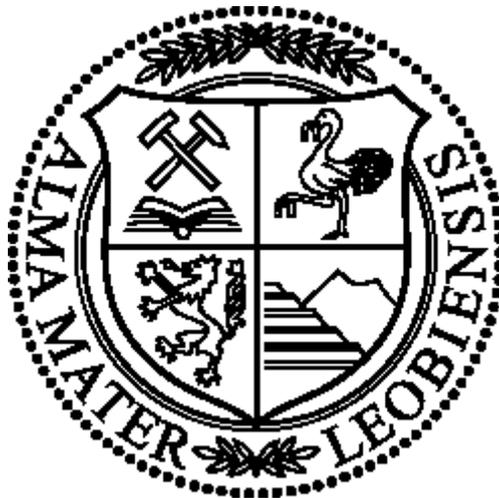




Thermodynamische und kinetische Modellierung von LD-Konvertern



Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. Philip Bundschuh

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

Doktor der montanistischen Wissenschaften

in der Studienrichtung Eisen- und Stahlmetallurgie



Danksagung

Zu Beginn richtet sich meine aufrichtige Dankbarkeit an meinen Doktorvater und Mentor Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes Schenk für zahlreiche fruchtbare Diskussionen, welche mich nicht nur auf dem Weg zur Erstellung dieser Arbeit maßgeblich gefordert sowie gefördert haben.

Ein ganz besonderes herzliches Dankeschön richtet sich an meinen ehemaligen Bürokollegen Dipl.-Ing. Dr.mont. Michael Riedler, welcher mir in jedweder Hinsicht ein optimaler Diskussionspartner war.

Weiteren besonderen Dank geht an meine Industriepartner der voestalpine Stahl Linz GmbH, insbesondere an Dipl.-Ing. Harald Panhofer und Dipl.-Ing. Dr. Stefan Fuchshummer die mir hinsichtlich Programmierung eine große Unterstützung waren.

Ein spezieller Dank richtet sich an die Industriepartner der voestalpine Stahl Donawitz GmbH, insbesondere an Dipl.-Ing. Alexander Paul und Dipl.-Ing. Erich Doring für die Ausrichtung der beiden Industrierversuche am Konverter.

Darüber hinaus möchte ich Dipl.-Ing. Dr. Gerald Wimmer und Dipl.-Ing. Martin Hiebler für ihre Unterstützung seitens Primetals Technologies Austria GmbH bedanken.

Des Weiteren richtet sich ein besonderer Dank an allen Bediensteten des Lehrstuhls für Eisen und Stahlmetallurgie, die mich in den vergangenen Jahren begleitet haben.

Weiters möchte ich meinen Eltern Gertraud Bundschuh, Ewald Friedl und meinem Stiefvater Erich Bundschuh mein herzlichstes Dankeschön bekunden, für ihre finanzielle als auch mentale Unterstützung, die mich stets zu Höchstleistungen angetrieben hat.

Mein abschließender Dank geht an meine Freundin Dipl.-Ing. Kata Török die mir in jedweder Situation ihre Unterstützung zu Teile ließe.

Abstract

This thesis is built on the remarkable achievement of my predecessor Mag. Dr. mont Lytvyniuk, who has developed the fundament of the current converter model. The focal point of this dissertation is the verification of all previously established functions. The thermodynamic and kinetic reaction model was confirmed with respect to the different implemented melting- and dissolution models of the charged materials as well as to the used mass and energy balance. Furthermore, validation was carried out using industrial data provided by voestalpine steel Donawitz GmbH. The outcome led to two further converter campaigns where a defined scrap sort was taken to eliminate one key factor for end values of phosphorus and manganese in crude steel. In addition, the model's behaviour was monitored at different converter practices (lance height, scrap sorts, etc.) and geometry (diameter of the bath, number of purging plugs). For that purpose, data supplied by voestalpine steel Linz GmbH was utilized. The outcome of the validation revealed certain weaknesses of the model.

The major development is the semi-empirical mathematical formulation of the reaction area between slag/metal/gas phases. The following influencing factors are included in the improved model: the pressure after the control valve, nozzle geometry, surface tension, densities, and viscosities of metal and slag phase, diameter of droplets, residence time as well as many more.

Additionally, 4500 pseudo-ternary phase diagrams were calculated in FactSage™ with the components $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO-(0-40wt.\%)\text{MgO-(0-40)wt.\%MnO-Fe}$. They are applied to determine the saturation concentration of CaO and MgO in the slag, which is important for the calculation of the driving force of the dissolution process. Although the precisely data bases is the choise of stable phases crucial for the calculation results of the saturation lines. Based on this uncertainty further experiments has to be done to verify the calculated diagrams. To assess the dynamic mass transfer coefficient of CaO a new examination method was established.

Furthermore, a pre-processor model was programmed to simulate the time before the blowing process starts. Whereas the focus lays on the reaction of the slag from the last charge and on the behaviour of scrap during hot metal charging.

Kurzfassung

Diese Arbeit basiert auf der hervorragenden Vorarbeit von Mag. Dr. mont. Lytvynyuk, welcher das Fundament des jetzigen Konvertermodells entwickelte. Der Schwerpunkt liegt in der Überprüfung aller entwickelten Funktionen, einerseits hinsichtlich Verifikation des thermodynamisch und kinetischen Reaktionsmodells respektive den verschiedenen, postulierten Auflösungsmodellen der chargierten Materialien und andererseits dem zugrundeliegenden Massen- und Energiebilanzierungsmodell. In weiterer Folge wurden Validierungen mittels Industriedaten, die seitens der voestalpine Stahl Donawitz GmbH zur Verfügung gestellt wurden, durchgeführt. Welche schlussendlich zu zwei Konverter-Kampagnen mittels Einsatz einer definierten Schottsorte führten, um einen ausschlaggebenden Einflussfaktor für den Endgehalt von Phosphor und Mangan im Rohstahl zu eliminieren. Außerdem dienten die Chargen der voestalpine Stahl Linz GmbH zur Validierung hinsichtlich des Modellverhaltens bei unterschiedlicher Fahrweise (Lanzenstellung, Schrottsorten etc.) und Geometrie (Baddurchmesser, Spüler, etc.). Dadurch konnten die Schwachpunkte des Modells aufgedeckt und ausgebessert werden.

Die Hauptentwicklung liegt in der semi-empirischen mathematischen Formulierung der Reaktionsfläche zwischen der Metall/Schlacken/Gas Phase. In diese fließen Größen wie der Druck nach dem Regelventil, die Düsengeometrie, Oberflächenspannung, Dichte und Viskosität des Metalls bzw. Schlacke, Tropfengröße, -verweilzeit u.v.w. ein.

Des Weiteren wurden mittels FactSage™ 4500 pseudo-ternäre Phasendiagramme aus den Komponenten $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO-(0-40wt.\%MgO)-(0-40)wt.\%MnO-Fe}$ gerechnet. Diese dienen als Grundlage zur Bestimmung der Sättigungskonzentration von CaO und MgO. Diese Werte sind entscheidend hinsichtlich der Bestimmung der chemischen Triebkraft der Auflösung. Jedoch musste festgestellt werden, dass trotz hinreichender Genauigkeit der Datenbanken, die Wahl der stabilen Phasen maßgeblichen Einfluss auf die errechneten Sättigungslinien hat. Hier müssen weitere Versuche durchgeführt werden, um die errechneten Diagramme zu verifizieren. Hinsichtlich Bestimmung dynamischer Massentransferkoeffizienten von CaO wurde ein Experiment entwickelt unter Bedingungen von Startschlacken des LD-Prozesses.

Ebenso entscheidend ist die Entwicklung des Pre-Prozessors, um die Zeit vor dem Anblasen zu modellieren. Hier liegt das Hauptaugenmerk auf dem Verhalten der Restschlacke und dem Schrott.

Eidesstattliche Erklärung

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

.....
Philip Bundschuh

Leoben, März 2017

Inhaltsverzeichnis

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Danksagung | I |
| Abstract | II |
| Kurzfassung | III |
| Eidesstattliche Erklärung | IV |
| Inhaltsverzeichnis | V |
| 1 Einleitung und Problemstellung | 1 |
| 2 Stand der Technik | 3 |
| 2.1 Geschichte der Konverter-Modellierung | 3 |
| 2.2 Physikalisch-chemische Grundlagen | 30 |
| 2.2.1 Entkohlung | 30 |
| 2.2.2 Entkohlung in der Emulsionsphase | 31 |
| 2.2.3 Entkohlung im Brennfleck..... | 33 |
| 2.2.4 Methoden zur Verifizierung der Entkohlung durch Emulsion | 33 |
| 2.2.5 Beeinflussende Größen hinsichtlich Entkohlung | 34 |
| 2.2.5.1 Lanzen- und Bodenspülvolumenstrom | 35 |
| 2.2.5.2 Verweilzeit des Tropfens | 36 |
| 2.2.5.3 FeO-Gehalt in der Schlacke | 39 |
| 2.2.5.4 Größe der Tropfen | 46 |
| 2.2.6 Viskosität der Schlacke | 49 |
| 2.2.7 Berechnungsgrundlagen der Reaktionsfläche (Metall /Schlacke)..... | 55 |
| 2.3 Grundlagen der Lavaldüse | 64 |
| 3 Angewandte Methodik zur Minimierung der Tuning-Parameter | 71 |
| 3.1 Validierung nach Implementierung der isentropen Gasgeschwindigkeitsgleichung. | 71 |
| 3.1.1 Validierung von Industriedaten der VASD | 71 |
| 3.1.1.1 Vergleich der verschiedenen Rührenergieformeln | 72 |
| 3.1.1.2 Modell von Nakanishi et al. ^[152] | 72 |
| 3.1.1.3 Modell von Kai-Mori et al. ^[153] | 73 |
| 3.1.1.4 Berechnung über Impulssatz..... | 74 |
| 3.1.1.5 Beeinflusste Größen durch Geschwindigkeitsänderung | 75 |

| | | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1.2 | Sensitivitätsanalyse | 83 |
| 3.1.2.1 | Auswirkungen maximaler und minimaler Schrottanalyse..... | 83 |
| 3.1.2.2 | Einfluss einer niedrigeren Roheisentemperatur | 85 |
| 3.1.2.3 | Fehlerrechnung..... | 88 |
| 3.1.3 | Auswirkungen des Drucks vor dem Regelventil | 98 |
| 3.1.4 | Vergleich unterschiedlicher Formeln für die Penetrationstiefe des Sauerstoffstrahls... | 100 |
| 3.1.4.1 | Physikalische Hintergrund | 100 |
| 3.1.4.2 | Änderungen im Programm anhand alternativer Literaturquellen | 103 |
| 3.1.4.3 | Vergleich unterschiedlicher Penetrationstiefen und deren Auswirkungen auf das Endergebnis der Berechnung..... | 107 |
| 3.1.5 | Auswertung des Nachverbrenungsverhältnisses während des Hauptblasprozesses auf Grundlage von Abgasdaten der VASD | 112 |
| 3.1.6 | Schlussfolgerung | 116 |
| 3.2 | Validierung des Schrottaufschmelzverhaltens | 117 |
| 3.2.1 | Berechnungsgrundlagen der Schrottauflösung | 117 |
| 3.2.2 | Vergleich verschiedener Stoffdaten & Schrotfformen auf die Schrottauflösungen & das Elementverhalten..... | 121 |
| 3.2.2.1 | Vergleich der Kohlenstoff-Verläufe..... | 123 |
| 3.2.2.2 | Vergleich der Temperatur-Verläufe | 124 |
| 3.2.2.3 | Vergleich der Phosphor-Verläufe | 124 |
| 3.2.2.4 | Vergleich der Mangan-Verläufe..... | 125 |
| 3.2.2.5 | Vergleich der FeO- und CaO-Verläufe | 126 |
| 3.2.2.6 | Vergleich der MnO-Verläufe | 126 |
| 3.2.2.7 | Vergleich der MgO-Verläufe | 127 |
| 3.2.2.8 | Vergleich der SiO ₂ -Verläufe..... | 128 |
| 3.2.2.9 | Vergleich der Schrottauflösungs-Verlauf..... | 129 |
| 3.2.2.10 | Vergleich der Kalkauflösungs-Verläufe | 131 |
| 3.2.3 | Schlussfolgerung | 132 |
| 3.3 | Re-Evaluierung des angepassten Modells anhand den Daten der Versuchskonverter-Kampanien bei MEFOS – Imphos Projekt | 133 |
| 3.3.1 | Kurze Beschreibung der Abläufe in Lulea | 133 |
| 3.3.1.1 | Konverter-Betriebsweise und Einsatzmaterialien..... | 134 |
| 3.3.1.2 | Probenahme-System und Ablauf..... | 136 |
| 3.3.1.3 | Endanalyse der Metalphase in S1840..... | 137 |
| 3.3.1.4 | Endanalyse der Schlackenphase in S1840..... | 138 |
| 3.3.2 | Adaptierung des Badspiegels..... | 138 |

| | | |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.3.3 | Vergleich gemessener Werte mit berechneten Ergebnissen | 139 |
| 3.3.4 | Schlussfolgerung | 154 |
| 3.4 | Entwicklung eines Pre-Prozessors für den LD-Konverter | 155 |
| 3.4.1 | Beschreibung der Problematik | 155 |
| 3.4.2 | Beschreibung der implementierten Neuerungen | 155 |
| 3.4.3 | Vergleich Hauptprozessor mit Pre-&Hauptprozessor..... | 156 |
| 3.4.4 | Schlussfolgerung | 158 |
| 3.5 | Entwicklung dynamischer Auflösungsversuche in Startschlacken des LD-Prozesses..... | 159 |
| 3.5.1 | Beschreibung der Vorgehensweise..... | 159 |
| 3.5.2 | Auszug aus den Ergebnissen der Arbeit | 160 |
| 3.5.3 | Schlussfolgerung | 164 |
| 4 | Vergleich von der Programm-Version Lytvynyuk zu Verion Bundschuh | 165 |
| 5 | Zusammenfassung der Ergebnisse | 168 |
| 6 | Schlussfolgerung zu den erbrachten wissenschaftlichen Leistungen.. | 170 |
| 7 | Literaturverzeichnis..... | 173 |
| 8 | Anhang | 188 |
| 8.1 | Auswirkungen des Drucks nach dem Regelventils in der Sauerstofflanze auf die Berechnungsergebnisse..... | 188 |
| 8.2 | Auswirkungen der Penetrationstiefe auf die Berechnungsergebnisse der End-Schlackenzusammensetzung..... | 192 |
| 8.3 | Auswertung des Nachverbrenungsverhältnisses mittels N ₂ -Bilanz aus den Abgasdaten der voestalpine Stahl Donawitz und Vergleich mit den im Programm verwendeten PCR | 195 |
| 8.4 | Implementierung von temperatur- und konzentrationsabhängigen thermodynamischen Daten | 198 |
| 8.4.1 | Metallische Chargier-Materialien | 198 |
| 8.4.1.1 | Schrottsorten der VASL | 198 |
| 8.4.1.2 | Festes Roheisen der VASL | 202 |
| 8.4.1.3 | FeSi der VASL | 203 |
| 8.4.1.4 | Pellets (Staubbriketts) der VASL | 205 |
| 8.4.1.5 | Pellets (Staubbriketts) der VASL ohne ZnO | 207 |
| 8.4.1.6 | Schienenschrott der VASD | 209 |
| 8.4.2 | Oxidische Chargier-Materialien | 210 |
| 8.4.2.1 | Kalk der VASL | 210 |

| | | |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 8.4.2.2 | Rohmagnesit der VASL | 212 |
| 8.4.2.3 | Magnesit $MgCO_3$ | 213 |
| 8.4.2.4 | Dolomit $CaMg(CO_3)_2$ | 215 |
| 8.4.2.5 | Magnesia MgO | 217 |
| 8.4.2.6 | Feste Konverterschlacke (Solid Converter Slag) | 219 |
| 8.5 | Vergleich zwischen verwendete Variablen, Konstanten und Tuning-Parameter im Programm-Version Lytvynyuk zu Bundschuh..... | 221 |
| 8.5.1 | Ablaufdiagramm der ursprünglicher Version Lytvynyuk | 227 |
| 8.5.2 | Ablaufdiagramm der Version Bundschuh | 230 |
| Abbildungsverzeichnis | | I |
| Tabellenverzeichnis | | XI |

1 Einleitung und Problemstellung

Die Basis dieser Arbeit fundiert auf dem mittels MatLab™ (siehe Anhang 8.5.1) neu entwickelten dynamischen Konvertermodell von Mag. Dr. mont. **Lytvynyuk** ^[1]. Das Modell verknüpft die Thermodynamik mit der Kinetik durch Verwendung des gekoppelten Reaktionsmodells von **Ohguchi et al.** ^[2]. Die wesentliche Neuerung hierin liegt in der Implementierung der Kollektiven-Elektronen-Theorie zur Kalkulation der Aktivität der Komponenten in der Schlacke ^[3].

Die anfängliche Aufgabenstellung dieser Arbeit war die Validierung des bestehenden Konvertermodells durch Nutzung von Industriedaten. Daraus sollten sich Entscheidungspfade ableiten lassen, wodurch die vorhandenen Tuning-Parameter richtig eingestellt werden. Das vorrangige Ziel liegt in der Minimierung von Fitting-Parameter durch Richtigstellung fundamentaler Zusammenhänge von Thermodynamik, Kinetik und der Physik.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte zu Beginn die Änderung der Austrittsgeschwindigkeit des Sauerstoffstrahls der Laval-Düse anhand der isentropen Gasgeschwindigkeitsformel. Um deren Auswirkungen zu verdeutlichen, diente die Validierung von 520 Schmelzen, welche die voestalpine Stahl Donawitz GmbH zur Verfügung stellten. Hieraus zeigte sich, dass die Eingabedaten maßgeblichen Einfluss auf das erhaltene Berechnungsergebnis ausüben.

Zur Minimierung dieses Einflusses und um ein aussagekräftigeres Validierungsergebnis zu erhalten, wurden Versuche mit definierter Schrottgüte in Donawitz durchgeführt. Die Auswertung der Ergebnisse wurde mittels einer Sensitivitätsanalyse hinsichtlich Input- und Output-Daten verifiziert. Diese Ermittlung erhob die relevantesten Input-Parameter bezüglich der gerechneten Konzentrationen der Elemente in Metall- und Schlackenphase. Die vorangehende Entschwefelung des Roheisens und unterschiedliche Wartezeiten bis zur Chargierung üben einen erheblichen Einfluss auf das Berechnungsergebnis aus. Dies führte zur Entscheidung einer weiteren Versuchskampagne. Dabei wurden die Temperatur nach der Roheisenentschwefelung, sowie die einzelnen Zeiten von Schrott-Chargierung und Roheisen-Chargierung, Zeitpunkt bis zum Anblasen sowie Stahl- und Schlacke-Proben erhoben. Diese Daten finden Anwendung bei der Entwicklung eines Pre-Prozessors, da die Startbedingungen für die Berechnung des Hauptblase-Prozesses ebenfalls den vorangehenden Ereignissen unterliegen.

Durch Überprüfung der genutzten Variablen verdeutlichte sich, dass eine Datenbank der thermodynamischen Daten weg von Konstanten und hin zu temperatur- und konzentrationsabhängigen Werten zu implementieren ist. Durch intensive Literaturstudie und Nutzung von bestehenden thermodynamischen Datenbanken wie FactSageTM und Veröffentlichungen von **Miettinen et al.** [4–8] wurde die Grundlage für ein ausbaufähiges Datenbanksystem geschaffen.

Die wesentlichste Neuerung verglichen mit dem ursprünglichen Modell liegt in der Berechnung der Reaktionsfläche zwischen Metall-/Schlacken-/Gasphase. Die Publikation von **Coley** [9] verdeutlicht, dass eine der größten Schwächen bei Verwendung der Gleichung (1-1), welche seit vielen Jahren als bestätigt gilt, aber ebenfalls in vielen kinetischen Untersuchungen auch ignoriert wurde, in der Fläche der Reaktions-Grenzfläche, welche oftmals weder konstant noch bekannt ist, liegt.

$$R = k \cdot \frac{A}{V} \cdot \Delta C \quad (1-1)$$

Dieses Themengebiet wurde mit Nachdruck durch die Arbeit von **Riboud und Lucas** [10] und **Gaye et al.** [11] vorangeführt. Deren Forschungsarbeiten verdeutlichen, dass sich während Schlacke-Metall-Reaktionen die Grenzfläche verzerrt, basierend auf Kapillareffekten und dass dies unter starken Reaktionen zu spontaner Emulsionsbildung führen kann. Mehrere Mechanismen und Modelle wurden zur Beschreibung der Vergrößerung der Oberfläche während einer Reaktion postuliert [10–14]. Das Fundament des derzeit verwendeten Formalismus beruht auf den Arbeiten von **Deo et al.** [15,16], **Misra et al.** [17] und **Dogan et al.** [18].

Die abschließende Thematik, welche einen wesentlichen Beitrag hinsichtlich Auflösung von CaO- und MgO-Trägern liefert, behandelt Multi-Komponentensysteme von Konverter-Schlacken. Hierzu diente das Programm FactSageTM Version 7.0 als Grundlage der Erstellung von 4500 Phasendiagrammen des Systems SiO₂-CaO-FeO-MgO-MnO-(Fe). Diese Pseudo-Ternären-Phasendiagramme variieren in den Gehältern an MgO und MnO jeweils von 0-40 wt.% und im Temperaturbereich von 1300-1700°C. Derzeit dienen diese der Bestimmung der Sättigungskonzentration von CaO respektive MgO zur Ermittlung der Massentransferkoeffizienten aus den dynamischen Auflösungsversuchen. Durch die Weiterverfolgung dieser Versuchsdurchführungen können ebenfalls Diffusionskoeffizienten in den gewählten Schlackensystemen als auch die errechneten Sättigungskonzentrationen von Multikomponentensystemen verifiziert werden.

2 Stand der Technik

Um ein Modell zu verbessern erfordert es nicht nur die Kenntnis über dessen Aufbau und Verhalten, sondern bedingt es auch in Erfahrung zu bringen welche Ansätze in den vorangehenden wissenschaftlichen Arbeiten genutzt wurden.

2.1 Geschichte der Konverter-Modellierung

Schon in den frühen 60ziger Jahren erkannte **W.O. Philbrook** ^[19], dass der Sauerstoffdurchblasprozess dem Gleichgewichtszustand näher kommt als der Aufblasprozess und dessen Modifikationen, welche eine Zwischenplatz zwischen Gleichgewicht und einem Zustand in dem Sauerstoff vollkommen über die Schlacke geliefert wird, einnimmt. Mangels unzureichender Mengen an thermodynamischen Daten musste auf semi-empirische Ansätze zurückgegriffen werden.

S. Asai und I. Muchi ^[20] berechnen die Verläufe von C, Si, SiO₂, FeO und CaO sowie die Badtemperatur für den LD-Blaseprozess mit geringen Schrottsätzen. Die Arbeit von **I. Muchi et al.** ^[21] weist zusätzlich zu den direkten Reaktionen in der Blasemulde ebenfalls die indirekten Reaktionen des Wüstits mit gelöstem Mangan und Phosphor sowie die Dissoziation des Eisenoxids zu gelöstem Sauerstoff und Eisen auf. Die Reaktion des Kohlenstoffes mit der Schlacke findet jedoch keine Betrachtung.

Die zweite Phase des Blasens des LD-AC-Prozesses stellen **E.L. Cambridge et al.** ^[22] mittels ihrem dynamischen Modelles dar. Der erste Teil der Gleichung (1-1), d.h. bis auf den Konzentrationsgradienten, wird als Turbulenzfaktor summiert, welcher mit den vorherrschenden Blasebedingungen und Entkohlungsgeschwindigkeit zu verknüpfen ist.

Mittels einem rein statistischem Modellierungsverfahren und dem Ziel einer optimalen Kontrolle des Prozesses charakterisiert **A.A. Greenfield** ^[23] den BOS-Stahlherstellungsprozess.

H.W. den Hartog et al. ^[24] Fokus liegt in der dynamischen Modellierung der Schrottauflösung im BOF-Prozess. Mittels experimenteller Aufnahme nicht aufgelösten Schrottes nach Blaseende verifizierten diese den Wärmeübergangskoeffizienten „ α “ mit einem Wert von 4,75 W/m²K.

Die Arbeit von **J.R. Middleton und R. Rolls** ^[25] stellt eine Erweiterung des dynamischen Modells von **Cambridge et al.** ^[22] dar. Wobei eine Zwischenbeprobung und die Fähigkeit eines Online-Updates im Mittelpunkt standen. Auch dieses Modell fasst die Reaktionsgrenzfläche, die spezifische Diffusionskonstante D_i und die Grenzschichtdicke δ_i zu einer konstanten k_i , dem Massentransportkoeffizienten, zusammen.

Zur Produktion niedrigkohlenstoffhaltiger Tiefziehstähle bei BSC über niedrigphosphorhaltigen Roheiseneinsatz im BOS-Prozess erarbeitete **R. Weeks** ^[26] ein Modell. Die Modellierung des Raffinationsprozesses berücksichtigt als Chargierung Roheisen, Schrott und Zuschläge sowie Sauerstoffblasrate, Lanzenhöhe, Materialzugabe etc. und berechnet den zeitlichen Temperaturverlauf, die Bad- und Schlackenzusammensetzung. Folgende Annahmen wie 1% der metallischen Chargierung gelangt in den Staub, der kritische Kohlenstoffgehalt liegt zwischen 0.35 – 0.1% C, für die Si-Oxidation sei der Massentransport in der Metallschmelze gegensätzlich zur P- und Mn-Oxidation, wo der Abtransport des Oxides von der Grenzfläche den geschwindigkeitslimitierende Schritt darstellt, wurden getätigt. Die Entschwefelung erfolgt zu 10% über die Gasphase, die Verteilung des Rests geschieht über Gleichgewichtsverteilung (Stahl und Schlacke) – geschwindigkeitsbestimmend sei die Diffusion durch die Schlackengrenzschicht. Die Beschreibung der zeitlichen Änderung der Molzahl der Elemente C, Mn, P, Si, S und O erfolgt über eine Reaktionskonstante (ähnlich wie bei **Cambridge et al.** ^[22] und **Middleton** ^[25]), welche die Diffusionskonstante, die Grenzfläche und die Grenzschichtdicke zusammenfasst. Der Nachverbrennungsgrad von CO errechnet sich über eine Funktion der Lanzenstellung und der Geschwindigkeit des Sauerstoffstrahls. Zur Modifizierung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dient ein Emulsionsfaktor als Funktion der Entkohlungsrate.

P. Costa et al. ^[27] modellierte den LD-Prozess über die Zonen - Konverter-Atmosphäre, Schlacke, Bad und Emulsion - mit gleichzeitigem Energie- und Masseaustausch untereinander und innerhalb der einzelnen Zonen. Die gesamte Grenzfläche der verschiedenen Phasen bildet die Emulsion ab. Der Tropfenfluss errechnet sich als Funktion der dritten Potenz der Sauerstoffblasrate, multipliziert mit dem Kehrwert der quadrierten korrigierten Lanzenhöhe, welche von der Lanzenhöhe die Länge des Überschallbereiches subtrahiert. Als Sauerstofflieferant dient Eisenoxid für die Schlacke-Bad-Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit r_i errechnet sich über die Annahme des Gleichgewichts der metallischen Phase mit der Schlacke mittels nachstehender Gleichung (2-1).

$$r_i = L_i \cdot \nu_{ij} \cdot \ln \left(\frac{a_{jd}}{(a_{jd})_{eq}} \right) \quad (2-1)$$

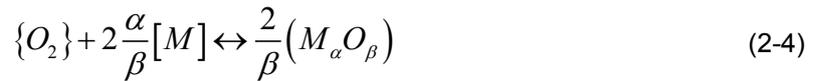
L_i dient als einziger einstellbarer kinetischer Parameter, wodurch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktionen der Transport durch die Schlacke-Bad-Doppelschicht darstellt. a_{jd} gibt die Aktivität der Komponente j (C, P, Si, Mn, ...) in den Metalltropfen der Emulsion wieder, wobei eq den Gleichgewichtszustand widerspiegelt und ν_{ij} den stöchiometrischen Koeffizienten.

B. Deo et al. ^[28] publizierte ein dynamisches Modell worin die Tuning-Parameter Gasentwicklungsrate G_{CO} , Sauerstoffrate F_O und Emulgierungsfaktor (EM) anpassungsfähige, respektive empirische Parameter sind. Eine modifizierte Sauerstoffbilanz zur Berücksichtigung des extern zugeführten Lanzen-Sauerstoffes findet Anwendung.

Die Publikation von **W. Krumm und F.N. Fett** ^[29] verknüpft die metallurgischen Vorgänge im Konverter mit energetischen Betrachtung des Abgases. Unter gewissen Vereinfachungen und Annahmen wie idealer Durchmischung, keine CO_2 -Bildung im Konverter, einer Verweilzeit der Gase von 1 s etc., liegt das Hauptaugenmerk der Arbeit auf den Gebieten wie Nachverbrennung, Falschluftvolumenstrom, Gasegewinnungszeit und der nutzbaren Gasmenge.

Einer der eifrigsten Wissenschaftler hinsichtlich BOF-Modellierung heißt **H. Jalkanen**, welcher teils in Zusammenarbeit mit weiteren Autoren ^[30–39] hinsichtlich thermodynamischer und kinetischer Modellierung eine Vorreiterposition einnimmt, ebenfalls bezüglich des Fundamentes von diesem dynamischen Modell ^[1]. Der CONSIM-Simulator stellt eine Kombination aus physikalischen Modellen und empirischen Untermodellen zur Beschreibung von Masse, Temperatur, Zusammensetzung von Stahl, Schlacke, Staub und Abgas dar. Die thermodynamische Affinität konkurrierender Oxidationsreaktionen und der Massentransport dieser Komponenten in Richtung Reaktionszone definieren die Oxidation der Eisenbegleitelemente. Die Lanzenstellung und die Baddurchmischung (Dissipationsenergie) bestimmen den Massentransport. Dies bedeutet bei hohem Lanzenabstand oxidieren weniger Begleitelemente, wodurch vordergründlich Eisen verbrennt. Durch die freien molaren Reaktionsenthalpien $\Delta_R G_i$ (isotherm, isobar) für die drei Reaktionstypen der Gleichungen (2-2), (2-3) und (2-4) lässt sich die Abbrandreihenfolge ermitteln.

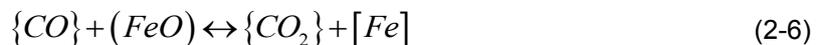




Dem Element mit dem negativsten Wert der freien Enthalpie wird der verfügbare Sauerstoff zugeordnet. Die Zersetzung des Oxides erfolgt im Falle einer niedrigen Sauerstoffaffinität eines Elementes verglichen mit Kohlenstoff. Die Kalkulation der Konzentration des Elementes i an der Oberfläche (${}^s x_i$) erfolgt über nachstehende Gleichung (2-5), wobei ${}^b x_i$ die bulk-Konzentration, D_i den Diffusionskoeffizienten, ${}^{mt} n_i'$ den Massentransferkoeffizienten, ε der Dissipationsenergie, M_{Fe} der molaren Masse des Eisen, ρ der Dichte des Eisen, sowie y und Pa die Anpassungsparameter darstellen. Pa gibt den Korrelationsfaktor für den Massentransfer an, wodurch zwei unbekannte Größen, der Massentransfer und die Reaktionsfläche kombiniert werden.

$${}^s x_i = {}^b x_i - \frac{M_{Fe} \cdot Pa \cdot {}^{mt} n_i'}{\varepsilon^y \cdot \sqrt{D_i} \cdot \rho} \quad (2-5)$$

Für die Nachverbrennung von CO wird das Gleichgewicht der nachstehenden Reaktion (2-6) verwendet.



Die Veröffentlichung von **W. van der Knob et al.** ^[40] beschreibt ein Schlackentropfenmodell (ebenfalls enthalten in den Publikationen von **E. Graveland et al.** ^[41,42]), welches ebenfalls das Blaseschema und Zuschlagsstoffe in die Berechnung von Stahl- und Schlackenzusammensetzung miteinbezieht. Der Grundgedanke liegt in der Mutmaßung von schlagartigem Einstellen eines thermodynamischen Gleichgewichts an der Phasengrenze. Dies ermöglicht unter zu Hilfenahme von Massenbilanzierung und numerischen Methoden die Berechnung der Konzentration des Sauerstoffes an der Grenzfläche. Dadurch lassen sich über die Erhaltungsgleichungen, die Flüsse von Elementen und Oxiden errechnen. Verglichen mit der nominellen Badoberfläche liegt die Phasengrenzfläche etwa um den Faktor 50 höher während der Hauptentkohlungsphase. Der bestimmende Mechanismus ist die indirekte Reduktion der Eisenbegleitelemente in den Roheisentropfen durch das im Brennfleck erzeugte FeO. Die Bildung von Eisensilikaten verringert die Reaktion der Entkohlung zu Beginn des Prozesses, bedingt durch den Anteil an Silizium im Roheisen. Die Verweilzeit des Tropfens in der Schlacke hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Entkohlungsreaktion. Hier wird dies mit etwa 5 s angegeben, wobei in der Veröffentlichung von **N. Dogan et al.** ^[43] deutlich geringere Werte publiziert sind. Die herausgeschlagene Menge an Tropfen respektive die

Größenverteilung dieser lässt sich in Abhängigkeit der Blasebedingungen wie Sauerstoffblaserate, Lanzenhöhe und Lanzenkopfdesign über eine Weber-Zahl bzw. Rosin-Rammler-Sperling-Verteilung berechnen. Durch Verknüpfung mit der Masse der Tropfen kann die spezifische Oberfläche der Tropfen errechnet werden. Lanzen- oder Kesselverbärungen ergeben sich bedingt durch C2S- und C3S-Bildung ausgetrockneter Schlacke (geringer Anteil an flüssiger Schlacke), wodurch sich die herausgeschleuderten Metalltropfen ungehindert verteilen. In Abhängigkeit von Verweilzeit und den Eigenschaften der Schlacke wie Dichte, Viskosität, etc. lässt sich die Schaumhöhe errechnen. Der verstärkte Abbau von Phosphor zu Beginn des Blasens lässt sich über die Abbindung von Kalziumphosphat durch C2S begründen. Der Effekt kalter Schlacke auf den zeitlichen Verlauf des Gewichts der Schlacke für zwei unterschiedliche Silizium-Gehalte im Roheisen wird modelliert. Ebenso wird der zeitliche Verlauf des Anteils fester Schlacke an der Gesamtmenge der Schlacke in Abhängigkeit des Einflusses des Mangan-Gehalts im Roheisen diskutiert.

Auf einem Mixed-Control-Ansatz und mittels Daten aus der Industrie ermittelten **C. Blanco und M. Diaz** ^[44] den zeitlichen Verlauf von Kohlenstoff und Silizium im Konverter. Der Abbau des Kohlenstoffs wird bei hohen Gehalten an Kohlenstoff durch Diffusion bzw. bei niedrigen kinetisch gesteuert respektive eine Kombination beider berechnet. Wobei der gesamte Sauerstoff lediglich für die Entkohlung durch direkte Oxidation Verwendung findet. Die 220 Industriedaten dienen der Ermittlung von Modellparametern wie „A=1/a“ und „B=p/(b*100)“ aus nachfolgender Entkohlungsreaktion (2-7).

$$W \cdot \frac{dC'}{dt} = \frac{1}{\left(\frac{1}{a \cdot C'} + \frac{1}{b}\right)} \cdot \frac{dO_{2,total}}{dt} \quad (2-7)$$

Wobei W der Masse an Stahl, C' der Konzentration des Kohlenstoffs, t der Zeit und O_{2,total} der Menge an Sauerstoff entsprechen. Die Parameter „a“ und „b“ hängen wiederum von Größen wie einer kinetischen Konstante, Gas-Flüssigkeits-Reaktionsgrenzfläche, Sauerstofflöslichkeit, etc. ab. Es wurde ebenfalls ein Modell für die Reaktion des Kohlenstoffs mit Eisenoxid zu Kohlenmonoxid und Eisen implementiert. Der Abbau des Kohlenstoffs in der Schmelze verläuft über nachstehende Reaktion (2-8).

$$-\frac{dC}{dt} = k'_L \cdot a_s \cdot C \quad (2-8)$$

Hierin symbolisiert C die Konzentration des Kohlenstoffs, k'_L den Massentransferkoeffizienten in der Stahl/Schlacke-Grenzfläche und a_s die spezifische Stahl/Schlacke-Grenzfläche. Wobei das Produkt der letzten beiden Parameter mittels

Auswertung von Betriebsdaten ermittelt wurden. Welches von der Si- und Mn-Anfangskonzentration und den genutzten Einsatzstoffen abhängt.

Der Schwerpunkt der Dissertation von **J. Kempken** ^[45] behandelt die Stickstoffbewegung mittels dynamischen Konvertermodells für Sauerstoffblasprozesse. In der Arbeit werden historische, prozesstechnische Entwicklung von LD- und OBM-Verfahren sowie der Ablauf der Reaktionen bei Frischen und des Schmelzens von Schrott ausführlich beschrieben. Die Merkmale der Modellrechnung sind unter anderem die Berechnung des FeO-Endgehalts in der Schlacke, welche sich als Funktion des Zielgehaltes des Kohlenstoffs errechnet. Dies ermöglicht die Außerachtlassung der Temperaturabhängigkeit der Kalksättigungslinie bei 1600°C zur Berechnung der eingesetzten Kalkmenge. Hintergrund ist die Verknüpfung des CaO-Sättigungsgehaltes mit dem FeO-Gehalts unter zu Hilfenahme einer Siliziumbilanz. Eine mathematisch nicht angeführte Wärmebilanz dient zur Berechnung des Erstarrungsgrads des Roheisens zu Beginn des Blaseprozesses. Die Reaktion der Entkohlung unterteilt sich in eine Anlaufphase – Verschlackung sauerstoffaffinerer Elemente), die Reaktion mit 0.Ordnung (Angebot des Sauerstoffs bestimmt die Geschwindigkeit) sowie die Entkohlung 1.Ordnung unterhalb eines kritischen Kohlenstoffgehalts, welcher zwischen 0.1-0.6% C liegt. Die Reaktion von Silizium, Mangan und Phosphor geschieht nach Reaktion 1.Ordnung (Exponentialansatz), die Rückreduktion des Mangan- und Phosphoroxids aus der Schlacke wird jedoch vernachlässigt. Zur Ermittlung der Reaktionskonstanten dienen die Ausgangs- und Zielgehalte der Schmelze in Verbindung mit der Blasedauer. Ein konstanter Austrag des Staubes von 1% und dass sich der Kohlenstoff immer im Gleichgewicht mit Sauerstoff nach Vacher-Hamilton befindet, sind Annahmen. Für den LD-Prozess mit Bodenspülung wird ein CO-Partialdruck von 1.6-1.8 bar bzw. nach vierminütiger Argon-Nachspülzeit mit 1.3 bar postuliert.

Die Dissertation von **C. Chigwedu** ^[46] behandelt ein dynamisches Modell für den Konverter. Welches die Verteilung des Sauerstoffs auf die zu oxidierenden Elemente und die gekoppelte Massen- und Energiebilanz als auch das Heizen und Schmelzen von Schrott und eine ausführliche Studien für Parameter inkludiert. Je nach Anteil der Triebkraft der betrachteten Oxidationsreaktion (siehe Gleichung (2-9)) an der Gesamttriebkraft geschieht die Verteilung des Sauerstoffes auf die zu reagierenden Elemente (siehe Gleichung (2-10)). Für Sauerstoff gilt die Lösungsreaktion des gasförmigen Sauerstoffs in der Schmelze.

$$F_{Me=C,Si,Mn,Al,Fe,P,O} = \frac{K_{Me} \cdot a_{Me} \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{a_{MeO}} \quad (2-9)$$

$$F_{tot} = \sum F_{Me} \quad (2-10)$$

Die Nomenklatur der zuvor beschriebenen Gleichungen beinhaltet K_{Me} , welches die Gleichgewichtskonstante der Oxidationsreaktion (normiert auf 0.5 mol O_2) und a_{Me} bzw. a_{MeO} die Aktivitäten des reagierenden Elements in der Schmelze (für $Me=C$ gilt p_{CO}) respektive des verschlackten Elements und p_{O_2} bzw. p_{CO} den Sauerstoff- bzw. Kohlenmonoxid-Partialdruck (jeweils mit 1 bar angenommen) beschreiben. Der Sauerstoffstrom O'_{Me} je Element errechnet sich über nachstehende Gleichung (2-11).

$$O'_{Me} = \frac{O'_{tot} \cdot F_{Me}}{F_{tot}} \quad (2-11)$$

Wobei O'_{tot} den gesamten Sauerstoffstrom wiedergibt. Über eine Phosphor-Verteilung nach **Bannenber** ^[47], modifiziert von **Chigwedu** ^[46], errechnet sich die Menge an P_2O_5 welches durch die Schlacke aufgenommen werden kann. Die Aktivität der gelösten Elemente der Schmelze (Bezug auf 1 %iger Lösung) errechnet sich unter zu Hilfenahme von Wechselwirkungsparametern ($a_{Fe} = 1$). Für die Oxidaktivitäten in der Schlacke dienen Polynomfunktionen über die relative Blasezeit, wobei für $a_{P_2O_5} = 0.01$ und $a_{Al_2O_3} = 0.02$ angenommen wird. Weitere Annahmen wie Wärmeverluste des Konverter-Mantels, der Konvertermündung, der Verdampfungswärmen und ein konstanter Verlustanteil der Reaktionswärmen (2.5% des Energieumsatzes) sowie für den Nachverbrennungsgrad und den Staubverlust werden geschätzt.

Die Grundlage des von **A. Donato et al.** ^[48] erarbeiteten dynamischen Modells beruhen auf Thermodynamik und Reaktionskinetik. Wobei unter Verwendung von empirischen Parametern zur rechnerischen Beschreibung der zeitlichen Evolution der Zusammensetzung von Metall, Schlacke und des Temperaturverlaufs die Blasbedingungen betrachtet werden. Die fünf Zonen Metallbad, Brennfleck (direkte Oxidation von C, Si, Fe mit O_2), Emulsionszone (Oxidation von C, Si, Mn, P durch FeO), schaumige Schlacke und Gasphase werden als thermisch und chemisch homogen betrachtet. Untereinander und zwischen Zonen und externen Partikeln wie Chargier-Medien gibt es Massen- und Energieaustausch. Im Brennfleck verläuft die Oxidationsrate für Silizium nach folgender Reaktion in Gleichung (2-12) ab.

$$\frac{d_{Si-Brennfleck}}{dt} = k_{Si} \cdot C_{Si,m,2} \quad (2-12)$$

k_{Si} beschreibt eine kinetische Konstante und $C_{Si,m,2}$ ist die Konzentration des Siliziums im Brennfleck. Der übrig gebliebene Sauerstoff, wobei die globale Sauerstoffverbrauchsrate gleich der Blaserate auf Fe und Si aufgeteilt wird. Durch die Blasebedingungen (Sauerstoffblaserate und Lanzenhöhe) wird die Verteilungsrate beschrieben, wobei die

empirischen Parameter zu kalibrieren sind. Die Tropfenmenge pro Zeitschritt hängt von der Sauerstoffblaserate, Anzahl und Durchmesser der Blaselöcher und Lanzenhöhe ab. Die Menge an Metalltropfen je Zeit, die direkt in die Schlacke gelangen, ist eine Funktion der CO-Bildungsrate. Die Größen beruhen auf experimentellen Gleichungen aus der Literatur, wobei einige empirische Faktoren anzupassen sind. Die Summe beider ergibt die gesamte Emulgierungsrate von Metall in der Schlacke, wobei die Rate der aus der Emulgierung ins Metallbad zurückfließenden Metallmasse durch eine Geschwindigkeitskonstante anzupassen ist. Die Entkohlungsgeschwindigkeit durch FeO in der Emulsionszone errechnet sich aus Gleichung (2-13).

$$\frac{d_{C-Emulsion}}{dt} = k_{C-Emulsion} \cdot \frac{A_d}{V_d} \cdot C_{FeO,s,3}^a \cdot C_{C,m,3}^b \quad (2-13)$$

Hierin sind $k_{C-Emulsion}$, a und b Konstanten, $C_{FeO,s,3}$ und $C_{C,m,3}$ die FeO- und C-Konzentration in der Emulsionszone und A_d bzw. V_d die Gesamtfläche bzw. Volumen der emulgierten Tropfen. Die Größenverteilung wird mittels Rosin-Rammler-Sperling-Verteilung ermittelt. Wobei der Kohlenstoffgehalt der emulgierten Tropfen immer unterhalb der C-Konzentration der Schmelze liegt. Die Geschwindigkeit für Silizium, Mangan und Phosphor in der Emulsionszone ermittelt sich in ähnlicher Weise, wobei eq für Equilibrium (siehe Gleichung (2-14)) steht.

$$\frac{d_{Si-Emulsion}}{dt} = k_{Si-Emulsion} \cdot \frac{A_d}{V_d} \cdot (C_{Si,m,3} - C_{Si,m,3}^{eq}) \quad (2-14)$$

Die Nachverbrennung von Kohlenmonoxid wird proportional zu CO-Bildungsrate gerechnet.

