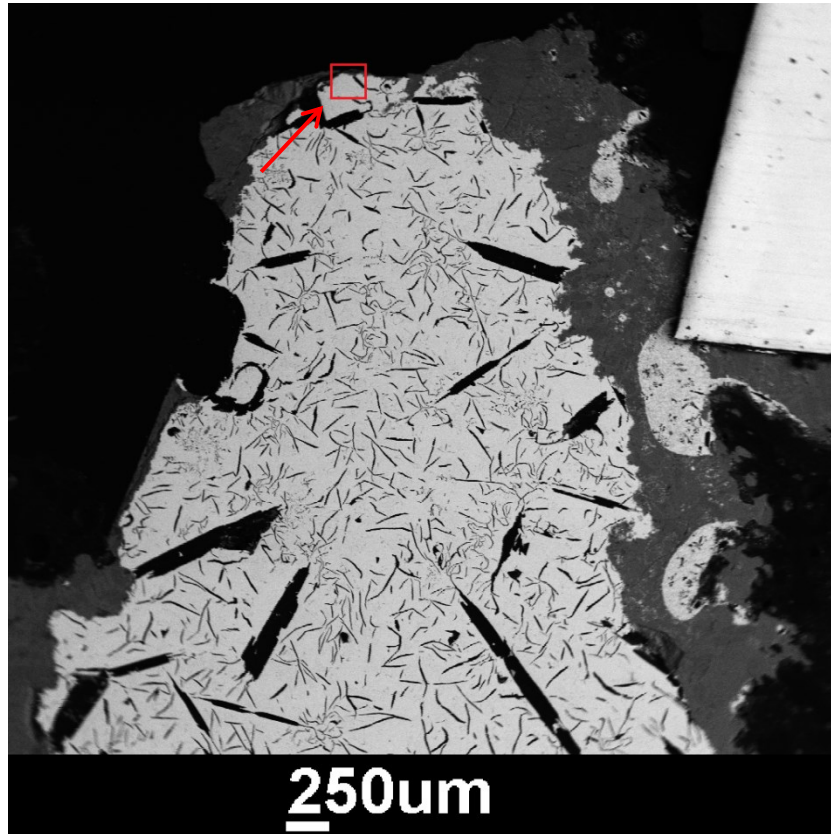


Abbildung 66: Übersichtsaufnahme der Eisenprobe aus der Wirbelzone

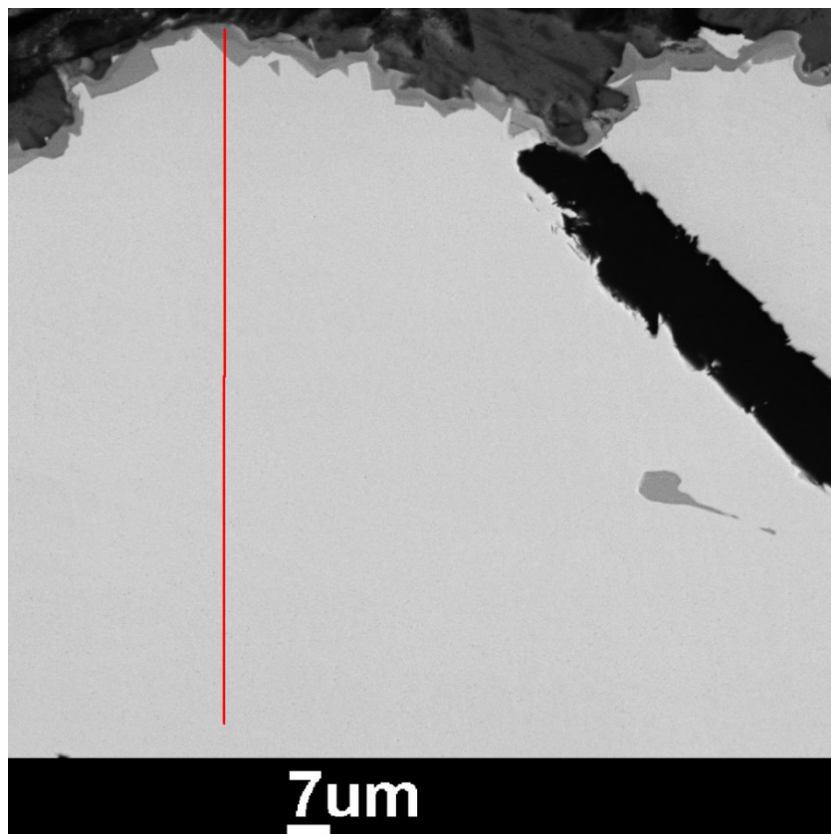


Abbildung 67: Detailaufnahme der Eisenprobe aus der Wirbelzone

Tabelle 6: Abgabe von Silizium aus der Schlacke und gleichzeitige Aufnahme im Roheisen mit auftretender Differenz

Temp	Si im Roheisen	Si im Roheisen	SiO ₂ in der SL	SiO ₂ in der SL	Si in SiO ₂	Diff. Si in SiO ₂	Diff. Si im Roheisen	Diff gesamt
	[%]	[g]	[%]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
	0,57	0,06	37,72	1,04	0,66	0,0000	0,00	0,00
1400	0,64	0,06	37,27	1,03	0,65	0,0078	0,01	0,00
1400	0,63	0,06	37,22	1,02	0,65	0,0087	0,01	0,00
1400	0,65	0,06	37,25	1,02	0,65	0,0082	0,01	0,00
1500	0,80	0,08	36,87	1,01	0,65	0,0148	0,02	-0,01
1500	0,79	0,08	37,03	1,02	0,65	0,0120	0,02	-0,01
1500	0,84	0,08	36,32	1,00	0,64	0,0245	0,03	0,00
1600	1,19	0,12	34,55	0,95	0,61	0,0555	0,06	-0,01
1600	1,07	0,11	34,89	0,96	0,61	0,0495	0,05	0,00
1600	1,11	0,11	35,24	0,97	0,62	0,0433	0,05	-0,01

Tabelle 7: Versuche mit Betriebsschlacken

Versuch	Basizität	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Mn	TiO ₂	K ₂ O	S	FeO
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	0,92	38,21	35,11	10,64	10,85	0,47	0,59	0,70	1,20	1,95
1	0,92	38,21	35,11	10,64	10,85	0,47	0,59	0,70	1,20	1,95
1	0,92	38,21	35,11	10,64	10,85	0,47	0,59	0,70	1,20	1,95
2	0,94	39,68	37,28	6,95	11,16	0,49	1,13	0,72	1,21	1,08
2	0,94	39,68	37,28	6,95	11,16	0,49	1,13	0,72	1,21	1,08
2	0,94	39,68	37,28	6,95	11,16	0,49	1,13	0,72	1,21	1,08
3	1,21	34,37	41,56	6,87	12,42	0,17	0,79	0,32	1,92	1,27
3	1,21	34,37	41,56	6,87	12,42	0,17	0,79	0,32	1,92	1,27
3	1,21	34,37	41,56	6,87	12,42	0,17	0,79	0,32	1,92	1,27
4	1,06	37,07	39,20	40,31	5,03	11,49	0,32	0,99	0,47	1,00
4	1,06	37,07	39,20	40,31	5,03	11,49	0,32	0,99	0,47	1,00
4	1,06	37,07	39,20	40,31	5,03	11,49	0,32	0,99	0,47	1,00
5	1,11	37,10	41,13	5,97	11,56	0,47	0,60	0,43	1,52	0,93
5	1,11	37,10	41,13	5,97	11,56	0,47	0,60	0,43	1,52	0,93
5	1,11	37,10	41,13	5,97	11,56	0,47	0,60	0,43	1,52	0,93
6	1,10	36,65	40,19	6,30	10,73	0,33	3,30	0,43	1,31	0,47
6	1,10	36,65	40,19	6,30	10,73	0,33	3,30	0,43	1,31	0,47
7	1,03	39,20	40,31	5,03	11,49	0,32	0,99	0,47	1,00	0,91
7	1,03	39,20	40,31	5,03	11,49	0,32	0,99	0,47	1,00	0,91
7	1,03	39,20	40,31	5,03	11,49	0,32	0,99	0,47	1,00	0,91
8	1,12	37,27	41,84	5,88	11,13	0,27	1,08	0,41	1,57	0,26
8	1,12	37,27	41,84	5,88	11,13	0,27	1,08	0,41	1,57	0,26
8	1,12	37,27	41,84	5,88	11,13	0,27	1,08	0,41	1,57	0,26

Tabelle 8: Eisenproben mit Betriebsschlacken nach einer Stunde Haltezeit bei 1600 °C.