Die Veröffentlichung von **A. Taebert et al.** ^[49] fokussiert sich in der Modellierung des LD-Prozesses auf das Phänomen des Ungleichgewichts. Die verwendeten Reaktoren heißen Brennfleck, Metall-Schlackenzone und Badreaktor, welche durch Massen- und Energieströme gekoppelt sind. Die Sauerstoffrate und die Lanzenhöhe steuern den Massenfluss zwischen Brennfleck- und Badreaktor, der Transport der Metalltropfen erfolgt zwischen Bad- und Metall-/Schlacke-Reaktor. Die Reaktion der Entkohlung wird über dem kritischen Kohlenstoffgehalt durch das Sauerstoffangebot und unterhalb durch den Transport des Kohlenstoffs hin zur Reaktionszone (massentransferlimitiert) gesteuert. Das thermodynamische Gleichgewicht in den Reaktoren berechnet sich aus der Minimierung der Gibbs-Energie.

Die Arbeit von **E. Graveland-Gisolf et al.** ^[41] befasst sich mit dem Vergleich eines in den 90iger Jahren entwickelten Schlackentropfenmodells ^[40] mit verschiedenen

Betriebsversuchen. Implementiert sind ein Aufschmelzen von Schrott als auch Abschmelzen von Additiven und Flussmittel, die Schlackenbildung unterteilt sich in feste und flüssige Phase. Zur Verifizierung des Schäumungsverhaltens wurden Schallmessungen vorgenommen.

Die Publikation von **E. Graveland-Gisolf et al.** ^[42] erläutert zum Teil auch mathematisch die Weiterentwicklungen des Schlackentropfenmodells ^[40,41]. Wobei das Auflösungs- respektive das Abschmelzverhalten von Zuschlagsstoffen wie Kalk, Dolomit, recycelter Schlacke, Erz und vor allem Schrott, sowie die Schaumslagbildung durch FeO-Reduktion des in Metalltropfen gelösten Kohlenstoffs und weitere Einflussgrößen und Mechanismen in mathematischer Form publiziert wurden.

Ein bereits in der Industrie eingesetztes dynamisches Konvertermodell wird in den Veröffentlichung von **G. Flossmann et al.** ^[50,51] beschrieben. Wobei der Fokus auf einer möglichst exakten Temperaturvorhersage ohne Substanzenmessung liegt. Die Zuteilung des Blasesauerstoffs auf gelöste Elemente wie C, Si, Mn, P, V, Ti im Eisen geschieht gleich wie in den Arbeiten von **Chigwedu** ^[46,52]. Unter zu Hilfenahme der optischen Basizität lassen sich die Kapazität für Phosphor und Schwefel in der Schlacke errechnen. Die Verteilungen von P und S ermitteln sich als Funktion der Gleichgewichtskonstanten der Schwefel- bzw. Phosphorkapazität der Schlacke, des Schwefel- bzw. Phosphoraktivitätskoeffizienten und der Sauerstoffaktivität in der Schmelze. Gleichgewichtskonstanten und Aktivitäten der Elemente der Schmelze beruhen auf Literaturwerten, hinsichtlich Komponentenaktivität in der Schlacke findet das Modell der regulären Lösung, als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung, Verwendung. Durch Heranziehen einer vereinfachten Diffusions- und Konvektionsgleichung wird der Homogenitätsunterschied zwischen Bad und Brennfleck miteinbezogen, dies dient der Aktivitätsberechnung mittels einer effektiven Temperatur und Zusammensetzung. Die Triebkraft der Reduktion der Oxide in der Schlacke durch gelösten Kohlenstoff berechnet sich nachstehender Gleichung (2-15).

$$\frac{dX_{MexOy}^{act}}{dt} = k_{MexOy} \cdot A_{metal-slag} \cdot (X_{MexOy}^{act} - X_{MexOy}^{eq}) \quad (2-15)$$

Wie die Berechnung der Reaktionsfläche $A_{metal-slag}$ vonstattengeht, wird in den Veröffentlichungen nicht preisgegeben. Das Schmelzen des Schrotts basiert auf einer Funktion welche die Schmelztemperatur, die Zusammensetzung des Schrotts und dessen Geometrie miteinbezieht. Die Berechnung der neuen Temperatur des Metallbads bzw. der Schlacke erfolgt über die Änderung der Enthalpie von Schmelze, Schlacke, Zuschlägen und Abgas. Als Verluste hinsichtlich Wärme dienen Strahlung, Konduktion und Konvektion.

Die Publikation von **A.B. Snoeijer et al.** ^[53] beschreibt die Verbesserung eines bestehenden Prozessmodells, um exaktere Kontrolle der Temperatur und des Kohlenstoffs zu erlangen. Eine der untersuchten beeinflussenden Größen ist die Wärme- und Stoffbilanz hinsichtlich Transport des Roheisens zum Konverter, Leerzeit des Converters sowie der Effekt von Schrott und Erz. Die theoretischen Hintergründe des Modells werden jedoch nicht exakt beschrieben. Der zeitliche Verlauf von Kohlenstoff, Silizium, Mangan, Phosphor und Schwefel im Metallbad sowie die Abgaszusammensetzung während des LD-Prozesses stehen im Mittelpunkt der Arbeit von **C. Blanco et al.** ^[54]. Das Modell baut auf der Veröffentlichung von **Blanco et al.** ^[44] auf, wobei ebenfalls unterschiedliche Modelltypen diskutiert werden. Die Berechnung des Kohlenstoffgehalts im Bad beruht auf Analysen aus dem Abgas und die Menge an verblasenem Sauerstoff errechnet sich mittels Massenbilanzierung.

Das dynamische Modell von **C. Kattenbelt und B. Roffel** ^[55] modelliert den Verlauf der Temperatur, Bad- und Schlackenzusammensetzung unter außerordentlicher Betrachtung der Entkohlungsreaktion. Welche sich aus der Zusammensetzung des Abgases und des Abgasstroms ermittelten Entkohlungsrate und Sauerstoffakkumulation spiegeln indirekt den Kohlenstoffgehalt des Bades sowie die Schlackenzusammensetzung wieder. Über drei Industrierversuche wurde die Kühlwirkung des Schrottes $\Delta T_{\text{Schrott}}$, hinsichtlich Abfall der Roheisentemperatur als linearer Verlauf über die Behandlungszeit mittels nachfolgender Gleichung (2-16) interpretiert.

$$T(t) = a_T \cdot t + (T_{\text{Roheisen}} - \Delta T_{\text{Schrott}}) \quad (2-16)$$

Hierin symbolisiert a_T einen Parameter welcher empirisch so eingestellt wird, dass die berechnete Temperatur jener mittels statischen Modells errechneten Temperatur des Chargenendes gleicht. t entspricht der Zeit in Sekunden. Die Blaserate des Sauerstoffs, der Eisenoxidanteil aus auflösenden Zuschlagsstoffen und die Oxidationsreaktionen von Silizium, Titan und Kohlenstoff bestimmen die zeitliche Änderung des Gehalts an Eisenoxid in der Schlacke. Die übrigen Komponenten der Schlacke hängen von der Oxidation der zugehörigen Elemente in der Schmelze und den in Zuschlagstoffen befindlichen Oxide ab. Die Konzentrationsänderung der Elemente Silizium, Titan und Kohlenstoff beruhen auf der Oxidationsgeschwindigkeit und der von Temperatur, Schrottyp und -größe unabhängig aufgelösten Schrottmenge. Hinsichtlich Auflösung des Schrotts wird angenommen, dass dieser zwischen 70-80% der Blasedauer vollständig aufgelöst vorliegt. Die Oxidationsgeschwindigkeiten der Elemente C, Si und Ti sind Funktionen einer Konstanten, der Reaktionsgeschwindigkeit $k_{\text{C,Si,Ti}}$, deren Konzentration als auch des Eisenoxidgehalts der Schlacke (siehe Gleichung (2-17)).

$$\frac{dX_{reaction}}{dt} = k_X \cdot [X] \cdot [FeO]^n \quad (2-17)$$

Die Hypothese beruht auf einer vollständigen Umsetzung des aufgeblasenen Sauerstoffs zu Eisenoxid, welches mit den restlichen Badkomponenten reagiert. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{Si} und k_{Ti} sind Konstanten. Wohingegen die Geschwindigkeitskonstante der Entkohlung in der Arrhenius-Gleichung über den Prozess variiert. k_0 stellt eine Funktion der Gleichung (2-18) beschrieben Parameter a und b da, wo die berechneten Werte an die mittels Abgasmessungen bestimmt angepasst werden.

$$k_0 = a \cdot (H_{lance} - b) \quad (2-18)$$

Hinsichtlich des Verhältnisses der Nachverbrennung dient ein Durchschnittswert über den Blaseprozess, welcher aus der Abgasanalyse stammt.

Das von AcelorMittal R&D erarbeitete und von **J.-C. Huber et al.** ^[56] veröffentlichte dynamische BOF-Modell inkludiert Raffinationsreaktionen, Massentransfer zwischen den Phasen, das Schmelzen von Schrott, die Nachverbrennung und Schlackenbildung. Das Modell besteht aus folgenden Zonen: Stahl und Schlacke, Konvertergas und Abgas, fester Schrott (sortenabhängig), ungelöster Kalk und dolomitischer Kalk etc. und Sauerstoffstrahl und Nachverbrennungsflamme. Je Zeitschritt wird der Massentransfer zwischen den Zonen und Reaktionen, die Entwicklung innerhalb jeder Zone u.v.m. gerechnet. Des Weiteren betrachtet das Modell (je Zeitschritt) das Chargieren, die Nachverbrennung, Auflösung von Schlackenbildner, das Schmelzen des Schrotts, Raffinationsreaktionen, Zirkulation zwischen Stahl und Schlacke, Wärmeverluste und Berechnung des Schlackengleichgewichts. In die Berechnung des Schrottschmelzens fließen gekoppelten Wärme- und Stofftransport, die Geometrie des Schrotts sowie dessen Temperaturprofil und Auffriervorgänge ein. Das Nachverbrennungsmodell beruht auf der Berechnung der Abgasrezirkulation in der Nachverbrennungsflamme, dem Transfer von unreduziertem CO_2 zur Schlacke und reduziertem CO_2 zum Stahl. Die Energieverluste des Abgases verringern sich, je früher die Zugabe von HBI geschieht und je niedriger der Anteil an Schwerschrott liegt.

Das Modell von **B. Deo et al.** ^[57] beruht auf seinen früheren Arbeiten und besteht aus den Reaktionszonen Brennfleck, Schmelze-Schlacke-Grenzfläche welche aus Metallbad (bulk)-Schlacke-Grenzfläche sowie die Grenzfläche zwischen Schlacke und emulgierten Metalltropfen. Momentan werden lediglich Kohlenstoff und Silizium als gelöste Elemente im Metallbad als auch Eisen als Matrix betrachtet. Die Bildung von Eisenoxid erfolgt ausschließlich im Brennfleck. Die zeitlichen Elementverläufe errechnen sich über die Gleichung (2-19) und (2-20).

$$-\frac{d[\%Si]}{dt} = k_1 \cdot [\%Si] + k_2 \cdot (\%FeO) \quad (2-19)$$

$$-\frac{d[\%C]}{dt} = k_3 \cdot [\%C] + k_4 \cdot (\%FeO) \quad (2-20)$$

Hierin beziehen sich die Reaktionskonstanten k_1 bis k_4 auf die unterschiedlichen Reaktionszonen, welche zum Teil auch die Lanthenhöhe einbeziehen. Das Modell bezieht ebenfalls die Eisenverluste und den Grad der Nachverbrennung des Abgases als auch Wärme- und Stoffbilanzen mit ein. Auf den früheren Arbeiten von **Graveland-Gisolf et al.** ^[41] bezieht sich das Modell des Schrottschmelzens und die Auflösungsgeschwindigkeit für Kalk sei eine Konstante. Der Startwert für die Ausnutzung des Sauerstoffs liegt bei 60% und erreicht erst nach 30s die 100%. Die Bildung von FeO sei konstant bei 2% des aufgeblasenen Sauerstoffs. Der Grad der Nachverbrennung variiert über den Blaseprozess, es werden jedoch zwischen 10-20% des Kohlenmonoxids zu CO₂ reagieren. Bei 15 kg/t_{RE} liegen die Eisenverluste (FeO), der restliche Sauerstoff findet für die Eisenoxidation Verwendung. Hinsichtlich Verluste durch Strahlung und Konduktion durch die Gefäßwand dienen 25% der freigesetzten Oxidationswärmen als Verluste. Die Oxidationswärme aus dem Brennfleck wird zwischen Metallbad und Schlacke aufgeteilt (je Zeitschritt). Die Temperatur der Schlacke und des Bads wird als gleich angenommen. Der Anteil an Metalltropfen in der Schlacke zur Entkohlung liegt nach der Entsilizierung laut Modell bei <5%. Der Beitrag der Reaktionen des Brennflecks sei in der Mitte der Blasephase bei 90%. Diese Werte liegen weit entfernt von jenen die von **Dogan et al.** ^[43] publiziert (70% der Entkohlung in der Emulsionsphase). Der Massenstrom der Schmelze Richtung Brennfleck hängt von der Rührenergie und einem Faktor β (Berücksichtigung des Strömungszustandes) ab und liegt zwischen 1000-2000 kg/s.

In der Publikation von **A. Ceriani et al.** ^[58] wird ein dynamisches BOF-Modell (EFSOP[®]-System) beschrieben, welches aus Inblow- und Endpunkt-Modell besteht. Mathematische oder metallurgische Grundlagen des Modells sind nicht veröffentlicht. Das Inblow-Modell verwendet Prozessdaten in Echtzeit, für ein kontinuierliches Update dienen Abgasanalysen. Mittels eines Regressionsmodells wird nach der Sublanzenmessung die Endpunktbestimmung verbessert. Das Endpunkt-Modell bestimmt die Temperatur und den Kohlenstoffgehalt der Schmelze als Funktion der Temperaturentwicklung und des Verbrauchs an Sauerstoff.

Die Subroutine eines globalen dynamischen Modells von **N. Dogan et al.** ^[43] behandelt hauptaugenmerklich die Emulsionsphase. Im globalen Modell sind das Schmelzen von

Schrott, die Gasströmung im Brennfleck, die Temperaturentwicklung der Schmelze und die Entwicklung des Abgases über der Schmelze berücksichtigt. Das Verhalten des Emulgierens als auch die Reaktion der Entkohlung in Gas-Metall-Schlacke-Emulsion und das Aufblähen des Tropfens liegen im Fokus dieser Arbeit. Durch das Aufblähen des Tropfens verringert sich die Dichte des Metalltropfen, basierend auf CO-Bildung, was wiederum zu einer längeren Verweilzeit in der Schlacke führt. Das Modell besteht aus zwei Reaktionszonen: dem Brennfleck und der Emulsion. In ersterem reagierten gasförmiger Sauerstoff und CO₂ mit gelöstem Kohlenstoff. Ab einem kritischen Kohlenstoffgehalt limitiert die Diffusion des Kohlenstoffs die Reaktion, wobei zuvor die Gasdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist. Laut Dogan laufen 70% der Entkohlung in der Emulsion und lediglich 30% im Brennfleck ab. Die Verweilzeit des Tropfens in der Emulsion liegt zwischen 60 s zu Beginn und 20 s am Ende des Prozesses. Die Werte in der Veröffentlichung von **Knoob et al.** [40] für die Verweilzeit der Tropfen liegt bei 5 s. Eine Literaturrecherche seitens **Subagyo et al.** [59] ergibt, dass die Werte zwischen 0.25 s für Kaltmodell und 120±30 s für Messungen am Konverter liegen können.

Die Veröffentlichung von **F. Pahlevani et al.** [60] stellt die Erweiterung eines bereits entwickelten Roheisen-Entphosphorung-Modelles mit dem Schwerpunkt expliziter Unterscheidung zwischen fester (C₂S) und flüssiger Schlackenphase. Die festen Phasenanteile ermitteln sich mittels Hebelarmgesetz aus einem polythermen CaO-FeO-SiO₂-Diagramm. Die Phosphorverteilung zwischen fester und flüssiger Schlacke ist eine Funktion des Eisenoxidgehalts. Mittels gekoppelten Stofftransportgleichungen lassen sich die Flussdichten der gelösten Elemente, die an Metall-Schlacke-Grenzfläche mit Sauerstoff reagieren, ermitteln [60,61]. Die Massentransferkoeffizienten und die CO-Geschwindigkeitskonstante hängen von der Temperatur ab. Das Modell der Kalkauflösung ist lediglich um eine temperaturabhängige Schlackenviskosität verglichen mit **Kitamura et al.** [61] erweitert. Die Verteilung des aufgeblasenen Sauerstoffs erfolgt zu 20% zur direkten Reaktion mit gelöstem Kohlenstoff, 70% oxidieren flüssiges Eisen zu FeO und der Rest dient zur CO-Nachverbrennung. Hinsichtlich des Gehalts an Sauerstoff in der Schmelze ist bei hohen Kohlenstoffgehalten, die Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion und bei niedrigen Kohlenstoffgehalten die Eisen-Sauerstoff-Reaktion limitierend.

Auf thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen basiert das dynamische BOF-Modell von **Shukla et al.** [62]. Der Modellablauf für die Oxidationsreaktionen geschieht so, dass der aufgeblasene Sauerstoff bis zur Löslichkeitsgrenze in der Schmelze (Gleichgewicht mit FeO) und erst dann mit Kohlenstoff, Eisen und Silizium zu den entsprechenden Oxiden reagiert.

Der Sauerstoffanteil an der direkten Oxidation von C und Si (Metall-Reaktor) ist proportional dem Term in Gleichung (2-21).

$$\eta_{C,Si} \cdot \frac{\Delta G_{Me=C,Si}}{\sum \Delta G_{Me=C,Si,Fe}} \quad (2-21)$$

$\eta_{C,Si}$ stellt einen der Rührenergie (hoch einer Zahl n) proportionalen Wirkungsfaktor dar. Wobei die Dissipationsenergie wiederum eine Funktion der Sauerstoffblaserate, der Bodenspülgasrate und der Lanchenhöhe ist. ΔG_{Me} beschreibt die freie Reaktionsenthalpie der auf 1 Mol [O] normierten Oxidationsreaktion. Die Aufteilung des Sauerstoffs auf die Elemente geschieht proportional dem Anteil der freien Reaktionsenthalpien der entsprechenden Einzelreaktionen an der freien Gesamtreaktionsenthalpie. Kontrovers dazu modifizierten die Autoren **Chigwedu et al.** [46,52] und **Flossmann et al.** [51] die Triebkräfte. Die Berechnung der Oxidaktivitäten in der Schlacke nutzt das R.S.(regular solution)-Modell mit Bezug auf **Ban-Ya** [63]. Ein Teil des Eisenoxids der Schlacke wird im Schlacke-Metall bzw. Schlacke-Metall-Gas-Reaktor durch Silizium und Kohlenstoff reduziert, wobei der daraus umgesetzte Sauerstoff nach Gleichung (2-21) auf Si und C verteilt wird. Offen bleibt die Frage wieso die gleiche Sauerstoffmenge für die direkte Oxidationsreaktion auch der durch die Reduktion des Eisenoxids hervorgerufenen Entkohlung bzw. Entsilizierung zugerechnet wird. Die Limitierung der Entkohlungsreaktion erfolgt bei niedrigen Kohlenstoffgehalten in der Schmelze durch den Massentransport desselbigen gemäß der nachstehenden Gleichung (2-22), worin k_C den Massentransportkoeffizient symbolisiert.

$$\frac{d[C]}{dt} = k_C \cdot [C] \quad (2-22)$$

Unter der Annahme, dass sich das Abgas mit FeO im Gleichgewicht befindet, lässt sich der Grad der Nachverbrennung als Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Eisenoxid zu Eisen und Kohlendioxid (siehe Gleichung (2-6)) unter Verwendung der zugehörigen Gleichgewichtskonstante errechnen.

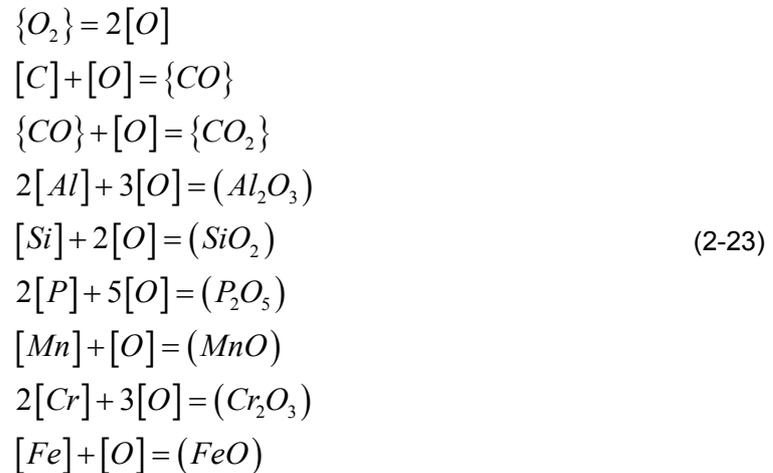
Die Publikationen von **N. Dogan et al.** [64–66] beschreiben den prinzipiellen Ablauf und Inhalt des globalen Modells und die Entkohlungs-Submodelle, welche in Emulsions- und Brennfleck-Zone unterteilt sind. Hinsichtlich Schmelzen von Schrott bedient man sich des Ansatzes von **Sethi et al.** [67], wobei die Temperatur des Schrotts mittels Error-Funktion anstatt von Fourier-Reihen ermittelt wird. Die notwendige Simulationszeit einer Blaseperiode bei einer Zeitschrittweite von 10 s liegt im Bereich von 4 h. Aus den Vorhersagen des Modells findet die Entkohlung zu 45% in der Emulsions-Phase, wobei zu 60% in der Periode

des Hauptblasens und zu <30% gegen Blaseende, und der restliche Anteil im Brennfleck statt.

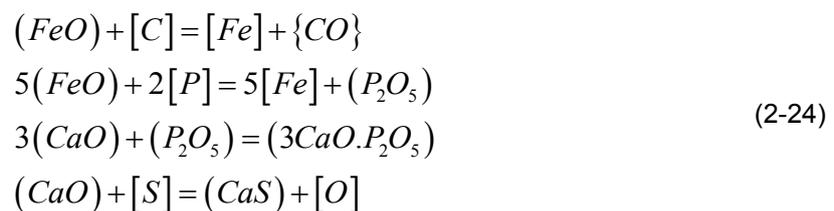
Das von **A. Hofmann et al.** ^[68–71] vorgestellte Prozess-Modell der SMS Group lässt sich modular erweitern. Diese Module reichen von:

- Berechnung des Chargenmaterials
- Vorhersage Berechnung (Temperatur, End-C-Gehalt und Analyse nach Abstich)
- Integration von Sublanzen-Technologie/Inblow-Messung
- Bodenspülen
- Abgasanalyse und Einfluss auf dynamische Entkohlungszeit
- Verwendung großer Mengen an Erz
- Historische Adaptierung
- Nachblase-Berechnung (wenn Temperatur, C- und P-Gehalt bei EOB (end of blow) nicht erreicht wurden)
- Entphosphorungs-Modell (P-Kapazität der Schlacke)
- Dynamische Prozesskontrolle (EOB basierend auf Abgasanalyse)
- Horizontale und vertikale Blaseverlauf-Adaptierung (abhängig von Si- und P-Gehalt im Roheisen sowie Anzahl der Chargen nach Zustellung)
- Kinetisches Modell für Stahl- und Schlackenanalyse - Verlauf nach Abstich
- EOB Temperaturkontrolle über Abgasdaten (T, CO, CO₂, ...)
- Wiederholungsschmelzen für detaillierte Analyse
- Lanzenkalibration für optimalen Arbeitspunkt
- Optimales Design für Spülstrategien über CFD-Simulation
- Akustische und visuelle Aufzeichnung der Konverter-Umgebung
- Endpunkt-Vorhersage während des Prozesses durch Echtzeit-Datenanalyse und selbstlernende Modelle
- X-Pact[®] Pfannenmanagement
- X-Pact[®] Energieratgeber

Der mathematische Kern des Modells beruht auf dem Lösen von Gleichungen für Masse-, Sauerstoff- und Energiebilanz. Folgende Reaktionen, siehe Gleichung (2-23), finden dazu ihre Verwendung.



Die Basizität ergibt sich als eine Funktion von CaO, MgO und SiO₂. Weitere Reaktionen die im Konverter ablaufen, jedoch nicht im Teil des mathematischen Kerns enthalten sind, aber mittels Parameter-Tuning Berücksichtigung finden, stehen in Gleichung (2-24).



Die Phosphor-Verteilung zwischen Schlacke und Bad wird als Funktion des Eisenoxid-, CaO-, und MgO-Gehaltes der Schlacke sowie der Temperatur und des Kohlenstoffes im Metallbad angegeben. Hinsichtlich des Berechnungsschemas unterteilt sich das Modell in die drei Phasen:

- Entsilizierungsphase,
- Entkohlungsphase und
- Reduktionsphase.

Die Entkohlungsrate errechnet sich über eine trapezförmige Funktion, welche in die drei zuvor aufgezählten Phasen unterteilt wird. Für die Berechnung wird der Massentransferkoeffizient k_C , die Grenzfläche A und das Badvolumen V zu einem einzigen Parameter τ^{-1} (gesamter Sauerstoffaustauschkoeffizient) zusammengefasst (siehe (2-25)).

$$\frac{1}{\tau} = k_c \cdot \frac{A}{V} \quad (2-25)$$

Somit vereinfacht sich die ursprüngliche kinetische Gleichung (1-1) hin zu Formel (2-26).

$$\left(-\frac{dC}{dt}\right) = \frac{1}{\tau} \cdot (C - C^*) \quad (2-26)$$

Aus der Erfahrung heraus hat sich gezeigt, dass für bestimmte Umstände die Quantität von τ^{-1} praktisch konstant für spezifische Raffinationsprozesse wie AOD, BOF, MRP oder VOD und unabhängig von der Temperatur während der dynamischen Periode ist. Die geringe Variation resultiert aus dem konstanten Verhältnis von Fläche zu Volumen, wobei die aktive Reaktionsfläche durch den Fluss an Sauerstoff und Inertgas proportional einem Stahlvolumen gestaltet wird. Makroskopische Beobachtungen der Entkohlungsgeschwindigkeit mittels Abgas erlauben eine Abschätzung der Reaktionszeitkonstante durch Gleichung (2-27).^[72]

$$\tau = \frac{C - C^*}{(CO + CO_2) \cdot Q_w} \cdot \frac{V_m}{M_c} \cdot W \quad (2-27)$$

Für den Verlauf der Entkohlung nach einer Inblow-Messung wird die nachstehende Gleichung (2-28) verwendet.

$$C(t) = (C_{inblow} - C^*) \cdot e^{\left(\frac{-t}{\tau_{critCorr}}\right)} + C^* \quad (2-28)$$

In weiterer Folge wurde von SMS Group ebenfalls ein datengetriebenes Vorhersagemodell (DdPM – Data driven Prediction Model) entwickelt. Über einen Datenpool („Big data“), welcher aus gemessenen, empirischen u.v.w. Werten besteht, wird versucht die Vorhersagegenauigkeit von Temperatur, Endkohlenstoff- und Endphosphorwerten im Rohstahl als auch den Eisengehalt der Schlacke zu verbessern. Das System kann permanent und autonom lernen, autonom Modelle anwenden und Kontrollwerte in Jetzt-Zeit berechnen. Die Ziele liegen in Kontrolle und Optimierung des Prozesses, die Nutzung diverser Arten von Sensoren, die Kooperation mit physikalischen Modellen, für universelle Anwendungen und für Netzwerkbildung mit Industrie 4.0.

Das von **M. Schlautmann et al.**^[73,74] vorgestellte dynamische Modell basiert auf Energie- und Massenbilanz unter Verwendung von thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen und Gleichungen der Reaktionskinetik, welche periodisch über die Zeitachse gelöst werden. Das Modell berücksichtigt zyklische (Gaszuführung) wie auch azyklische Ereignisse (Chargierung) und kann optional Abgasanalysen für die Entkohlung einbinden. Die

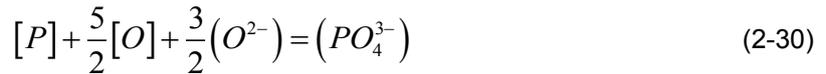
Energiebilanz inkludiert als Energieeinnahmen die Oxidationsreaktionen (Entkohlung und Entphosphorung), die Verbrennung von metallischen Elementen (Al, Si, Mn, Cr, Fe) und die Nachverbrennung von CO. Als Verluste finden Abgas, Staubverluste, Wärmeleitung durch Konverter-Ausmauerung und Strahlung Betrachtung. Die Badtemperatur ergibt sich aus der Differenz des derzeitigen zum referenzierten Energieniveau, welches aus den Referenz-Enthalpien chargierter Materialien ermitteln lässt. Es wird angenommen, dass die Schmelzrate des Schrottes mit steigender totaler Oberfläche steigt, welche sich aus Masse, „Bulk“-Dichte und Form ableitet. Der effektive Sauerstoffinput ergibt sich aus der Sauerstoffblaserate und der Reduktion von Eisenoxid bspw. chargiertem Erz. Die Verteilung erfolgt ausgehend von dynamisch errechneten Fraktionen wie:

- Entkohlung und Entphosphorung
- Nachverbrennung von CO unter miteinbeziehen von eingezogener Luft
- Fast vollständige Verbrennung von Al und Si
- Verbrennung von metallischen Elementen wie Mn, Ti, Cr nach thermodynamischen Gleichgewicht, limitiert durch Reaktionskinetik
- Verbrennung von Eisen unterschieden in Weiches- und Hartes-Blasen, mit einem fixierten Verhältnis von zwei- und dreiwertigem Eisen in der Schlacke
- Ansteigende Sauerstoffaktivität im Metallbad beruhend auf thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen
- Verbrennung von Teilen an chargiertem Kohlenstoff-Material (anthrazitischer Kohle) außerhalb des Metallbades

Zur Berechnung der Entkohlungsgeschwindigkeit dient nachstehende Gleichung (2-29). Hierin wird zwischen diffusionslimitiert durch Kohlenstoff (Reaktion 1. Ordnung) und Sauerstofflimitiert (Reaktion 0. Ordnung) unterschieden.

$$\left(-\frac{dC}{dt}\right) \leq \frac{1}{T_c} \cdot ([C] - [C^{eq}]) \quad (2-29)$$

Die Größe T_c stellt eine Diffusionszeitkonstante dar, wobei nicht näher auf die Bestimmung dieser Variable eingegangen wird. Ausschließlich darauf, dass durch eine Abgasanalyse der Übergang der Reaktion 0. hinzu 1. Ordnung durch den Abfall von CO ermittelt wird. Hinsichtlich Entphosphorungsmodell nach der Reaktion (2-30) dient ein Verteilungsgleichgewicht (siehe Gleichung (2-31)), welches Temperatur, Eisengehalt in der Schlacke und den Mn-Gehalt im Roheisen inkludiert, als Basis.



$$\log L_P = \frac{(P^{eq})}{[P^{eq}]} = -11.8 + \frac{23306}{T} + 2.5 \cdot \log(Fe) + \left(0.06404 - \frac{267.8}{T}\right) \cdot (Fe) - \left(0.0005347 - \frac{2.959}{T}\right) \cdot (Fe)^2 + \left(16.09 - \frac{32941}{T}\right) \cdot [Mn] \quad (2-31)$$

Der Gleichgewichts-Phosphorgehalt P^{eq} in der Schmelze errechnet sich aus Gleichung (2-32). Hierin bedeuten m_{B0} die Roheisenmasse zu Beginn, P_0 den Phosphorgehalt des Roheisens, m_P die P-Zugaben in Richtung Metallbad m_B und m_S die Schlackenmasse, L_P den Verteilungskoeffizienten von Phosphor, woraus sich der Gleichgewichtsphosphorgehalt $[P^{eq}]$ errechnen lässt.

$$[P^{eq}] = \frac{[P_0] \cdot m_{B0} + 100 \cdot m_P}{m_B + L_P \cdot m_S} \quad (2-32)$$

Zur Bestimmung der Kalksättigung nutzt Schlautmann et al. [73] die nachstehende Polynomfunktion in Gleichung (2-33), wobei $(CaO)'$ und $(FeO)'$ die Gehälter bezogen auf das ternäre System SiO_2 - FeO - CaO sind.

$$D(CaO) = 68.1 - 0.3328 \cdot (FeO)' - 0.0024 \cdot (FeO)'^2 - (CaO)' \quad (2-33)$$

Der Gleichgewichtsgehalt an P in der Schmelze kann dann mittels Gleichung (2-34) ermittelt werden, wobei die Parameter a_S und b_S Tuning-Parameter darstellen.

$$[P^{eq}] = [P^{eq}] + a_S + b_S \cdot D(CaO) \quad (2-34)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Entphosphorung ist limitiert durch den Diffusionstransport hin zum Reaktionsort zwischen Schlacke und Metallbad. Um die Spülintensität einzubeziehen, wurde die nachfolgende Gleichung (2-35) mittels Zeit-Parameter T_p getunt, wobei dieser mit steigendem Inertgas-Volumenstrom sinkt.

$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{1}{T_p(Q_I)} \cdot ([P] - [P^{eq}]) \quad (2-35)$$

Die Dissertation von **D. Schöne** [75] beschreibt ein dynamisches Konvertermodell, welches eine Vorblasperiode (Chargieren des Roheisens bis Blasebeginn des Konverters), das Hauptblasen sowie ein Nachspülen berücksichtigt. Die Eingangsgrößen des Modells heißen Temperatur, Masse und chemische Zusammensetzung von Roheisen, Schrott und

verschiedenen Zuschlägen als auch diverse zeitliche Einflussgrößen und die eingeblasene Sauerstoffmenge. Die Stoffumsatzgeschwindigkeiten beruhen auf modifizierten freien Standardreaktionsenthalpien oder empirischen Funktionen. Wobei sich die modifizierte, hypothetische Einzeltriebkraft F_{Me}^{j+1} aus den Gleichungen (2-36) und (2-37) ergeben.

$$\Delta G_{Me}^{j+1} = -R \cdot T_{Schmelze}^j \cdot \ln(K_{Me}^{GG,j+1}) + R \cdot T_{Schmelze}^j \cdot \ln(K_{Me}^{j+1}) = R \cdot T_{Schmelze}^j \cdot \ln\left(\frac{K_{Me}^{j+1}}{K_{Me}^{GG,j+1}}\right) \quad (2-36)$$

$$F_{Me}^{j+1} \equiv \exp\left(\frac{\Delta G_{Me}^{j+1}}{-R \cdot T_{Schmelze}^j}\right) \quad (2-37)$$

Die Kombination der zuvor stehenden Gleichungen ermöglicht eine vereinfachte Darstellung der Einzeltriebkraft nach Gleichung (2-38).

$$F_{Me}^{j+1} \equiv \frac{K_{Me}^{j+1}}{K_{Me}^{GG,j+1}} \quad (2-38)$$

Zur Berechnung der Triebkraft der Gesamtreaktion F_{gesamt}^{j+1} dient die Gleichung (2-39), welche ebenfalls in der Literatur ^[46,50-52] Anwendung findet.

$$F_{gesamt}^{j+1} = \sum_{i=Me} F_{Me}^{j+1} \quad (2-39)$$

Für den Schrott finden Auffrier- und Abschmelzvorgänge Betrachtung, wobei letzteres in Diffusions- und Konvektionsschmelzen unterteilt wird. Die Grenzkonzentration des Kohlenstoffs fürs Diffusionsschmelzen basiert auf gekoppelten Wärme- und Stofftransport Berechnungen. Mittels Finite-Differenzen-Methode lässt sich das Aufheizen des Schrottes errechnen.

Zur Berechnung der Aktivitäten der in der Schmelze gelösten Elemente dient der Ansatz von Wagner (bezogen auf 1%ige Lösung), welcher in der Literatur ^[46,76] umfassend beschrieben wird. Hinsichtlich Aktivität der Komponenten in der Schlacke gibt es die Beziehung nach **Chigwedu** ^[46], welcher die Aktivität anhand einer Polynominalfunktion der relativen Blasezeit ermittelt. Alternativ und am häufigsten genutzt, ist der Ansatz nach **Ban-Ya** ^[63], Konzept der regulären Lösung. Schöne verwendet diesen Ansatz hinsichtlich FeO und SiO₂ Aktivitäten ebenso wie **Kostamo et al.** ^[77]. Für geringe Konzentrationen von Oxiden wird der Aktivitätskoeffizient gleich 1 gesetzt. Da die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten mittels Ban-Ya, hinsichtlich Mn und P, nicht zufriedenstellende Ergebnisse lieferten, wurde der zeitliche Verlauf auf der Grundlage von Betriebsdaten ermittelt. Hierzu dient ein Polynom dritter Ordnung (siehe Gleichung (2-40)), wobei die

Ermittlung der Parameter über 81 Versuchschargen erfolgte. Hierzu wurden zwischen dem Blaseprozess (5%-95% der Gesamtblasezeit) Beprobungen von Stahl und Schlacke gezogen.

$$\frac{[Mn]_{Schmelze}^{j+1}}{[Mn]_{Schmelze}^{j=0}} = a \cdot (\%O_2^{j+1})^3 + b \cdot (\%O_2^{j+1})^2 + c \cdot (\%O_2^{j+1}) + d \quad (2-40)$$

$\%O_2^{j+1}$ stellt das Verhältnis aus gesamter verblasener Sauerstoffmenge zu theoretisch benötigten Sauerstoffmenge dar. Die Parameter a bis d sind in der nachstehenden **Tabelle 2-I** aufgelistet.

Tabelle 2-I: Ermittelte Parameter a bis d für die Gleichung (2-40)

| a | b | c | d |
|--------|----------|-------------|---|
| -0.056 | 0.001391 | -0.00000891 | 1 |

Der Verlauf der Entphosphorung beruht ebenfalls wie in der Veröffentlichung von **Schlautermann et al.** [73] auf dem Ansatz des Verteilungsgleichgewichtes (siehe Gleichung (2-32)). Jedoch dient wie bei Mangan ein polynominaler Ansatz über die verblasene Sauerstoffmenge der Ermittlung des Verteilungswertes L_P .

$$L_P^{j+1} = \frac{(P)_{Schmelze}^{j+1}}{[\%P]_{Schmelze}^{j+1}} = a \cdot (O_{2,verbl_ges}^{j+1}) + b \cdot (O_{2,verbl_ges}^{j+1})^2 + c \cdot (O_{2,verbl_ges}^{j+1})^3 + d \quad (2-41)$$

Für die Hauptblasezeit gelten die in **Tabelle 2-II** angeführten Konstanten, welche ebenfalls aus den Betriebsdaten ermittelt wurden.

Tabelle 2-II: Ermittelte Parameter a bis d für die Gleichung (2-41)

| a | b | c | d |
|----------|------------------------|-------------------------|---|
| -0.03236 | $-3.312 \cdot 10^{-6}$ | $1.3346 \cdot 10^{-10}$ | 0 |

Die Verteilungsfunktion in Gleichung (2-42), entstammt ebenfalls mittels Regressionsanalysen ausgewerteten Betriebsdaten der Dillinger Hütte. Dieser Ansatz wird lediglich im Rahmen des Simulierens des Nachspülens bereits fertig verblasener Schmelzen verwendet.

$$\log \left(\frac{(\%P_2O_5)_{Schlacke}^{j+1}}{[\%P]_{Schmelze}^{j+1}} \right) = -8.38 + 2.5 \cdot \log \left((\%Fe)_{Schlacke}^j \right) - 0.0476 \cdot (\%Fe)_{Schlacke}^j + \frac{16410}{T_{Schmelze}^{j+1}} \quad (2-42)$$

Die Verteilung des Sauerstoffs auf die Oxidationsreaktionen je Zeitschritt ermittelt sich aus Gleichung (2-43).

$$O_2^{j+1} = \frac{O_2^{j+1}}{60} \cdot \Delta t + O_{2,Erz}^{j+1} + O_{2,Molybdänoxid}^{j+1} \quad (2-43)$$

Die Verteilung auf die einzelnen Elemente geschieht nach Gleichung (2-44).

$$O_{2,Me}^{j+1} = O_{2,Me}^{j+1} \cdot \frac{F_{Me}^{j+1}}{F_{gesamt}^{j+1}} \quad (2-44)$$

Die verstärkte Eisenverschlackung durch geringe Baddurchmischung und fehlende Eisenbegleitelementnachlieferung im Brennfleck wird mittels empirischen Wirkungsfaktor $\eta_{Frischen}^{j+1}$, zwischen 0 und 1, berücksichtigt (siehe Gleichung (2-45)). Diese Formel gilt für die Elemente Al, C, Cr, Si, Ti und V.

$$O_{2,Me}^{j+1} = \eta_{Frischen}^{j+1} \cdot O_{2,Me}^{j+1} \cdot \frac{F_{Me}^{j+1}}{F_{gesamt}^{j+1}} \quad (2-45)$$

Der übrige Sauerstoff wird nach folgender Gleichung (2-46) dem Eisen zugeteilt.

$$O_{2,Fe}^{j+1} = O_2^{j+1} \cdot \frac{F_{Me}^{j+1}}{F_{gesamt}^{j+1}} + \sum_{i=Me} (1 - \eta_{Frischen}^{j+1}) \cdot O_{2,i}^{j+1} \quad (2-46)$$

Die verfügbare Menge an Sauerstoff für die Elemente Mn, P und O für die gesondert betrachteten Reaktionen wird über die Gleichungen (2-47), (2-48) und (2-49) ermittelt.

$$\frac{O_{2,Mn}^{j+1} \cdot 2 \cdot M_O}{V_N} \cdot \frac{M_{Mn}}{M_O} = \frac{[Mn]_{Schmelze}^j}{100} \cdot m_{Schmelze_ges}^j - \frac{[Mn]_{Schmelze}^{j+1}}{100} \cdot \left(m_{Schmelze_ges}^j - \frac{O_{2,Mn}^{j+1} \cdot 2 \cdot M_O}{V_N} \cdot \frac{M_{Mn}}{M_O} \right) \quad (2-47)$$

$$\frac{O_{2,P}^{j+1} \cdot 2 \cdot M_O}{V_N} \cdot \frac{2 \cdot M_P}{5 \cdot M_O} = \frac{[P]_{Schmelze}^j}{100} \cdot m_{Schmelze_ges}^j - \frac{[P]_{Schmelze}^{j+1}}{100} \cdot \left(m_{Schmelze_ges}^j - \frac{O_{2,Mn}^{j+1} \cdot 2 \cdot M_O}{V_N} \cdot \frac{2 \cdot M_P}{5 \cdot M_O} \right) \quad (2-48)$$

$$\frac{O_{2,O}^{j+1} \cdot 2 \cdot M_O}{V_N} = \frac{[\%O]_{Schmelze}^j}{100} \cdot m_{Schmelze_ges}^j - \frac{[\%O]_{Schmelze}^{j+1}}{100} \cdot \left(m_{Schmelze_ges}^j - \frac{O_{2,O}^{j+1} \cdot 2 \cdot M_O}{V_N} \right) \quad (2-49)$$

Die Mengen an Sauerstoff für Mn, P und O werden mittels eines fsolve Befehles errechnet. Die verfügbare Menge an Sauerstoff für die triebkraftgesteuerten Reaktionen verringert sich daher nach Gleichung (2-50).

$$O_2^{j+1} = \frac{\dot{O}_2^{j+1}}{60} \cdot \Delta t + O_{2,Erz}^{j+1} + O_{2,Molybdänoxid}^{j+1} - O_{2,Mn}^{j+1} - O_{2,P}^{j+1} - O_{2,O}^{j+1} \quad (2-50)$$

Die Dissertation von **Y. Lytvyniuk** ^[1] stellt das Fundament der dargelegten Arbeit dar. Die Grundlage des Modells bildet ein gekoppeltes Reaktionsmodell, bestehend aus thermodynamischen und kinetischen Kalkulationen. Erstere beinhalten neben der Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten für die Oxidationsreaktionen, die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten im Metallbad nach der Methode von **Wagner-Lupis-Elliott** ^[78] und die Theorie des kollektiven Elektronenmodells ^[3,79] für die Schlackenphase. Hinsichtlich Kinetik werden CO-Gasbildungsraten, Mischungsenergien (Dissipationsenergie) als auch Massentransferkoeffizienten in Stahl- und Schlackenphase unter Berücksichtigung technologischer Prozessparameter sowie der Geometrie des Konverters ermittelt. Des Weiteren inkludiert das Programm neben dem Reaktionsmodell auch diverse Unterfunktionen zur Berechnung von Kalk- und Schrottauflösung, der Nachverbrennung und entstehenden Staubmenge. Das Modell beruht auf folgenden grundlegenden Annahmen.

- Die chemischen Reaktionen an der Grenzfläche verlaufen schnell und sind in jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht.
- Sowohl im Metallbad als auch in der Schlackenphase bestimmt der Massentransfer die Reaktionsraten.
- Die Bulk-Konzentration des Eisens im Metallbad ist gleich jener an der Grenzfläche.
- Hinsichtlich Kalk-Konzentration gilt dieselbe Annahme in der Schlackenphase.

Auf Grundlage einer Sauerstoffbilanz dient die folgende Formulierung zur Berechnung von simultanen Reaktionen.

$$2 \cdot J_{Si} + J_{Mn} + \frac{5}{2} \cdot J_P + \frac{3}{2} \cdot J_V + 2 \cdot J_{Ti} + J_{Fe} + J_C - J_O = 0 \quad (2-51)$$

Unter der Annahme gleicher Eisenkonzentration im Bulk wie an der Grenzfläche können die molaren Flussdichten der betrachteten Reaktionen folgendermaßen (siehe Gleichung (2-52) bis (2-59)) dargestellt werden.

$$J_{Si} = F_{Si} \cdot (x_{Si_{metal}}^{bulk} - x_{Si_{metal}}^{surface}) = F_{SiO_2} \cdot (x_{Si_{slag}}^{surface} - x_{Si_{slag}}^{bulk}) \quad (2-52)$$

$$J_{Mn} = F_{Mn} \cdot (x_{Mn_{metal}}^{bulk} - x_{Mn_{metal}}^{surface}) = F_{MnO} \cdot (x_{Mn_{slag}}^{surface} - x_{Mn_{slag}}^{bulk}) \quad (2-53)$$

$$J_P = F_P \cdot (x_{P_{metal}}^{bulk} - x_{P_{metal}}^{surface}) = F_{P_2O_5} \cdot (x_{P_{slag}}^{surface} - x_{P_{slag}}^{bulk}) \quad (2-54)$$

$$J_V = F_V \cdot (x_{V_{metal}}^{bulk} - x_{V_{metal}}^{surface}) = F_{V_2O_3} \cdot (x_{V_{slag}}^{surface} - x_{V_{slag}}^{bulk}) \quad (2-55)$$

$$J_{Ti} = F_{Ti} \cdot (x_{Ti_{metal}}^{bulk} - x_{Ti_{metal}}^{surface}) = F_{TiO_2} \cdot (x_{Ti_{slag}}^{surface} - x_{Ti_{slag}}^{bulk}) \quad (2-56)$$

$$J_{Fe} = F_{FeO} \cdot (x_{Fe_{slag}}^{surface} - x_{Fe_{slag}}^{bulk}) \quad (2-57)$$

$$J_C = F_C \cdot (x_{C_{metal}}^{bulk} - x_{C_{metal}}^{surface}) = G_{CO} \cdot \left(\frac{p_{CO}^{surface}}{p^\ominus} - 1 \right) \quad (2-58)$$

$$J_O = F_O \cdot (x_{O_{metal}}^{bulk} - x_{O_{metal}}^{surface}) \quad (2-59)$$

Worin G_{CO} der Gasentwicklungsrate von Kohlenmonoxid in mol/(s m²), p^\ominus dem atmosphärischen Druck, F den modifizierten Massentransferkoeffizienten je Element in der Metallphase respektive Oxid in der Schlackenphase entspricht. Die zuvor genannten Variablen lassen sich anhand nachfolgender Gleichungen ermitteln.

$$G_{CO} = a_O^{surface} \cdot \frac{4.5}{wt.\%Si^{bulk}} \quad (2-60)$$

$$F_i = \frac{k_m \cdot \rho_m}{M_i} \quad (2-61)$$

$$F_{iO_{\frac{vi}{2}}} = \frac{k_s \cdot \rho_s}{M_{iO_{\frac{vi}{2}}}} \quad (2-62)$$

Die Modifikation der Gleichgewichtskonstanten K_i hin zu effektiven Gleichgewichtskonstanten E_i beruht auf der Annahme des rasch einstellenden Gleichgewichts an der Grenzfläche, dies geschieht anhand Gleichung (2-63) und (2-64).

$$K_i = \frac{a_{iO_{\frac{v_i}{2}}}}{a_i \cdot a_O^2} = \frac{x_{i_{slag}} \cdot \gamma_{iO_{\frac{v_i}{2}}}}{x_{i_{metal}} \cdot \gamma_i \cdot a_O^2} \quad (2-63)$$

$$E_i = \frac{x_{i_{slag}}^{surface}}{x_{i_{metal}}^{surface} \cdot a_O^{\frac{v_i}{2}}} = \frac{K_i \cdot \gamma_i}{\gamma_{iO_{\frac{v_i}{2}}}} \quad (2-64)$$

Durch Kombination der Gleichungen (2-64), (2-52) - (2-59) und (2-51) lässt sich ein nicht lineares Gleichungssystem aufstellen, wobei lediglich die Oberflächenkonzentration des Sauerstoffs die einzige unbekannte Größe darstellt (siehe Gleichung (2-65)). Diese kann mittels Bisektionsmethode bzw. des fzero-Befehls in MatLab™ iterativ gelöst werden.

$$\begin{aligned} & 2 \cdot F_{Si} \cdot \left(x_{Si_{metal}}^{bulk} - \frac{\frac{F_{Si}}{F_{SiO_2}} \cdot x_{Si_{metal}}^{bulk} + x_{Si_{slag}}^{bulk}}{E_{Si} \cdot (x_O^{surface})^2 + \frac{F_{Si}}{F_{SiO_2}}} \right) + F_{Mn} \cdot \left(x_{Mn_{metal}}^{bulk} - \frac{\frac{F_{Mn}}{F_{MnO}} \cdot x_{Mn_{metal}}^{bulk} + x_{Mn_{slag}}^{bulk}}{E_{Mn} \cdot x_O^{surface} + \frac{F_{Mn}}{F_{MnO}}} \right) \\ & + \frac{5}{2} \cdot F_P \cdot \left(x_{P_{metal}}^{bulk} - \frac{\frac{F_P}{F_{P_2O_5}} \cdot x_{P_{metal}}^{bulk} + x_{P_{slag}}^{bulk}}{E_P \cdot (x_O^{surface})^{\frac{5}{2}} + \frac{F_P}{F_{P_2O_5}}} \right) + \frac{3}{2} \cdot F_V \cdot \left(x_{V_{metal}}^{bulk} - \frac{\frac{F_V}{F_{V_2O_3}} \cdot x_{V_{metal}}^{bulk} + x_{V_{slag}}^{bulk}}{E_V \cdot (x_O^{surface})^{\frac{3}{2}} + \frac{F_V}{F_{V_2O_3}}} \right) \\ & + 2 \cdot F_{Ti} \cdot \left(x_{Ti_{metal}}^{bulk} - \frac{\frac{F_{Ti}}{F_{TiO_2}} \cdot x_{Ti_{metal}}^{bulk} + x_{Ti_{slag}}^{bulk}}{E_{Ti} \cdot (x_O^{surface})^2 + \frac{F_{Ti}}{F_{TiO_2}}} \right) + F_{FeO} \cdot \left(E_{Fe} \cdot x_O^{surface} - x_{Fe_{slag}}^{bulk} \right) \\ & + F_C \cdot \left(x_{C_{metal}}^{bulk} - \frac{\frac{F_C}{G_{CO}} \cdot x_{C_{metal}}^{bulk} + p^\ominus}{E_C \cdot x_O^{surface} + \frac{F_C \cdot p^\ominus}{G_{CO}}} \right) = F_O \cdot \left(x_{O_{metal}}^{bulk} - x_O^{surface} \right) \end{aligned} \quad (2-65)$$

Die Konzentrationen der Elemente an der Oberfläche ergeben sich aus der Kombination der Gleichung (2-64) mit (2-52) - (2-58). Wodurch sich anschließend die Reaktionsrate des Metalls bzw. der Schlackenkomponente durch die nachfolgenden beiden Gleichungen (2-66) bzw. (2-67) ermitteln lassen.

$$\frac{\Delta x_{i_{metal}}}{\Delta t} = A \cdot F_i \cdot \left(x_{i_{metal}}^{bulk} - x_{i_{metal}}^{surface} \right) \quad (2-66)$$

$$\frac{\Delta x_{i_{slag}}}{\Delta t} = A \cdot F_{iO_{\frac{v_i}{2}}} \cdot \left(x_{i_{slag}}^{bulk} - x_{i_{slag}}^{surface} \right) \quad (2-67)$$

Die Berechnung der Reaktionsfläche A erfolgte über die nachstehende Gleichung (2-68), welche hauptsächlich die Blaserate und Spülbedingungen berücksichtigt.

$$A = \left(V_{top}^{\dot{\max}} + Nn \cdot V_{bottom}^{\dot{}} \right) \cdot \frac{V_{top}^{\dot{\max}}}{m_{metal-phase}} \quad (2-68)$$

Ein Hauptbestandteil des Modells besteht in der Berechnung der Wärmebilanz, welche Aufheiz- und Auflösungsdaten von Schrott, festem Roheisen, Kalk, Magnesia, Magnesit, Dolomite, fester Konverterschlacke, FeSi und Pellets beinhaltet. Die im Programm enthaltenen Tuning-Parameter erlauben eine Anpassung respektive Limitierung von folgenden Parametern: G_{CO} , Eisenoxidation, Wärmeverluste über Abgasenergieinhalt, Sauerstoffgehalt der Metallschmelze, Variation des Entropieterms hinsichtlich Kombination aus der Van't-Hoff-Gleichung mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung für Mangan, Phosphor, Vanadium und Titan, Wärmebilanz hinsichtlich Konverter-Ausmauerung über Feuerfestdicke, Einstellung von CaO, FeO, MgO, C, Fe-Verluste im Staub und Staubmenge bzw. bei keiner Angabe kann dies ebenfalls eigenständig kalkuliert werden. Des Weiteren sind entscheidende Manipulationen hinsichtlich der Gleichgewichtskonstante von Mangan und Phosphor vorgenommen worden. Da die Temperaturen im Brennfleck weitaus höher liegen können, wurde die Temperatur in der Gleichgewichtskonstante für Si, Ti, V, Fe und C bis zum Erreichen einer Metallbadtemperatur von 1400°C auf die selbige Temperatur angehoben. Eine weitere Anpassung passierte hinsichtlich des Aktivitätskoeffizienten von MnO und P_2O_5 . Für ersteres wurde der Ansatz von **H. Suito und R. Inoue** ^[80] anstatt des kollektiven Elektronenmodells herangezogen, da sich dadurch der Mangan-Verlauf wesentlich besser simulieren lässt. Die effektive Gleichgewichtskonstante hinsichtlich Phosphor wird durch Multiplikation des Aktivitätskoeffizienten mit der Sauerstoffaktivität an der Oberfläche adjustiert, sollte die Sauerstoffaktivität unter einen Grenzwert von 10^{-6} fallen, wird selbiger Wert als Multiplikator genutzt.

Die neueste Veröffentlichung hinsichtlich dynamischer Konverter-Modellierung publizierte **R. Sarkar et al.** ^[81], dessen Ansatz liegt in der Minimierung der totalen freien Gibbs-Energie. Die Grundlage dieses Modells beruht darin, dass bereits **Meyer et al.** ^[82] die Entkohlung in der Schlacke-Metallphase als die dominierende, verglichen zur jener direkten Reaktion zwischen Sauerstoffjet und Metallbad, postulierte. Die Berechnung erfolgt in drei kontinuierlich gerührten Reaktoren namens: Boden des Metallbades, oberer Teil des Metallbades und der Schlacke-Metall-Emulsionszone, mit folgende Annahmen:

- Das Modell startet mit der Berechnung erst 1 Minute nach Blasebeginn, wobei typische Metall- und Schlackenzusammensetzung aus publizierten Werken ^[65,83,84] entnommen wurde.

- Die Sauerstoffverteilung für die jeweiligen Oxide basiert auf dessen Massenanteil im Brennfleck (Gleichung (2-69)). Hierin symbolisieren F_G den Volumenstrom an O_2 in Nm^3/min , V_m das molare Gasvolumen in dm^3/mol und M_{O_2} die molare Masse von Sauerstoff in g/mol . Der Zähler stellt die Sauerstoffmenge dar, welche die Oberfläche in der Zeit Δt erreicht. Der Nenner beschreibt die Masse an Sauerstoff zur Oxidation von 100 kg Metall, worin die tiefgestellte 2 den oberen Badreaktor und f_i die Sauerstoffmasse zur Oxidation von 1 kg des Elementes i symbolisieren.

$$W_{hot-metal}^{oxidized} = 100 \cdot \frac{\frac{F_G \cdot \Delta t}{V_m} \cdot M_{O_2} \cdot 10^3}{\sum_{i=1}^{N-1} (pct i)_2 \cdot f_i - (pct O)_2} \quad (2-69)$$

- Zur Einfachheit wurde eine Größe des Metalltropfens (0.5 mm) in der Emulsion angenommen.
- Die Limitierung der Reaktionsraten geschieht über den Massentransfer von FeO in die Schlackenphase, solange der C-Gehalt über einem kritischen Wert liegt.
- Die Verweilzeit der Tropfen hängt lediglich von dessen Endgeschwindigkeit bis die Entkohlung startet ab. Die Turbulenz der Emulsion in der Brennfleckzone hat keinen Effekt auf die Sinkgeschwindigkeit der Tropfen.
- Der Temperaturverlauf ist konstant steigend von 1450°C bis 1650°C während des Blaseprozesses angenommen.

Die Beschreibung dieses Modells wirft etliche unbeantwortete Fragen auf. Bspw. wie wird die Auflösung hinsichtlich Schrott, Kalk etc. eingerechnet oder wie ermittelt sich der kritische Kohlenstoffgehalt? Des Weiteren beruhen die Berechnungen der Aktivitätskoeffizienten für FeO und MnO auf der Basizität, wobei nicht angegeben wird wie sich Kalk und MgO-Träger auflösen. Werte wie der Massentransferkoeffizient der Metallphase und des FeO sind Konstanten, sowie der Tropfendurchmesser ist als konstanter Wert (über den gesamten Blaseprozess) angenommen. Die von **Subagyo et al.** ^[85] publizierte Gleichung liefert durch die Annahme von konstanten Werten eine drastisch steigende Tropfenbildungsrate mit sinkender Lanzenhöhe. Zu den Konstanten zählen die Dichte des Gases, die Austrittsgeschwindigkeit des Gases aus der Laval-Düse und eine von **He et al.** ^[86] veröffentlichte Gleichung für die lineare Gasgeschwindigkeit welche ebenso mit einem konstanten Wert multipliziert wird. Um die von anderen Autoren postulierten Werte für den Prozentsatz an Metall in der Emulsionsphase zu erreichen, wurde der Massenübertrag an Tropfen mit einem Faktor J_{eff} multipliziert.

2.2 Physikalisch-chemische Grundlagen

Aus den zuvor erwähnten literarisch publizierten Modellierungen zeigt sich, dass es derzeit bevorzugt wird, lediglich mit dem Produkt aus Massentransferkoeffizient und der Reaktionsfläche Simulationen durchzuführen. Ausgehend davon wurde eine Literaturrecherche bezüglich der Tropfenbildung und dadurch entstehenden Reaktionsfläche durchgeführt um den Stand der Technik zu erheben.

2.2.1 Entkohlung

Zur Sicherung der Stahlqualität spielt die Thematik der Frischreaktionen im Konverter eine entscheidende Rolle. Die Entfernung von Kohlenstoff aus dem Roheisen ist eine davon. Möglichen Reaktionen zur Entfernung sind beispielsweise die direkte Reaktion von Kohlenstoff an der Gas-Metall-Grenzfläche oder an der Schlacke-Metall-Gas Grenzfläche. Eine zentrale Reaktion ereignet sich zwischen dem FeO in der Schlacke und dem gelösten Kohlenstoff im Roheisen. Basierend auf dem Aufblasen von Sauerstoff entsteht eine gewisse Menge an Eisentropfen, welche durch die Reaktion eine Schlacke-Metall-Emulsion bilden. Die Reaktion dieser Tropfen spielt eine entscheidende Rolle, bedingt durch die Vergrößerung der Reaktionsfläche verglichen mit der nominellen Badoberfläche. ^[16]

Ausgehend von Untersuchungen gibt es ein generelles Einverständnis, dass die Reduktion des FeO mittels Kohlenstoffes als zweistufiger Prozess erfolgt, mit CO-CO₂ welches als gasförmiges Zwischenprodukt agiert (siehe **Abbildung 2-1**). ^[87]

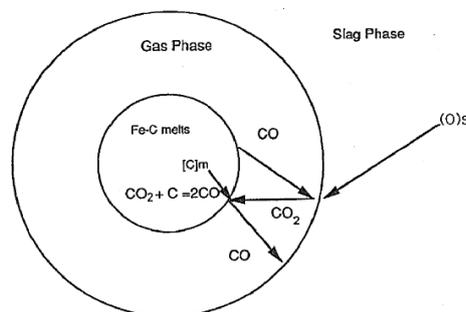


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Reaktion eines Fe-C-Tropfen mit FeO aus der Schlacke ^[87,88]

An der Schlacke-Gas-Grenzfläche erfolgt die Reduktion von FeO durch CO nach Gleichung (2-70), wobei die Reaktion an der Gas-Metall Grenzfläche durch Gleichung (2-71) beschrieben werden kann. ^[64,87]



Basierend auf diesen Mechanismen sind fünf geschwindigkeitsbestimmende Schritte möglich: ^[87]

- der Massentransfer von FeO in der Schlacke,
- die Gas-Schlacke Reaktionsgeschwindigkeit (Gleichung (2-70)) oder
- die Diffusion des Gases (CO, CO₂) in der Hülle,
- der Massentransfer von Kohlenstoff im Metall und
- die Geschwindigkeit der Gas-Metall Reaktion (Gleichung (2-71)).

Die Entkohlung erfolgt im BOF-Konverter in zwei Zonen. Laut dem Model von **Dogan et al.** ^[64] geschieht die Entfernung von 45% des Kohlenstoffes bedingt durch die emulgierten Tropfen in der Emulsionsphase während des Hauptblasprozesses. Der restliche Kohlenstoff wird in der Aufprallzone des Sauerstoffstrahls während der gesamten Blasezeit abgebaut. Die Modellrechnung stimmt gut mit den Ergebnissen von **Cicutti et al.** ^[89] und **Price et al.** ^[90] überein. Die Entkohlungsreaktion in der Emulsionsphase als auch jene im Brennfleck beschreiben die nachfolgenden Unterpunkte im Detail. ^[64,65]

2.2.2 Entkohlung in der Emulsionsphase

Heutzutage ist es im Allgemeinen akzeptiert, dass die Entkohlungsreaktion in der Emulsionsphase, wie zuvor erwähnt, durch die Reduktion des FeO passiert. Die Reaktion erfolgt in zwei Schritten durch die Blasenbildung. Die herausgeschlagenen Metalltopfen reagieren mit dem FeO in der Schlacke. Dann diffundiert FeO zu der Schlacke-Gas Grenzfläche durch die Gasblase an die Metall-Gas Grenzfläche und liefert den Sauerstoff. Kohlenmonoxid reduziert FeO an der Grenzfläche, anschließend an diese Reaktion an der Metall-Gas Grenzfläche diffundiert CO₂ durch die Gashülle. Kohlendioxid bietet Sauerstoff für die Reaktion mit Kohlenstoff an. Des Weiteren sei darauf hinzuweisen, dass ebenfalls andere Schlackenkomponenten mit FeO reagieren. Dies ist thermodynamisch definiert durch nachfolgende Gleichung (2-72). ^[64,65]

$$\Delta S = -R \cdot \sum x_i \ln x_i = \ln W \quad (2-72)$$

Das bedeutet die Reaktion hängt von der Wahrscheinlichkeit (W) der Begegnung zweier Elementen ab. Üblicherweise ereignet sich die Produktion von CO im Brennfleck. Daher

konkurrieren die Reaktionen miteinander und verlaufen nicht so schnell wie gewünscht. Den Ablauf des Prozesses der Entkohlung zeigt **Abbildung 2-1** schematisch. ^[64,65]

Diese sequenziellen Reaktionen sind beendet wenn die Blase die Schlacken-Metall Grenzfläche verlässt. Die Bildung von CO-Blasen resultiert in einem Abbau des Kohlenstoffs in dem Metalltropfen. Die CO-Blasenbildung erweist sich ebenso als vorteilhaft durch den Eintrag von Rührenergie in die Emulsion. Die Zuführung von Sauerstoff in den Metalltropfen führt zu einem Anstieg des CO-Drucks mit der Zeit. Der Metalltropfen erreicht seine Sättigung, wenn der CO-Druck den Umgebungsdruck überschreitet. Daher ist es möglich, dass Sauerstoff und Kohlenstoff reagieren. Bedingt durch die Produktion von CO erfolgt ein Aufblähen des Tropfens, infolgedessen vergrößert sich die Oberfläche und die Kinetik steigt auf ein höheres Niveau. Die nachstehende **Abbildung 2-2** verbildlicht schematisch den Entkohlungsprozess in der Emulsionsphase mit einem Tropfen in der Schlacke. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s tritt der Metalltropfen in die Schlacke ein und nach einer Zeit von einer Sekunde beginnt die erste Reaktion. Gleichzeitig bildet sich eine Schlackenschicht und der Tropfen steigt aus der zäheren Schlacke in Richtung der schäumenden Schlacke. Danach expandiert der Tropfen auf das doppelte seiner ursprünglichen Größe. Nach der schnellen Reaktionsperiode verbleibt der Tropfen in der aufgeschäumten Schlacke. Nach einem Zeitfenster von 6 s kollabiert die Emulsion und der Tropfen gelangt in die zähere Schlackenschicht. In weitere Folge sinkt der Tropfen Richtung Grund (im industriellen Prozess zurück an die Grenzfläche zwischen Metallbad und Schlacke und weiter hin zum Metallbad) dabei löst sich die Gasblase und steigt an die Oberfläche der Schlacke. Die Schaum Schlacke beginnt zu kollabieren und verschwindet nach zirka 30 Sekunden. ^[65,88]

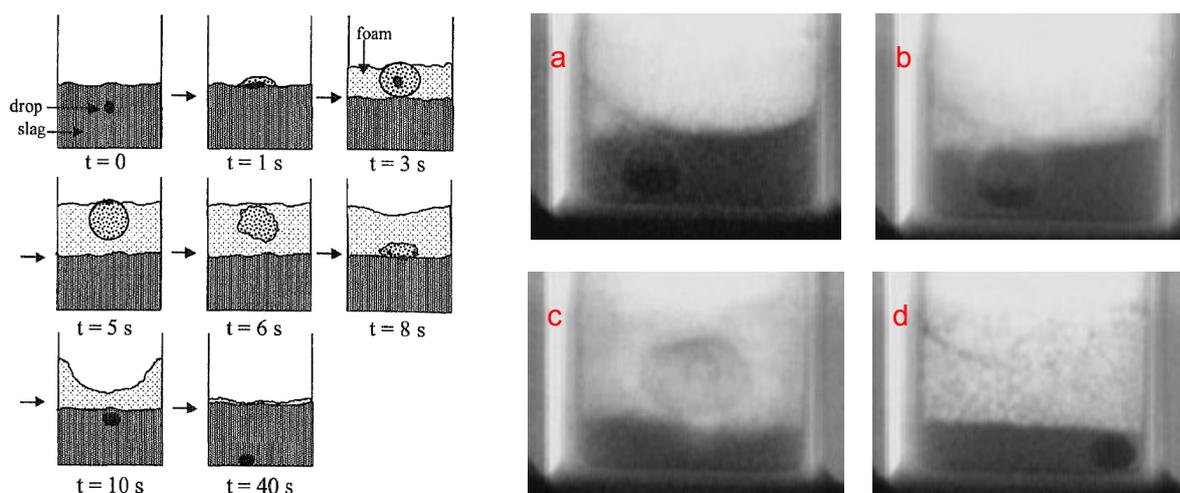


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Verhaltens eines Fe-C-Tropfens in einer Schlacke mit 20 wt.% FeO ^[88] (links) und Schnappschüsse der grundlegenden Reaktionsfortschritte eines 1 g Tropfens in eine Schlacke mit 30 wt.% FeO (rechts a-d) ^[91]

Im BOF-Konverter gelangen viele Tropfen in die Schlacke und entkohlen. Am Ende der Blasezeit erlangt die Schaumslagge das Maximum und kollabiert anschließend. ^[65] Diese Aussage von **N. Dogan et al.** ^[65] kann nicht stimmen, da in der Hauptentkohlungsphase, vermutlich gegen Ende hin wenn sich $[C]_{\text{bulk}}$ dem kritischen Kohlenstoff annähert, die Schaumslagge das Maximum erreicht, da hier die Gasbildung am stärksten wirkt.

2.2.3 Entkohlung im Brennfleck

Die Entfernung von Kohlenstoff im Sauerstoffstahlwerk ist ausschlaggebend und erfolgt einerseits in der Emulsionsphase und andererseits in der Aufprallzone des Sauerstoffstrahls. Allgemein ist bekannt, dass wenn der Sauerstoff von der aufblasenden Lanze die Metalloberfläche erreicht mit dem im Roheisen gelösten Kohlenstoff zu den Gasen CO und CO₂ reagiert. In dieser Zone reagiert CO₂ gleichzeitig mit Kohlenstoff. Die Entkohlungsreaktionen im Brennfleck lauten:



Mögliche Reaktionsmechanismen in der Zone sind:

- Massentransfer von Kohlenstoff in der Gasphase und
- Massentransfer von Kohlenmonoxid in der Gasphase des weiteren
- Massentransfer von Kohlendioxid in der Gasphase,
- Massentransfer von Kohlenstoff durch die Metallphase und
- chemische Reaktion zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff an der Grenzfläche. ^[66]

Die Gasdiffusion kontrolliert die Entkohlung bis zu einem kritischen Kohlenstoff-Level anschließend bestimmt die Kohlenstoffdiffusion der flüssigen Phase die Reaktion. ^[92]

2.2.4 Methoden zur Verifizierung der Entkohlung durch Emulsion

In der Praxis erweist sich die Nachvollziehung der Tropfenbildung im BOF-Konverter als schwierig, um Informationen über die Entkohlung während des Blasprozesses zu erlangen. Um einen besseren Einblick in die Geschehnisse im Inneren des Konverters zu bekommen, können verschiedene Systeme genutzt werden, um einen solchen Prozess zu simulieren.

Das Quecksilber/Glycerin Model wird ausführlich in den Veröffentlichungen von **He und Standish** ^[86,93,94] beschrieben.

Mittels konstanter Volumen Druck Steigerungstechnik ermittelten **Molloseau und Fruehan** ^[88] die Reaktionsrate der Gleichung (2-75). Dabei wurde ein mittels MoSi₂ widerstandsbeheizter Vertikalrohrrohren und zur in-situ Observation der Reaktion die Röntgenfluoreszenzanalyse herangezogen.



Einen speziell konstruierten Vertikalrohrföfen, mit Durchgang von Röntgenstrahlen und einer minimalen Absorption erlaubte **Mulholland et al.** ^[95] eine in-situ Beobachtung der Entkohlungsreaktion. Die Versuche verdeutlichten, dass die Reaktionsrate der Entkohlung von den im Roheisen enthaltenen Begleitelementen wie Si, S und P stark abhängt.

Min und Fruehan ^[87] nutzten einen Rohrföfen und ein Durchflussmessgerät zum Ermitteln der Gasentwicklungsrate. Nach jedem Experiment erfolgt eine Analyse des Metalls und der Schlacke bezüglich C und Fe. Zur Bestimmung der Reaktionsrate geschieht die Messung des produzierten CO unter Nutzung eines Matheson 8100 Series Durchflussmessers. Auch hier zeigte sich die reaktionsverringende Wirkung mit steigendem Gehalt an Schwefel. ^[87]

2.2.5 Beeinflussende Größen hinsichtlich Entkohlung

Die Entkohlung in BOF-Konvertern unterliegt verschieden stark beeinflussenden Arten von Parametern. Einige der nachfolgend aufgelisteten Effekte wurden durch die in Kapitel 2.2.1 beschriebenen labormaßstäblichen Experimente verifiziert:

- Lanzen- und Bodenspülvolumenstrom,
- Verweilzeit der Tropfen in der Schlacke des weiteren
- FeO-Gehalt der Schlacke,
- Größe der Metalltropfen und
- Kohlenstoffgehalt der Metallphase,
- Schlackenzusammensetzung,
- Temperatur und
- Metallzusammensetzung.

Die wichtigsten Parameter werden in den folgenden Unterpunkten genauer beschrieben.

2.2.5.1 Lanzen- und Bodenspülvolumenstrom

Es gibt zwei Bereiche von Tropfenerzeugung namens „tropfend“ (engl. „dropping“) und „schwärmend“ (engl. „swarming“). Bei geringem Lanzengasvolumenstrom formt sich eine flache Kavität mit kleinen Wellen in der Oberfläche. In diesem Fall werden an der Oberfläche des Kraters einzelne Tröpfchen erzeugt, die sich schließlich an der Kante der Kavität lösen, ersichtlich in **Abbildung 2-3a**. Durch Steigerung des Volumenstroms ändert sich der Mechanismus der Tropfenbildung. Auf Grund der höheren Durchflussrate^(*) entstehen nicht nur einzelne Tropfen sondern ebenso größere tränenähnliche Formen des Fluides an der Kante der Kavität, verbildlicht in **Abbildung 2-3b**.^[86,93,94]

(*) ... Da Laval-Düsen hinsichtlich eines definierten Volumenstrom ausgelegt sind, sollte nicht die Durchflussrate sondern die Lanzenhöhe verändert werden.

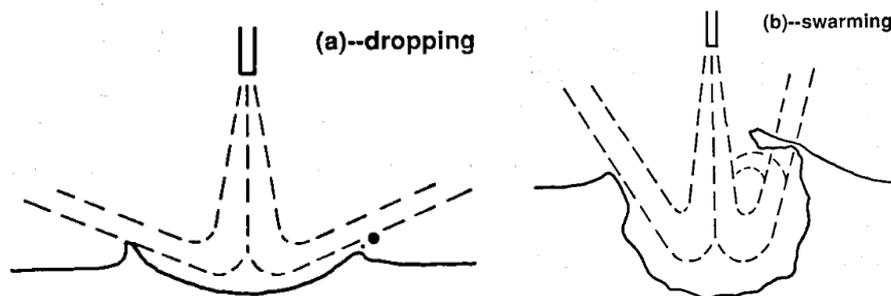


Abbildung 2-3: Zwei Bereiche der Tropfenbildung^[93]

Die Tropfenerzeugungsrate als eine Funktion des Volumenstroms der Lanze mit unterschiedlicher Bodenspülgasrate illustriert **Abbildung 2-4**.

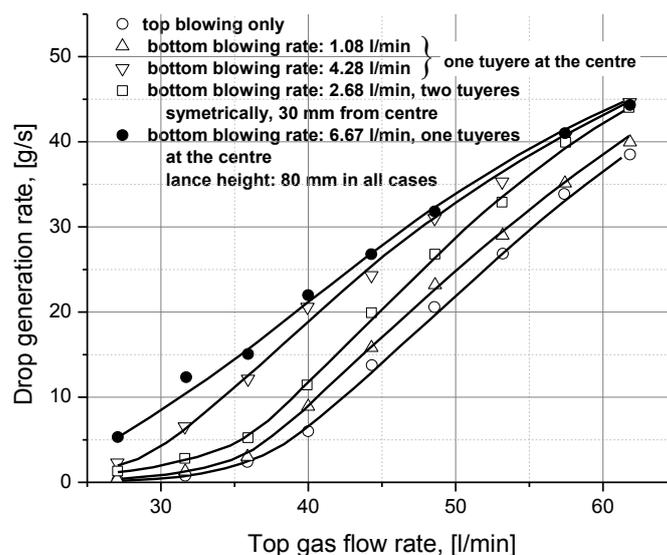


Abbildung 2-4: Variation der Tropfenerzeugungsrate mit konstantem Lanzenvolumenstrom jedoch unterschiedlichen Bodenspülgasvolumenströmen^[86]

Auf Grund der Kurven ergibt sich ein Übergangskriterium, an dem sich das Regime ändert von „tropfend“ zu „schwärmend“. Jede Kurve im Diagramm kann durch zwei gerade Linien mit unterschiedlicher Steigung approximiert werden. Die Tropfenbildungsrate im „schwärmend“ Fall ist generell höher verglichen mit jenem des „tropfenden“. Die Ergebnisse des Effekts der Bodenspülung auf den Übergang zwischen tropfend und schwärmend zeigt **Abbildung 2-5**. Es ist offensichtlich, dass die Existenz einer Schlacke nicht den Mechanismus der Tropfenbildung variiert, jedoch verändert sich das Kriterium des Überganges. Durch die Schlacke verringert sich der Strahlimpuls an der Badoberfläche. Beim Vergleich der beiden Diagramme zeigt sich, dass der Übergang bei verschiedenen Lanzengasvolumenströmen stattfindet. Welche für das Wassermodell bei 38 l/min und beim Quecksilbermodell bei 63 l/min liegen. Der Hintergrund für diesen Unterschied findet sich in den unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Flüssigkeiten hinsichtlich Dichte und Oberflächenspannung. ^[86,93,94]

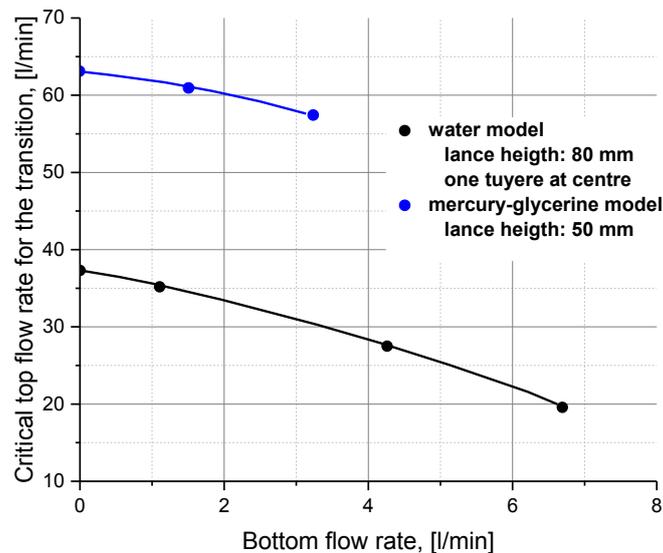


Abbildung 2-5: Effekt des Bodenspülvolumenstroms auf den Übergang von „tropfend“ zu „schwärmend“ ^[96]

2.2.5.2 Verweilzeit des Tropfens

Das Aufblasen eines Gasstrahls auf eine Badoberfläche schleudert Tropfen aus dem Bad in Richtung der Schlacke. Nachdem der Tropfen eine bestimmte Zeit in der Schlacke verweilt, fällt dieser zurück in das Metallbad. Verschiedene Kräfte beeinflusst den Tropfen in variablen Richtungen (**Abbildung 2-6**). Die Richtungen der Kräfte F_A und F_D weisen immer entgegen der Bewegung des Tropfens. Die Gravitation F_G beschleunigt die Bewegung des Tropfens nach unten. u_d (Tropfengeschwindigkeit) und u_S (Schlackengeschwindigkeit) sind bestimmend für die relative Geschwindigkeit u ($u = u_d - u_S$). ^[86,94,97]

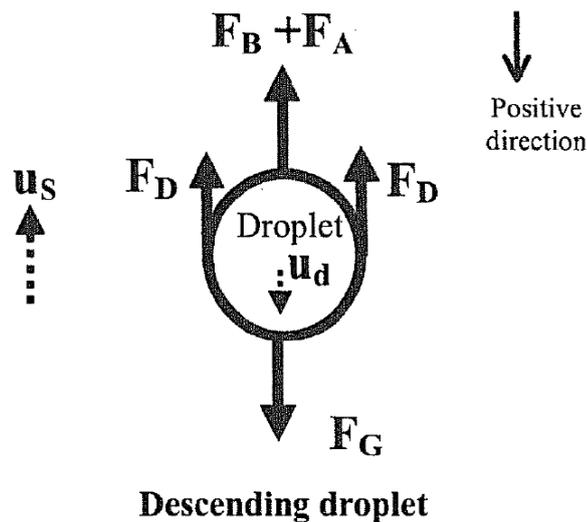


Abbildung 2-6: Schematisches Diagramm der Kräfte an einem kugeligem Tropfen der in einer bewegten Flüssigkeit absinkt ^[97]

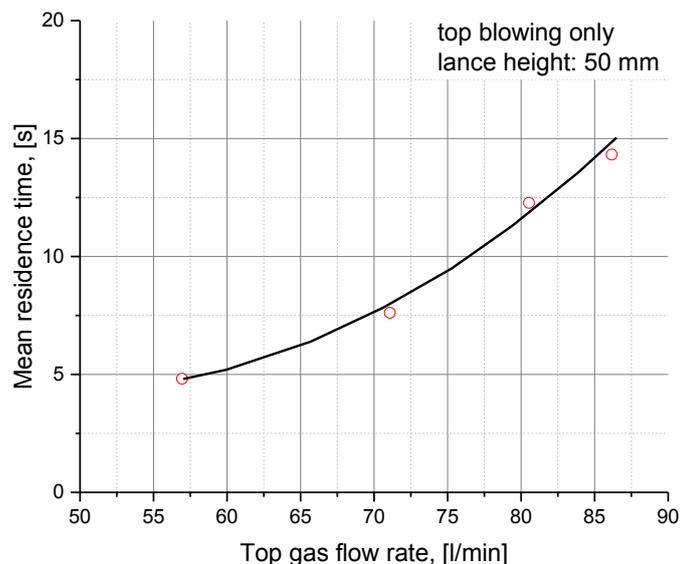


Abbildung 2-7: Effekt des Lanzenvolumenstromes auf die mittlere Verweilzeit (Quecksilber-Glycerin-Model) ^[94]

Wie aus **Abbildung 2-7** hervorgeht, steigt die mittlere Verweilzeit des Tropfens mit steigendem Lanzenvolumenstrom. Der positive Effekt der Lanze auf die Verweilzeit erklärt sich in dem Anstieg der Schaumschlacke, der Turbulenz der Schlacke, der Höhe in welche die Tropfen ausgeworfen werden und der Größe der Tropfen. Zwei wichtige Faktoren sind die Turbulenz der Schlacke und die Höhe der herausgeschleuderten Tropfen, welche zu einer längeren Verweilzeit führen. Physikalische Eigenschaften wie die Viskosität und Dichte der Schlacke beeinflussen ebenso die Haltezeit der Tröpfchen. Während des Aufenthalts des Tropfens in der Schlacke werden diese entkohlt und bilden CO Blasen. Die Bildung von CO beeinflusst die Verweilzeit des Tropfens signifikant. Die Sinkgeschwindigkeit verringert sich

basierend auf der Existenz der CO Blasen. Im Falle von kleinen Tropfen verändert sich die Richtung der Bewegung. Die Verweilzeit des Tropfens ist entscheidend für die Entkohlungsrate, die auf Grundlage der Reaktion in der Emulsion erfolgt. ^[86,94,97]

Die Messung der mittleren Verweilzeit in einem industriellen Aggregat kann durch die Verwendung von radioaktiven Indikatoren aus Goldisotopen realisiert werden. Verfolgung („tracing“) bedeutet, dass ein Element, Phase oder Substanz mit einem speziellen Mittel markiert wird. Der Indikator wird sich während des gesamten Prozesses gleich Verhalten. In weiterer Folge erlaubt die radioaktive Substanz einen selektiven Nachweis eines gewählten Punktes oder Zeitpunkt während des Prozesses. Dabei ist zu beachten, dass nur Isotope für die Verfolgung eines Elements durch eine chemische Reaktion verwendet werden können, wobei das Element vor und nach den verschiedenen Stufen der Reaktion in unterschiedlichen chemischen Verbindungen erscheint. Der Zeitabschnitt der Zugabe der Isotope in den Konverter für den Erhalt von zwei ähnlichen radioaktiven Aktivitätswerten (Bad und Tropfen) wurde als die Hälfte der durchschnittlichen Verweilzeit angenommen. Ein Wert von 2.0 ± 0.5 min wurde erhalten. Die Zeit der Rückkehr für nicht-radioaktive Tropfen ins Bad wird durch den gleichen Wert dargestellt. Die Isotope benötigen eine gewisse Zeit zur Auflösung, wodurch einige Tropfen radioaktiv werden und manche nicht. Der erhalten Tropfenaustausch ist niedrig und es zeigt sich, dass die Verweilzeit eventuell länger ist als diese sein sollte. Kleinere Tropfen verharren länger in der Schlacke und die abgeschätzte Verweilzeit entspricht eigentlich die der Kleinsten darunter jene die ins Bad zurückkehrten. Es wurde gezeigt, dass die Zeit in der die Tropfen in der Schlacke verweilen zwischen 40 und 50 Sekunden liegt. Es kann zusammengefasst werden, dass die unterschiedlichen Parameter wie Blasbedingungen, Tropfengröße, Lanchenhöhe, Turbulenz der Schlacke und Höhe der herausgeschleuderten Tropfen entscheidend für die Verweilzeit der Tropfen und die Entkohlung sind. Ebenso sollte nicht ignoriert werden, dass die Chargierung des Aggregates auch einen entscheidenden Parameter darstellt, der die Verweilzeit der Tropfen im Entkohlungsprozess der BOF beeinflusst. ^[86,90,92,96,97]

Die nachstehende **Tabelle 2-III** fasst die in der Literatur gefunden mittleren Verweilzeiten zusammen. Dabei wird ersichtlich, dass die Werte einer großen Streuung unterliegen.