Versuch	Al	Fe	Mg	Mn	P	S	Si
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	0,01	95,37	0,00	0,33	0,07	0,03	0,87
1	0,01	95,18	0,00	0,33	0,07	0,03	0,80
1	0,01	95,64	0,00	0,31	0,07	0,03	0,72
2	0,00	94,03	0,00	0,28	0,07	0,02	0,64
2	0,00	95,15	0,01	0,31	0,07	0,03	0,69
2	0,00	94,88	0,00	0,28	0,07	0,03	0,66
3	0,01	94,85	< 0,001	0,31	0,07	0,02	0,68
3	0,01	94,98	< 0,001	0,34	0,07	0,02	0,72
3	0,01	93,78	< 0,001	0,33	0,07	0,02	0,69
4	0,01	94,12	0,00	0,33	0,07	0,03	0,71
4	0,01	94,14	0,00	0,34	0,07	0,03	0,72
4	0,01	92,89	0,00	0,30	0,07	0,03	0,70
5	0,01	94,87	0,01	0,30	0,07	0,03	0,70
5	0,01	94,68	< 0,001	0,29	0,07	0,02	0,67
5	0,01	95,28	0,00	0,29	0,07	0,03	0,68
6	0,01	93,02	0,00	0,31	0,07	0,03	0,72
6	0,07	94,50	0,03	0,31	0,07	0,04	0,85
7	0,01	94,95	0,00	0,31	0,07	0,03	0,70
7	0,00	96,04	0,00	0,32	0,07	0,02	0,69
7	0,00	95,79	0,00	0,33	0,07	0,03	0,72
8	0,06	92,39	0,02	0,28	0,07	0,03	0,74
8	0,01	94,01	0,00	0,28	0,07	0,02	0,65
8	0,00	93,87	< 0,001	0,30	0,07	0,02	0,66

10. Literaturverzeichnis

- [Atk00] Atkins, P.; de Paula, J.:
„Physikalische Chemie“
Verlag Wiley-VCH, 2000
- [Bha05] Bhattacharya, T.:
„Prediction of Silicon Content in Blast Furnace Hot Metal Using Partial Least Squares (PLS)“
ISIJ International 45 (2005) Nr. 12, S. 1943 / 45
- [Bar73] Barin, I.; Knacke, O.:
“Thermochemical properties of Inorganic Substance”,
Verlag Stahleisen 1973
- [Bar95] Barin, I.; Knacke, O.:
“Thermochemical Data of Pure Substances”
VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1995
- [Bir90] Birkhäuser, L.:
„Kohlenstaubeinblasen in den Hochofen: Die Verbrennungseigenschaften verschiedener Kohlen und ihre Auswirkung auf den Hochofen“,
Dissertation, RWTH Aachen, 1990
- [Bit89] Bittner, H-G.:
„Kokseinsparung durch Einblasen von Ersatzbrennstoffen, durch Windtemperaturerhöhung und durch Sauerstoffanreicherung am Beispiel des Hochofenverfahrens“,
Dissertation, TU Clausthal, 1989
- [Bis81] Biswas, A. K.:
„Principles of Blast Furnace Ironmaking“
Cootha Publishing House, Bistane, Australia, 1981
- [Bog71] von Bogandy, L.; Engell, H.-J.:
„The Reduction of Iron Ores“
Verlag Stahleisen m. b. H. Düsseldorf, 1971
- [Cav60] Cavalier, G.:
Sandreo-Dendon: Rev. Metall. 57 (1960) No.12, S. 1143 / 57
- [Chi54] Chipman, J.; Fulton, J.C.; Gocken, N.; Caskey, Jr.:
“Activity of Silicon in Liquid Fe-Si and Fe-C-Si Alloys”,
ACTA Metallurgica 2 (1954) S. 439 / 50
- [Chi61] Chipman, J.:
“Aktivity of SiO₂ in Slags”
TMS-AIME 221 (1961) S. 1272 / 73