Tabelle 2-III: Literarisch gefundene Verweilzeiten von Tropfen ^[96,98]

| Autor | Methode | Zeit |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Kozakevitch ^[99] | Metall/Schlacke Emulsion | 60-120 s |
| Urquhart et al. ^[100] | Kaltmodell oszillierender Kavität | 0.25 s |
| Schoop et al. ^[84] | Indirekte Anlagenmessung aus der die Verweilzeit mittels chemischer Analysen und kinetischen Modell berechnet wurde | ~ 60 s |
| Price ^[90] | Radioaktive Gold Isotope im Konverter | 120 ± 30 s |
| Oeters ^[101] | Annahme in Kinetik Modell | 60 s |
| Jahanshahi and Belton ^[102] | Annahme in Entphosphorungsmodell | 60 s |
| Brooks et al. ^[83] | Vorhersage mittels aufblähenden Tropfenbewegungsmodell in Schlacke-Metall-Gas Emulsion mit 15 % FeO und einem Gasvolumenfraktion von <85% | 20 - 80 s |
| Dogan et al. ^[98] | Vorhersage mittels aufblähenden Tropfenbewegungsmodell in Schlacke-Metall-Gas Emulsion mit 14-30 % FeO und einem Gasvolumenfraktion von 80% | 0.4 - 45 s |

2.2.5.3 FeO-Gehalt in der Schlacke

Die Entkohlung von Eisen-Kohlenstoff Metalltropfen läuft über die Reduktion des FeO mit Kohlenstoff durch Bildung von entkohltem Eisen und CO-Gasblasen ab. Typische Ergebnisse von diesem Reduktionsprozess für unterschiedliche FeO-Gehalte in der Schlacke bei variablen Temperaturen von 1643 bis 1763K veranschaulichen die **Abbildung 2-8**, **Abbildung 2-9** und **Abbildung 2-10**. ^[88,95]

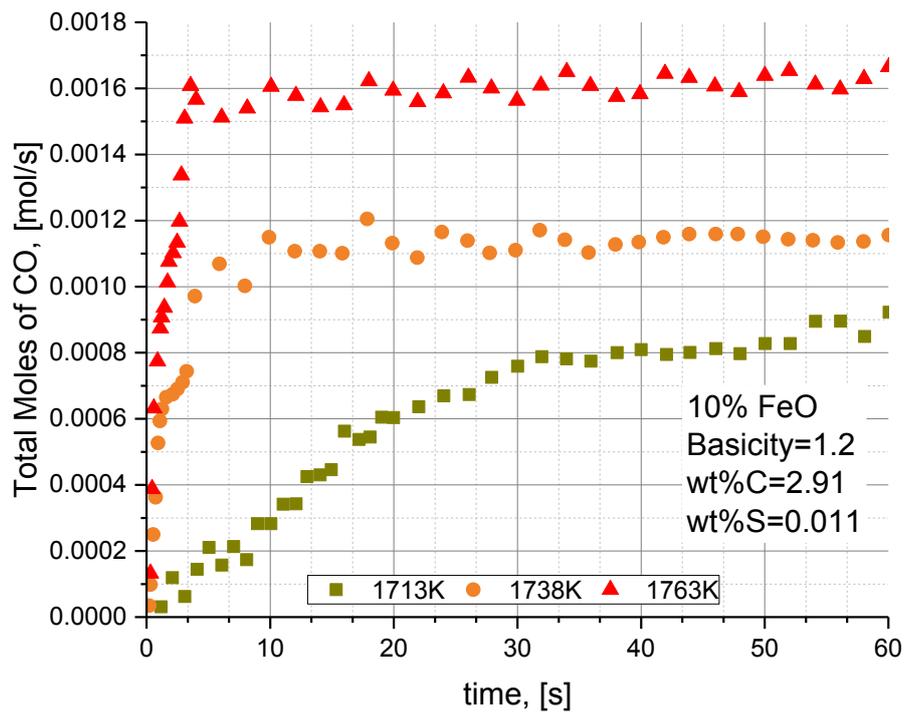


Abbildung 2-8: Variation der gesamten über die Zeit (s) entwickelten Mole an CO für 10 wt.% FeO bei 1713 bis 1763K (Masse des Metal = 1.1 g, [C] im Roheisen = 0.0026675 mol) ^[88]

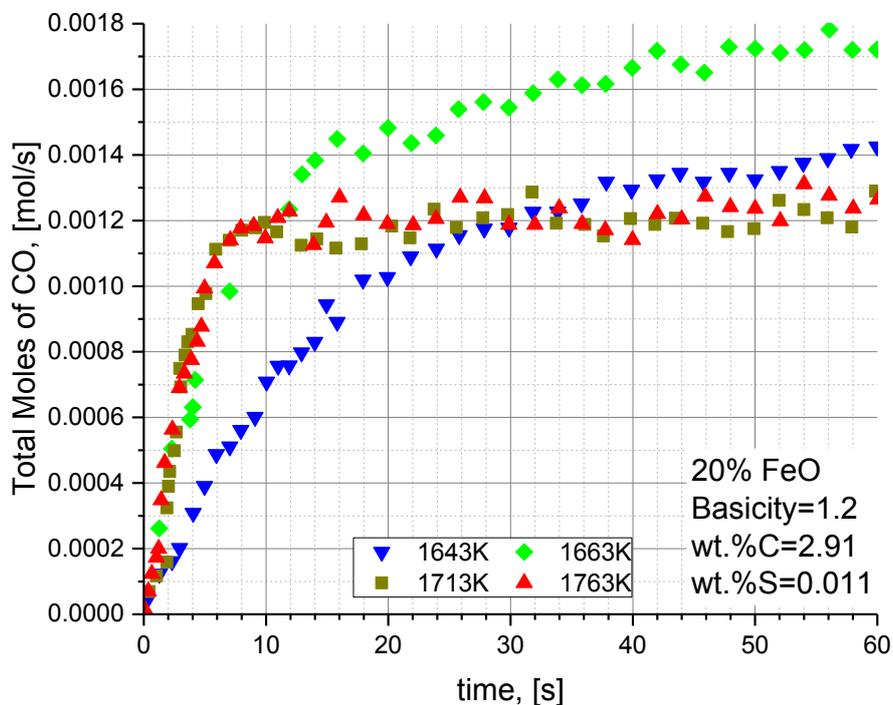


Abbildung 2-9: Variation der gesamten über die Zeit (s) entwickelten Mole an CO für 20 wt.% FeO bei 1643 bis 1763K (Masse des Metal = 1.1 g, [C] im Roheisen = 0.002425 mol) ^[88]

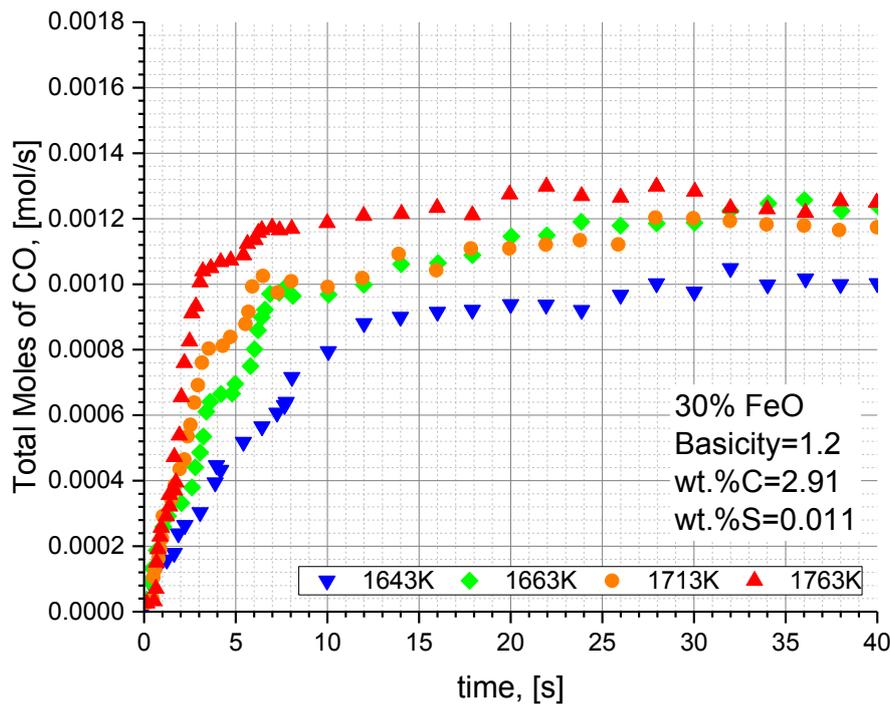


Abbildung 2-10: Variation der gesamten über die Zeit (s) entwickelten Mole an CO für 30 wt.% FeO bei 1643 bis 1763K (Masse des Metal = 1.1 g, [C] im Roheisen = 0.002425 mol) ^[88]

Die gesamten Mole an produzierten CO entsprechen den reduzierten Molen an FeO. Für 10 wt.% FeO, ersichtlich in **Abbildung 2-8**, hängt die anfängliche Reaktionsrate maßgeblich von der Temperatur ab. Bei 1713K liegt die Menge an reagierten Molen bei 3.0×10^{-5} mol/s (berechnet über eine lineare Regression). Diese steigen um eine Größenordnung bis zu ungefähr 2.0×10^{-4} mol/s und 3.0×10^{-4} mol/s bei 1738K respektive bei 1763K. Es sollte erwähnt werden, dass die Reaktionsraten nicht die Oberfläche beinhalten. Der Hintergrund dafür liegt in der sich signifikant vergrößernden Oberfläche während der Reaktion. Die Reaktionsfläche stellt daher eine unbekannte Größe dar. **Abbildung 2-9** zeigt für 20 wt.% FeO die gleiche Abhängigkeit von der Temperatur hinsichtlich der zu Beginn auftretenden Reaktionsrate im Bereich zwischen 1643K und 1663K. Im Falle der Schlacke mit 30 wt.% FeO ersichtlich in **Abbildung 2-10** zeigt sich, dass die Reaktionsrate hier eine schwächere Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Bezugnehmend auf die Ordinate wird ersichtlich, dass die Reaktionsrate eine starke Abhängigkeit zum FeO-Gehalt in der Schlacke aufweist. ^[88,95]

Basierend auf diesen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass der FeO-Gehalt einen entscheidenden Einfluss auf das Verhalten der Metalltropfen während der Reaktion in der Schlacke hat. Bei geringen FeO-Gehalten (<10 wt.%) bleibt der Tropfen intakt während dieser mit der Schlacke reagiert, dargestellt in **Abbildung 2-11**. In diesem Fall wird die CO-Bildung durch die Boudouard-Reaktion limitiert. ^[88,95]

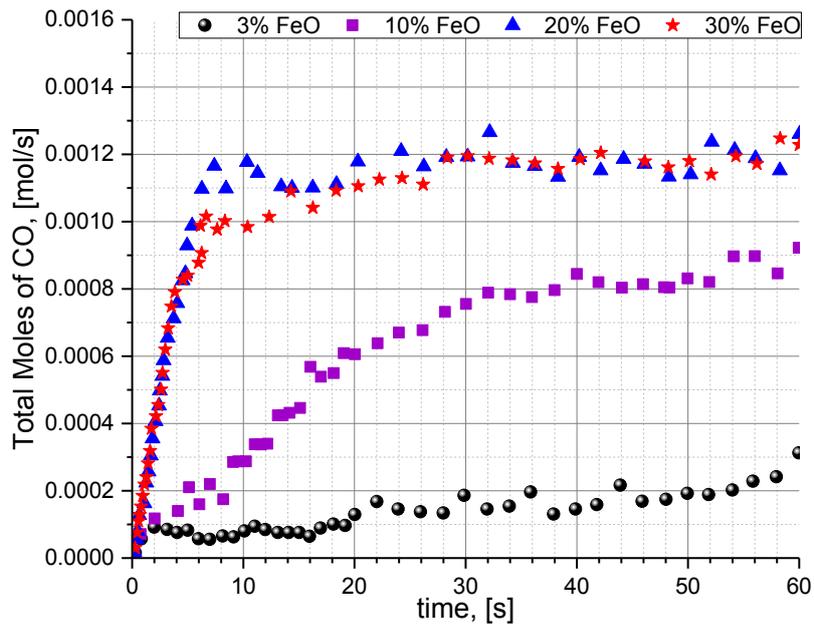


Abbildung 2-11: Variation der gesamten über die Zeit (s) entwickelten Mole an CO für 3 - 30 wt.% FeO bei 1713K (Masse des Metal = 1.0 bis 1.1 g) ^[88]

Wenn der FeO-Gehalt über 10 wt.% und höher liegt, steigt die Tropfenoberfläche (Reaktionsfläche) signifikant an. Auf Basis einer Emulsion zeigt die Reaktionen eine höhere Geschwindigkeit basierend auf dem erhöhten Sauerstoffpotential in der Schlacke bei hohen FeO-Gehalten, ersichtlich in **Abbildung 2-12**. ^[88,95]

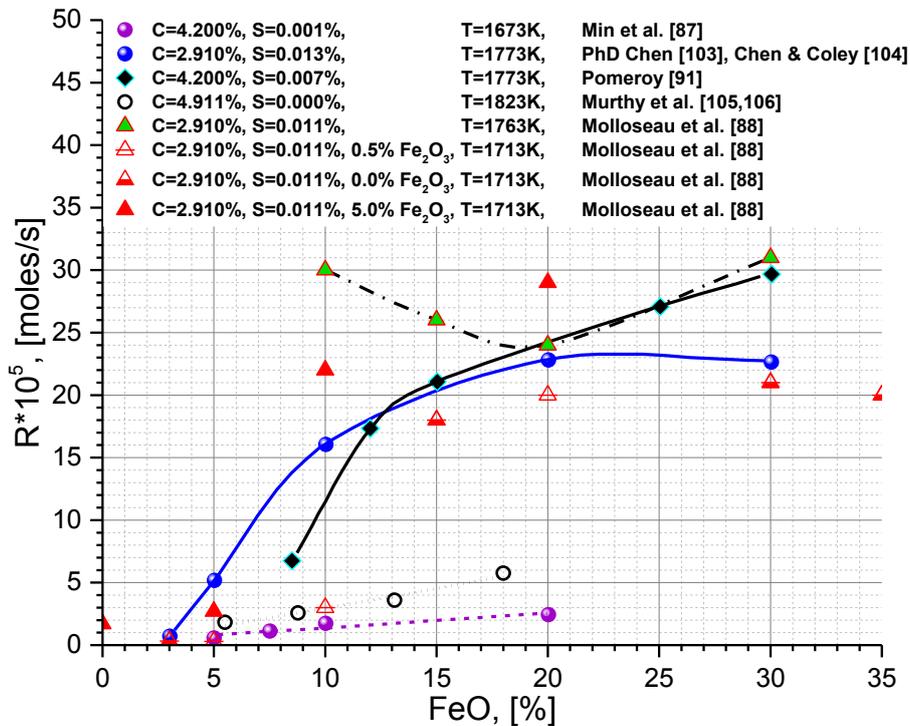


Abbildung 2-12: CO-Bildungsrate (mol/s) abhängig vom FeO-Gehalt der Schlacke, der Temperatur, des Kohlenstoffgehalts und des Schwefelgehalts ^[87,88,91,103-106]

Die nachfolgende **Abbildung 2-13** veranschaulicht die außenliegende Oberfläche der emulgierten Tropfen als Funktion der Reaktionszeit. Basierend auf diesem Graph ergibt sich, dass die äußere Oberfläche des emulgierten Tropfens sich in Falle eines FeO-Gehalts von 20 wt.% in der Schlacke nach einer Zeit von 2 Sekunden stabilisiert. Im Vergleich mit der Schlacke die einen Gehalt von 10 wt.% aufweist, benötigt der Tropfen hier ungefähr 11 Sekunden bis zur Stabilisierung. ^[88]

Des Weiteren wurde in das nachstehende Diagramm Daten aus der Dissertation von **Chen** ^[103] implementiert, da dieser Versuche mit ähnlicher Metallzusammensetzung jedoch mit 30 wt.% FeO und gleicher Temperatur durchführte. Hier zeigt sich nicht wie erwartet eine geringe Zeit der Oberflächenstabilisation. Die Vermutung liegt nahe, dass durch den höheren Anteil an FeO bei gleicher Basizität (B2) und MgO-Gehalt, die Bildung von Magnesiawüstit nicht nur die Viskosität sondern auch die Reaktionsfläche beeinflusst.

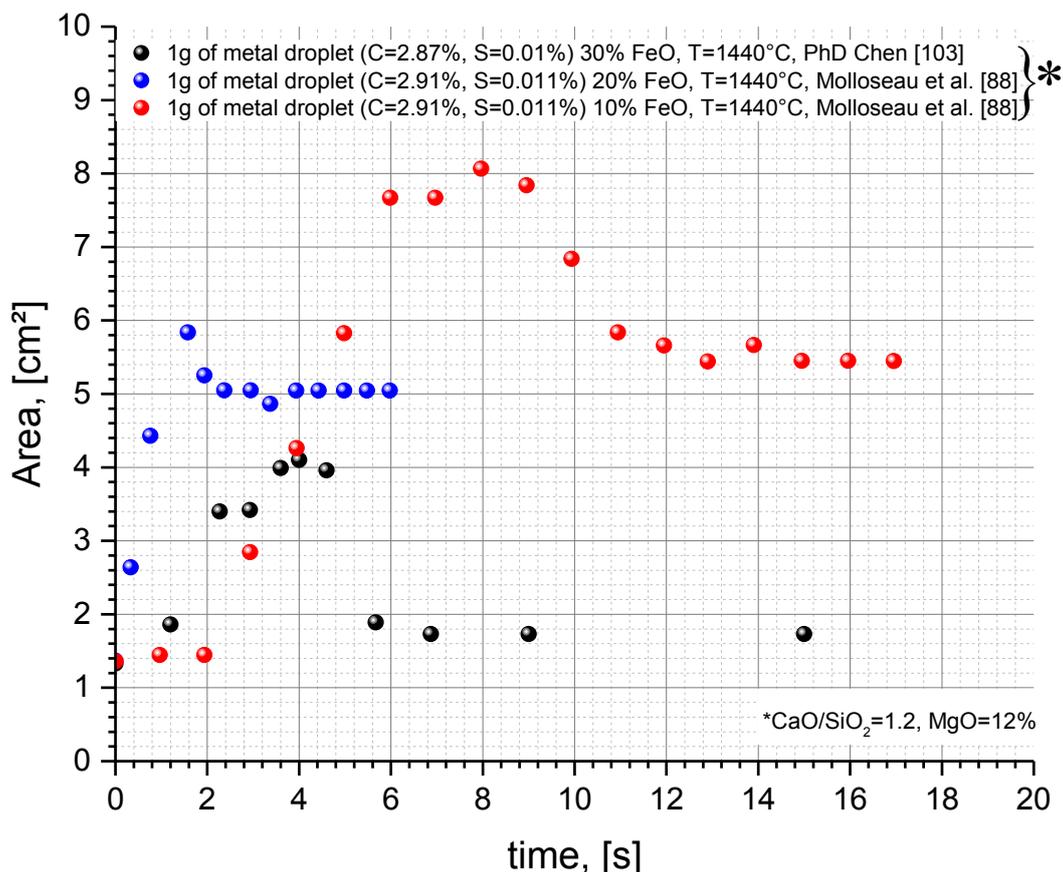


Abbildung 2-13: Oberflächenänderung des Tropfen über die Zeit bei variierenden Gehalt an FeO in der Schlacke ^[88,103]

Ein Modell, welches basierend auf den Ergebnissen der Experimente formuliert wird, ist komplex und beinhaltet zwei unbekannte Parameter namens Gasphasen-Massentransferkoeffizient m_g und Schlackenphasen-Massentransferkoeffizient m_s . Primär

kontrolliert die Kinetik der Gas-Metall Reaktion die Reaktionsrate. In diesem Fall lässt sich die Reaktionsrate folglich beschreiben. ^[88]

$$Rate \left(\frac{\text{moles}}{s} \right) = k_{(3-4)} \cdot A_m \cdot (P_{CO_2} - P_{CO_2}^{eq}) \quad (2-76)$$

$$Rate = k_{(3-4)} \cdot A_m \cdot K_{(3-6)} \cdot C \cdot (\text{wt.}\%FeO) \quad (2-77)$$

Tabelle 2-IV: Formelzeichen der Gleichungen (2-76) bis (2-79)

| Formelzeichen | Beschreibung | Einheit |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| $k_{(3-4)}$ | Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante der Reaktionsgleichung (2-73) | Mole/cm ² s atm |
| A_m | Oberfläche des Tropfens | cm ² |
| P_{CO_2} | Gleichgewichts-Partialdruck von CO ₂ , definiert durch die Reaktionsgleichung (2-75) | atm |
| $P_{CO_2}^{eq}$ | Partialdruck von CO ₂ der Reaktionsgleichung (2-73) (~ Null) | atm |
| $K_{(3-6)}$ | Gleichgewichtskonstante der Reaktionsgleichung (2-75) | - |
| C | Konstante abhängig von der Aktivität von FeO zu wt.% FeO | - |
| [pct S] | Massenprozent Schwefel | wt.% |
| R | Ideale Gaskonstante | J/(mol K) |
| T | Temperatur | K |
| A_S | Oberfläche der Schlacke-Gas Grenzfläche | cm ² |
| $(MW)_{FeO}$ | Molare Masse FeO | g/mol |
| ρ | Dichte der Schlacke | g/cm ³ |
| m_S | Massentransferkoeffizienten der Schlackenphase | cm/s |
| m_g | Massentransferkoeffizienten der Gasphase | cm/s |
| k_0 | Gesamter Massentransferkoeffizient für gemischt kontrollierte Reaktion | cm/s |

Die Fläche A_m in dieser Formel beschreibt die Fläche der Tropfen. Der Wert von $k_{(3-4)}$ ergibt sich durch folgende Gleichung (2-78). ^[87]

$$k_{(3-4)} = \frac{1.5 \cdot 10^{-6}}{[\text{pct } S]} + k'_{(3-4)} \quad (2-78)$$

Der Schwefelgehalt spielt eine entscheidende Rolle, weil dieser die Oberflächenstellen für die Reaktion blockiert. Die Reaktionsrate ist invers proportional zum Schwefelgehalt und bei hohen Schwefelgehalten ist die Anzahl der Reaktionsstellen invers proportional zur Aktivität des Schwefels. Die restliche Reaktionsrate für hohe Schwefelgehalte wird durch $k'_{(3-4)}$ in Gleichung (2-78) repräsentiert. Diese gilt für kohlenstoffgesättigtes Eisen, wobei der Einfluss von Kohlenstoff auf den Aktivitätskoeffizienten von Schwefel einbezogen werden muss. Für geringere Kohlenstoffgehalte ändert sich die Beziehung. ^[87]

Die Entkohlung im Konverter verläuft typischerweise bei Schwefelgehalten von 80-120 ppm. Die gesamte Reaktionsrate bei schnellen chemischen Reaktionsraten ist durch den Flüssigphasen-Massentransferkoeffizienten in der Schlacke und den Gasphasen-Massentransferkoeffizienten in der Gasblase kontrolliert. In diesem Fall reduziert sich die Reaktionsrate von Gleichung (2-79) zu Gleichung (2-80). ^[87]

$$k_0 = \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{K_{(3-6)} \cdot C \cdot (A_S + A_m) \cdot m_g} + \frac{100 \cdot (MW)_{FeO}}{m_S \cdot \rho \cdot A_S} + \frac{1}{k_{(3-4)} \cdot A_m \cdot K_{(3-6)} \cdot C} \right)^{-1} \quad (2-79)$$

$$k_0 = \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{K_{(3-6)} \cdot C \cdot (A_S + A_m) \cdot m_g} + \frac{100 \cdot (MW)_{FeO}}{m_S \cdot \rho \cdot A_S} \right)^{-1} \quad (2-80)$$

Auf Grund der ansteigenden Turbulenz in der Gasblase und in der Schlackenphase steigt die CO-Entwicklung. Basierend auf einer stärkeren Rate der CO-Bildung steigen die Massentransferkoeffizienten m_g und m_s ebenfalls. Die gesamte Reaktionsrate, k_0 , als Funktion der Rate der Gasentwicklung (dV/dt) verdeutlicht **Abbildung 2-14**. Die Geschwindigkeit steigt mit der Rate der Gasbildung auf Grund der entstehenden Turbulenz in der Gas- und Schlackenphase bedingt durch das Treiben des CO aus dem Tropfen. ^[87]

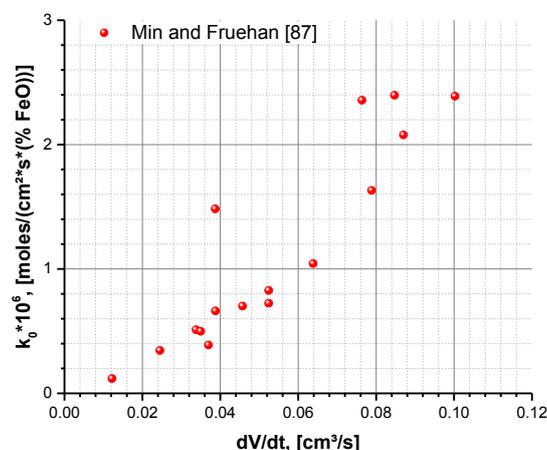


Abbildung 2-14: Die Geschwindigkeitskonstante bei geringer Schwefelgehalten als Funktion der Gasentwicklung pro Flächeneinheit für Tropfen mit initial 4.7 wt.% C ^[87]

2.2.5.4 Größe der Tropfen

Die nachstehende **Abbildung 2-15** zeigt die fünf Stufen der Größenänderung des Tropfens, welche charakterisiert werden kann, wenn der Tropfen in die oxidierende Schlacke eintritt und entkohlt. Die Größe der Tropfen wird durch nachfolgende Faktoren beeinflusst ^[83]:

- Entkohlungsrate r_c ,
- CO Abwanderungsrate r_c^{esc} ,
- Grenzwert der Entkohlungsrate r_c^* und
- die stabile Phase der Entkohlungsrate r_c^{SS} .

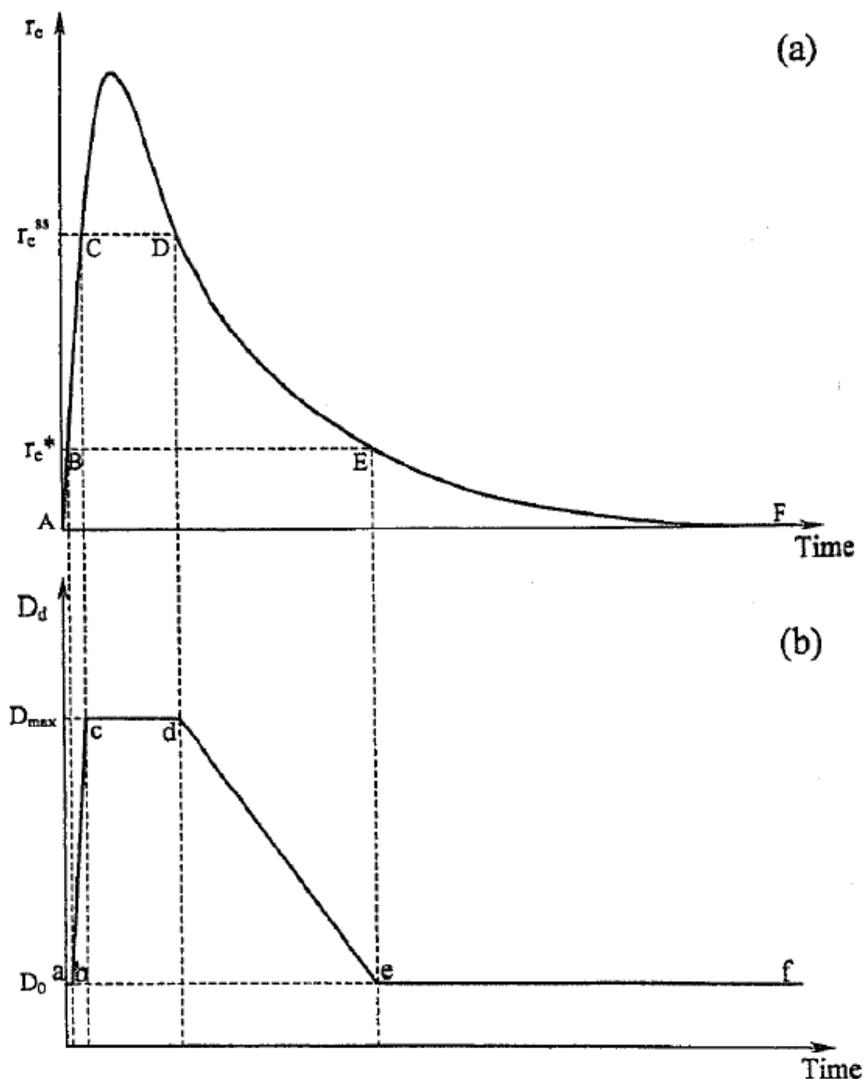


Abbildung 2-15: Schematische Illustration des Blähprozesses eines Fe-C Tropfens in einer oxidierenden Schlacke: (a) Änderung der Entkohlungsrate über die Zeit und (b) Änderung des Tropfendurchmessers über die Zeit ^[83]

Die fünf Stufen können folglich interpretiert werden ^[83]:

- (1) Inkubationszeit (A→B): Die Zeit dieser Phase ist sehr kurz, typischerweise kleiner als 1 Sekunde. Die CO-Bildung steigt merklich, wodurch in diesem Fall $r_C^{\text{esc}} = r_C$. Dies ermöglicht es dem CO-Gas den Tropfen bei der gleichen Rate zu verlassen. Das Ergebnis ist ein gleichbleibend großer Tropfen. Dies wird gezeigt durch die Line a→b in **Abbildung 2-15b**.
- (2) Blasenbildungsphase (B→C): Die CO-Bildungsrate in dieser Stufe ist größer verglichen mit der Abwanderungsrate ($r_C > r_C^{\text{esc}}$). Eine gewisse Anzahl an CO-Blasen wird im Tropfen eingeschlossen, was die Größe des Tropfens beeinflusst. Der Tropfen bläht sich auf, gekennzeichnet durch die Line b→c.
- (3) Stabile Phase (C→D): In dieser Stufe erreicht die Entkohlungsrate ihren maximalen Wert und verringert sich anschließend rasant. Der Tropfen expandiert und die CO-Abwanderungsrate bleibt gleich der CO-Bildungsrate. Dies bedeutet, dass der Tropfen seine maximale Größe erlangt, angedeutet durch die Line c→d.
- (4) Kontrahierungszone (D→E): Nach dem Maximum verringert sich die Entkohlung und die CO-Bildungsrate wird kleiner als die CO-Abwanderungsrate ($r_C < r_C^*$). Auf Grund dieses Phänomens resultiert die Kontrahierung des Tropfens, verbildlicht durch die Line d→e.
- (5) Absetzzone (E→F): In der letzten Stufe verbleibt der Tropfen in seinem ursprünglichen Durchmesser, gezeigt durch die Linie e→f. Die Entkohlungsrate wird kleiner als der Grenzwert der Entkohlungsrate.

Typischerweise beeinflusst die Größe des Tropfens die Verweilzeit, welche ebenso durch den FeO-Gehalt bestimmt wird. Bei einer konstanten Tropfengröße verringert sich die Verweilzeit mit ansteigendem FeO-Gehalt. Der Hintergrund dafür liegt in der größeren Entkohlungsrate bei höherem FeO-Gehalt. Bei der gleichen Tropfengröße wird daher der Kohlenstoffgehalt schneller abgebaut. Im Vergleich dazu weisen größere Tropfen eine höhere Masse an Kohlenstoff auf und benötigen daher eine längere Zeit zur Entkohlung. Die Tropfengröße beeinflusst die Entkohlungsrate durch nachfolgende Gleichungen (2-80) und (2-81).

$$r_C = -\frac{d[\text{pct } C]}{dt} = k_{\text{eff}} \cdot \frac{A_{\text{app}}}{V_{\text{app}}} ([\text{pct } C] - [\text{pct } C]_e) \quad (2-81)$$

$$k_{\text{eff}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_C \cdot u_d}{\pi \cdot D_{d,\text{app}}}} \quad (2-82)$$

Ein größerer Tropfen hat ein kleineres Verhältnis von A_{app}/V_{app} und k_{eff} -Wert, wodurch die Entkohlungsrate kleiner ausfällt. Daraus folgt, dass der Tropfen so lange aufgebläht bleibt bis die Entkohlungsrate größer als der Grenzwert der Entkohlungsrate ist. Die Tropfengröße beeinflusst eventuell ebenso den Grenzwert der Entkohlungsrate. ^[83,85]

Abhängig von der Größe der Tropfen unterscheidet sich die Länge des Verweilens in der Schlacke. **Abbildung 2-16** veranschaulicht, dass große Tropfen eine längere Zeit an der Oberfläche der Schlacke verbringen. Basierend auf den Ergebnissen erreichen kleine Tropfen (< 1mm) nicht die Oberfläche, da deren Entkohlung zu schnell verläuft. Verglichen dazu ist es größeren Tropfen (>2.5 mm) möglich bis an die Schlackenoberfläche zu schweben, da diese mehr Kohlenstoff enthalten und daher mehr Zeit für die Entkohlung benötigen. ^[83,85]

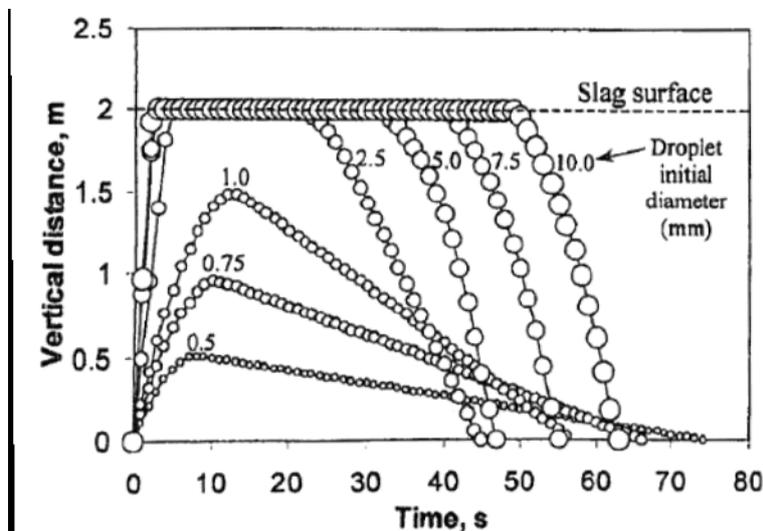


Abbildung 2-16: Änderung der vertikalen Position der Metalltropfen in der Schlacke in LD-Konvertern ^[83]

Abschließend sei noch zu erwähnen, dass die Bildungsrate und die Größenverteilung von Metalltropfen maßgeblich vom Verhältnis der Trägheitskraft des aufgeblasenen Gases zur Oberflächenspannung und die Auftriebskraft des flüssigen Metalls abhängen. ^[83,85]

Aus den zuvor beschriebenen Experimenten kann folgendes geschlussfolgert werden:

- Die Metalltropfen-Verweilzeit in der Schlacke steigt mit höherem Volumenstrom.
- Die physikalischen Eigenschaften der Schlacke wie Dichte und Viskosität beeinflussen die Verweilzeit der Tropfen.
- Turbulenzen in der Schlacke führen zu einer aufgeschäumten Schlacke und zu einer größeren Schlackenhöhe, wodurch die Entkohlung positiv beeinflusst wird.

- Kleine Tropfen führen zu einer besseren Entkohlung da größere Tropfen ein kleineres Verhältnis von A_{app}/V_{app} und k_{eff} Wert aufweisen.
- Drei Prozesse kontrollieren die Entkohlungsrate: Gasphasen-Massentransfer in der Gasblase, Flüssigphasen-Massentransfer in der Schlacke und die CO_2 -Dissoziation.
- Die Lanzenstellung beeinflusst die produzierte Tropfengröße maßgeblich.
- Ohne eine Emulsionsphase wäre die Entkohlung signifikant langsamer.
- Des Weiteren wirken die Oberfläche des Metalls und die Fläche der Schlacke ebenso essentiell auf die Entkohlungsrate.

2.2.6 Viskosität der Schlacke

Bei der Betrachtung von Hochtemperaturprozessen spielt das Wissen bezüglich der Viskosität von Schlacken eine entscheidende Rolle für das Verständnis von Massentransferphänomenen. In der Viskosität verbirgt sich ebenfalls ein Schlüsselfaktor zu einem besseren Verständnis der Strukturen von Schlacken. Auch aus fundamentalem Gesichtspunkt stellt diese eine interessante Eigenschaft dar. Da metallurgische Prozesse wie bspw. die Extraktion, die Veredelung und das Gießen beeinflusst werden. Die Viskosität ist relevant hinsichtlich der Relativbewegung von angrenzenden Flüssigkeitsschichten. Im Allgemeinen kann diese Größe als Maß für die innere Reibung der Flüssigkeit betrachtet werden. Die Zusammensetzung der Schlacke variiert mit Metalloxiden und dem Ausmaß der Änderung des Polymerisationsgrades. Schlacken sind ionischer Natur und deren Viskosität ändert sich entscheidend mit der Größe der Ionen, als auch der elektrostatischen Wechselwirkung und ausgehend davon deren Struktur. Beispielsweise weist die Viskosität von reinem Siliziumdioxid einen hohen Wert auf, basierend auf dem dreidimensionalen Netzwerk. Bei Zugabe von basischen Oxiden wie CaO oder MgO bricht dieses Netzwerk auf und daher sinkt die Viskosität. Es soll hier jedoch noch erwähnt werden, dass zwischen 12-33 w.% MeO eine Mischungslücke existiert, wobei diese Verallgemeinerung lediglich für bestimmte Oxide Gültigkeit hat. ^[107,108]

Der viskose Fluss hängt von der Struktur der Flüssigkeit ab. Des Weiteren beeinflussen die Interaktionen mit den nächsten Nachbarn und die Koordinationszahl die Viskosität. Zwischenionische Kräfte in der Schmelze sind charakterisiert durch deren thermodynamischen Status im System. Das Phänomen der Ordnung und Fehlordnung kann mit der Viskosität der Schlacken verknüpft werden und daher mit der Struktur der Flüssigkeit. Die Ordnungsphänomene in Silikatschmelzen charakterisieren die Enthalpien, welche den

Umfang der Polymerisation anzeigen. Die Fehlordnung kennzeichnet der thermische Entropiefaktor, welcher den direkten Fluss beeinflusst. Es gibt die Annahme, dass die Viskosität von Flüssigkeiten aus zwei Teilen bestehen, den zwischenatomaren Kräften und der thermischen Bewegung. Üblicherweise besteht die Vermutung, dass thermische Bewegung ein indirekter Ausdruck der Entropie des Systems darstellt. Etliche Autoren arbeiteten an der Koppelung der Viskosität mit den thermodynamischen Eigenschaften. Dabei betrachteten sie die Aktivierungsenergie für den viskosen Fluss, ΔG^* für reine Silikate ähnlich der thermodynamischen Gibbs-Energie analog zur Richardson-Theorie der idealen Mischung. Diese Überlegungen stellt die nachstehende **Abbildung 2-17** dar. ^[107]

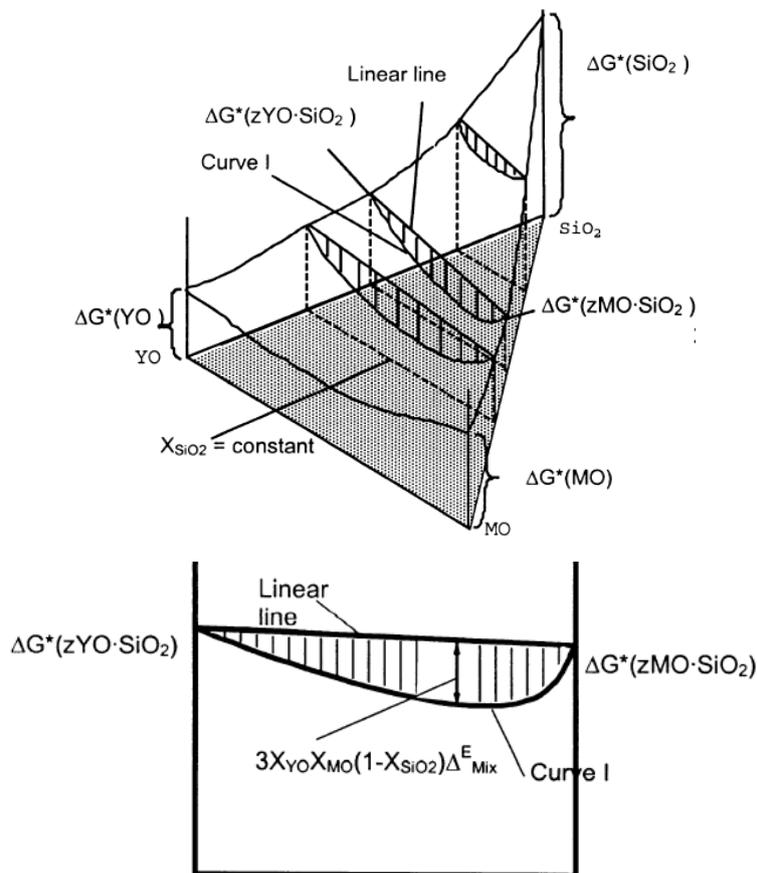


Abbildung 2-17: Gibbs-Aktivierungsenergie Oberfläche für die Viskosität von MO-YO-SiO₂ Mischungen und ein vertikaler Abschnitt durch zMO·SiO₂-zYO·SiO₂ ^[107]

Die beiden Seiten (YO-SiO₂ & XO-SiO₂) des Dreiecks stellen reine Silikate dar. Die Basis bilden die binären Seiten des Dreiecks. Parallel zur Grundlinie erscheinen die Iso-Silikatlinien. Wenn die beiden Silikate entlang der Iso-Silikatlinie ideal gemischt werden, variiert die Aktivierungsenergie für den viskosen Fluss vermutlich linear. Abhängig von der Größe der Ionen und der Ladung führt dies zu Interaktionen zwischen den Ionen, wodurch eine Abweichung von der Linearität entsteht. ^[107]

Die Messung der Viskosität in realen Prozessen erweist sich als wesentlich schwieriger, verglichen zu experimentellen Apparaten, da eine größere Inhomogenität vorliegt. Über die Jahre hat sich eine Vielzahl von Techniken entwickelt. Jene Methoden, die nachhaltig überprüft wurden, sind der rotierende Zylinder ^[109,110], die Kapillarmethode, der fallende Körper und die Oszillationsmethode. ^[107,111]

Unter Verwendung der rotierenden Zylindermethode sind neun CaO-Fe_nO-SiO₂ Schlacken im Temperaturbereich zwischen 1423-1753K untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt die nachstehende **Abbildung 2-18**. ^[109] Durch die Skalierung der Temperatur mittels der vorliegenden Farbskala verdeutlicht sich der Trend sinkender Viskositätswerte mit steigender Temperatur.

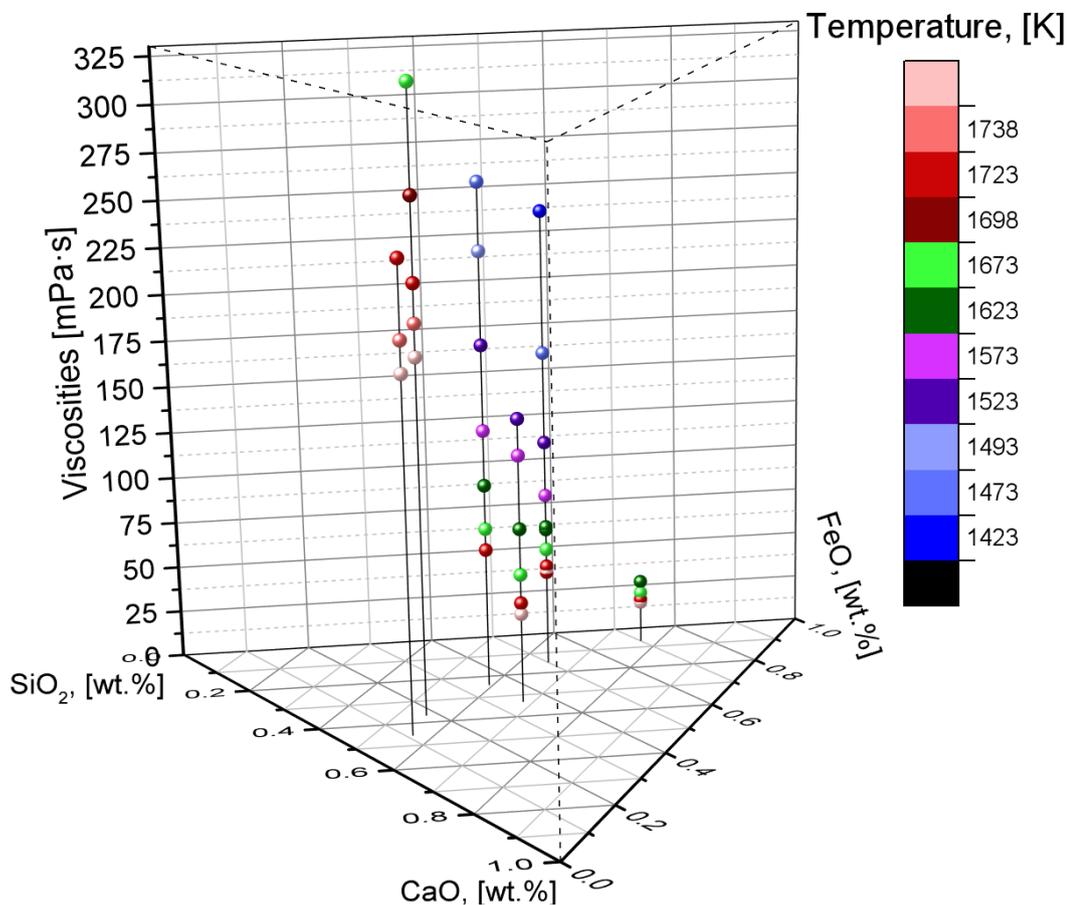


Abbildung 2-18: Gemessene Viskosität einiger CaO-Fe_nO-SiO₂ ternären Schlacken ^[109]

Die Viskosität kann durch die nachstehende Gleichung (2-83) ausgedrückt werden:

$$\eta = \frac{h \cdot N \cdot \rho}{M} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G^*}{R \cdot T}\right) \quad (2-83)$$

ΔG^* stellt die Gibbs-Energie der Aktivierung für die Viskosität dar, welche ein Funktion von Temperatur und der Zusammensetzung der Schlacke ist. Die berechneten

Iso-Viskositätslinien bei 1573K, 1673K und 1723K zeigt **Abbildung 2-19**. Mit steigenden SiO_2 Gehalt erhöht sich die Viskosität. Bei einem SiO_2 Gehalt von $X_{\text{SiO}_2} = 0.5$, entsteht der deutlichste Viskositätsanstieg. ^[109]

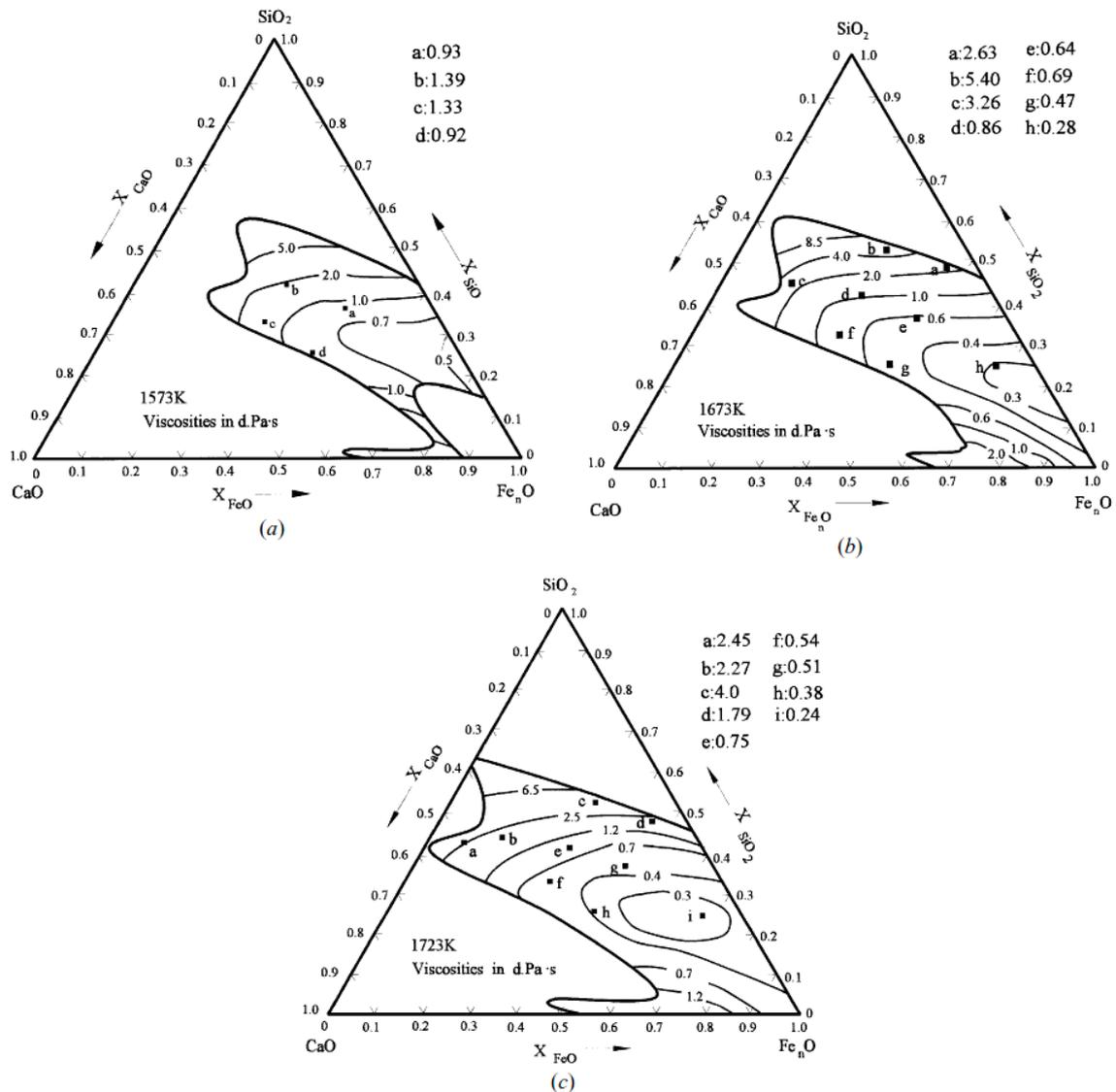


Abbildung 2-19: Iso-Viskositätslinien im $\text{CaO-Fe}_n\text{O-SiO}_2$ System bei a) 1573K, b) 1673K und c) 1723K ^[109]

Abbildung 2-20 veranschaulicht den gerechneten Viskositätsverlauf bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, wenn die Molfraktion von CaO konstant bei 0.2 liegt. Der Ersatz von SiO_2 durch Fe_nO weist einen starken Effekt hinsichtlich der Viskosität in hoch SiO_2 -haltigen Schlacken auf. Von $X_{\text{FeO}} = 0.25$ bis 0.35 sinkt die Viskosität drastisch und agiert nahezu unabhängig von der Temperatur. Nahe der SiO_2 -Sättigungsgrenze ist der Einfluss der Temperatur klar ersichtlich. Ein Vergleich der

publizierten Daten von Sichen und Seetharaman ^[109] mit den Ergebnissen die FactSage™ Version 7.0 liefert ähnliche Werte. Ausgenommen sind die Werte über 55 mol.% FeO, hier zeigen die FactSage™-Werte konträre Tendenzen, die durch Außerachtlassung der Ausscheidung fester Phasen entsteht. Jedoch befinden sich lediglich 3 Punkte innerhalb der C2S-Nase (1573K – $X_{\text{FeO}} \geq 0.65$; 1673K – $X_{\text{FeO}} = 0.65$).

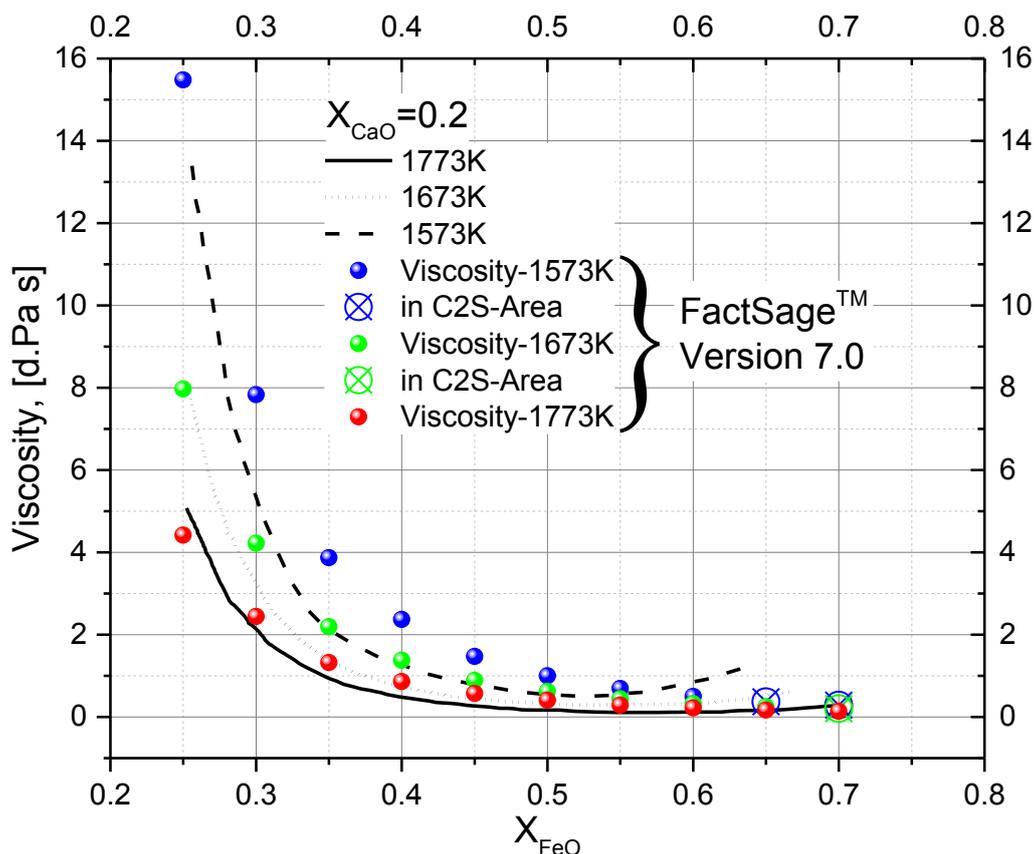


Abbildung 2-20: Viskosität bei verschiedenen Temperaturen, $X_{\text{CaO}} = 0.2$ ^[109]

Die Viskosität als Funktion der Zusammensetzung bei einem konstanten FeO-Gehalt von 0.5 verdeutlicht **Abbildung 2-21**. Wenn CaO und SiO_2 -Gehalte ihre Sättigung in der Schlacke erreichen, steigt die Viskosität. Bis zu einem Gehalt von ca. $X_{\text{CaO}} = 0.2$ sinkt die Viskosität ersichtlich und ab diesem Punkt steigt diese bis hin zur Sättigung. ^[109] Auch im nachstehenden Diagramm gibt es deutliche Unterschiede zwischen den von **Sichen et al.** ^[109] veröffentlichten Viskositätswerten verglichen mit jenen die FactSage™ errechnet. Die mit einem Kreuz gekennzeichneten Punkte liegen innerhalb eines Zwei-Phasengebietes, wobei es sich bei niedrigsten CaO-Gehalten um SiO_2 (Kristobalit) und bei höheren um Ca_2SiO_4 handelt. Der Vergleich verdeutlicht, dass die Ergebnisse von **Sichen et al.** ^[109] die C2S-Ausscheidung bei zu niedrigen CaO-Werten annimmt.

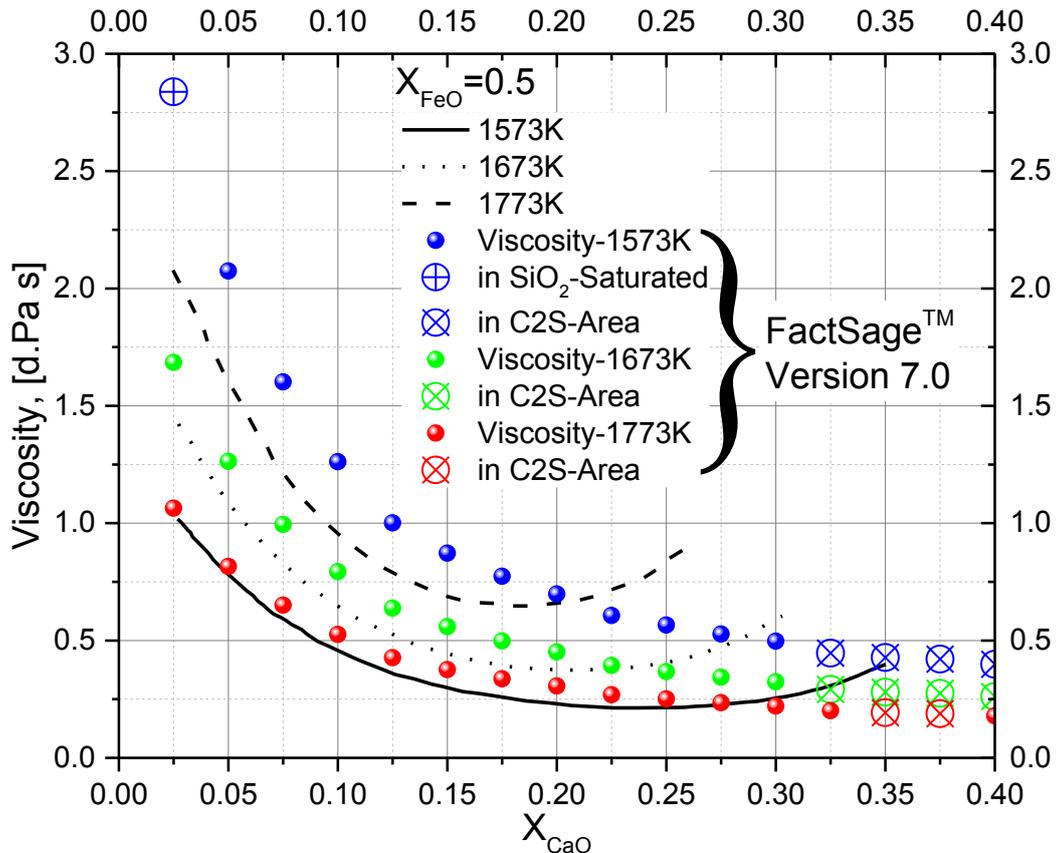


Abbildung 2-21: Viskosität bei verschiedenen Temperaturen, $X_{FeO} = 0.5$ ^[109]

Das die Viskosität im System (40 wt.% CaO-40 wt.% SiO_2 -20 wt.% Al_2O_3) mit steigender MgO-Masse und steigender Temperatur sinkt, zeigt die Veröffentlichung von **Sukenaga et al.** ^[112]. Die Wirkung auf die Viskosität von CaO- SiO_2 - Al_2O_3 bei $CaO/SiO_2 = 0.67$ und $Al_2O_3 = 20$ wt.% $\rightarrow \eta$ sinkt bei Zugabe von BaO und bei MgO (stärker). Kontrovers sieht dies bei C/S von 1.00 und 1.22 bei $Al_2O_3 = 20$ wt.% denn hier steigt die Viskosität bei Zugabe von BaO und sinkt bei MgO Zugabe. ^[112]

Des Weiteren ist bekannt, dass Al_2O_3 , TiO_2 und Fe_2O_3 als amphotere Oxide agieren. Dessen Eigenschaften von der Basizität der Schlacke abhängen. Bei einem Verhältnis von $Al_2O_3/RO < 1$, zeigt Al_2O_3 ein saures Verhalten (Netzwerkbilder). Für Schmelzen mit 50 wt.% CaO und 50 wt.% SiO_2 steigt die Viskosität linear mit ansteigender Al_2O_3 -Masse. Auf Grund dieses Ergebnisses kann die Vermutung angestellt werden, dass die Eigenschaften des Al_2O_3 auch die Viskosität von CaO- SiO_2 - Al_2O_3 -(RO) quaternärer Schmelzen beeinflusst. Generell gilt die Aussage, dass die Viskosität von Schlacken durch Zugabe von Additiven sinkt. ^[112-114]

Basische Stahlschlacken zeigen unter der Liquidus-Temperatur ein unterschiedliches Verhalten hinsichtlich Viskosität verglichen mit sauren Schlacken. Bei einem Abfall unter

Liquidus (Ausscheidung fester Partikel) steigt die Viskosität von basischen Schlacken mit einem gelösten Netzwerk rasch an. Im Vergleich dazu ändern saure Schlacken ihren Zustand zu einer glasigen Struktur, wobei die Viskosität langsam steigt. Spezielle sei hier darauf hingewiesen, dass die Viskosität steigt, wenn die Triebkraft der Schlacke zur Auflösung nicht ausreicht. Der Effekt des Ansteigens und Absinkens der Viskosität kann folglich erklärt werden. Durch die Zugabe von CaO brechen die SiO₂-Netzwerke. Anfänglich bilden sich Anionenkomplexe und anschließend kreisförmige Polymere und Ketten. Weitere Zugabe von CaO löst die Polymere auf zu einer einfachen Tetraederform SiO₄⁴⁻. [107,115]

2.2.7 Berechnungsgrundlagen der Reaktionsfläche (Metall /Schlacke)

Der Fokus dieser Recherche liegt im Erstellen eines realistischen Modells zur Charakterisierung der Reaktionsfläche zwischen flüssigen Metall und der Schlacke. Unzählige Forschungsarbeiten zur Bestimmung des Verhaltens der Schaumslagge durch kalt und heiß Modelleexperimente wurden publiziert. [86,93,116–131]

Die extrem hohe Frischrate im Konverterprozess resultiert aus der großen Reaktionsfläche entlang der Metall, Schlacke und Gasphase erzeugten durch den Impuls des Sauerstoffstrahls. [82]

Die Arbeit von **Deo et al.** [15] beschreibt quantitativ die Schlacke-Metall-Gas Emulsion durch einen semi-analytischen Ansatz. Dabei entstand eine neue dimensionslose Emulsionskennzahl En , siehe Gleichung (2-84), basierend auf dem Verhältnis der Verweilzeit des Metalltropfens zu der Verweilzeit der Gasblase in der flüssigen Schlacke. [15]

$$En = \frac{t_{avg}}{t_g} = \frac{\left\langle \frac{h}{V_d} \right\rangle}{\left\langle \frac{h}{V_g} \right\rangle} \quad (2-84)$$

V_d bezeichnet die Sinkgeschwindigkeit des Tropfens, V_g die Aufstiegs geschwindigkeit der Gasblase in dem Gas-Schlacke-Gemisch und h die Höhe der Emulsion, $\langle \rangle$ den mittleren Wert des Ausdrucks in zwischen. Der auftreffende Gasstrahl produziert Metalltropfen einer gewissen Größenverteilung. Dieses Phänomen wird in dem Appendix A der Veröffentlichung von **Deo et al.** [15] ausführlich beschrieben. Die nachstehende Gleichung (2-85) findet zur Berechnung des maximalen Tropfendurchmessers d_{lim} Verwendung. [15]

$$d_{\text{lim}} = 5.513 \cdot 10^{-6} \cdot \left[10^6 \cdot \left(\frac{d_0}{X} \right)^2 \cdot p_0 \left[1.27 \cdot \left(\frac{p_{\text{Supply}}}{p_0} \right) - 1 \right] \cdot \cos \theta \right]^{1.206} \quad (2-85)$$

In dieser Beziehung bezieht sich d_0 auf den „Halsdurchmesser“ der De Laval Düse in m, X symbolisiert die Lanzenhöhe in m, p_0 und p_{Supply} bezeichnen den Umgebungs- und den Förderungsdruck des Sauerstoffs in der Lanze in bar. Die Einheit für den Winkels θ , der die Abweichung von der vertikalen Achse der Lanze beschreibt, ist Radiant. Zur Berechnung des mittleren Durchmessers (d_{avg}) wird der Wert von d_{lim} mit dem Faktor 0.2 multipliziert. Dieser mittlere Durchmesser wird anstatt des „Sauter mean diameters“ verwendet, welcher bei einer Normalverteilung Verwendung findet. Im Falle des BOF-Prozesses folgen die herausgeschlagenen Tropfen in der Aufprallzone des Sauerstoffstrahls der Roser-Rammer-Sperling (RRS) Verteilung. Dies bedeutet, dass die Verteilung zu kleineren Größen verschoben wird und daher die Menge an feinen Metalltropfen weitaus größer ist, verglichen mit jenen größerer Tropfen. ^[15]

$$d_{\text{avg}} = 0.2 \cdot d_{\text{lim}} \quad (2-86)$$

Die Grenzfläche der Reaktion wird über die nachstehende Gleichung (2-87), welche eine Formel aus **Deo et al.** ^[15] darstellt genutzt.

$$A = \frac{Mg}{\rho_m} \cdot \frac{\text{total area of metal droplets}}{\text{total volume of metal droplets}} \cdot t_r \quad \text{oder} \quad A = \frac{6 \cdot Mg \cdot t_r}{\rho_m \cdot d_{\text{avg}}} \quad (2-87)$$

Mg bedeutet den Masseübertrag des flüssigen Roheisens (nachfolgende als Eisenübertrag bezeichnet) mit der Einheit kg s^{-1} zur Beschreibung des Anteils der Metalltropfen in der Emulsion. Diese Variable hängt hauptsächlich von der Menge an herausgeschlagenen Metalltropfen aus dem Bad per Zeiteinheit ab und von der Verweilzeit t_r des Tropfens in s. Des Weiteren kennzeichnet ρ_m die Dichte des Metalls in kg m^{-3} . Auf Basis von Wassermodellen und kalt Modellexperimenten mit flüssigem Quecksilber haben **He und Standish** ^[86] eine Funktion zwischen dem Eisenübertrag und der Weber-Kennzahl postuliert: ^[15,16]

$$Mg = f(We) \quad (2-88)$$

Wobei die Definition der Weber-Kennzahl bzw. Base-Nummer N_B wie folgt lautet:

$$We = \frac{\rho_g \cdot u_{0,x}^2}{\sqrt{\rho_m \cdot g \cdot \sigma_m}} \quad \text{bzw.} \quad N_B = \frac{0.44721^2}{2} \cdot We \quad (2-89)$$

hier bedeutet $u_{0,x}$ die Zentrumsgeschwindigkeit des Gasstrahls bei einem Abstand x von

dem Düsenaustritt und σ_m indiziert die Oberflächenspannung. Das Düsendesign, die Lanzenhöhe und Prozessparameter sowie der Versorgungsdruck des Sauerstoffs stehen in Beziehung zur Zentrumsgeschwindigkeit. Das dynamische Druckverhältnis des Gasstrahls an dem Düsenaustritt und an jeder beliebigen Lanzenhöhe, x ist durch die Gleichung (2-90) von Deo & Boom definiert. ^[16]

$$\frac{\rho_{g,x} \cdot u_{0,x}^2}{\rho_{exit} \cdot u_{exit}^2} = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{d_{exit}}{X} \right)^2 \cdot \frac{1}{\beta} \quad (2-90)$$

d_{exit} und X sind der De Laval Düsenaustrittsdurchmesser und die Lanzenhöhe, $\rho_{g,x}$ und ρ_{exit} die Dichten des Sauerstoffstrahls am Düsenaustritt und an der Stelle x , $u_{0,x}$ und u_{exit} die Geschwindigkeiten des Gases und β ist die Düsenkonstante mit einem Wert von 6.6×10^{-3} (experimentell ermittelt und variiert leider je Düsengeometrie). Die Geschwindigkeit des Sauerstoffs am Düsenaustritt lässt sich gemäß der isentropen Geschwindigkeitsformel (siehe Gleichung (2-136)) berechnen. ^[16]

Da diese Veröffentlichungen keine in einer Gleichung definierte Funktion angeben, wurde anfänglich eine empirische Formel (2-91) von **Schoop et al.** ^[84] verwendet, welche eine Beziehung zwischen dem Metalltropfenmassenstrom (Mg) in t/min und des spezifischen Impuls des Sauerstoffstrahls I_x im Abstand der Lanzenhöhe einbezieht. ^[84]

$$Mg = -223.067 + 76.632 \cdot \log I_x \quad (2-91)$$

Der spezifische Sauerstoffstrahlimpuls I_x berechnet sich durch Kombination der Gleichung (2-92) für den Impuls I in mkg/s² und Gleichung (2-93) welche den Druck vor der Sauerstofflanze p_{O_2} in kg/cm² über den Sauerstoffverbrauch errechnet.

$$I = 10^4 \cdot A_{tot} \cdot (12.11 \cdot p_{O_2} - 9.81) \quad (2-92)$$

$$p_{O_2} = 1.2835 \cdot F_{O_2} \cdot 10^{-2} \quad (2-93)$$

$$I_x = 10^4 \cdot A_{tot} \cdot \frac{(0.155 \cdot F_{O_2} - 9.81)}{X^2} \quad (2-94)$$

A_{tot} beschreibt die Summe der Düsenaustrittsflächen in m², X die Lanzenhöhe in m und F_{O_2} den Sauerstoffdurchfluss in Nm³min⁻¹. ^[84] Diese Beziehung führte jedoch zu keinen vernünftigen Ergebnissen und daher wurde aus der **Abbildung 2-22** (rote Kurve) eine polynominelle Funktion erstellt. Der Vergleich mit jüngeren experimentellen Ergebnissen zeigt, dass diese Funktion noch erweitert werden sollte, um den Übergang zwischen „schwärmend“ und „tropfend“ und den Einfluss der Bodenspülung zu Berücksichtigen.

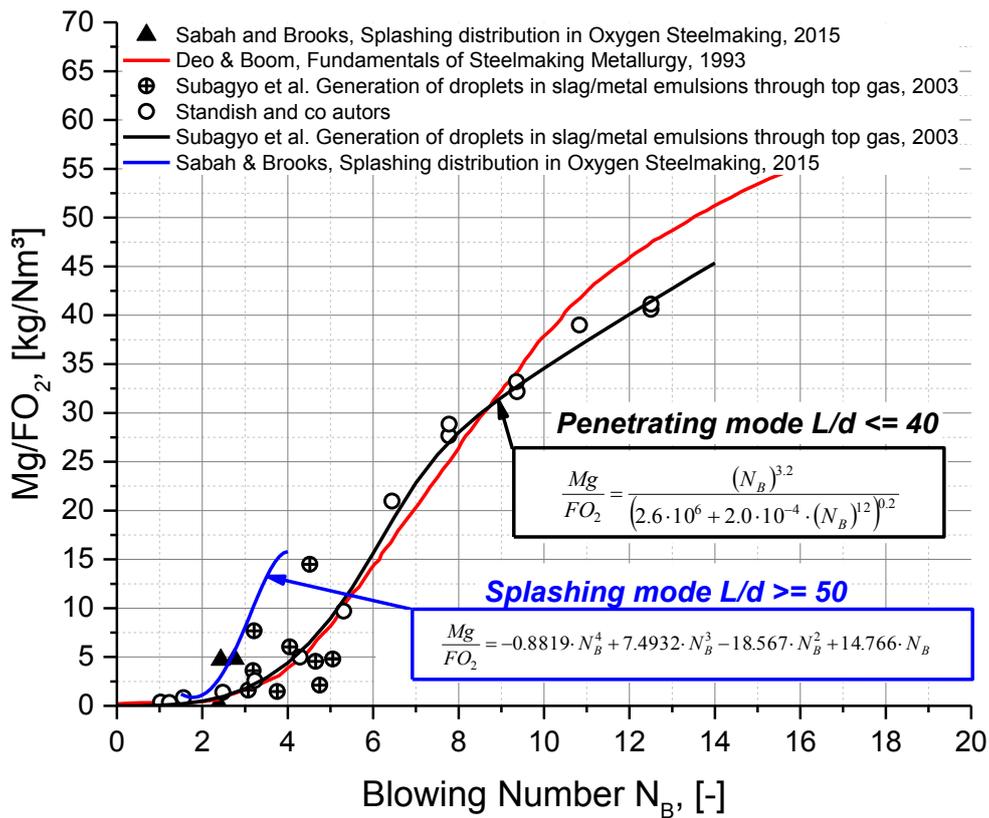


Abbildung 2-22: Spezifischer Eisenübertrag versus Blase-Nummer ^[16,85,132]

Trotz dieser Adaptierung ließen sich keine guten Ergebnisse erzielen, daher wurde die Formel von **Deo et al.** ^[15] geringfügig abgeändert.

$$A = A_{nominal} + Fitting - Parameter \cdot \frac{6 \cdot Mg \cdot t_r}{\rho_m \cdot d_{avg}} \quad (2-95)$$

Wobei $A_{nominal}$ der nominalen Fläche des Konverters in Höhe des Badspiegels entspricht und *Fitting-Parameter* eine von der Blasezeit abhängige trapezförmige Fitfunktion darstellt. Diese Überlegung basiert darauf, dass in den ersten 25% der Blasezeit die Entkohlungsreaktion bedingt durch Siliziumverschlackung geringer ausfällt. Da im Zeitraum von 25-75% der Blasezeit eine höhere Entkohlungsrate („Emulsionsphase“) existiert, wird betragsmäßig auch ein größerer Fitting-Parameter verwendet. Gegen Ende verringert sich der Wert, da sich bedingt durch das Erreichen des kritischen Kohlenstoffgehaltes die Reaktionsgeschwindigkeit durch Änderung von massentransferkontrollierte in diffusionskontrollierte Entkohlung minimiert.

Für die Berechnung der Dichte des Metalls findet eine zusammensetzungs- und temperaturabhängige Beziehung Verwendung. Die Grundlage basiert auf der nachfolgender Gleichung (2-96). ^[5,8,133]

$$\rho_{hot-metal} = a_{Fe} + b_{Fe} \cdot T + c_{Fe} \cdot T^2 + \sum (a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot C_i + e_i \cdot C_i^2) \cdot C_i + \sum C_i \cdot C_j (F_{ij} + F_{ij} \cdot C_i + F_{ij} \cdot C_j + FT_{ij} T) \quad (2-96)$$

$\rho_{hot-metal}$ bezeichnet die Dichte des flüssigen Metalls in kgm^{-3} , C_i bzw. C_j die Massenprozent des gelösten Elements im Roheisen, die Parameter a_i , b_i , c_i , d_i , e_i , F_{ij} , F_{ij} , F_{ij} und FT_{ij} beschreiben die Lösungseffekte und T die Temperatur der Metallphase in $^{\circ}\text{C}$.

N. Dogan et al. ^[98] untersuchte den Einfluss der Oberflächenspannung auf die Tropfenbildung in Sauerstoff aufblasenden BOF-Konvertern, da diese einen Haupteinflussfaktor darstellt. Die Oberflächenspannung von flüssigem Eisen findet Anwendung, basierend auf der Tatsache, dass sich in der Aufprallregion des Sauerstoffstrahls keine Schlacke befindet. Die Schlussfolgerung aus den Ergebnissen der Arbeit ist, dass die Tropfenbildung mit sinkender Oberflächenspannung des flüssigen Metalls steigt. Jedoch zeigen die physikalischen Eigenschaften des flüssigen Metalls erst am Ende der Blasezeit einen größeren Einfluss. Die Blasbedingungen dominieren hauptsächlich die Tropfenbildung. ^[98]

Chung und Cramb ^[12] verknüpften den Einfluss des Schwefel- und Sauerstoffgehalts auf die Oberflächenspannung (σ_m) des Eisens mit dem Kohlenstoffgehalt des Metallbades als Funktion der Temperatur. ^[12] Dabei wurde der Ansatz von **Belton** ^[134] und **Sahoo et al.** ^[135] verwendet. Diese Korrelation basiert auf der isothermen Gibbs-Langmuir Absorption und wird in den Berechnungen angewendet. Die Schwefelaktivitätskoeffizienten wurden aus dem Werk von **Sigworth und Elliott** ^[78] entnommen.

$$\sigma_m = 1913 + 0.43 \cdot [1823 - T] + 67.75 \cdot [\%C] - 0.107 \cdot T \cdot \ln[1 + K_S \cdot a_S] - 0.153 \cdot T \cdot \ln[1 + K_O \cdot a_O] \quad (2-97)$$

K_O und K_S symbolisieren die Absorptionskoeffizienten für Sauerstoff in einer flüssigen Eisenlegierung und Schwefel in einer flüssigen Eisenlegierung mit 4 w.% C. Die Berechnung basiert auf den nachstehenden Gleichungen (2-98) und (2-99). ^[12]

$$\log(K_O) = \frac{11370}{T} - 4.09 \quad (2-98)$$

$$\log(K_S) = \frac{10013}{T} - 2.87 \quad (2-99)$$

Unter der Annahme, dass alle Metalltropfen durch die Höhe der Schaumschlacke h fallen, ergibt sich für diesen Fall die Verweilzeit t_r mit der Einheit s aus der Gleichung (2-100). ^[15]

$$t_r = \frac{h}{V_d} \quad (2-100)$$

Hierin bedeutet h die Höhe der Schlacke in m und V_d die Geschwindigkeit des sinkenden Metalltropfens durch die Gas-Schlacke Dispersion unter Anwesenheit anderer Tropfen in ms^{-1} . Die Höhe der Schlacke ist wie folgt definiert,

$$h = \frac{W_s}{\rho_s \cdot (1 - \phi_g) \cdot A} \quad (2-101)$$

W_s indiziert die Masse der Schlackenphase, ρ_s die Dichte der Schlacke, A die nominelle Schlacke-Metall Grenzfläche und ϕ_g die Volumenfraktion der Gasphase in der Gas-Metall-Schlacken Emulsion welche dimensionslos ist. ^[17] Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich die Variable V_d eine Unbekannte, die zur Berechnung der Reaktionsfläche zwischen den produzierten Tropfen und der Schlacke fehlt.

Gal-Or und Waslo ^[136] veröffentlichten eine Gleichung für die Geschwindigkeit des Tropfens oder einer Blase. Mit Hilfe der Annahme, dass die Konzentration der die Oberflächenspannung beeinflussenden Elemente nicht stark variiert und auch dass sich die Oberflächenspannung der Schlacke lediglich gering durch oberflächenaktive Stoffe ändert, kann folgender Ausdruck formuliert werden: ^[15,136]

$$V_d = \frac{1}{18} \cdot \frac{(\rho_m - \rho_{sg}) g d_{avg}^2}{\mu_{sg}} \cdot \frac{3\mu_{sg}(1 - \phi_m^{1/3})(1 - \phi_m^{5/3}) + \left[3 - \frac{9}{2}(\phi_m^{1/3} - \phi_m^{5/3}) - 3\phi_m^2\right]\mu_m}{2\mu_{sg}(1 - \phi_m^{5/3}) + (3 + 2\phi_m^{5/3})\mu_m} \quad (2-102)$$

Zur Identifizierung der Eigenschaften des Gas-Schlacke Kontinuums (ρ_{sg} , μ_{sg}) sind folgende Gleichungen (2-103) und (2-104) erforderlich:

$$\rho_{sg} = \rho_g \cdot \phi_g + \rho_s \cdot (1 - \phi_g) \cong \rho_s \cdot (1 - \phi_g) \quad (2-103)$$

$$\mu_{sg} = \frac{2}{3} \frac{\mu_s}{(1 - \phi_g^{1/3})} \frac{(\rho_{sg} - \rho_g)}{(\rho_s - \rho_g)} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_s \cdot (1 - \phi_g)}{(1 - \phi_g^{1/3})} \quad (2-104)$$

μ_i bezeichnet die Viskosität der Phase i mit der Einheit Pa s. Die tiefgestellten Symbole g, s, m, sg beschreiben die Gas-, Schlacke-, Metall-, Schlacke-Gas-Phase. Gleichung (2-103) ist nur gültig bei einer Volumenfraktion des Gases $\phi_g > 0$ basierend darauf, dass der Hintergrund einen empirischer Ausdruck darstellt. ^[15]

Der Volumenanteil des Metalls, ϕ_m in der Schlacke kann unter Verwendung nachstehender Gleichungen (2-105) und (2-106) berechnet werden.

$$\phi_m = \frac{Vl_m}{Vl_m + Vl_s + Vl_g} \quad (2-105)$$

$$\phi_m = \frac{Mg\left(\frac{tr}{\rho_m}\right)(1 - \phi_g)}{Mg\left(\frac{tr}{\rho_m}\right) + \left(\frac{W_s}{\rho_s}\right)} \quad (2-106)$$

Vl_m , Vl_g und Vl_s kennzeichnen die Volumina der Metal-, Gas- und Schlackenphase. Zur Berechnung der Reaktionsfläche ist nun ein einfaches, iteratives Verfahren notwendig. Im Programm wird dies unter Verwendung des fzero-Befehls realisiert.

Der Appendix B der Arbeit von **Deo et al.** ^[15] zeigt die Ableitung der Geschwindigkeit des fallenden Tropfens durch die Gas-Schlacke Dispersion, welche von den folgenden physikalischen Eigenschaften des Systems (siehe Gleichung (2-107)) abhängen. ^[15]

$$V_d = f(\rho_m, \rho_s, \mu_m, \mu_s, \phi_m, \phi_g, d_{avg}, g) \quad (2-107)$$

Unter Verwendung des Buckingham π Theorems kann die Gleichung (2-102) in dimensionsloser Form wie folgt geschrieben werden:

$$Re_d = f(D_1, D_2, D_3, \phi_m, \phi_g) \quad (2-108)$$

hierin ist Re_d die Reynolds-Kennzahl, welche durch nachstehende Formel (2-109) definiert wird als

$$Re_d = \frac{\rho_s \cdot d_{avg} \cdot V_d}{\mu_s} \quad (2-109)$$

die dimensionslosen Faktoren D_1 , D_2 und D_3 ergeben sich aus

$$D_1 = \frac{\rho_m}{\rho_s} \quad (2-110)$$

$$D_2 = \frac{\mu_m}{\mu_s} \quad (2-111)$$

$$D_3 = \frac{g \cdot \rho_s^2 \cdot d_{avg}^3}{\mu_s^2} \quad (2-112)$$

durch Nutzung der dimensionslosen Gleichungen ((2-109) bis (2-112)), der Schlacken-Gas Kontinuums Eigenschaften wie Dichte ρ_{sg} und Viskosität μ_{sg} von (2-103) und (2-104) und der Tropfengeschwindigkeit von (2-102) ergibt sich die Reynolds-Kennzahl für Metalltropfen, Re_d als nachfolgende Gleichung (2-113).

$$\text{Re}_d = \frac{1}{12} (D_1 + \phi_g - 1) D_3 (1 - \phi_g^{1/3}) \underbrace{\frac{\frac{2(1 - \phi_m^{1/3})(1 - \phi_m^{5/3})}{(1 - \phi_g^{1/3})} + \left[3 - \frac{9}{2} (\phi_m^{1/3} - \phi_m^{5/3}) - 3\phi_m^2 \right] D_2}{\frac{4(1 - \phi_m^{5/3})}{3(1 - \phi_g^{1/3})} + D_2(3 + 2\phi_m^{5/3})}}_{\varepsilon} \quad (2-113)$$

Die Abhängigkeit von Re_d von jeder dimensionslosen Gruppe von Gleichung (2-113) erfolgte durch eine intensive Parameterstudie zur Darstellung der signifikanten Variablen. Dabei stellt sich heraus, dass Re_d welches V_d beinhaltet, hauptsächlich von dem Wert von D_3 abhängt. ^[15]

$$\text{Re}_d = a \cdot D_3 \quad (2-114)$$

Mit

$$a = \frac{1}{12} \cdot (D_1 + \phi_g - 1) \cdot (1 - \phi_g^{1/3}) \cdot \varepsilon \quad (2-115)$$

Des Weiteren kann durch Kombination der Gleichungen (2-109), (2-112) und (2-114)

$$\text{Re}_d = \frac{\rho_{sg} \cdot d_{avg} \cdot V_d}{\mu_{sg}} = \frac{a \cdot g \cdot \rho_{sg}^2 \cdot d_{avg}^3}{\mu_{sg}^2} \quad (2-116)$$

oder als einfacherer Term,

$$V_d = \frac{a \cdot g \cdot \rho_{sg} \cdot d_{avg}^2}{\mu_{sg}} \quad (2-117)$$

Untersuchungen von **Misra et al.** ^[17] zeigen, dass die berechnete Tropfengeschwindigkeit von **Deo et al.** ^[15] viel größer ausfällt als die aufgezeichneten Ergebnisse des Laborexperiments. Beispielsweise liegen die Messergebnisse von **Schwerdtfeger** ^[137] in einem Bereich von 0.2 ms^{-1} . Der nachstehende Faktor ψ reduziert das Ergebnis der Tropfengeschwindigkeit, welche von der Volumenfraktion des Gases abhängt. ^[17]

$$\psi = \frac{3 \cdot (1 - \phi_g^{1/3}) \cdot (2.25 - \phi_g)^2}{2 \cdot (1 - \phi_g)^3} \quad (2-118)$$

Ein alternativer empirischer Formalismus zur Beschreibung der Reaktionsfläche der Aufprallzone des Sauerstoffs wurde von **Barron et al.** ^[138] mittel nachstehender Gleichung (2-119) publiziert.

$$A_{\text{impact}} = \frac{4}{3} \pi a \left[\left(\frac{h}{1000a} + \frac{1}{(2a)^2} \right)^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{(2a)^3} \right] \quad (2-119)$$

Hierin beschreibt a einen dimensionslosen Kavitätsformfaktor und h die Penetrationstiefe in mm, welche mittels Gleichung (2-120) abgeschätzt werden kann.

$$h = 63 \cdot \left(\frac{60 \cdot Q_0 \cdot k_\alpha}{n \cdot d} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \exp \left(\frac{-0.78 \cdot X}{63 \cdot \left(\frac{60 \cdot Q_0 \cdot k_\alpha}{n \cdot d} \right)^{\frac{2}{3}}} \right) \quad (2-120)$$

X beschreibt die Lanzenhöhe in mm, k_α einen dimensionslosen Koeffizient welcher von dem Lanzenwickel abhängt, Q_0 bezeichnet die Sauerstoffblasrate in $\text{Nm}^3\text{min}^{-1}$, n die Anzahl der Düsen und d den Düsendurchmesser in mm. Die konstanten Werte entstammen der Veröffentlichung von **Gonzalez und Barron** ^[139] und liegen im Fall von a bei 4.1632 und für k_α bei 1.2.

In der Publikation von **Rout et al.** ^[140] findet folgender Formalismus in Gleichung (2-121) Verwendung zur Kalkulation der Oberfläche der Jetkavität. Die ursprüngliche Literaturquelle entstammt den Arbeiten von **Urquhart** ^[141] und **Imai et al.** ^[142], wobei die Form der Kavität entweder als elliptisch oder parabolisch angenommen wird. Im Falle einer parabolischen Kavität kann folgende Gleichung (2-122) genutzt werden.

$$A_{\text{impact}} = \int_0^r 2\pi r \left(1 + \left(\frac{dh}{dr} \right)^2 \right) dr \quad (2-121)$$

Worin h die Höhe (Penetrationstiefe) und r der Radius des Paraboloids darstellt, die analytische Lösung der vorherigen Gleichung kann wie folgt ausgedrückt werden.

$$A_{\text{impact}} = \frac{\pi r^4}{6h} \left[\left(1 + \left(\frac{h^2}{r^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) - 1 \right] \quad (2-122)$$

Nach einer Bewertung der beiden Flächen zeigt sich, dass der Beitrag der sich bildenden Kavität (A_{impact}), im Vergleich zur Fläche die durch die herausgeschlagenen Tropfen entsteht, marginal erscheint.

2.3 Grundlagen der Lavaldüse

Dieses Kapitel dient zur Erläuterung der Eigenheiten von Laval-Düsen, da der erste maßgebliche Eingriff in das Modell Lytvynyuk die Änderung der Düsenaustrittsgeschwindigkeit darstellte.

Die mathematische Beschreibung der Strömung durch eine Lavaldüse und der Berechnung der erforderlichen Beschaffenheit, erfordert die Kontinuitätsgleichung. Diese basiert auf der Erhaltung von Masse, Impuls und Energie. Nachfolgend wird die Erhaltungsgleichung der Masse (2-123) für den kompressiblen (dichteveränderlichen) Fall betrachtet ^[143–151]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot c_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot c_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot c_z)}{\partial z} = 0 \quad (2-123)$$

Hierin bedeuten ρ die Dichte, t die Zeit und c_n die zugehörige Komponente der Geschwindigkeit des strömenden Fluid. Die Raumkoordinaten des Kontrollvolumens bezeichnen die Symbole x , y und z . Die Anwendung der kompressiblen Version der Kontinuitätsgleichung entsteht bedingt durch die hohen Ausströmungsgeschwindigkeiten in der Lavaldüse. Basierend darauf kann die Dichteveränderung des strömenden Fluid nicht mehr vernachlässigt werden. Für den stationären Fall mit einem Massenstrom \dot{m} und einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit c über den Querschnitt A vereinfacht sich die Gleichung (2-123) zu (2-124) ^[143–151]:

$$\rho \cdot A \cdot c = \dot{m} = konst. \quad (2-124)$$

Logarithmiert und in weiterer Folge differenziert folgt Gleichung (2-125):

$$\frac{\partial \rho}{\rho} + \frac{\partial A}{A} + \frac{\partial c}{c} = 0 \quad (2-125)$$

Durch das Einbeziehen der EULER-Strömungsgleichung (stationär und eindimensional) in der Form von Gleichung (2-126):

$$g \cdot dz + \frac{1}{\rho} \cdot dp + d\left(\frac{c^2}{2}\right) = 0 \quad (2-126)$$

und der Außerachtlassung der Feldwirkung ($g \cdot dz \approx 0$) und Berücksichtigung der

Machzahl M aus dem Verhältnis von lokaler Geschwindigkeit c und der Schallgeschwindigkeit a mittels Gleichung (2-127) beschrieben werden kann

$$M = \frac{c}{a} = \frac{c}{\sqrt{\kappa \cdot R \cdot T}} \quad (2-127)$$

und etlichen Umformungen entsteht ein Zusammenhang zwischen der Machzahl und der Veränderung der Querschnittsflächen und der Strömungsgeschwindigkeiten in nachfolgender Form (Gleichung (2-128)).^[143–151]

$$\frac{dA}{A} = (M^2 - 1) \cdot \frac{dc}{c} \quad (2-128)$$

Nach Analyse der Gleichung (2-128) gilt es drei Fälle zu unterscheiden^[143–151]:

(1) $M < 1 \rightarrow$ Unterschall: Bei $\frac{dc}{c} > 0$, d.h. einen positiver Gradient der

Geschwindigkeit, muss $\frac{dA}{A} < 0$ sein. Dies heißt, dass zur Beschleunigung der

Strömung im Unterschallbereich eine Verengung des Querschnitts, was einem konvergenten Profil entspricht, erforderlich wird (Düse). Analog erfordert eine Verzögerung der Strömung einen divergenten Verlauf des Querschnitts (Diffusor).

(2) $M > 1 \rightarrow$ Überschall: Bei $\frac{dc}{c} > 0$, also einer Geschwindigkeitszunahme, muss

$\frac{dA}{A} > 0$ sein. Dadurch ergibt sich, dass zur Beschleunigung einer

Überschallströmung eine Querschnittserweiterung, also ein divergentes Profil notwendig ist (Düse). Analog hierzu ist zur Strömungsverringern im Überschallbereich ein konvergenter, sich erweiternder Querschnitt erforderlich ist (Diffusor).

(3) $M = 1 \rightarrow$ Schallgeschwindigkeit: Bei diesem Grenzfall wird $\frac{dA}{A} = 0$, d.h. es ist

erforderlich, dass bei einer Strömungsgeschwindigkeit die exakt der Schallgeschwindigkeit entspricht ein Minimum des Querschnitts vorliegt.