- [Fil13] Filatov, S. V.; Kurunov, I. F.; Smirnov, L. A.; Kobelev, V. A.; Onorin, O. P.:
 „Blast-Furnace Smelting with the Production of Low-Silicon Hot Metal”,
 Steel in Translation 43 (2013) S. 503 / 07
- [Fis13] Fischer, M.; Janz, A.:
 „Einsatz von Braunkohle an den Hochöfen von HKM“
 Interner Bericht HKM 2013
- [Fra79] Franck, H.-G.; Knop, A.:
 „Kohleveredlung“
 Springer-Verlag 1979
- [Fri12] Fritsche, H.:
 „Untersuchung zur pneumatischen Förderung von Kohlenstaub zum Einblasen in den
 Hochofen unter besonderer Berücksichtigung instabiler Förderzustände“,
 Dissertation, TU Clausthal, 2012
- [Fro93] Froberg, M.:
 „Thermodynamik für Werkstoffingenieure und Metallurgen“
 WILEY-VCH Verlag GmbH 1993
- [Frö05] Fröhling, C.:
 „Einblasen von Heißreduktionsgas und Reststoffen in den Hochofen– Einfluss auf den
 Koks und Energieverbrauch“,
 Dissertation, IEHK RWTH Aachen, 2005
- [Fru74] Fruehan, R. J.; Martonik, L. J.:
 „The Rate of Decarburization of Liquid Iron by CO₂ and H₂”,
 Met Trans. 5B, (1974) S. 1027 / 32
- [Ful54] Fulton, C.; Chipman, J.:
 „Slag-Metal-Graphite reactions and the activity of silica in Lime-Alumina-Silica
 slags”,
 TMS-AIME (1954) S. 1136 / 46
- [Gee13] Geerdes, M.; Chaingneau, R.; Kurunov, I.;
 „Modern Blast Furnace Ironmaking: An Introduction”,
 Verlag Ios Press, 2013
- [Gud68] Guddas, K.:
 „Beitrag zum Ablauf der Reaktionen zwischen Roheisen und Schlacke im Hochofen“,
 Dissertation, TU Clausthal, 1968
- [Gud89] Gudenau, H.W.:
 „Eisenhüttenmännische Verfahrenstechnik, Materialsammlung zum Praktikum“,
 RWTH Aachen (1989)
- [Gud90] Gudenau, H. W.; Korthas, B., Kiesler, R.; Birkhäuser, L.:
 „Kohlenstaubeinblasen in den Hochofen: Steigerung der Einblasrate durch den Einsatz
 von Kohlemischungen“,
 Stahl und Eisen 110 (1990) Nr. 11, S. 35 / 40
- [Gud93] Gudenau, H. W.; Kiesler, R.; Rudack, A.; Shibata, K.:
 „Kohlenstaub-Eisenerzeinblasen in den Hochofen“,
 Stahl und Eisen 113 (1993) Nr.7, S. 95 / 100