Über diese Erkenntnisse lässt sich das notwendige Düsenprofil zur Erzeugung einer Überschall- aus einer Unterschallströmung herleiten: eine konvergenter-divergenter Verlauf des Querschnitts, ersichtlich in **Abbildung 2-23** und **Abbildung 2-24**. Die Düsen mit diesem Profilverlauf werden als Lavaldüsen klassifiziert. Das Arbeitsprinzip ist steht's gleich der Beziehung (2-128): Das Fluid tritt mit Unterschallgeschwindigkeit in die Düse ein und wird

durch das konvergente Profil der Düse beschleunigt. Im engsten Querschnitt entsteht eine Strömung mit Schallgeschwindigkeit. Durch den divergenten Profilverlauf beschleunigt die Strömung und tritt anschließend mit Überschallgeschwindigkeit aus der Düse aus. [143–151]

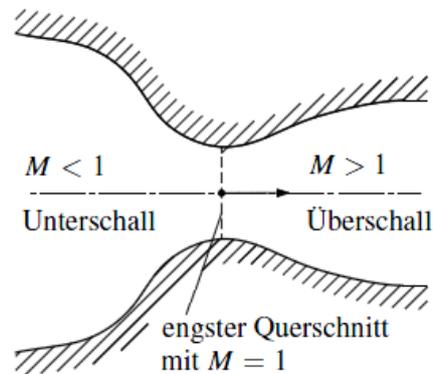


Abbildung 2-23: Prinzipieller Verlauf des Profils einer Lavaldüse [143]

Für die Berechnung der Strömung durch diese Düse und deren Charakterisierung verschiedener Betriebszustände bedient man sich nachfolgenden Randbedingungen: Das in einem großen Reservoir befindliche Fluid mit der Geschwindigkeit $c = 0$ hat folgende thermodynamische Eigenschaften T_R (Ruhetemperatur), p_R (Ruhedruck) und ρ_R (Ruhedichte). Dieses wird mit einer Lavaldüse verbunden, welche sich in einem Raum mit dem Umgebungsdruck p_U befindet. Eine Strömung des Fluids durch diese Düse wird durch die Druckdifferenz $p_R - p_U$ ausgelöst. Für eine Durchströmung ist es erforderlich, dass der Druck im Reservoir größer als der Umgebungsdruck ist. [143–151]

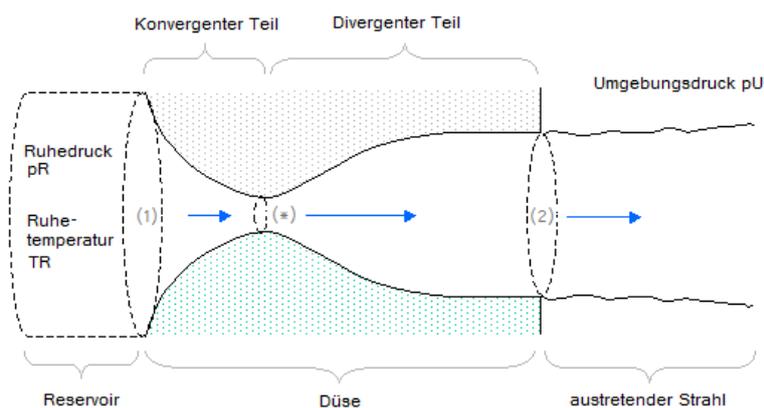


Abbildung 2-24: Modell zur Analyse der Strömung [143]

Drei wesentliche Betriebszustände einer Lavaldüse können unterschieden werden und hängen von den vorliegenden Druckverhältnissen $\frac{p_R}{p_U}$ bzw. $\frac{p_2}{p_U}$ ab: überexpandierend, angepasst und unterexpandierend. Beim Vorliegen einer Düsenkontur lassen sich folgende idealisierte theoretische Situationen charakterisieren [143–151].

- (1) $\frac{p_R}{p_U}$ zu klein \rightarrow Unterschall in gesamter Düse

Entlang der Düsenachse liegt immer eine Unterschallströmung vor, wenn p_U zu groß wird und daher der Strömung zu stark entgegenwirkt, zum Erreichen einer Überschallgeschwindigkeit. In diesem beispielhaften Fall beschleunigt die Strömung im konvergenten Bereich, erreicht jedoch im engsten Querschnitt A^* nicht $M^* = 1$. Daher wirkt gemäß der Gleichung (2-5) der divergente Teil als Diffusor und bremst die Strömung.

- (2) Sperrender Zustand

Durch Erhöhung des Verhältnisses $\frac{p_R}{p_U}$ entsteht irgendwann der Grenzfall, bei dem im engsten Querschnitt gerade noch $M^* = 1$ vorliegt (die Düse „sperrt“). Die Strömung durch den divergenten Düsenaustritt wird weiterhin gebremst. Es entsteht eine Geschwindigkeit mit $M_2 < 1$.

- (3) Auftreten von senkrechtem Verdichtungsstoß

Eine weitere Vergrößerung von $\frac{p_R}{p_U}$ führt zu einer Strömung nach dem engsten

Querschnitt mit Überschallgeschwindigkeit und die Expansion des Fluid geht zunächst im divergent Teil weiter. Anschließend ereignet sich bedingt durch den noch zu hohen Gegendruck ein senkrechter Verdichtungsstoß, hinter welchem erneut Unterschall vorliegt. Bei weiterer Vergrößerung des Verhältnisses $\frac{p_R}{p_U}$ wandert der Stoß Richtung

Düsenaustritt. Auf Grund der Wandreibung treten in der Realität statt eines senkrechten Verdichtungsstoßes oft mehrere schräge Verdichtungsstöße auf (siehe **Abbildung 2-25**).

- (4) Schräge Verdichtungsstöße außerhalb der Düse

Nach weiterer Vergrößerung von $\frac{p_R}{p_U}$ wird der Gegendruck p_U irgendwann nicht mehr

ausreichen um einen senkrechten Verdichtungsstoß auszulösen. Ausgelöst durch den Düsenrand entstehen dann schräge Verdichtungsstöße außerhalb der Düse. Diese Ereignisse im Freistrahle haben jedoch keine Auswirkungen auf die Ausbildung der Strömung innerhalb der Düse.

Wenn aus einer Düse eine Überschallströmung austritt und der Austrittsdruck p_2 kleiner

als der Umgebungsdruck p_U ist, heißt dies überexpandierend arbeitende Düse, da das Fluid durch die Düse zu weit (d.h. einen zu niedrigen Druck p_2) entspannt wird. Diesen Zustand kennzeichnet, dass der austretende Freistrahл vorerst bedingt durch den höheren Umgebungsdruck einschnürt. Gefolgt von einer sich wiederholenden Folge von Strahlausweitungen und –einschnürungen.

(5) $p_2 = p_U \rightarrow$ Angepasste Düse

Bei Erreichen eines Wertes von $\frac{p_R}{p_U} = 1$, d.h. der Austrittsdruck- und der Umgebungsdruck sind gleich, arbeitet die Düse angepasst. Dieser Zustand entspricht dem klassischen Auslegungsfall dieser Düsenart. Das Fluid am Düseneintritt hat $M_1 < 1$, im engsten Querschnitt entsteht eine Strömung mit $M^* = 1$ und verlässt den divergenten Teil der Düse ohne auftretende Verdichtungsstöße als überschallende Parallelströmung mit $M_2 > 1$.

(6) Austrittsdruck p_2 größer als Umgebungsdruck p_U ($p_2 > p_U$)

Bei weiterer Steigerung des Druckverhältnisses $\frac{p_R}{p_U}$ (Austrittsdruck p_2 größer als p_U) ereignet sich nach dem Düsenaustritt eine plötzliche, unstetige Nachexpansion des Fluid. Der austretende Strahl weitet sich zunächst, woraufhin periodische Abschnitte von Strahleneinschnürungen und –ausweitungen folgen (siehe **Abbildung 2-25**).

Beim Austreten einer Überschallströmung aus einer Düse, wo ein höherer Austrittsdruck p_2 als der Umgebungsdruck p_U vorliegt, bezeichnet man dies als unterexpandierend arbeitende Düse.

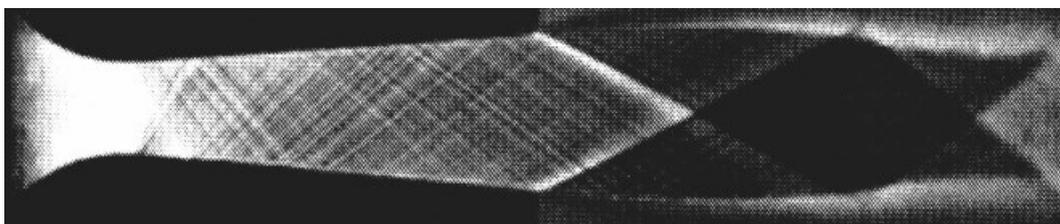


Abbildung 2-25: Über Schlierentechnik aufgenommenes Strömungsbild einer unterexpandierend arbeitenden Laval-Düse ^[143]

Die Berechnung der Strömung durch eine Laval-Düse sind die Größen Druck, Temperatur, Dichte, Machzahl und Fläche des Querschnittes der Düse an den drei charakteristischen Stellen Eintritt (1), engster Querschnitt (*) und Austritt (2) heranzuziehen (siehe **Abbildung 2-24**). Die einfachste Vorgehensweise mit einer analytischen Lösung bezieht sich auf die Stromfadentheorie, die sich auf einem stationären, eindimensionalen, kompressiblen

Strömungszustand bezieht. Unter Annahme eines isentropen (reibungsfreien) Prozesses und der Gültigkeit der idealen Gasgleichung (2-129).^[143–151]

$$p = \rho \cdot R \cdot T \quad (2-129)$$

Es folgt nach verschiedenen Umwandlungen und langer Rechnung aus der Euler-Gleichung nachstehender Zusammenhang in Gleichung (2-130).^[143–151]

$$\frac{p}{p_R} = \left(\frac{\rho}{\rho_R} \right)^\kappa = \left(\frac{T}{T_R} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (2-130)$$

Ausgehend von dem zuvor beschriebenen Modell bedeuten T , p und ρ die zugehörigen thermodynamischen Zustände respektive T_R , p_R und ρ_R die jeweiligen Ruhegrößen (Zustände bei einer Fluidgeschwindigkeit von $c = 0$). Die sich im Exponenten befindliche Größe κ beschreibt den Isentropen-Exponenten. Die Auflösung nach $\frac{T}{T_R}$ bzw. $\frac{\rho}{\rho_R}$ ergibt nachfolgende Gleichung (2-131) und (2-132).^[143–151]

$$\frac{T}{T_R} = \left(\frac{p}{p_R} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \left(\frac{\rho}{\rho_R} \right)^\kappa \quad (2-131)$$

$$\frac{\rho}{\rho_R} = \left(\frac{T}{T_R} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = \left(\frac{p}{p_R} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \quad (2-132)$$

Unter Einbeziehung der Bernoulli-Gleichung ergibt sich Gleichung (2-133),

$$c^2 = \frac{2 \cdot \kappa}{\kappa - 1} \cdot \frac{p_R}{\rho_R} \cdot \left(1 - \frac{p}{p_R} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \quad (2-133)$$

des Weiteren folgt ein Zusammenhang zwischen der örtlichen Machzahl M und den Verhältnissen $\frac{T_R}{T}$, $\frac{p_R}{p}$ und $\frac{\rho_R}{\rho}$ in Gleichung (2-134).^[143–151]

$$M^2 = \frac{2}{\kappa - 1} \cdot \left(\frac{T_R}{T} - 1 \right) = \frac{2}{\kappa - 1} \cdot \left[\left(\frac{p_R}{p} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] = \frac{2}{\kappa - 1} \cdot \left[\left(\frac{\rho_R}{\rho} \right)^{\kappa-1} - 1 \right] \quad (2-134)$$

Unter zu Hilfenahme der Kontinuitätsgleichung aus Gleichung (2-124) kann eine Zusammenhang zwischen der Machzahl M und der Querschnittsfläche hergeleitet werden:

$$\frac{A^*}{A} = \frac{M}{\left[1 + \frac{\kappa - 1}{\kappa + 1} \cdot (M^2 - 1)\right]^{\frac{\kappa + 1}{2 \cdot (\kappa - 1)}}} \quad (2-135)$$

Die Interpretation der Gleichung (2-135) zeigt, dass die Machzahl in jedem beliebigen Querschnitt der Düse allein von dem Verhältnis der Flächen des jeweiligen Querschnittes und des engsten Querschnittes A^* abhängt.

Die Gleichung (2-133) wurde mit der idealen Gasgleichung kombiniert um das Verhältnis $\frac{p_R}{\rho_R}$ durch $\frac{R \cdot T}{M_{O_2}}$ zu ersetzen. Dadurch entsteht die nachstehende Formel (2-136) die auch im Programm Verwendung findet.

$$v_{\text{Austritt-Laval}} = \sqrt{\frac{2 \cdot \kappa}{\kappa - 1} \cdot \frac{R \cdot T}{M_{O_2}} \cdot \left(1 - \frac{p}{p_R}\right)^{\frac{1}{\kappa}}} \quad (2-136)$$

3 Angewandte Methodik zur Minimierung der Tuning-Parameter

Die folgenden Unterpunkte erarbeiten die verwendete Methodik, um die bisherigen Fitting-Parameter zu minimieren. Begonnen wird mit einer Validierung des Programms nach der ersten Änderungsmaßnahme, gefolgt von deren Auswirkungen. Anschließend werden das Schrottschmelzverhalten und dessen Einfluss ergründet. Eine Re-Evaluierung der getätigten Änderungen durch Vergleichen der Modellierungsergebnisse mit den Messdaten an einem Versuchskonverter ermöglicht die Überprüfung der neu entwickelten Fläche. Da die Vorgänge vor dem Anblasen eine entscheidende Rolle hinsichtlich Startbedingungen für jedwede BOF Simulation darstellen, wurde ein Programm entwickelt welches diese Vorgänge modelliert. In weiterer Folge wurden ausgehend von unsicheren Massentransferkoeffizienten hinsichtlich Kalkauflösung, ein dynamisches Experiment und eine Methodik zur Bestimmung dieses Parameters als auch effektiven Diffusionskoeffizienten entwickelt.

3.1 Validierung nach Implementierung der isentropen Gasgeschwindigkeitsgleichung

Die nachfolgenden Unterkapitel beschreiben die getätigten Validierungen ausgehend von den freundlicherweise zur Verfügung gestellten Daten der Industriepartner VASL und VASD.

3.1.1 Validierung von Industriedaten der VASD

Die Validierung dieser Daten wurde nach der Veränderung der neu implementierten Formel für Überschallgeschwindigkeiten durchgeführt. Dadurch soll festgestellt werden wie groß der Einfluss der Austrittsgeschwindigkeit des Sauerstoffstrahls auf die erhaltenen Berechnungsergebnisse ist bzw. in wie weit die Tuningparameter verändert werden müssen um die gemessenen Ergebnisse der Sublanze bzw. Handlanze (VASD) rechnerisch zu erlangen.

3.1.1.1 Vergleich der verschiedenen Röhrenergieformeln

Durch die Variation der Geschwindigkeitsformel entstand eine Diskussion über die verwendeten Formeln für den Energieeintrag durch den Sauerstoffstrahl. Die nachstehende **Abbildung 3-1** vergleicht die in der Literatur gefundenen Formeln miteinander und stellt diese der Impulsgleichung gegenüber. Die nachfolgenden Gleichungen wurden für die Berechnung des Röhrenergieeintrags ins Bad herangezogen.

3.1.1.2 Modell von Nakanishi et al. ^[152]

Die nachstehende Gleichung (3-1) verwendet folgende Parameter, welche **Tabelle 3-I** **Tabelle 3-I** aufgelistet. Ein wesentlicher Vorteil bei der Verwendung dieses Formalismus, liegt in der Miteinbeziehung der Geschwindigkeit U des austretenden Sauerstoffstrahls. In dieser Gleichung geht nicht die Anzahl der in Verwendung befindlichen Düsen ein. Daher wurde in der neuersten Version der Nenner mit der Düsenanzahl $(Nn^{-0.833})^{[77]}$ multipliziert.

$$\varepsilon_T = \frac{0,0453 \cdot Q_T \cdot D \cdot U^2 \cdot \cos^2 \theta}{W \cdot X} \quad (3-1)$$

Tabelle 3-I: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-1)

| Symbol | Einheit | Bezeichnung |
|-----------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| ε_T | $\text{Js}^{-1}\text{kg}^{-1}$ | Röhrenergie des Sauerstoffstrahl bzw. auch Dissipationsenergie |
| Q_T | $\text{Nm}^3\text{min}^{-1}$ | Volumenstrom des Sauerstoffs |
| D | m | Lanzendurchmesser |
| U | ms^{-1} | Lineare Geschwindigkeit am Austritt der Lavaldüse |
| θ | ° | Düsenwinkel bezogen auf die vertikale Achse der Lanze |
| Nn | - | Anzahl der Laval-Düsen |
| W | kg | Masse des Metalls |
| X | m | Lanzenhöhe |

Für den Eintrag der Rührenergie durch die Bodenspülung dient die Formel (3-2). Die **Tabelle 3-II** listet die verwendeten Symbole auf. Auch diese Dissipationsenergie, ausgehend von den Bodenspülern, wurde mit der Anzahl der Bodenspüler ($NT^{-0.833}$)^[77] multipliziert.

$$\varepsilon_B = \left(\frac{28.5 \cdot Q_B \cdot T}{W} \right) \cdot \lg \left(1 + \frac{H}{148} \right) \quad (3-2)$$

Tabelle 3-II: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-2)

| Symbol | Einheit | Bezeichnung |
|-----------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------|
| ε_B | $\text{Js}^{-1}\text{kg}^{-1}$ | Rührenergie der Bodenspülung bzw. auch Dissipationsenergie |
| Q_B | $\text{Nm}^3\text{min}^{-1}$ | Volumenstrom des Bodenspülgases |
| W | kg | Masse des Metalls |
| NT | - | Anzahl der Spüler |
| T | K | Temperatur des Metalls |
| H | cm | Tiefe des Metallbads |

3.1.1.3 Modell von Kai-Mori et al. ^[153]

Die nachstehende Gleichung (3-3) verwendet folgende Parameter, welche **Tabelle 3-III** beschreibt.

$$\varepsilon_T = \frac{0.632 \cdot 10^{-6} \cdot \cos \theta \cdot Q_T^3 \cdot M}{W \cdot Nn^2 \cdot D^3 \cdot X} \quad (3-3)$$

Tabelle 3-III: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-3)

| Symbol | Einheit | Bezeichnung |
|----------|------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Q_T | $\text{Nm}^3\text{min}^{-1}$ | Volumenstrom des Sauerstoffs |
| D | m | Lanzendurchmesser |
| M | g mol^{-1} | Molgewicht des Gases |
| Nn | - | Anzahl der Düsen |
| θ | ° | Düsenwinkel bezogen auf die vertikale Achse der Lanze |
| W | t | Masse des Metalls |
| X | m | Lanzenhöhe |

3.1.1.4 Berechnung über Impulssatz

$$\varepsilon_T = \frac{I}{W} = \frac{F \cdot U}{W} = \frac{\rho_{O_2} \cdot U^3 \cdot A}{W} \quad (3-4)$$

Tabelle 3-IV: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-4)

| Symbol | Einheit | Bezeichnung |
|--------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| I | W = J s ⁻¹ = N m s ⁻¹ | Impuls |
| U | ms ⁻¹ | Lineare Geschwindigkeit am Austritt der Lavaldüse |
| A | m ² | Trigonometrisch gerechnete Auftrefffläche des Sauerstoffstrahls |
| F | N | Kraft |
| ρ_{O_2} | kg m ⁻³ | Dichte des Sauerstoff = f(T,cp) |
| W | t | Masse des Metalls |

Der Vergleich dieser Modelle in **Abbildung 3-1** zeigt, dass sich alle drei verwendeten Formeln zwischen den beiden blauen (durchgezogenen und strichlierten) Linien befinden. Die durchgezogene Linie wurde über die Impulserhaltung mit der Austrittsgeschwindigkeit am Ende der Lavaldüse (Gleichung (2-136)) gerechnet. Die strichlierte Linie entspricht dem Ergebnis der Impulserhaltung unter Verwendung der Gasgeschwindigkeit (mittels Gleichung (2-124) und der Annahme, dass die Dichte konstant ist) an der Badoberfläche. Hier sei Anzumerken, dass sich die Dichte mit der Temperatur über die ideale Gasgleichung verändert (d.h. mit steigendem Druck höher und mit steigender Temperatur kleiner wird). Dies bedeutet, dass der Beitrag zur Rührenergie der durch den auftreffenden Sauerstoffstrahl entsteht zwischen diesen Werten liegen sollte. Den Einfluss der Reaktion im Brennfleck, ausgehend von physikalisch-chemischen Ansätzen, beschreibt keine der beiden Darstellungen. Die Differenz zwischen Minima und Maxima beträgt im Mittel (abhängig von der Lanzenstellung) 23537 W/t. Die Ergebnisse von **Kai-Mori et al.** ^[153] aus Gleichung (3-3) zeigen bei Veränderung der Gasaustrittsgeschwindigkeit keinen Einfluss auf die errechnete Rührenergie. Das Modell von **Nakanishi et al.** ^[152] weist eine erheblich geringe Rührenergie bei Verwendung der isentropen Formel für die Geschwindigkeit aus. Die Spanne reicht von 6334 bis 11823 W/t. Da die Veränderung der Geschwindigkeit in der Realität sehr wohl einen entscheidenden Einfluss ausübt, wurde für die Berechnungen die Formel von **Nakanishi et al.** ^[152] herangezogen. Für diese Berechnung wurden konstante Werte hinsichtlich Metallmasse, Druckverhältnisse in der Laval-Düse und Dichte des Sauerstoffs gewählt.

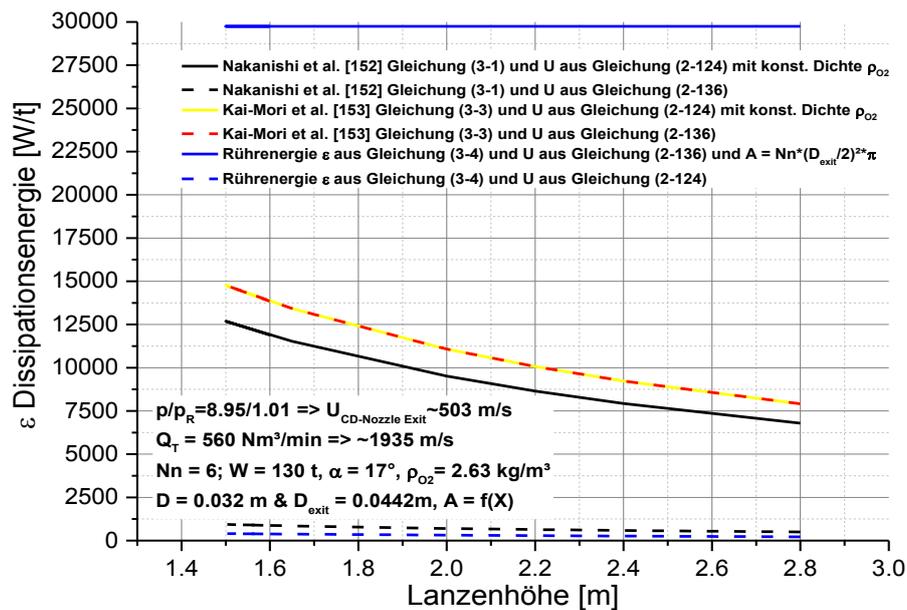


Abbildung 3-1: Vergleich verschiedener Rührerenergieeintragsformel der Literatur und Impulsformel

3.1.1.5 Beeinflusste Größen durch Geschwindigkeitsänderung

Die nachfolgenden Punkte beschreiben jene Größen die von Veränderung der Geschwindigkeitsformel betroffen sind.

3.1.1.5.1 Rührerenergie durch den Sauerstoffstrahl

Wie aus der Gleichung (3-1) ersichtlich, fließt die Geschwindigkeit in den Nenner ein.

3.1.1.5.2 Axiale Geschwindigkeit

Die nachstehende Formel entstammt zwei russischen respektive ukrainischen Literaturstellen (**Chernega et al.** ^[154] und **Medzhibozhskiy et al.** ^[155]) aus der Dissertation **Lytvynyuk** ^[1]. Die nachstehende Formel (3-5) weist eine geringfügige Abweichung des im Nenner verwendeten konstanten Wertes von der Veröffentlichung **He et al.** ^[86] auf. In weiterer Folge sei anzumerken, dass durch **Subagyo et al.** ^[85] der konstante Parameter (hier 0.07) lediglich für Experimente im Kaltversuch seine Gültigkeit besitzt.

$$W_x = \frac{U \cdot 0.96}{\frac{0.07 \cdot X}{r_0} + 0.29} \quad (3-5)$$

Tabelle 3-V listet jene Werte auf welche für Heißmodelle bzw. Modelle mit Gas-Metal-Reaktionen verwendet werden sollten. Diese Konstante wurde versuchsweise auf den angegebenen Wert von **Sabah et al.** ^[132,156], welcher sich auf **Subagyo et al.** ^[85] bezieht,

abgeändert. Nach ausführlicher Literaturrecherche wird derzeit der im Kapitel 3.1.4.2 beschriebene Formalismus nach Gleichung (3-43) verwendet.

Tabelle 3-V: Variation des Multiplikationsfaktors für die Lanzenhöhe ^[132,156]

| Wert | Bezeichnung |
|--------|-----------------------------------------------|
| 0.07 | Kaltmodell-Experiment |
| 0.0382 | Heißmodell-Experiment ohne Gas-Metal-Reaktion |
| 0.0393 | Für Werksdaten mit Gas-Metal-Reaktion |

3.1.1.5.3 Penetrationstiefe

Die nachfolgende Gleichung (3-6) wurde ursprünglich im dem Programm verwendet. Die Ursprung dieser Formel basiert auf dem Froude Kriterium (in Russland: Archimedes Kriterium). ^[154] Die Ableitung dieser Beziehung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht überprüft werden, da diese Literatur nicht zur Verfügung steht. Im Kapitel 3.1.4 wird ausführlich auf alternative Formalismen eingegangen, welche nicht nur die Penetrationstiefe sondern auch die lineare axiale Geschwindigkeit des Sauerstoffstrahls betreffen. Die weiterfolgenden Unterpunkte verdeutlichen die Auswirkungen auf die berechneten Ergebnisse im Programm.

$$h = \cos \alpha \cdot \sqrt{\frac{\rho_G}{g \cdot \rho_M}} \cdot W_X \cdot \sqrt{d_X} \quad (3-6)$$

In der nachstehenden **Tabelle 3-VI** befinden sich die benutzten Symbole der Formel für die Penetrationstiefe.

Tabelle 3-VI: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-6)

| Symbol | Einheit | Bezeichnung |
|----------|--------------------|-----------------------------------------------------------------|
| h | m | Penetrationstiefe |
| W_X | ms^{-1} | Lineare axiale Geschwindigkeit im Abstand der Lanzenhöhe |
| α | ° | Düsenaustrittswinkel in Relation zur vertikalen Achse der Lanze |
| d_X | m | Durchmesser des Gasjets im Abstand von der Lanzenhöhe |
| ρ_G | kg m^{-3} | Dichte des Gases O ₂ im Normzustand |
| ρ_M | kg m^{-3} | Dichte der Metallphase |
| g | ms^{-2} | Erdbeschleunigung |

3.1.1.5.4 Verhältnis der Nachverbrennung (PCR)

Die nachstehenden Gleichung (3-7) bis (3-10) zeigen, dass Geschwindigkeitsadaptierung nicht nur die Dissipationsenergie („stirring energy“ bzw. Rührwirkung) sondern ebenfalls den Grad der Nachverbrennung beeinflusst. Dies geschieht über die Penetrationstiefe respektive der linearen Gasgeschwindigkeit, wodurch sich der Energiebeitrag der Nachverbrennung in der Energiebilanz des Systems ändert. Diese Gleichungen beruhen auf der Arbeit von **M. Hirai et al.** ^[157], wobei hinsichtlich der Implementierung, seitens Dr. **Lytvynyuk** in dessen Dissertation ^[1], ein Fehler passierte. Dies geschah bei der Umformung der zu Gleichung (3-8) führenden Funktion des Faktors K.

$$PCR = (0.1 \cdot K^{0.3} - K^{-0.7} + 0.01) \cdot 100 \quad (3-7)$$

$$K = \frac{X+h}{d_0} - \frac{4.12}{r_0} \left(\frac{Q}{58.1 \cdot Nn \cdot \pi \cdot r_0^2 \cdot 10^4} - 1.033 \right) + \frac{1.86}{r_0} \quad (3-8)$$

In der weiteren Evaluierung wurde diese Funktion mittels der nachstehenden Beschreibung adaptiert. Wenn der Kohlenstoffgehalt der Schmelze größer 1 wt.% liegt, wird die Formel (3-7) durch nachfolgende Gleichung (3-9) dividiert (siehe Gleichung (3-10)).

$$PCR_{mod} = \frac{Q_{CO} + wt.\%C_{hot_metal}}{Q'} \quad (3-9)$$

Wenn dies nicht zutrifft bzw. bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten (< 1 wt.%) und Werten von PCRmod größer als 1.8 wird Gleichung (3-7) verwendet.

$$PCR = \frac{(0.1 \cdot K^{0.3} - K^{-0.7} + 0.01) \cdot 100}{PCR_{mod}} \quad (3-10)$$

Bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten (< 1 wt.%) und Werten von PCRmod kleiner als 1.8 wird Gleichung (3-7) durch (3-11) ersetzt.

$$PCR = \frac{(0.1 \cdot K^{0.3} - K^{-0.7} + 0.01) \cdot 100}{(0.8 + wt.\%C_{hot_metal})} \quad (3-11)$$

Die nachstehende **Tabelle 3-VII** beschreibt die verwendeten Symbole der Gleichung (3-7) bis (3-11).

In der ursprünglichen Arbeit von **Hirai et al.** ^[157] beschreibt der Faktor K das Verhältnis zwischen h, der Distanz des Startpunktes des freien Sauerstoffjets zur Badoberfläche zu d₀ dem Halsdurchmesser (throat diameter) der Laval-Düse.

$$K = \frac{h'}{d_0} = \frac{L_G}{d_0} - \frac{H_C}{d_0} \quad (3-12)$$

$$\frac{H_C}{d_0} = 4.12 \cdot P - 1.86 \quad (3-13)$$

$$Q = 58.1 \cdot Nn \cdot A \cdot 10^4 (P - 1.033) \quad (3-14)$$

Durch Verknüpfung der Gleichung (3-12) bis (3-14) ergibt sich nachstehender Formalismus (3-15).

$$K = \frac{h'}{d_0} = \frac{L_G}{d_0} - \frac{16.48 \cdot Q}{58.1 \cdot Nn \cdot d_0^2 \cdot \pi \cdot 10^4} + 6.216 \quad (3-15)$$

Tabelle 3-VII: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-7) bis (3-15)

| Symbol | Einheit | Bezeichnung |
|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| A | m ² | Düsenquerschnitt |
| H _c | m | Länge des Überschallkerns |
| PCR | % | Nachverbrennungsverhältnis |
| PCRmod | - | Nachverbrennungsverhältnis modifiziert |
| K | - | Verhältnis von Gleichung (3-12) |
| X bzw. L _G | m | Lanzenstellung |
| h | m | Penetrationstiefe |
| h' | m | Abstand vom Startpunkt des freien Gasjets zur Badoberfläche |
| d ₀ | m | Halsdurchmesser Laval-Düse |
| r ₀ | m | Halsradius Laval-Düse |
| Nn | - | Laval-Düsen Anzahl |
| P | kg cm ⁻² | Düsensauerstoff-Druck |
| Q | Nm ³ h ⁻¹ | O ₂ -Volumenstrom |
| Q _{CO} | Nm ³ s ⁻¹ | CO- Volumenstrom |
| Q' | Nm ³ s ⁻¹ | O ₂ -Volumenstrom |
| wt.%C _{hot_metal} | wt.% | Massenprozent C im Metallbad |

Unter der Annahme eines konstanten Blaskonzeptes beeinflussen folgende drei Faktoren das Nachverbrennungsverhältnis während des Blasvorganges maßgeblich:

- die Entkohlungsrate in jeder Entkohlungsperiode,
- eine Verlängerung des Überschall Sauerstoffjet Kerns („hartes“ Blasen) auf Grund eines Anstiegs der umgebenden Temperatur während der Blasperiode und
- die Schlackenbildung. ^[157]

Die nachstehenden Gleichungen (3-16) bis (3-18) verdeutlichen den vorgeschlagen Formalismus von **Hirai et al.** ^[157] Das entscheidende hierbei ist das Miteinbeziehen der Entkohlung, welche sich in drei Phasen darstellen lässt. Die **Abbildung 3-2** soll dies schematisch verdeutlichen, anhand von Abgasberechnungen der Daten der VASD.

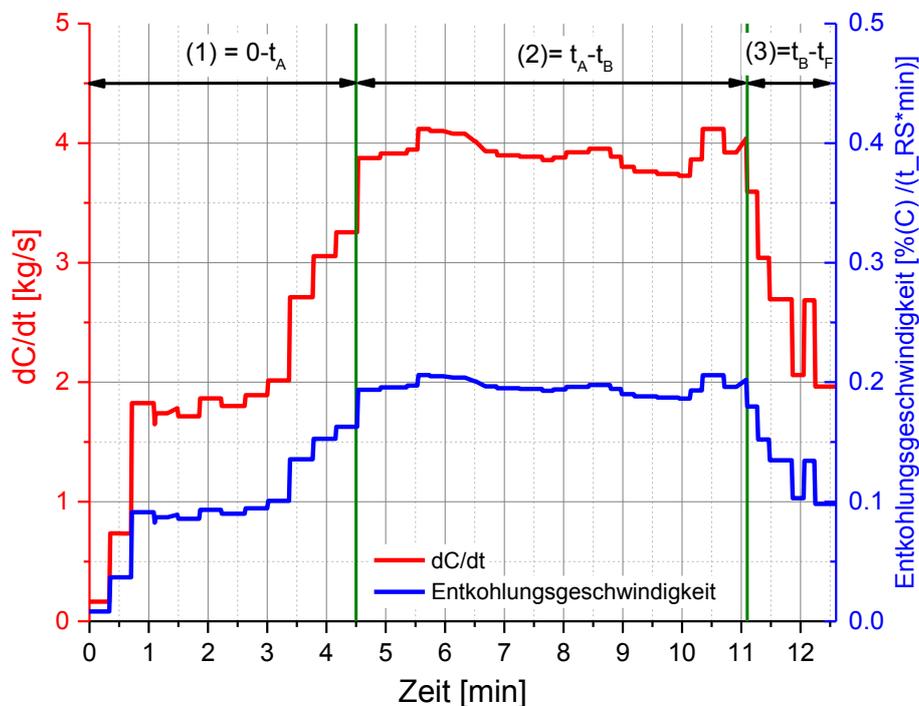


Abbildung 3-2: Darstellung der 3 Entkohlungsphasen anhand von Abgasdaten der VASD

$$(1): \quad PCR = \frac{B \cdot \int_{r_0}^{r_n} 2 \cdot \pi \cdot U \cdot r \cdot dr}{\left(\int_{r_n}^0 2 \cdot \pi \cdot U \cdot r \cdot dr \cdot \left(\frac{t}{t_A} \right) + \int_{r_0}^{r_n} 2 \cdot \pi \cdot U \cdot r \cdot dr \right)} \quad (3-16)$$

$$(2): \quad PCR = \frac{B \cdot \int_{r_0}^{r_n} 2 \cdot \pi \cdot U \cdot r \cdot dr}{\left(\int_{r_n}^0 2 \cdot \pi \cdot U \cdot r \cdot dr \right)} \quad (3-17)$$

$$(3): \quad PCR = \frac{B \cdot \int_{r_0}^{r_n} 2 \cdot \pi \cdot U \cdot r \cdot dr}{\left(\int_{r_n}^0 2 \cdot \pi \cdot U \cdot r \cdot dr \cdot \left(\frac{t_F - t}{t_A - t_B} \right) + \int_{r_0}^{r_n} 2 \cdot \pi \cdot U \cdot r \cdot dr \right)} \quad (3-18)$$

Für die Verteilung der Geschwindigkeit im freien Sauerstoffstrahl wird nachfolgende Gleichung (3-19) vorgeschlagen. ^[157]

$$\frac{U}{U_0} = \exp \left[- \frac{K_c \cdot \left(\frac{r}{x} \right)^2}{0.16 \cdot \left(\frac{x}{d_0} \right) - 1.5} \right] \quad (3-19)$$

Tabelle 3-VIII stellt die verwendete Symbolik der vorherigen vier Gleichungen dar.

Tabelle 3-VIII: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-16) bis (3-19)

| Symbol | Einheit | Bezeichnung |
|--------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| K_c | - | Konstante zwischen 85-89 |
| B | - | Koeffizient der die CO_2 -Konzentrations-, Temperatur- und Druckverteilung inkludiert, welche dissipiert |
| U, U_0 | m/s | Geschwindigkeit im Freistrah (x, r) und den Koordinaten (0,0) |
| x | m | Abstand vom Startpunkt des freien Gasjets |
| d_0 | m | Halsdurchmesser Laval-Düse |
| t, t_1, t_2, t_3 | min | Blasezeit |
| r | m | Abstand zur zentralen Achse des Freistrahls in radialer Richtung |

3.1.1.5.5 Massentransferkoeffizienten in der Metallphase

Der in Gleichung (3-20) verwendete Formalismus entstammt der Veröffentlichung von **S.-Y. Kitamura** ^[158] und wurde ebenfalls in einer neueren Arbeit von **Y. Ogasawara et al.** ^[159] verwendet.

$$\log k_m = 1.98 + 0.5 \cdot \log \left(\frac{\varepsilon_{tot} \cdot H^2}{100 \cdot L} \right) - \frac{125000}{2.3 \cdot R \cdot T} \quad (3-20)$$

Durch die Beeinflussung des Massentransferkoeffizienten verändert sich ebenfalls das diffusionskontrollierte Aufschmelzen des Schrottes. Dieses findet ausschließlich dann seine

Anwendung, wenn der Schrottschmelzpunkt über der Temperatur des Metallbades liegt. Die folgende Gleichung (3-23) veranschaulicht die verwendete Formel, aus der Veröffentlichung von **Isobe K. et al.** ^[160,161]. Die Grundlage der Gleichung entstammt den Arbeiten von **Lommel und Chalmers** ^[162]. Da in dem bestehenden Formalismus auch negative Werte für den natürlichen Logarithmus (gleichbedeutend mit Partikelwachstum) entstehen können, wurden diese von Dr. Lytvynyuk mittels if-Anweisungen abgefangen. Dazu wurde überprüft ob der Nenner bzw. der Zähler negativ werden. Wenn der Zähler einen negativen Wert ergab wurde lediglich der Nenner mit dem Massentransferkoeffizienten multipliziert und vice versa.

$$-\frac{\partial r}{\partial t} = k_m \cdot \ln \left(1 + \frac{\%C_{HM} - \%C_{liq}}{\%C_{liq} - \%C_{scrap}} \right) \quad (3-21)$$

Das derzeitige Modell verwendet die Liquidus-Konzentration basierend auf Berechnungen von Fe-(0-6.67)wt.%C-(0-1.2) wt.%Si-(0-1.2) wt.%Mn-Phasendiagrammen die mittels Factsage™ Version 7.0 (Datenbank: FSstel) durchgeführt wurden. Des Weiteren wird anstatt der Formel von **Lommel und Chalmers** ^[162], den Ansatz von **Zhang und Oeters** ^[163] (siehe Gleichung (3-22)) angewendet.

$$-\frac{\partial r}{\partial t} = k_m \cdot \ln \left(\frac{\%C_{scrap} - \%C_{HM}}{\%C_{scrap} - \%C_{liq}} \right) \quad (3-22)$$

Die **Tabelle 3-IX** erklärt die benützten Symbole und die verwendeten Einheiten der Gleichung (3-20) bis (3-22).

Tabelle 3-IX: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-20) bis (3-22)

| Symbol | Einheit | Bezeichnung |
|---------------------------------|----------|-------------------------------------------------------------|
| k_m | m/s | Massentransferkoeffizient der Metallphase |
| ϵ_{tot} | J/ kg s | Gesamte Mischungsenergie (Dissipationsenergie) |
| H | cm | Tiefe des Metallbads |
| L | cm | Durchmesser des Konverters |
| R | J/ mol K | Gaskonstante |
| T | K | Temperatur des Metallbades |
| $\frac{\partial r}{\partial t}$ | m/s | Auflösungsgeschwindigkeit des Schrottpartikels |
| $\%C_{scrap}, \%C_{HM}$ | wt. % | Kohlenstoff-Konzentration des Schrotts bzw. des Metallbades |
| $\%C_{liq}$ | wt. % | Liquidus-Kohlenstoff-Konzentration |

3.1.1.5.6 Wärmetransferkoeffizient zwischen Schrott und Metallbad

Wenn der Schmelzpunkt des eingesetzten Schrottes unter dem des flüssigen Metallbades liegt, schaltet das Auflösungsmodell von diffusionskontrolliert zu konvektivem Schmelzen um. Dies bedeutet, dass nicht mehr der Konzentrationsunterschied des Kohlenstoffs zwischen Roheisen und Schrott die Triebkraft darstellt, sondern der Temperaturunterschied zwischen Roheisen und Schrottschmelzpunkt. Die nachstehende Gleichung (3-23) und (3-24) verdeutlicht den verwendeten Formalismus. Bei der Implementierung der Wärmeübergangskoeffizient wurde in der Dissertation von **Lytvynyuk** ^[1] eine gefittete Funktion der Gleichung von **Isobe et al.** ^[160] bzw. **Ozawa et al.** ^[161] verwendet. Bei genauerer Durchsicht der Veröffentlichungen stellte sich heraus, dass ein Missverständnis hinsichtlich den benutzen Einheiten der Hintergrund für den getätigten Fit der Funktion darstellte. Denn die ursprüngliche Arbeit nutzte den Vorfaktor 4800 und einen Exponenten der Dissipationsenergie von 0.2. Die Einheit des Wärmeübergangskoeffizienten war jedoch kcal/m²h°C und die Einheit der Rührenergie W/t. Die von Lytvynyuk verwendete Vorfaktor 5000 beruht einer Veröffentlichung von **Gaye et al.** ^[164], welcher als Exponenten jedoch ebenfalls 0.2 und nicht 0.3 nutzte und die Dissipationsenergie auf die Einheit W/m³ bezog. Die Werte der einzelnen Veröffentlichung variieren extrem. Wodurch natürlich hinsichtlich des Berechnungsergebnisses bedingt durch rasantes bzw. eher gemächliches Schrottschmelzen große Unterschiede ergeben.

$$h_{met} = 4800 \cdot \left(\frac{4.1868}{3.6} \right) \cdot (\varepsilon_{tot})^{0.2} \tag{3-23}$$

$$-\frac{dr}{dt} = h_{met} \cdot \left(\frac{T_{HM} - T_{scrap-mp}}{(L + H(T_{HM}) - H(T_{scrap-melting-point})) \cdot \rho_{scrap}} \right) \tag{3-24}$$

Tabelle 3-X: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-23) und (3-24)

| Symbol | Einheit | Bezeichnung |
|------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| h_{met} | W/(m ² K) | Massentransferkoeffizient der Metallphase |
| ε_{tot} | J/(t s)=W/t | Gesamte Mischungsenergie |
| H | J/kg | Enthalpie des Schrottes |
| L | J/kg | Latente Schmelzwärme des Schrottes |
| ρ_{scrap} | Kg/m ³ | Dichte des Schrottes |
| $T_{HM}, T_{scrap-mp}$ | K | Metallbad-, Schrottschmelz-Temperatur = Liquidus-Temperatur des Schrottes |

3.1.2 Sensitivitätsanalyse

Um einen Einblick in die Abweichungen zwischen im Prozess anfallenden Abweichungen wie bspw. Wiegetoleranz bei Kränen etc. und dem Einfluss der dadurch entstehenden Veränderung des Ergebnisses in den Berechnungen zu erlangen, wurde eine Sensitivitätsanalyse der VASD-Daten durchgeführt.

3.1.2.1 Auswirkungen maximaler und minimaler Schrottanalyse

Die nachstehenden Diagramme zeigen die Auswirkungen der Variation der Gehalte des Schrott aus **Tabelle 3-XII**. Es wurden dabei vier Chargen durchgerechnet, welche aus den Versuchen mit definiert eingesetztem Eigenschrott (Schiene-erste Versuchskampagne) entstammen. Der erste Balken verdeutlicht das berechnete Ergebnis mit der maximalen Analysegrenze und der zweite Balken jenes mit minimaler, ersichtlich in **Abbildung 3-3**. Aus diesen Ergebnissen zeigt sich, dass eine relativ geringe Variation (300 ppm im Kohlenstoff des Schienenschrotts) zu einer durchschnittlichen Abweichung von 16 ppm Endkohlenstoff-Gehalt führt.