10. Literaturverzeichnis

- [Gud99] Gudenau, H. W.; Babich, A.; Denecke, H.; Yaroshevskii, S.; Kochura, V.:
„Einblasen von Gichtstaub mit Kohlenstaub in den Hochofen“,
Stahl und Eisen 119 (1999) Nr. 12, S. 81 / 86
- [Hen14] Henschel, K.:
„Bewertung des Verschleißes beim Mahlen und pneumatischem Fördern verschiedener Schüttgüter“,
Master Thesis, Hochschule Niederrhein, 2014
- [Hor85] Horstmann, D.:
„Das Zustandsschaubild Eisen-Kohlenstoff“,
Verlag Stahleisen, 5. Auflage, 1985
- [Hüt61] Hütte
„Taschenbuch für Eisenhüttenleute“,
Verlag Stahleisen, 1961
- [Jes96] Jeschar R.; Dombrowski G.:
„Beurteilung und Bewertung der Nutzung von Kohlenwasserstoff- und Kohlenwasserstoffträgern zur Eisenreduktion“,
Stahl und Eisen 116 (1996) Nr.8, S. 81 / 88
- [Jia15] Jian, L.; Song, Y.; Shen, S.; Wang, Y.; Yin, H.:
“Adaptive Least Squares Support Vector Machine Predictor for Blast Furnace Iron-making Process”
ISIJ International 55 (2015) Nr. 4, S. 845 / 50
- [Koc84] Koch, K.; Janke, D.:
„Schlacken in der Metallurgie“,
Verlag Stahleisen, 1984
- [Koe36] Körber, F.; Oelsen, W.:
„Die Wirkung des Kohlenstoffs als Reduktionsmittel auf die Reaktion der Stahlerzeugungsverfahren mit saurer Schlacke“,
Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Bd. 17, 1935, Lfg. 4, Abh. 274, S. 39 – 61
- [Kor87] Korthas, B.:
„Untersuchung der Verbrennungsvorgänge hoher Kohlenstaubmengen unter hochofennahen Bedingungen und ihre Auswirkung auf die Hochofenströmung“,
Dissertation, RWTH Aachen, 1987
- [Kur03] Kurunov, I.F.:
“Study of the efficiency of removing silicon from pig iron by injecting iron-ore-based materials into the blast furnace”,
Metallurgist 47 (2003), Nr. 5, S. 235 / 43
- [Lin96] Lindenberg, H.-U.; de Haas, H.; Juchhoff, W.; Janz, J.; Reimer, G. Weiss, W.:
„Rohstoffliches Recycling von Kunststoffen als Reduktionsmittel im Hochofen“,
Stahl und Eisen 116 (1996) Nr. 8, S. 89 / 93
- [Lem14] Lemkamp, L.:
„Untersuchung der Phasenänderungen verschiedener Sinterproben in Abhängigkeit von der Absinktiefe in einem Versuchshochofen“,
Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2014

- [Lka13] Versuchsvorbereitung Kampagne 29.
Interner Bericht HKM/LKAB 2013
- [Ma99] Ma, J.:
“Injection of Flux into the Blast Furnace via Tuyers of Optimising Slag Formation”,
ISIJ International 39 (1999) Nr. 7, S. 697 / 704
- [Mat03] Matsui, Y.; Mori, S.; Noma, F.:
“Kinetics of Silicon Transfer from Pulverized Coal Injected into Blast Furnace under
Intensive Coal Injection”
ISIJ International 43 (2003) Nr. 7, S. 997 / 1002
- [Mat80] Mathieson, J.G.; Deague, T.K.; Cripps-Clark, C.J.:
“Iron Blast furnace Combustion Reactions-Formation of silicon monoxide in the
raceway, in proceedings of Australia Japan extractive Metallurgy”,
Symposium, Australien, 1980, S.281 – 291
- [Mcc03] McCarthy, F.; Sahajwalla, V.; Hart, J.; Saha-Chaudhury, N.:
“Influence of Ash on Interfacial Reactions between Coke and Liquid Iron”,
Met. Trans. 34B (2003) S. 573 / 80
- [Mer97] Meraikib, M.:
“Activity of silica in blast furnace slags”,
Ironmaking and Steelmaking 24 (1997) Nr. 5, S. 401 / 05
- [Mfb92] Grebe, K.; Goldring, D. C.:
„Reduktion, Erweichen und Abschmelzen von Möllerstoffen –Untersuchungen an
Proben aus dem mit Stickstoff abgeschreckten Huckinger Hochofen V“
Mannesmann Forschungsbericht 1992, unveröffentlicht
- [Nak14] Nakasuga, T.; Kimura, S.; Uchida, N.:
“Reaction Analysis of Continuous Desiliconization and Desulfurization in the Hot
Metal Runner at Kobe No. 3 Blast Furnace”
AISTech 2012, Iron and Steel Technology Conference and Exhibition, AIST, Proceed-
ings, Atlanta, GA, US, (2014) May 7-10, 2012 S.439 / 47
- [Niw91] Niwa, Y.; Sumigama, T.; Maki, a.; Ito, H.; Inoue, H.; Tamura, T.:
“Blast Furnace Operation for Low Silicon Content at Fukuyama No.5 Blast Furnace”,
ISIJ International 31 (1991) Nr. 5, S. 487 / 93
- [Oet89] Oeters, F.:
“Metallurgie der Stahlerzeugung“,
Verl. Stahleisen, 1989
- [Oht98] Ohta, H.; Suito, H.:
“Activities of SiO₂ and Al₂O₃ and Activity Coefficients of Fe₂O and MnO in CaO-
SiO₂-Al₂O₃-MgO Slags”,
Met. Trans. 29B (1998) S. 119 / 29
- [Ott75] Ottow, M.:
“Ullmann Encyklopädie“
Band 10 Eisen, 1975

10. Literaturverzeichnis

- [Ozt85] Ozturk, B.; Fruehan, R.J.:
“The Rate of Formation of SiO by the Reaction of CO or H₂ with Silica and Silicate Slags”,
Met Trans. 16B (1985) S. 801 / 07
- [Ozt85b] Ozturk, B. and Fruehan, RJ
“Kinetics of the Reaction of SiO (g) with Carbon Saturated Iron”,
Met. Trans. 16B (1985) S.121 / 27
- [Ozt86] Ozturk, B.; Fruehan, R.J.:
“The Reaction of SiO (g) with Liquid Slags”,
Met. Trans. 17B (1986) S. 397 / 99
- [Ökv04] Ökvist, L. S.:
“Co-injection of Basic Fluxes or BF Flue Dust with PC into BF charged with 100% pellets”,
Doctoral Thesis, Luleå University of Technology, 2004
- [Pan98] Pandey B.D.; Yadav U.S.:
“Production of low silicon hot metal: theory and practice”,
Ironmaking and Steelmaking 25 (1998), Nr. 3, S. 233 / 38
- [Pet80] Peters, K-H.:
„Betriebliche Erfassung der kohäsiven Zone im Hochofen, sowie der Einfluss der Lage und ihres dynamischen Verhaltens auf die Gasverteilung und den Ofengang“,
Dissertation, TU Clausthal, 1980
- [Pet85] Peters, K.-H.; Beppler, E.; Gerstenberg, B., Janhsen, U.:
„SiO₂-Reduktion im Hochofen“,
Stahl und Eisen 105 (1985) S. 889 / 95
- [Plu14] Pluschkell, W.:
„Mechanismus und Kinetik spezieller Reaktionen in der Sekundärmetallurgie“
TU Clausthal, 2014
- [Plu15] Pluschkell, W.:
„Reaktionsmechanismus und Reaktionsthermodynamik“
TU Clausthal, 2015 (intern)
- [Raw65] Rawling, J. R.; Elliot, J. F.:
“The Reduction of Silica in Blast-Furnace Slag-Metal”,
TMS-AIME 233 (1965) S. 1539 / 45
- [Rei63] Rein, R. H.; Chipman, J.:
“The Distribution of Silicon Between Fe-Si-C Alloys and SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ slags”,
TMS-AIME 231 (1963) S.1193 / 1203
- [Rei65] Rein, R. H.; Chipman, J.:
“Activities in the Liquid Solution SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ at 1600°C”,
TMS-AIME (1965) S.415 / 425
- [Ric74] Richardson, F. D.:
“Physical Chemistry of melts in Metallurgy - Volume 1”,
Verlag Academic Press Inc. 1974

- [Ric74b] Richardson, F. D.:
 “Physical Chemistry of melts in Metallurgy - Volume 2”,
 Verlag Academic Press Inc. 1974
- [Rud94] Rudack, M. S.:
 „Einblasen von Kohle mit Zuschlagsstoffen in den Hochofen“,
 Dissertation, RWTH Aachen, 1994
- [Sax07] Saxen, H.; Pettersson, F.:
 “Nonlinear Prediction of the Hot Metal Silicon Content in the Blast Furnace”,
 ISIJ International 47 (2007) Nr.12, S. 1732 / 37
- [Sch60] Schürmann, E.; Zischkale, W.; Ischebeck, P.; Heynert, G.:
 „Reduktionsablauf und Temperaturprofil im Hochofen“
 Stahl und Eisen 80 (1960) S. 854 / 61
- [Sch95] Schwister, K.:
 “Taschenbuch der Chemie”,
 Fachbuchverlag Leipzig – Köln, 1995
- [Sic84] Sick, G.; Abel, O.; Schwerdtfeger, K.:
 “Reduction of Silica in Coke with Ash of Increased Basicity”,
 Met. Trans. 15B (1984) S. 729 / 32
- [Sla95] Verein Deutscher Eisenhüttenleute:
 „Slag Atlas“
 Verlag Stahleisen, (1995)
- [Ste12] Stemann, D.:
 „Statistik Training“
 Schulungsunterlagen mts Consulting Partner, 2012
- [Sun 93] Sun, H.; Mori, K.; Pehlke, R. D.:
 “Reduction Rate of SiO₂ in Slag by Carbon-Saturated Iron”,
 Met. Trans. 24B (1993) S. 113 / 20
- [Tak98] Takeda, K.:
 “Reaction and Transport Phenomena Relevant to the Si Transfer at the Lower Part of
 the Blast Furnace”,
 Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.(1998) S.177 / 86
- [Tau98] Taube, K.:
 “Stahlerzeugung Kompakt”
 Verlag Vieweg Technik 1998
- [Tsu76] Tsuchya, N.; Tokuda, M.; Ohtani, M.:
 “The Transfer of Silicon from the Gas Phase to Molten Iron in the Blast Furnace”,
 Met. Trans. 7B (1976) S. 315 / 20
- [Tur63] Turkdogen, E. T.; Grieveson, P.; Beisler, F. J.:
 “Kinetic and Equilibrium Considerations for Silicon Reaction Between Silicate Melts
 and Graphite-Saturated Iron Part II: Reaktion Kinetics of Silica Reduction”,
 TMS-AIME 27 (1963) S. 1265 / 74