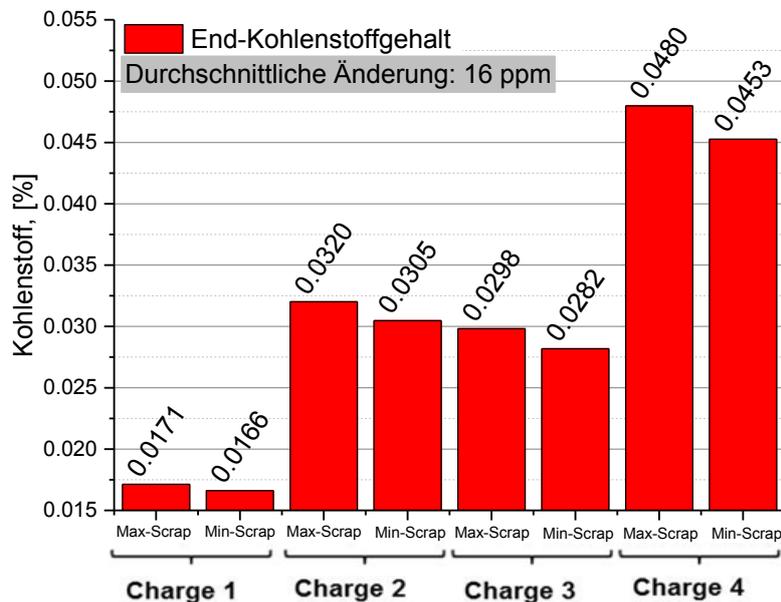


Abbildung 3-3: Auswirkungen der Schrottanalyse auf die berechneten Endkohlenstoff-Gehalte

Eine Variation des Mangangehaltes in der Schrottanalyse die im Bereich von 0.15 w.% liegt, verursacht eine Abweichung des berechneten Endergebnisses von 4 Chargen die im Mittel bei 246 ppm liegt (siehe **Abbildung 3-4**). Dies bedeutet, dass die Berechnung für Mangan genauer bzw. eine geringere Abweichung ergibt als durch die Schwankung im Schrott (wenn lediglich der Gehalt betrachtet wird).

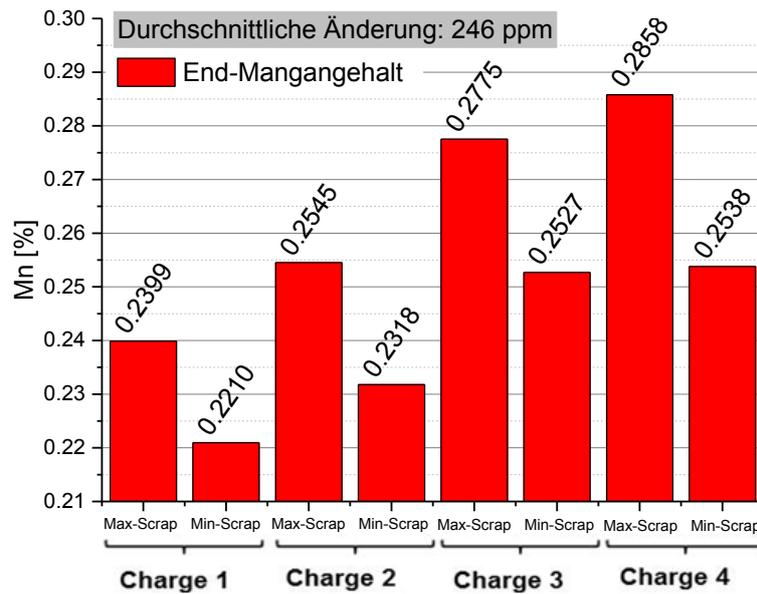


Abbildung 3-4: Auswirkungen der Schrottanalyse auf die berechneten Endmangan-Gehalte

Die Änderungen der Endphosphorgehalte beziehen sich nicht wie in den Abbildungen zuvor auf eine Variation in der Schrottanalyse. Diese Abweichung entsteht durch die Einbringung höherer Wärmemengen bezogen darauf, dass bei Max-Scrap die Werte von Silizium und Mangan um je 0.15 w.% höher liegen. Auf dieser Grundlage beruht die durchschnittliche Abweichung von 22.75 ppm Phosphor (siehe **Abbildung 3-5**).

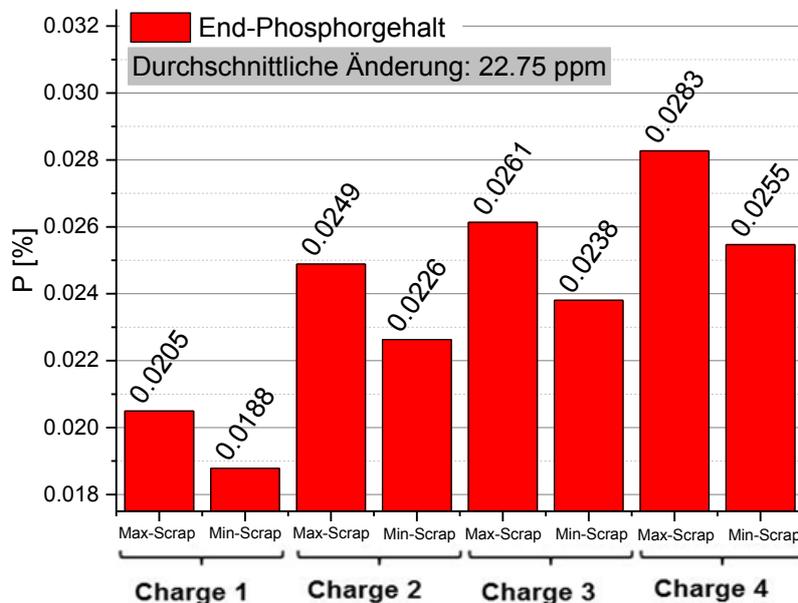


Abbildung 3-5: Auswirkungen der Schrottanalyse auf die berechneten Endphosphor-Gehalte

3.1.2.2 Einfluss einer niedrigeren Roheisentemperatur

Die nachstehenden Balkendiagramme illustrieren wie sich eine Abweichung der Roheisentemperatur (-10°C und -20°C) auf die erhaltenen Ergebnisse der Berechnung auswirken.

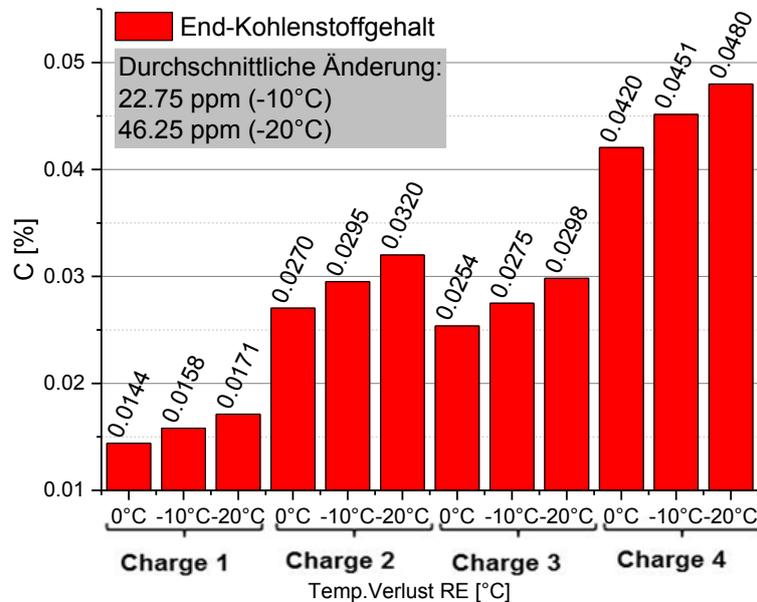


Abbildung 3-6: Auswirkungen der RE-Temperatur auf die berechneten Endkohlenstoff-Gehalte

Der Hintergrund dieser Variation liegt darin, dass üblicherweise in der VASD keine Temperaturmessung nach der Entschwefelung erfolgt. Die letzte Messung der Temperatur passiert in der Torpedofanne. Aus **Abbildung 3-6** geht eindeutig hervor, dass die Temperatur des chargierten Roheisens eine entscheidende Rolle für den Endkohlenstoffgehalt des Rohstahls nach dem Hauptbasen spielt. Eine Verringerung der Temperatur von 10°C führt zu einer durchschnittlichen Abweichung des Endgehalts der Kohle von nahezu 23 ppm. Bei einer weiteren Abnahme der Roheisentemperatur auf -20°C vom gemessenen Wert (aus Torpedofanne) ergibt sich laut Berechnungen eine Verdoppelung der Abweichung des Endkohlenstoffgehalts (46.25 ppm).

Abbildung 3-7 verbildlich die Auswirkungen einer geringeren Roheisentemperatur auf die erhaltenen Endgehalte von Mangan im Rohstahl. Auch hier zeigt sich der eindeutige Trend, dass mit verringerter Temperatur des chargierten Roheisens der Gehalt an Mangan im Rohstahl sinkt. Im Mittel entsteht eine Abweichung von ~132 ppm für -10°C und ~251 ppm für -20°C verringerte Roheisentemperatur. Die erhaltene Tendenz folgt den Grundgesetzen der Thermodynamik, da mit sinkenden Temperaturen die Mangan-Verschlackung begünstigt wird. Dies basiert darauf, dass die nachstehende Reaktion in Gleichung (3-25) einen negativen Enthalpiewert hat und somit exotherm ist.

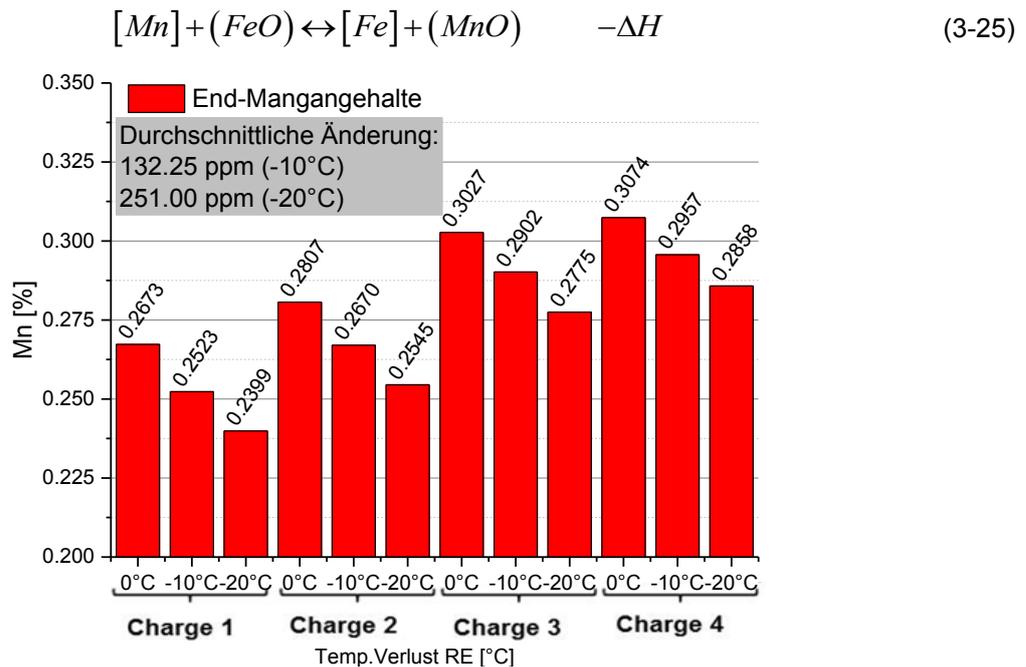
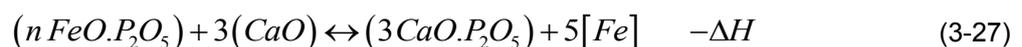


Abbildung 3-7: Auswirkungen der Roheisentemperatur auf die berechneten Endmangan-Gehalte

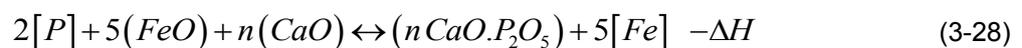
Die Auswirkungen der Änderungen der Roheisentemperatur auf den Endgehalt von Phosphor im Rohstahl verdeutlicht **Abbildung 3-8**. Hier zeigt sich der gleiche Trend wie im vorhergehenden Beispiel des Mangans. Mit sinkender Temperatur des chargierten Roheisens verringert sich der Gehalt an Phosphor im Rohstahl. Der theoretische Hintergrund liegt darin, dass die Entphosphorung eine exotherme Reaktion darstellt, welche bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt abläuft. Die nachstehenden Gleichungen (3-26) bis (3-28) verdeutlichen, dass diese Reaktionen begünstigt bei niedrigen Temperaturen ablaufen.



Da eine geringe Beständigkeit des Eisenphosphats bei hohen Temperaturen vorliegt, bildet sich bei kalkgesättigten Schlacken Kalziumphosphat.



Daher lautet die Summengleichung der Entphosphorung wie folgt:



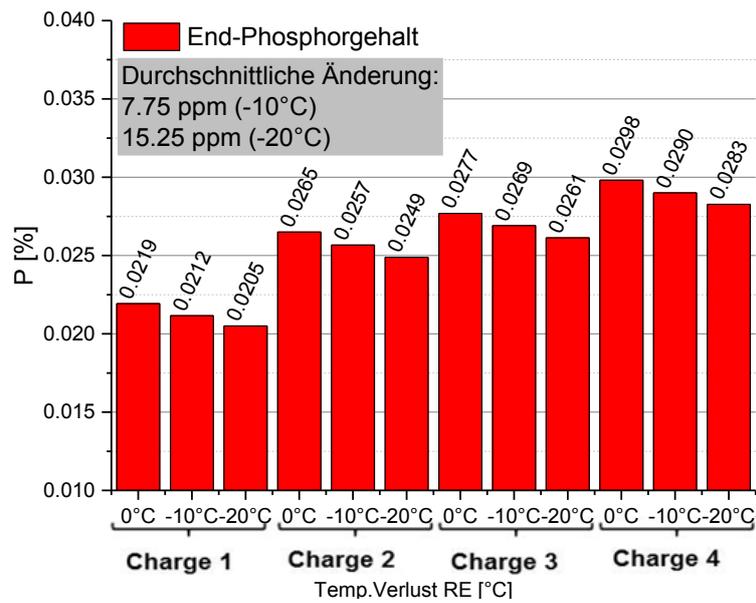


Abbildung 3-8: Auswirkungen der Roheisentemperatur auf den berechneten Endphosphor-Gehalte

Die nachfolgende **Abbildung 3-9** zeigt, dass sich im Mittel bei einer um 10°C verringerten Roheisentemperatur eine um ~7°C verringerte Rohstahltemperatur einstellt. Die Verdoppelung des Roheisentemperaturverlustes ergibt eine mittlere Abweichung von ~14°C.

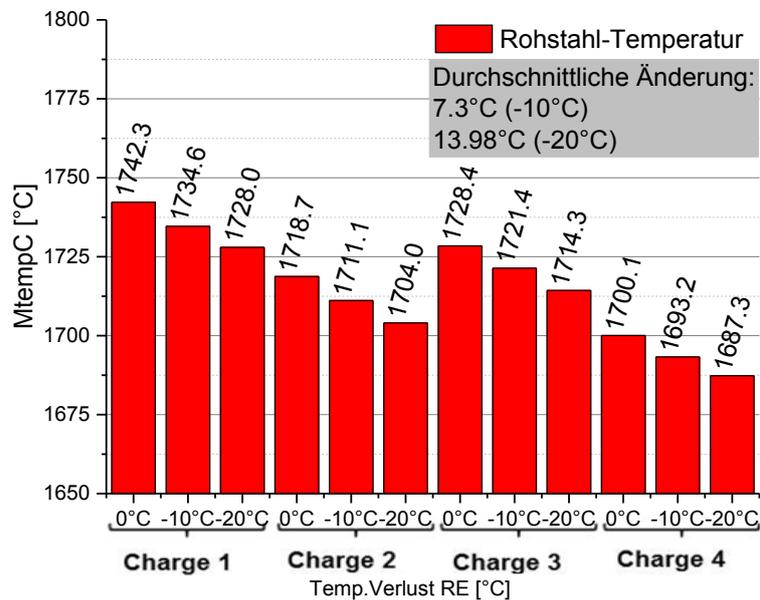


Abbildung 3-9: Auswirkungen verringerter RE-Temp. auf die berechnete RS-Endtemperaturen

3.1.2.3 Fehlerrechnung

Als Basis für die Empfindlichkeitsanalyse des MatLab™-Programms hinsichtlich eingegebener Datensätze dient die Schmelzen-Nummer 360829 (= Charge 1) der VASD. Die folgende Liste zeigt welche chargierten Materialien als Variablen herangezogen werden:

- Roheisen (RE)
- Schrott
- Kalk
- Magnesit
- Feste Konverter Schlacke „Solid Converter Slag“ (SCS)

Als variable Größen im Falle des Roheisens dienen:

- Silizium: Hier wurde ausgehend von den Schlackenanalysen in der Roheisenentschwefelung der VASD eine Annahme getätigt, dass der Gehalt von 5 w.% SiO₂ aus dem Roheisen entstammen. Dies entspricht einer Änderung des Si-Gehaltes im Roheisen von 0.042%.
- Masse: Da jedes Messgerät eine tolerierbare Abweichung enthält, entsteht auch ein Fehler durch die Kranwaage. Der Messwertfehler beträgt laut Waagenlieferant (Firma Schenck) 0.5%.
 - Temperatur: Der Temperaturverlust der zwischen Torpedopfanne und LD-Chargierung entsteht, basierend auf der Entschwefelung mit CaC₂, wird mit 20°C angenommen.

Die nachstehende **Tabelle 3-XI** listet die ursprünglichen gemessenen Werte auf und die Differenz ΔX die durch die zuvor angeführten Annahmen entstehen.

Tabelle 3-XI: Variable Größen des eingesetzten Roheisens

| | Wert | ΔX |
|--------------------|-------|------------|
| Kohlenstoff, wt. % | 4.556 | - |
| Silizium, wt. % | 0.395 | -0.042 |
| Mangan, wt. % | 1.143 | - |
| Phosphor, wt. % | 0.081 | - |
| Masse, t | 55.1 | -0.3 |
| Temperatur, °C | 1291 | -20 |

Der Wert für Silizium entstammt aus der Berechnung der nachstehenden Gleichung (3-29).

$$\Delta X_{Si} = m.\%Si_{HM} - \left[m.\%Si_{HM} - \frac{m.\%SiO_2_{EntS-slag} \cdot m_{EntS-slag} \cdot \frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}}}{m_{HM}} \cdot 100 \right] \quad (3-29)$$

Die variablen Größen des verwendeten Schrottes sind:

- Kohlenstoff / Silizium / Mangan: Die Abweichung basiert auf den Schwankungsbreiten die in Datenblätter für die Schienengüte UIC 860V angegeben werden. Selbiges gilt für die Gehalte an Silizium und Mangan.
- Phosphor: Da im Datenblatt lediglich ein Wert < 200 ppm beziffert ist, bezieht sich die Abweichung auf eine Annahme.
- Masse: Da jeder Messwert eines Messgeräts eine tolerierbare Abweichung hat, ereignet sich auch ein Fehler durch die Waage am Kran. Wie bei der Roheisenmasse wurde ein Fehler von 0.5% angesetzt.
- Durchmesser: Diese Abweichung bezieht sich auf eine Schätzung.

Die Gleichung (3-30) illustriert wie sich die Abweichungen im Falle von Kohlenstoff, Silizium und Mangan errechneten.

$$\Delta X_{(C,Si,Mn)} = m.\%_{(C,Si,Mn)MAX-Analyse} - \frac{m.\%_{(C,Si,Mn)MAX-Analyse} - m.\%_{(C,Si,Mn)MIN-Analyse}}{2} \quad (3-30)$$

Tabelle 3-XII stellt die Variation des chargierten Schrottes dar. Titan und Vanadium wurden nicht gerändert, da diese Werte mit dem Hinweise „kleiner als“ im Datenblatt stehen.

Tabelle 3-XII: Variable Größen des eingesetzten Schrottes

| | Wert | ΔX |
|--------------------|-------|------------|
| Kohlenstoff, wt. % | 0.725 | -0.015 |
| Silizium, wt. % | 0.325 | -0.075 |
| Mangan, wt. % | 1.035 | -0.065 |
| Phosphor, wt. % | 0.02 | -0.01 |
| Masse, kg | 13650 | -68 |
| d_{Scrap} , m | 0.1 | -0.05 |

Die variablen Größen für den chargierten Kalk heißen:

- CaO, MgO, SiO₂, CO₂ und H₂O: Die Änderung bezieht auf die Analysetoleranz die durch die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) möglich sind.
- Masse: Hier wurde der gleiche Fehlerwert wie für die Kranwaage angenommen.
- Radius: Da der Kalk normalerweise in Fraktionen geliefert wird, in denen definiert wird, dass die Kornfraktion kleiner bspw. 30 mm nur 10 w.% betragen darf, bezieht sich diese Abweichung auf eine Schätzung.

Tabelle 3-XIII gibt einen Überblick der für die Berechnungen verwendeten Abweichungen.

Tabelle 3-XIII: Variable Größen des eingesetzten Kalks

| | Wert | ΔX |
|-------------------------|-------|------------|
| CaO, wt.% | 85.15 | -0.01 |
| MgO, wt.% | 10.35 | -0.01 |
| SiO ₂ , wt.% | 0.41 | -0.01 |
| CO ₂ , wt.% | 3.12 | -0.01 |
| H ₂ O, wt.% | 0.97 | -0.01 |
| Masse, kg | 2554 | -13 |
| Radius, m | 0.01 | -0.005 |

Basierend auf den gleichen analytischen Methoden und den gleichen Hauptbestandteilen, ergeben sich selbige Variationen für die Berechnungen, siehe **Tabelle 3-XIV** für Magnesit.

Tabelle 3-XIV: Variable Größen des eingesetzten Magnesits

| | Wert | ΔX |
|-------------------------|-------|------------|
| CaO, wt.% | 9.07 | -0.01 |
| MgO, wt.% | 34.79 | -0.01 |
| SiO ₂ , wt.% | 7.31 | -0.01 |
| CO ₂ , wt.% | 44.39 | -0.01 |
| H ₂ O, wt.% | 0.23 | -0.01 |
| Masse, kg | 434 | -2.2 |
| Radius, m | 0.01 | -0.05 |

Für die chargierte SCS werden nachfolgend stehende variable Größen herangezogen:

- Fe₂O₃, MnO und SiO₂: Die Änderung bezieht auf die Analysetoleranz die durch die Röntgenfluoreszenzanalyse möglich sind.
- Masse: Hier wurde der gleiche Fehlerwert wie für die Kranwaage angenommen.
- Radius: Diese Abweichung bezieht sich auf eine Schätzung.

Tabelle 3-XV zeigt die Abweichungen, welche bedingt durch RFA, Wiegunen und einer Schätzung der Kornfraktion in die Berechnungen eingehen.

Tabelle 3-XV: Variable Größen der eingesetzten Solid Converter Slag

| | Wert | ΔX |
|----------------------------------------|-------|-------|
| SiO ₂ , wt. % | 6.10 | -0.01 |
| MnO, wt. % | 2.53 | -0.01 |
| Fe ₂ O ₃ , wt. % | 80.38 | -0.01 |
| Masse, kg | 1065 | -5.33 |
| Radius, m | 0.01 | -0.05 |

Die folgenden Formeln (Gleichung (3-31) bis (3-37)) zeigen anhand des Beispielselementes Kohlenstoff wie die Berechnungen des kalkulierten Fehlers aufgebaut sind.

$$X_{w.\%Cend} = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (3-31)$$

$$\Delta X_{w.\%Cend1} = f(x_1 + \Delta x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (3-32)$$

$$\Delta X_{w.\%Cend2} = f(x_1, x_2 + \Delta x_2, \dots, x_n) \quad (3-33)$$

$$\Delta X_{w.\%Cendn} = f(x_1, x_2, \dots, x_n + \Delta x_n) \quad (3-34)$$

$$\Delta X_{w.\%C_berechnet} = \sum |\Delta X_{w.\%Cendn}| \quad (3-35)$$

$$\Delta X_{w.\%Cges} = \Delta X_{w.\%C_berechnet} + \Delta X_{w.\%C_Analyse} \quad (3-36)$$

$$CalcFehler = \frac{|X_{w.\%Cend_REFERENZ} - X_{w.\%Cend_NACH_ÄNDERUNG}|}{X_{w.\%Cend_REFERENZ}} \cdot 100 \quad (3-37)$$

Dies bedeutet, dass für jede zuvor genannte Variable eine Veränderung der Eingabedaten erfolgt und die Durchrechnung des Programms. Ausgehend von diesen 28 Variablen erfolgt

dieselbe Anzahl an Berechnungen. Die Symbolik der nachstehenden Diagramme lautet: Die roten Balken zeigen den relativen Fehler bezogen auf den prozentuellen Anteil der Änderung zum ursprünglichen Wert. Die blauen Punkte zeigen den Wert des kalkulierten Fehlers bezogen auf die berechneten Ergebnisse der Referenz. Des Weiteren stehen die Variablen in der Abszisse und von links nach rechts steigt der berechnete Fehler. Wobei D für Differenz (Δ) steht. Dies bedeutet, dass die Variablen mit dem größten Einfluss auf das berechnete Ergebnis des Elementes Kohlenstoff im Rohstahl (siehe **Abbildung 3-10**) die Masse des Roheisens ist. Der blaue Schriftzug im oberen Teil des Diagrammes gibt die Summe der berechneten Fehler wieder, was bedeutet würde, dass alle vorhin tabellierten Abweichungen zutreffen. Hinsichtlich des Kohlenstoffs haben ebenfalls die Roheisentemperatur und Masse an Schrott einen starken Einfluss auf den berechneten Endkohlenstoffgehalt. Bei Aufsummierung aller möglichen Fehler die durch die Abweichung von Analysen etc. entstehen können, ergibt sich ein Wert von über 36%. Diese Aussage zeigt, dass die Eingabewerte auf den kalkulierten Endgehalt des Kohlenstoffs massive Auswirkungen haben.

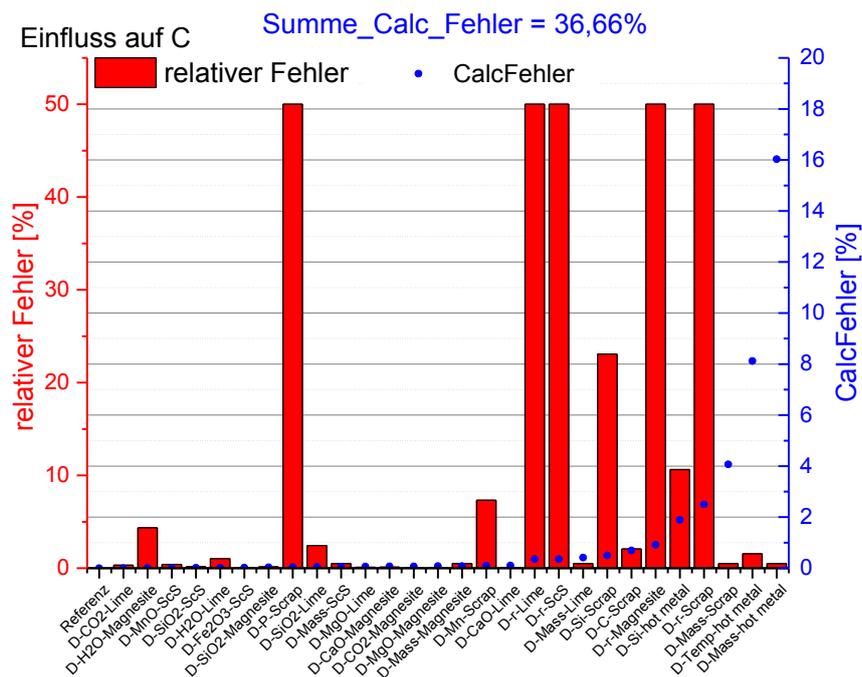


Abbildung 3-10: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten Kohlenstoff-Gehalt

Im Falle des Endgehaltes von Mangan im Rohstahl zeigt **Abbildung 3-11**, dass die Roheisentemperatur, die Masse des chargierten Roheisens und der Siliziumgehalt des Roheisens die drei bestimmenden Größen sind. Hier entsteht beim Aufsummieren aller möglichen kalkulierten Fehler eine Abweichung von über 23% zum Referenzwert.

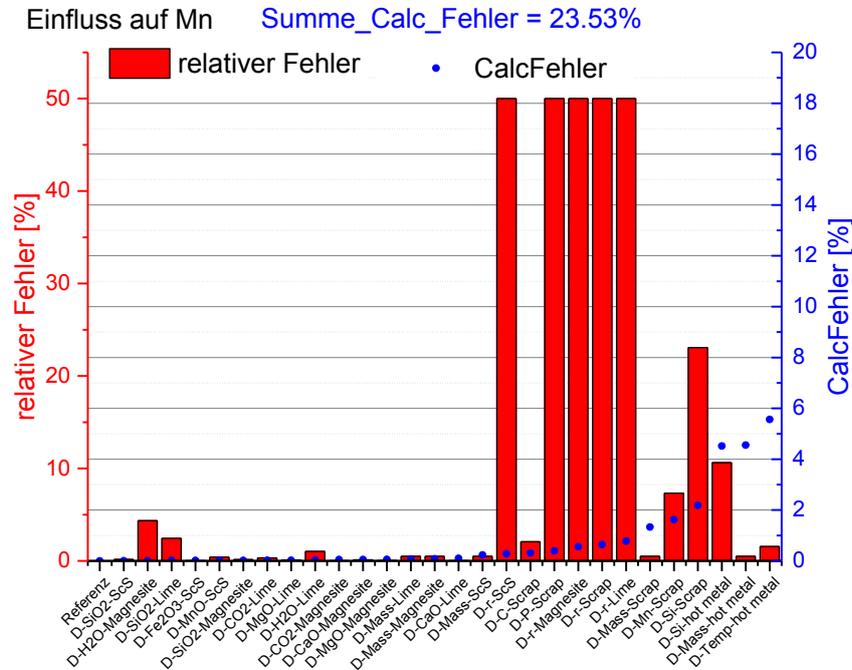


Abbildung 3-11: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten Mangan-Gehalt

Abbildung 3-12 illustriert die Auswirkungen der veränderten Eingabeparameter auf den Endphosphorgehalt im Rohstahl. Der Siliziumgehalt des Roheisens, dessen Temperatur und der Phosphorgehalt des Schrottes erweisen sich hier als die tonangebenden Variablen. Dies zeigt, dass für das Erreichen niedrigster Phosphorgehalte im Rohstahl eine genaue Kenntnis des Siliziumgehaltes im Roheisen sowie dessen Temperatur und der genau Gehalt an Phosphor im Schrott unabdingbare Größen darstellen.

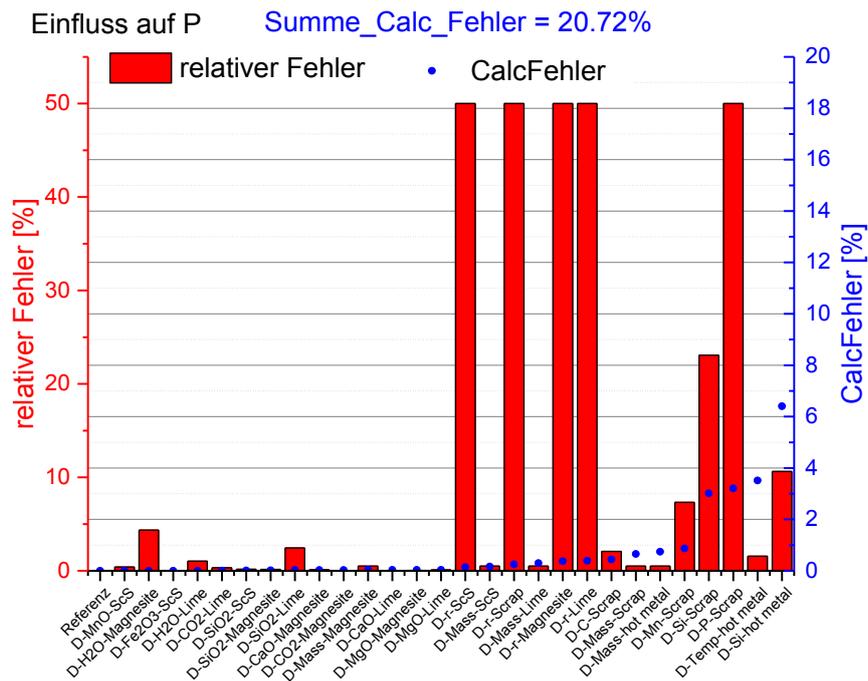


Abbildung 3-12: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten Phosphor-Gehalt

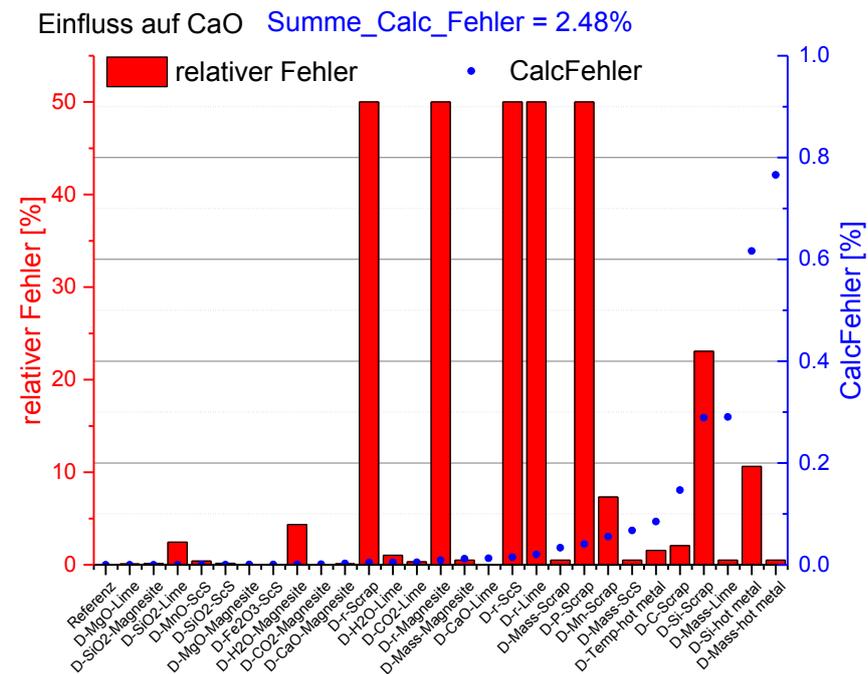


Abbildung 3-13: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten CaO-Gehalt

Abbildung 3-13 verdeutlicht, dass für den Endgehalt an CaO in der Schlacke die meisten zuvor aufgelisteten Variablen eine Nebenrolle spielen. Die Masse an Roheisen und dessen Siliziumgehalt und die Masse an Kalk sind für die Endgehalte in der Schlacke von

entscheidender Bedeutung. Der berechnete Summenfehler aller kalkulierten Abweichungen liegt im Bereich von 2.5%.

Die Massenprozent Silizium im Roheisen, die Masse des Roheisens und der Gehalt an Silizium im Schrott sind die einflussnehmendsten Parameter auf den End-FeO Gehalt in der Schlacke. Diese Aussage zeigt sich in **Abbildung 3-14**, worin ebenfalls ersichtlich ist, dass die Summe aller berechneten Fehler durch die Abweichungen der Eingabeparameter einen Wert von 10.7% aufweist.

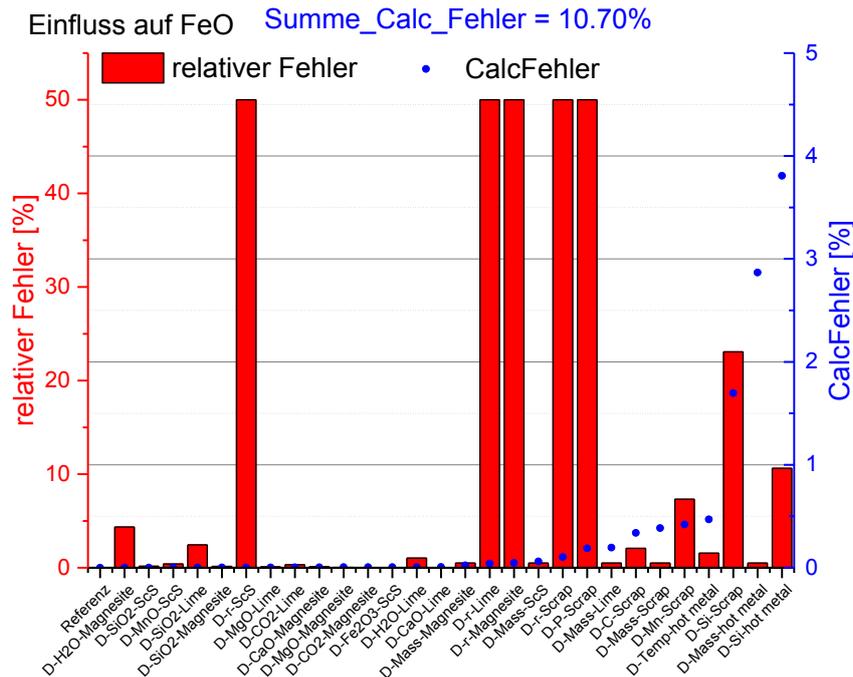


Abbildung 3-14: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten FeO-Gehalt

Der Endgehalt an MnO in der Schlacke wird durch die Masse des chargierten Roheisens, dessen Temperatur und des Gehaltes an Mangan im Schrott maßgeblich beeinflusst (siehe **Abbildung 3-15**). Beim Eintreffen aller Abweichungen entsteht eine Abweichung von 10.7% vom ursprünglichen (und auch gemessenen) Referenzwert. Natürlich würde unter den ersten Parametern auch der Gehalt des Roheisens an Mangan erscheinen, jedoch wurde dieser nicht variiert und scheint daher in dieser Betrachtung nicht auf.

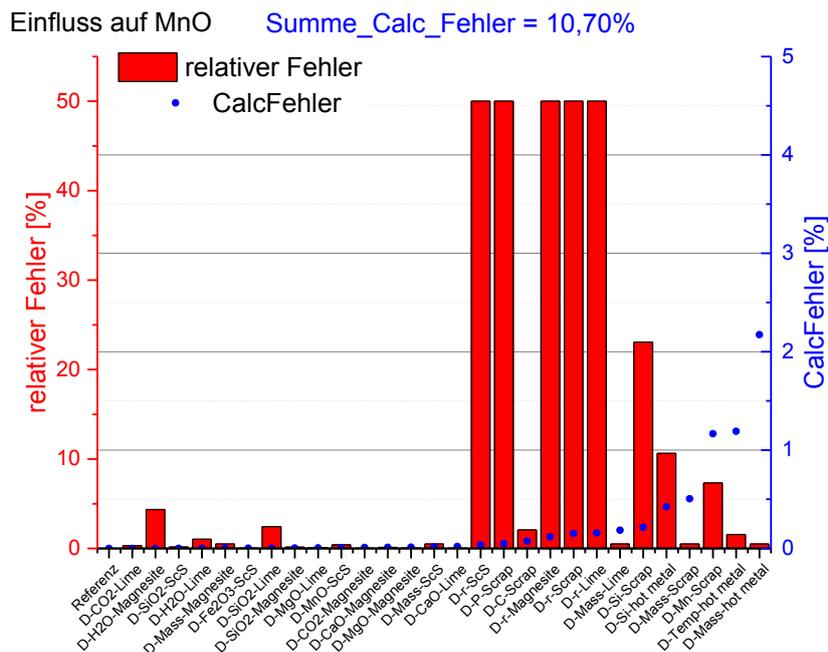


Abbildung 3-15: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten MnO-Gehalt

Abbildung 3-16 verdeutlicht den Einfluss der unterschiedlichen veränderten Eingabeparameter auf den End-P₂O₅-Gehalt in der Schlacke. Hier zeigt sich, dass der Phosphorgehalt im Schrott den wesentlichsten Parameter darstellt. In weiterer Folge weisen der Siliziumgehalt im Roheisen und die Masse an Roheisen eine entscheidende Beeinflussung hinsichtlich Endgehalts an Phosphorpentaoxid auf. Die Summe des berechneten Fehlers beläuft sich auf 9.21%.

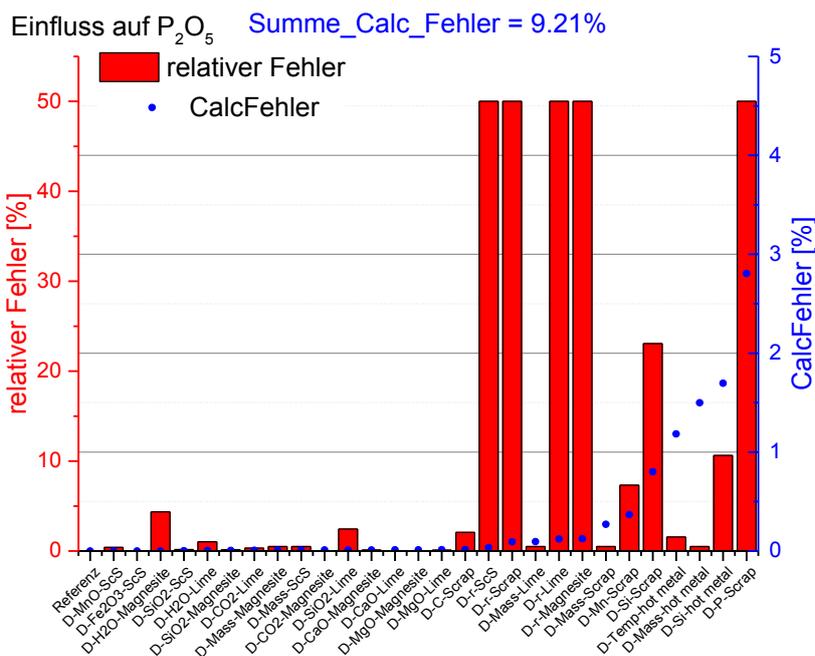


Abbildung 3-16: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten P₂O₅-Gehalt

Abbildung 3-17 zeigt, dass die Masse, der Siliziumgehalt im Roheisen und anschließend der Siliziumgehalt im Schrott die einflussnehmendsten Parameter auf den End-MgO-Gehalt in der Schlacke darstellen. Die Summe des Fehlers ist in diesem Fall mit 2.52% relativ niedrig.

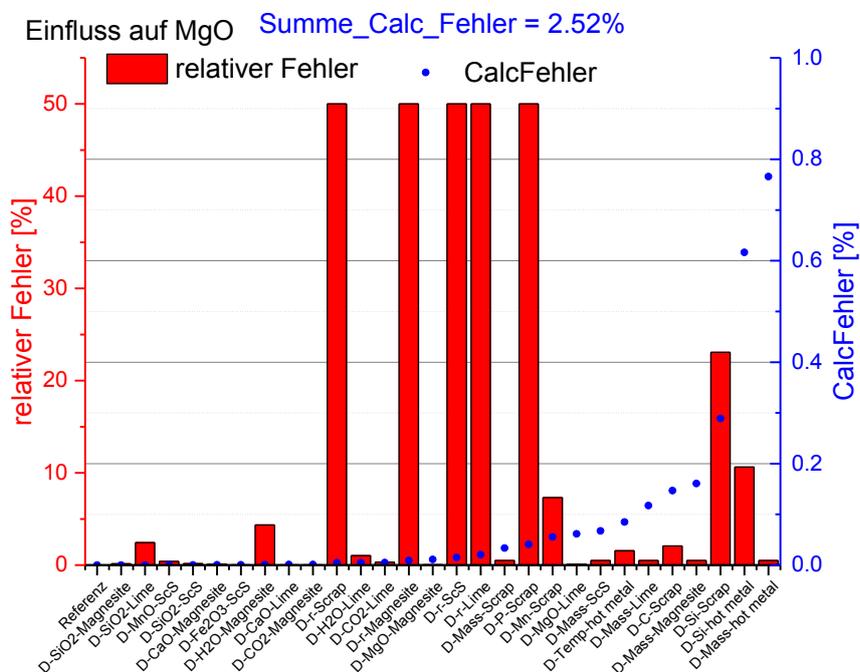


Abbildung 3-17: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten MgO-Gehalt

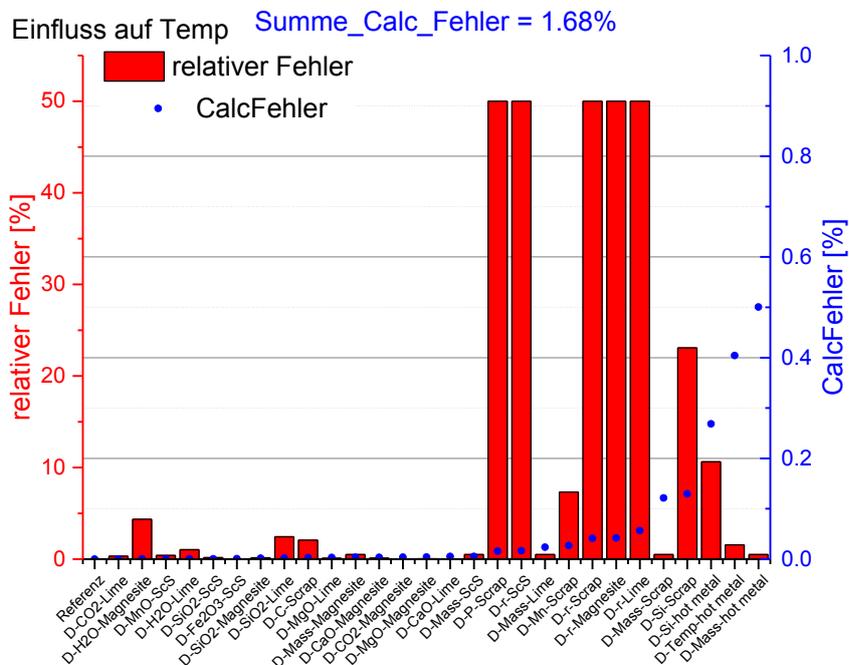


Abbildung 3-18: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten Temperatur des Rohstahls

Abbildung 3-18 verbildlicht, dass die Masse, die Temperatur und der Gehalt an Silizium im Roheisen die entschiedensten Größen sind, welche zu einer maßgeblichen Abweichung der Rohstahlendtemperatur führen. Die Summe aller durch Abweichungen entstehenden Fehler klingt mit ~1.7% relativ gering. Jedoch sollte man sich hier verdeutlichen, dass bei einer Zieltemperatur von 1640°C eine Abweichung von $\pm 27.88^\circ\text{C}$ dem zuvor genannten Prozentsatz entspricht! Eine Abweichung der Temperatur in diesem Bereich hat massive Auswirkungen auf die Endgehalte an Kohlenstoff, Mangan und Phosphor.