10. Literaturverzeichnis

- [Tur78] Turkdogan, E. T.:
„Blast-Furnace Reactions“
Met. Trans. 9B (1978) S. 163 / 79
- [Tur80] Turkdogan, E. T.; Kor, G. J. W.; Fruehan, R. J.:
„Studies of blast-furnace reactions“
Ironmaking and Steelmaking 7 (1980) Nr. 6, S. 268 / 80
- [Uet86] Uetani, T.; Yoshida, K.; Kaneko, K.:
„The Technology for the Control of the Silicon Content in the Metal“
Proceedings of the 45th Ironmaking Conference, Vol. 45 (1986)
S. 541 / 47
- [Wie95] Wiemar, H.; Pfeiffer, A.; Rieche, K.; Wünnenberg, K.
„Steuerung von Temperatur und Phosphor beim Blasstahlprozeß“
Sonderdruck Stahl und Eisen 115 (1995) Nr. 4, S. 103 / 10
- [Wik05] Wikström, P.
“Data Mining Analysis of the Relationship Between Input Variables and Hot Metal Silicon in a Blast Furnace”,
Master’s Thesis, Luleå University of Technology, 2005
- [Yan85] Yang, T.:
„Untersuchung zum Kohlenstaubeinblasen in den Hochofen“,
Dissertation, RWTH Aachen, 1985
- [Ye12] Ye, Z.; Gupta, S.; Kerkkogen, O.; Kanniala, R.; Sahajawalla, V.:
“Transformation of Silicon-Bearing Coke Minerals in Blast Furnace”,
Iron and Steel Technology (2012) Nr. 3, S. 39 / 49
- [Ye13] Ye, Z.; Gupta, S.; Kerkkonen, O.; Kannilla, R. Sahajawalla, V.:
“SiC and Ferro-silicides Formation in Tuyere Cokes”,
ISIJ International 53 (2013) Nr. 1, S. 181 / 83
- [Zel82] Zelkowski, J.
„Kohleverbrennung“
Band 8 der Fachbuchreihe „Kraftwerkstechnik“, VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, Essen, 1982

11. Lebenslauf

Angaben zur Person

Name	Fischer
Vorname	Michael
Geburtsdatum	14.03.1986
Geburtsort	Hannover
Familienstand	ledig

Schulausbildung

08.1992 – 07.1996	Grundschule Ahlten
08.1996 – 07.1998	Orientierungsstufe Lehrte
08.1998 – 07.2004	Gymnasium Lehrte
08.2004 – 07.2006	Gymnasium Sophienschule Hannover

Studium

10.2006 – 04.2010	Werkstofftechnik (Bachelor) Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften TU Clausthal
04.2010 – 11.2011	Werkstofftechnik (Master) Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften TU Clausthal

Berufstätigkeit

Seit 12.2011	Angestellter, Projektleitung Metallurgie Roheisenerzeugung, Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH (Duisburg)
02.2012 – 07.2015	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Lehrstuhl für Metallurgische Prozesstechnik, Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften TU Clausthal