3.1.3 Auswirkungen des Drucks vor dem Regelventil

Durch die Anpassung der Gasgeschwindigkeit, mittels Implementierung der isentropen Gasgeschwindigkeitsform, hat der Druck bzw. das Verhältnis von Druck vor den Laval-Düse und Druck im Konverter an Bedeutung für das Berechnungsergebnis bekommen. Die ursprünglich gewählte Formel hat über den Volumenstrom und die Düsengeometrie die Gasgeschwindigkeit berechnet. Die erhaltenen Werte entsprechen jedoch nicht den üblichen Austrittsgeschwindigkeiten einer Laval-Düse. Den wesentlichsten Einfluss übt die Geschwindigkeit auf die Penetrationstiefe des Sauerstoffstrahls und in weiterer Folge auf die Nachverbrennung aus. Diese hat bedingt durch die hohe Reaktionsenthalpie erhebliche Auswirkungen auf die Energiebilanz des gesamten Programmes. Hierbei sei noch anzumerken, dass derzeit 25% der dadurch entstehenden Energie in Richtung Bad retourgeführt werden, dies entspricht einem Schätzwert. Die nachstehenden Abbildungen verdeutlichen, dass die Wahl des Vordruckes entscheidend für die Ergebnisse der Berechnung ist.

An dieser Stelle sei schon vorweggenommen, dass durch den Vordruck die Entkohlung und der sich daraus ergebende Sauerstoffgehalt im Rohstahl am beträchtlichsten ändern. **Abbildung 3-19** veranschaulicht, dass eine Änderung im Intervall von 8 bis 12 bar Druck vor der Düse den Endkohlenstoffgehalt um bis zu 60 ppm schwanken lässt. Dies wiederum bedeutet, dass für eine bessere Vorhersage des Modelles ein möglichst genauer Druck vor der Laval-Düse zwingend erforderlich ist.

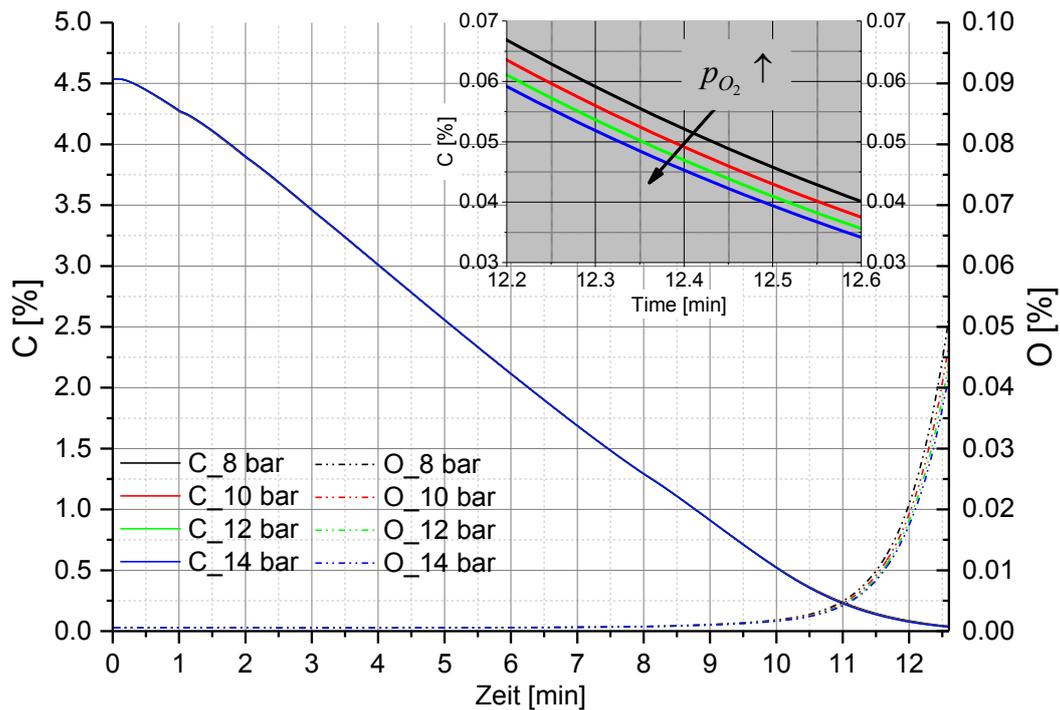


Abbildung 3-19: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf von Kohlenstoff und Sauerstoff

Die Auswertungen von 32 Chargen der voestalpine Stahl Linz legen dar, dass die Nachrechnungen anhand der gemessenen Werte mit Abweichungen von bis zu 20% behaftet sind. Die vom Hersteller angegebene Toleranz von $\pm 10\%$ des KV-Wertes des Sauerstoffregelventils ist ebenfalls in **Abbildung 3-20** dargestellt. Die errechnete Trendlinie verläuft über den gesamten Bereich außerhalb der vom Hersteller angegebenen Toleranz. Die Aufzeichnung der Prozessdaten bzw. deren Bestimmung erscheinen als mögliche Hintergründe. Da die Messung des Durchflusses mittels eines Venturi-Rohrs erfolgt und auf Normzustand retour gerechnet wird, hängt der Wert der Messgenauigkeit von zwei Druckmessungen und einer Temperaturmessung ab. Eine weitere Unsicherheit entsteht bedingt durch die Passung der Spindeln im Regelventil (nicht spielfrei), welche über die Umdrehung des Stellmotors die Ventilstellung beschreiben. ^[165]

Diese Verifizierung der Industriedaten verdeutlicht, dass der Vordruck der Lavaldüse, der für die Berechnung der Gasaustrittsgeschwindigkeit des Sauerstoffstahls eine essentielle Triebkraft darstellt, messtechnisch großen Schwankungen unterliegt.

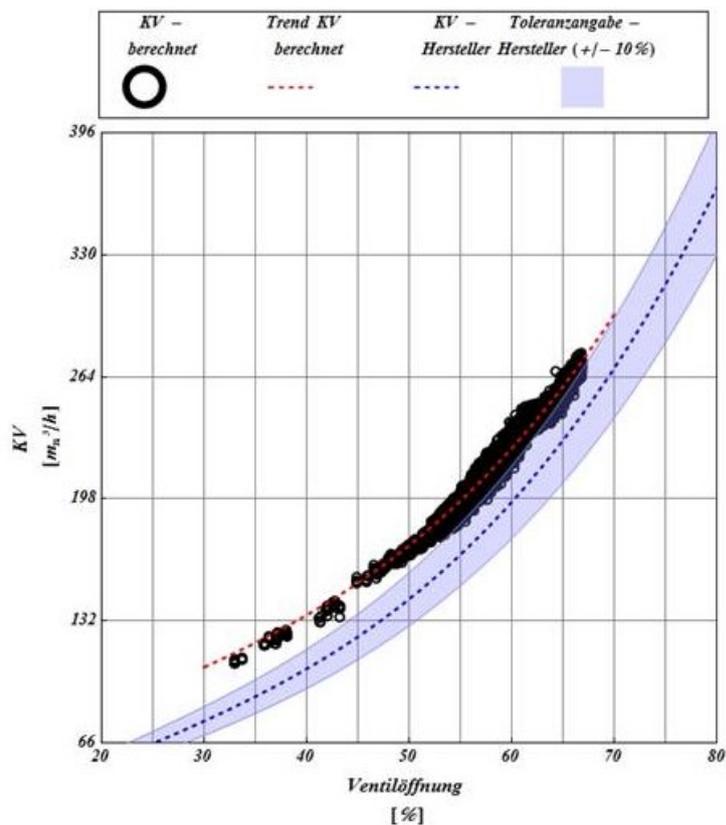


Abbildung 3-20: Vergleich gemessener KV-Werte mit den Herstellerangaben ^[165]

3.1.4 Vergleich unterschiedlicher Formeln für die Penetrationstiefe des Sauerstoffstrahls

Die nachstehenden Unterpunkte erarbeiten die physikalischen Grundlagen und stellen die verwendeten Formeln von Dr. **Lytvynyuk** ^[1] mit den in der Literatur gefundenen Formeln gegenüber. Hierbei sei schon vorweggenommen, dass der neu verwendete Formalismus von einem brasilianischen Strömungsmechaniker (**B. T. Maia et al.** ^[166–168]) stammt, welcher den Einfluss von mehreren Düsen in seine Formel implementiert hat.

3.1.4.1 Physikalische Hintergrund

In der Literatur findet sich lediglich ein Nachverbrennungsmodell, welches auf technologischen Parametern beruht ^[157]. Der Haupteinflussfaktor für die Berechnung des Nachverbrennungs-Verhältnis heißt Penetrationstiefe des Sauerstoffstrahls. Dieser Parameter wurde mittels des Modells von **Bogushevkiy** ^[154,155] berechnet. Dieser mathematische Formalismus beinhaltet eine dreistufige Berechnung.

3.1.4.1.1 Berechnung der linearen axialen Geschwindigkeit des Gases im Abstand der Lanzenhöhe

Die Formel (3-38) entstammt der Veröffentlichung von **Q. L. He und N. Standish**.^[86,169]

$$W_x = \frac{U \cdot 0.97}{\frac{a \cdot X}{r_0} + 0.29} \quad (3-38)$$

Im ursprünglichen Modell wurde nicht mittels der isentropen Geschwindigkeitsformel für Laval-Düsen gerechnet. Da der Volumenstrom durch die Anzahl der Düsen multipliziert mit deren Kreisfläche gerechnet wurde, ergaben sich zu hohe Gasaustrittsgeschwindigkeiten (U). Diesen Fehler der nicht Beachtung der Eigenheiten von Laval-Düsen (siehe Kapitel 2.3 Grundlagen der Lavaldüse) weist ebenfalls die Veröffentlichung von **Sabah & Brooks**^[170] auf. Diese nutzt auch Gleichung (3-38) um die Geschwindigkeit an der Badoberfläche unter Verwendung der Gleichung (3-39) zu errechnen (Annahme: Badoberflächengeschwindigkeit gleich der maximalen Jetgeschwindigkeit bei ungestörter Badoberfläche). Gleichung (3-5) unterscheidet sich durch den Faktor 0.96 statt 0.97.

$$U = \frac{Q_T}{60 \cdot N_n \cdot \pi \cdot r_0^2} \quad (3-39)$$

Eine weitere Fehlerquelle entstand durch die Verwendung des falschen konstanten Parameters a (vormals 0.07 – siehe **Tabelle 3-V**). Die nachfolgende **Tabelle 3-XVI** beschreibt die verwendeten Symbole der Gleichung (3-38) und (3-39).

Tabelle 3-XVI: Legende zu den zuvor beschriebenen Symbolik der Gleichung (3-38) & (3-39)

| Abkürzung | Einheit | Bezeichnung |
|----------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| U | ms ⁻¹ | Lineare Geschwindigkeit des Gases am Auslass der Lanzendüse |
| Q _T | m ³ min ⁻¹ | Geschwindigkeitsverhältnis |
| W _x | ms ⁻¹ | Axiale Geschwindigkeit |
| r _o | m | Radius der Düse am Austritt |
| a | - | Konstante |
| X | m | Lanzenhöhe |
| N _n | - | Anzahl der Düsen |

3.1.4.1.2 Ermittlung des Durchmessers des Gasjets im Anstand der Lanzenhöhe

Die nachstehende Gleichung (3-40) zeigt den verwendeten Formalismus des ursprünglichen Programmes.

$$d_x = d_0 \cdot \left(\frac{X}{d_0 \cdot 40} + 1 \right) \tag{3-40}$$

Auch hierzu finden sich alternative Formel in der Literatur ^[170], welche den nachstehenden Formalismus verwendet. Sobald der Strahl aus der Düse tritt, beginnt die Aufweitung in einem bestimmten Winkel. Dieser Winkel wird als effektiver Winkel der Strahlausbreitung bezeichnet ^[16]. Aufgrund des Einziehens nimmt die Masse des Strahls zu, dabei sinkt die Geschwindigkeit und durch die höhere Temperatur der eingezogenen Gase steigt ebenfalls die Temperatur des Strahls ^[16]. Es steigt ebenfalls der effektive Jetradius. $r_{1/2}$ ist der halbe maximale Geschwindigkeitsradius, welcher ein Maß für die Ausbreitungscharakteristik des Gasjets darstellt ^[171]. Dieser Radius kann aus der nachstehenden Gleichung (3-41) von **Glass und Smith** ermittelt werden ^[172].

$$r_{1/2} = X \cdot \tan\left(\frac{\beta}{2}\right) \tag{3-41}$$

Hierin wurde der Ausbreitungswinkel β von **Lee et al.** ^[173,174] mit dem Wert 7.5° ($\beta/2$) ermittelt.

3.1.4.1.3 Kalkulation der Penetrationstiefe des Gasjets

Die Gleichung (3-6) beschreibt die Penetrationstiefe des Sauerstoffstrahls, ausgehend vom Austrittswinkel, den Dichteverhältnissen, der Geschwindigkeit und des Strahldurchmessers. **Tabelle 3-XVII** zeigt die Symbole der Gleichung (3-40) bis (3-41).

Tabelle 3-XVII: Legende der zuvor beschriebenen Symbolik der Gleichung (3-40) und (3-41)

| Abkürzung | Einheit | Bezeichnung |
|-----------|---------|-------------------------------------------------------|
| d_x | mm | Durchmesser des Gasjets im Abstand von der Lanzenhöhe |
| X | mm | Lanzenhöhe |
| d_0 | mm | Durchmesser der Düse am Austritt |
| $r_{1/2}$ | mm | Effektive Jetradius |
| β | ° | Ausbreitungswinkel |

3.1.4.2 Änderungen im Programm anhand alternativer Literaturquellen

Die folgenden Formalismen wurden in das bestehende Programm implementiert. Die Adaptierung beruhen auf den Veröffentlichungen von **Alam et al.** [175–177] als auch **Maia et al.** [166–168]. Die zuvor beschriebenen Ansätze für die Berechnung der Penetrationstiefe zeigen, dass die Austrittsgeschwindigkeit, der Durchmesser des auftreffenden Sauerstoffstrahls und das Verhältnis aus Gas- zu Metaldichte die ausschlaggebenden Parameter sind. Um eine weitere Unsicherheit, die des Gasjetdurchmessers an der Badoberfläche zu eliminieren wurde der nachfolgende Ansatz gewählt. Hierbei werden jeweils Formeln verwendet, welche ebenfalls **Alam et al.** [177] als Grundlage zur Überprüfung seiner CFD-Modelle dienten.

$$-\frac{1}{2 \cdot \ln(1 - v_m)} = \alpha \sqrt{\frac{\rho_a}{\rho_e}} \cdot \frac{X}{d_e} - \beta \quad \text{wobei } v_m = \frac{v}{v_e} \quad (3-42)$$

Nach Einsetzen der konstanten Werte und Umformen ergibt sich für die Geschwindigkeit des Gases im Abstand (X) zum Lanzenkopf nachstehenden Gleichung (3-43).

$$v = v_e \cdot \left(1 - \frac{5000 \cdot d_e}{841 \cdot d_e - X \cdot \sqrt{\frac{\rho_a}{\rho_e}} \cdot 6035} \right) \quad (3-43)$$

Die Dichte der umgebenden Atmosphäre ρ_a wird über den Partialdruck p_i und die Temperatur der Gasphase T_{offgas} mittels nachfolgender Gleichung (3-44) errechnet. [178]

$$\rho_a = \frac{m_a}{V_a} = \frac{\sum_{i=1}^n p_i \cdot m_i}{R \cdot T_{\text{offgas}}} \quad (3-44)$$

Die Formel in der Gleichung (3-45) bezieht sich auf die Berechnung der Jetpenetration auf ein statisches Bad. Einbezogen werden eine Korrelation der Jet-Momentenbilanz und die Energiebilanz um die sich formende Kavität über eine modifizierte Froude-Kennzahl zu errechnen. Die Beziehung basiert auf den Arbeiten von **Szekely et al.** (1971) [179], **Meidani et al.** (2004) [180], **Alam et al.** (2010 e 2011) [175–177] und zuletzt von **Maia et al.** (2013 e 2015) [166–168].

$$\frac{\pi \cdot \rho_e \cdot v_e^2 \cdot d_0^2 \cdot \cos \theta \cdot Nn}{4 \cdot \rho_1 \cdot g \cdot X^3} = \frac{2}{K^2} \cdot \frac{h}{X} \cdot \left(1 + \frac{h}{X \cdot \cos \theta} \right)^2 \quad (3-45)$$

Tabelle 3-XVIII: Legende der zuvor beschriebenen Symbolik der Gleichung (3-42) - (3-45)

| Abkürzung | Einheit | Bezeichnung |
|---------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| α | - | Konstante (0.0841) |
| β | - | Konstante (0.06035) |
| θ | ° | Winkel zwischen Düse und der Lanzenachse |
| ρ_e | kg m ⁻³ | Dichte des Gases am Düsenaustritt |
| ρ_l | kg m ⁻³ | Dichte des Metallbads |
| ρ_a | kg m ⁻³ | Dichte der umgebenden Atmosphäre |
| d_0 | m | Düsendurchmesser im Hals |
| d_e | m | Düsenaustrittsdurchmesser |
| g | ms ⁻² | Gravitationskonstante |
| h | m | Penetrationstiefe des Gasjets |
| K | - | Empirischer Faktor für jeweilige Düse |
| m_a | kg | Masse der umgebenden Atmosphäre |
| n_i | mol | Mole der Komponente i in der umgebenden Atmosphäre |
| Nn | - | Anzahl der Düsen |
| p_i | atm | Partialdruck der Komponente i |
| R | J/ (mol K) | Universelle Gaskonstante |
| T_{offgas} | K | Abgastemperatur im Konverter |
| V_a | m ³ | Volumen der umgebenden Atmosphäre |
| v | ms ⁻¹ | Geschwindigkeit des Gases in bestimmten Abstand von Lanzenspitze zu Badoberfläche |
| v_e | ms ⁻¹ | Geschwindigkeit am Düsenaustritt |
| v_m | ms ⁻¹ | Geschwindigkeitsverhältnis |
| X | m | Lanzenhöhe |

Die Lösung der zuvor beschriebenen Gleichung (3-45) hinsichtlich der Penetrationstiefe führt zu drei möglichen Ergebnissen. Wobei nur eine davon keinen imaginären Anteil

beinhaltet und somit implementiert wurde. Die in der nachstehenden **Tabelle 3-XIX** aufgelisteten Formel entstammen der Literaturrecherche über bereits existierende und verwendete Formalismen zur Beschreibung der Penetrationstiefe.

Tabelle 3-XIX: Publierte Korrelationen der Penetrationstiefe beeinflussenden Parametern ^[181]

| Referenz | Jahr | Gleichung |
|---------------------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Collins & Lubanska ^[182] | 1954 | $h = \frac{53 \cdot \frac{\pi \cdot \rho_g \cdot v_e^2 \cdot d_0^2}{4} \cdot \cos \theta}{\rho_1 \cdot g \cdot X^2 \cdot \sec^2 \theta + 19 \cdot \left[\rho_1 \cdot g \cdot \left(\pi \cdot \rho_g \cdot v_e^2 \cdot d_0^2 \right)^2 \right]^{\frac{1}{3}}}$ |
| Banks & Chandrasekhara ^[183] | 1963 | $\frac{h}{X} \cdot \left(1 + \frac{h}{X} \right)^2 = \frac{125}{\pi} \cdot \frac{\pi \cdot \rho_g \cdot v_e^2 \cdot d_0^2}{\rho_1 \cdot g \cdot X^3}$ |
| Wakelin ^[184] | 1966 | $\frac{h}{X} \cdot \left(1 + \frac{h}{X} \right)^2 = \frac{2 \cdot K_2^2}{\pi} \cdot \frac{\pi \cdot \rho_g \cdot v_e^2 \cdot d_0^2}{\rho_1 \cdot g \cdot X^3}; K_2 = 6.4$ |
| Davenport ^[185] | 1966 | $\frac{h}{X} \cdot \left(1 + \frac{h}{X} \right)^2 = \frac{2 \cdot K_1^2}{\pi} \cdot \frac{\pi \cdot \rho_g \cdot v_e^2 \cdot d_0^2}{\rho_1 \cdot g \cdot X^3}; K_1 = 7.6$ |
| Flinn, Pehlke, Glass & Hays ^[186] | 1967 | $h' = 1.5 \cdot p_0' \cdot d_0' \cdot X'^{-0.5} + 1.5$ |
| Chatterjee ^[187] | 1973 | $\frac{h}{X} \cdot \left(1 + \frac{h - 7 \cdot d_e}{X} \right)^2 = \frac{100 \cdot \frac{\pi \cdot \rho_g \cdot v_e^2 \cdot d_0^2}{4}}{\pi \cdot \rho_1 \cdot g \cdot X^3}$ |
| Koria & Lange ^[188] | 1987 | $\frac{h}{X} = 4.469 \cdot \left[\frac{0.7854 \cdot 10^5 \cdot d_0^2 \cdot p_{amb} \cdot \left(\frac{1.27 \cdot p_0}{p_{amb}} - 1 \right) \cdot \cos \theta}{\rho_1 \cdot g \cdot X^3} \right]^{0.66}$ |
| Qian, Mutharasan & Faoruk ^[189] | 1996 | $\frac{h}{X} \cdot \left(1 + \frac{h}{X} \right)^2 = \frac{2 \cdot K_2^2}{\pi} \cdot \frac{\pi \cdot \rho_g \cdot v_e^2 \cdot d_0^2}{\rho_1 \cdot g \cdot X^3}; K_2 = 7.5$ |

Kumagai & Iguchi ^[190] 2001

$$H_j = 4.1 \cdot d_e \cdot [Fr'_m]^{\frac{1}{3}}, Fr'_m = \frac{\left(\frac{4}{\pi}\right)^2 \cdot \rho_g \cdot (v'_g)^2}{\rho_l \cdot g \cdot d_e}$$

$$v'_g = \frac{v_e}{\left\{0.00523 \cdot \left(\frac{X}{d_e} - 1.26\right)^2 + 1\right\}}$$

Olivares, Elias, Sanchez, Cruz & Morales ^[191] 2002

$$\left(\frac{h \cdot X}{d_0^2}\right) = 1.508 \cdot Fr^{0.714}, Fr = \left(\frac{v_e^2}{d_0 \cdot g}\right) \cdot \left[\frac{\rho_g}{(\rho_l - \rho_g)}\right]$$

Nachstehende **Tabelle 3-XX** beschreibt die Symbole der Gleichungen von **Tabelle 3-XIX**.

Tabelle 3-XX: Legende zu den in der **Tabelle 3-XIX** zuvor beschriebenen Gleichung

| Abkürzung | Einheit | Bezeichnung |
|------------------|--------------------|------------------------------------------|
| θ | ° | Winkel zwischen Düse und der Lanzenachse |
| ρ_g, ρ_l | kg m ⁻³ | Dichte des Gases bzw. Metallbads |
| d_0, d'_0 | m, inch | Düsendurchmesser im Hals |
| d_e | m | Düsendurchmesser am Düsenaustritt |
| g | ms ⁻² | Gravitationskonstante |
| h, h' | m, inch | Penetrationstiefe des Gasjets |
| K_1, K_2 | - | Empirischer Faktor für jeweilige Düse |
| Fr | - | Froud'sche Kennzahl |
| p_0, p'_0 | Pa abs., psia | Druck vor der Laval-Düse |
| p_{amb} | Pa abs. | Umgebungsdruck |
| v_e | ms ⁻¹ | Geschwindigkeit am Düsenaustritt |
| X, X' | m, inch | Lanzenhöhe |

3.1.4.3 Vergleich unterschiedlicher Penetrationstiefen und deren Auswirkungen auf das Endergebnis der Berechnung

Die nachfolgenden Abbildungen vergleichen den Formalismus basierend auf dem Model von **Bogushevkiy** ^[154,155] mit dem von **Maia et al.** (2015) ^[166–168]. Variiert wurde in dem Modell der K-Faktor welcher laut Dissertation von **M. Ek** ^[192] und der vorherigen **Tabelle 3-XIX** zwischen den Werten 6.4-7.9 schwanken kann. Die gewählten K-Werte betragen 6 bzw. 8. Eine weitere Formel (siehe Gleichung (3-46)), welche aus der Arbeit von **M. Ek** ^[192] stammt wurde ebenfalls getestet. Diese Formel berücksichtigt die dritte Raumkoordinate durch die Division der errechneten Penetrationstiefe (2D) durch eine Funktion der Lanzenstellung.

$$h_{3D} = \frac{h_{2D}}{3.59 \cdot X^{0.34}} \quad (3-46)$$

Die nachstehenden Diagramme vergleichen ausschließlich den erhaltenen Endwert von Metallphase und Schlackenphase. Der Hintergrund liegt darin, dass sich die Verläufe während des Blasvorganges nur minimal ändern. Jedoch zeigt der Endgehalt die Tendenz, in wie weit sich die verwendete Funktion positiv oder negativ auf das erhalten Berechnungsergebnis auswirkt. Die nachfolgende **Tabelle 3-XXI** zeigt eine Legende der genutzten Farben und der verwendeten Formeln in den kommenden Abbildungen.

Tabelle 3-XXI: Legende zu den nachfolgenden Abbildungen

| Formel | K-Wert | Farbe |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| $h = \cos \theta \cdot \sqrt{\frac{\rho_G}{g \cdot \rho_M}} \cdot W_X \cdot \sqrt{d_X}$ | - |  |
| $\frac{\pi \cdot \rho_e \cdot v_e^2 \cdot d_0^2 \cdot \cos \theta \cdot Nn}{4 \cdot \rho_1 \cdot g \cdot X^3} = \frac{2}{K^2} \cdot \frac{h}{X} \cdot \left(1 + \frac{h}{X \cdot \cos \theta}\right)^2$ | 6 |  |
| $\frac{\pi \cdot \rho_e \cdot v_e^2 \cdot d_0^2 \cdot \cos \theta \cdot Nn}{4 \cdot \rho_1 \cdot g \cdot X^3} = \frac{2}{K^2} \cdot \frac{h}{X} \cdot \left(1 + \frac{h}{X \cdot \cos \theta}\right)^2$ | 8 |  |
| $h_{3D} = \frac{h_{2D}}{3.59 \cdot X^{0.34}}$ | 8 |  |

Die Legende der zuvor tabellierten Gleichungen befinden sich in

Tabelle 3-VI und **Tabelle 3-XVIII**. Nach Analyse der einzelnen Ergebnisse zeigte sich, dass zwischen den

letzten drei verwendeten Formalismen keine bzw. nur minimale Veränderungen entstehen. Dies weist darauf hin, dass der K-Faktor in dem verwendeten Bereich einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Ergebnis der Berechnung hat. Ähnliches gilt für die Miteinbeziehung der dritten Raumkoordinate bezüglich der Penetrationstiefe.

3.1.4.3.1 Auswirkungen auf den End-Kohlenstoff-Gehalt

Wie zuvor schon erwähnt, liegen die Ergebnisse der neuen Formeln sehr nahe bei einander, wodurch lediglich die letzte Veränderung (dritte Dimension in Berechnung miteinbeziehen) als Ergebnis ersichtlich wird. **Abbildung 3-21** verdeutlicht jedoch, dass die neue Formel für die Penetrationstiefe das Ergebnis des Endkohlenstoffgehaltes zu höheren Werten verschiebt. Diese Änderung ist als positiv anzusehen, da die diagonale Linie im Diagramm (wie auch in den folgenden Diagrammen) das Verhältnis zwischen berechneten und gemessenen End-Kohlenstoff-Gehalt besser ersichtlich macht. Das grüne Kreuz symbolisiert den Mittelwert aus den vier verschiedenen berechneten Ergebnissen. Durch die Nähe zu dem roten Punkt, zeigt sich eindeutig, dass die letzten drei Ergebnisse der Berechnungen übereinander liegen.

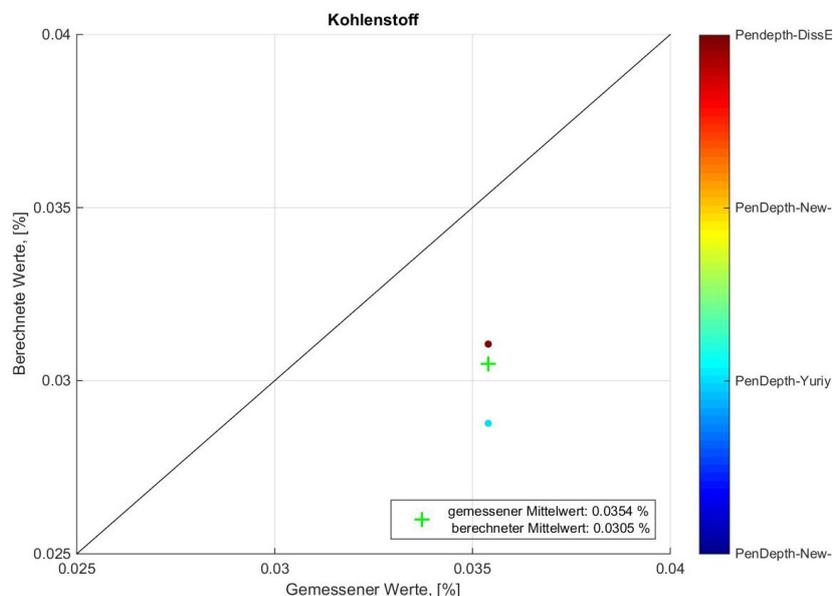


Abbildung 3-21: Auswirkungen der Penetrationstiefe auf den End-Kohlenstoff-Gehalt

3.1.4.3.2 Auswirkungen auf den End-Mangan-Gehalt

Abbildung 3-22 verdeutlicht die positive Änderung hinsichtlich des berechneten Mangan Gehaltes gegen Ende des Hauptblasvorganges.

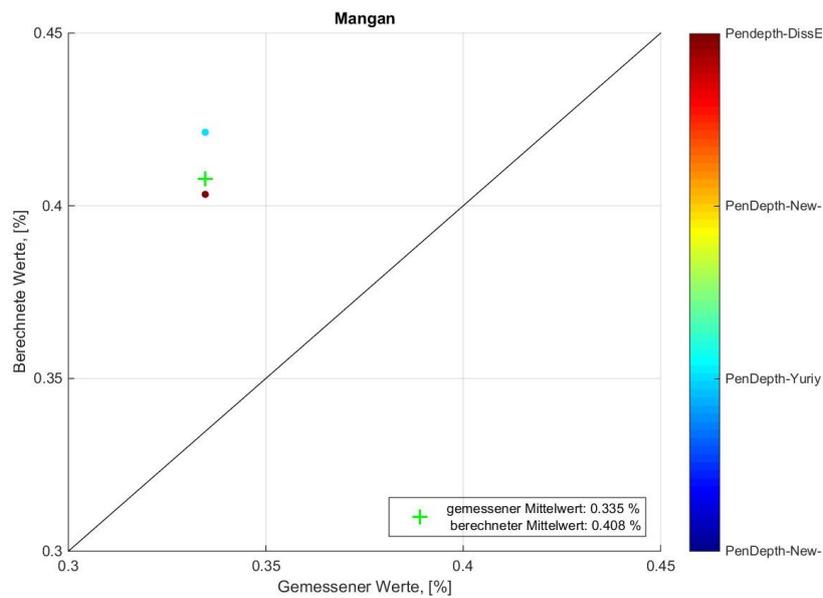


Abbildung 3-22: Auswirkungen unterschiedlicher Penetrationstiefe auf den End-Mangan-Gehalt

3.1.4.3.3 Auswirkungen auf den End-Phosphor-Gehalt

Durch die neu implementierte Gleichung zur Berechnung der Penetrationstiefe, verschiebt sich der Endgehalt des Phosphors in Rohstahl zu niedrigeren Werten. Die Gegenüberstellung der erhaltenen berechneten Werte veranschaulicht **Abbildung 3-23**. Die Überlagerung der alternativen Formalismen zeigt sich durch die Nähe des Mittelwerts (grünes Kreuz). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse der Berechnung dazu dienen die Beeinflussung der Änderung des Sauerstoffimpulses aus der Laval-Düse zu veranschaulichen.

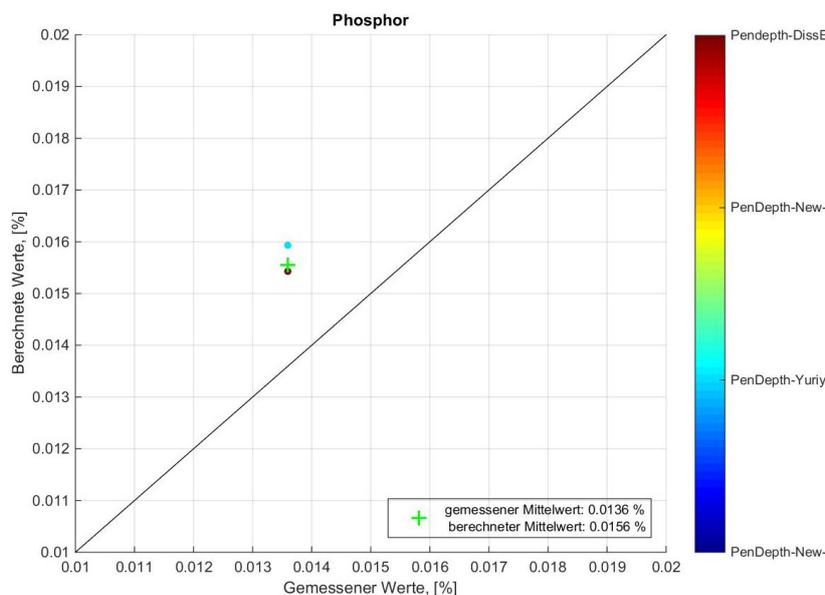


Abbildung 3-23: Auswirkungen der Penetrationstiefe auf den Endphosphorgehalt

3.1.4.3.4 Auswirkungen auf den End-Titan-Gehalt

Auch im Fall des Endgehalts von Titan zeigt sich eine positive Änderung in Richtung gemessener Werte nach dem Hauptblasvorgang. Die Auswertung der Ergebnisse illustriert **Abbildung 3-24**. Hierbei muss einerseits beachtet werden, dass der Gehalt von Titan im eingesetzten Schrott eine nicht unbedeutende Fehlerquelle darstellt, da der Mittelwert aus 5510 produzierten Schienen-Chargen als Grundlage für die Berechnungen dient. Der Vergleich des gemessenen Mittelwertes mit dem berechneten verdeutlicht, dass die Berechnung um eine Zehnerpotenz über dem gemessenen Wert liegt. Bei Messwerten die im einstelligen ppm-Bereich liegen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass hier bereits die Bestimmungsgrenze ($\sim 0.001\%$) unterschritten wurde.

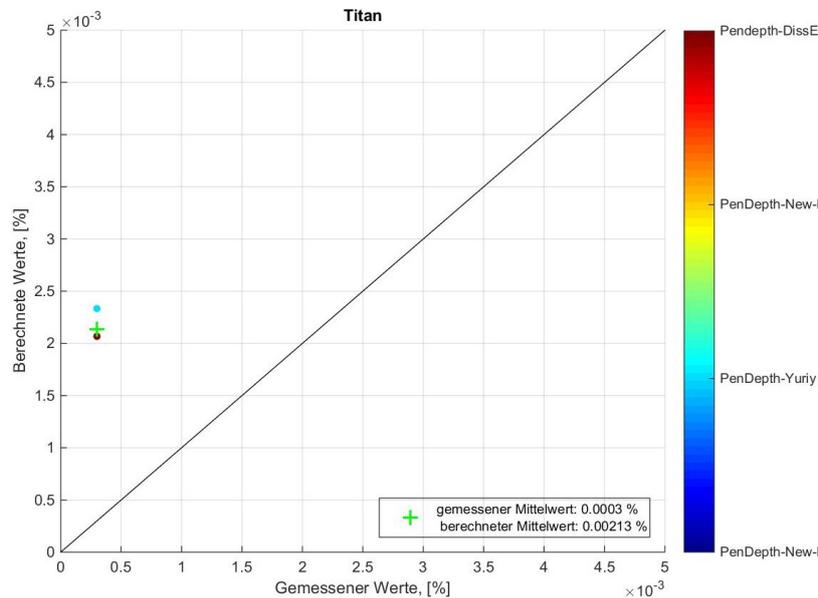


Abbildung 3-24: Auswirkungen der Penetrationstiefe auf den End-Titangehalt

3.1.4.3.5 Auswirkungen auf die End-Temperatur

Abbildung 3-25 verdeutlicht die Beeinflussung des implementierten Formalismus der Penetrationstiefe auf die Endtemperatur. Auf den ersten Blick zeigt sich, dass durch die Änderung die Temperatur zu stark beeinflusst wird, da der errechnete Wert unterhalb der Diagonale liegt. In Anbetracht dessen, dass bei Temperaturmessungen im Bereich von $1500-1700^{\circ}\text{C}$ mit einem Fehler von ± 8 (5°C) gerechnet werden kann, liegen jedoch beide Werte innerhalb der Toleranz. Bei genauerer Betrachtung der Differenzen zeigt sich, dass die Änderung der Penetrationstiefe die Differenz zu gemessenen Temperatur halbiert werden konnte (von $\sim 1659^{\circ}\text{C}$ auf $\sim 1653^{\circ}\text{C}$, wobei die gemessene Temperatur bei 1655°C liegt).

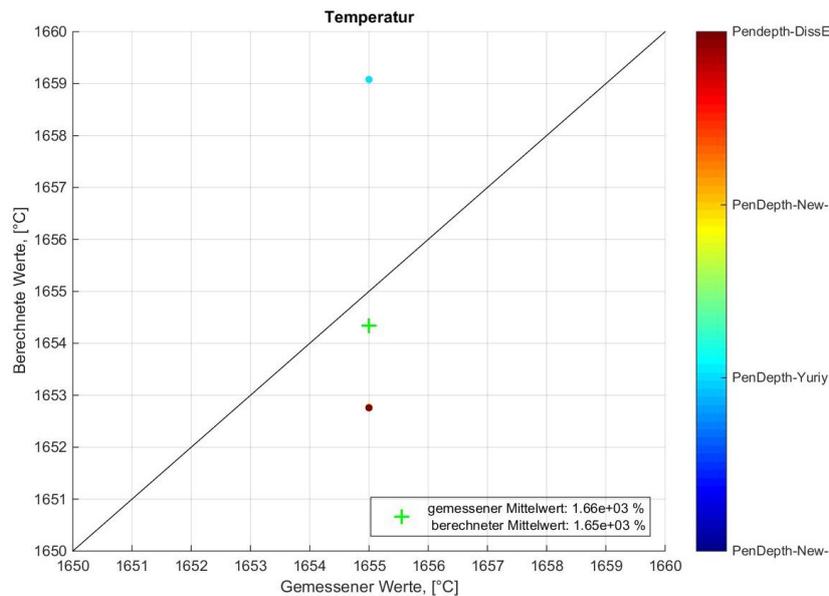


Abbildung 3-25: Auswirkungen der Penetrationstiefe auf die Endtemperatur

Die Auswirkungen auf die Endergebnisse der End-Schlacken-Zusammensetzung sind im **Anhang 8.2** dargestellt.

3.1.4.3.6 Auswirkungen auf das Nachverbrenungsverhältnis

Die nachstehende **Abbildung 3-26** veranschaulicht die berechneten Ergebnisse des Nachverbrenungsverhältnisses (PCR). Das verwendete Modell basiert auf der Arbeit von **Hirai et al.** ^[157] und wurde in weiterer Folge von Dr. Lytvynyuk über gemessene Abgaszusammensetzung angepasst. Durch die Vielzahl an Änderung die im Laufe dieser Arbeit im Programm vorgenommen wurden, sollte zukünftig auch dieses Modell neu überdacht werden. Da hier eventuell mehrere Parameter nicht miteinbezogen worden sind. Beispielsweise muss bei dem Vergleich von gerechneten Abgaszusammensetzungen mit gemessenen die Frage gestellt werden, in wie weit die Falschluff das Berechnungsergebnis beeinflusst. Dieser Fehleintrag an Luft, der über den Ringspalt zwischen Konverter-Mund und -Haube eintritt, dient den Betreibern als Sicherheit. Da im Fall von „Slopping/Splashing“ (kavitationsbedingtes überlaufen des Konverters) die Gefahr besteht, die Konverter-Haube nicht mehr öffnen zu können (fatale Folgen!). Durch die Implementierung einer neuen Formel für die Penetrationstiefe ändert sich ebenso das Nachverbrenungsverhältnis. Der hohe Energieeintrag der Nachverbrennung in der Energiebilanz beeinflusst gerade am Ende des Blaseprozesses maßgeblich das erhaltene Berechnungsergebnis.

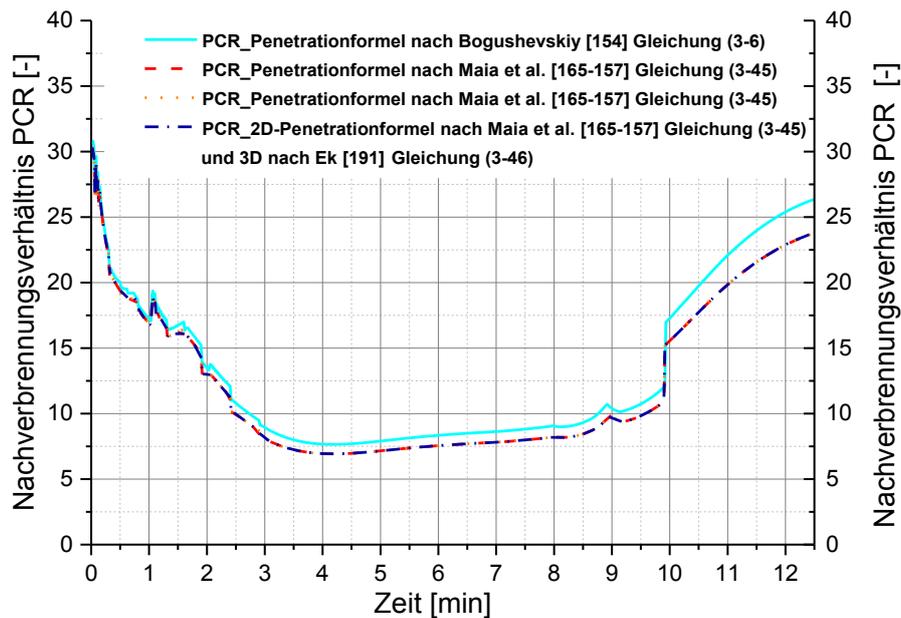


Abbildung 3-26: Vergleich der Auswirkungen unterschiedlicher Formeln der Penetrationstiefe auf das Post Combustion Ratio

3.1.5 Auswertung des Nachverbrennungsverhältnisses während des Hauptblasprozesses auf Grundlage von Abgasdaten der VASD

Die Grundlage der Berechnung des Nachverbrennungsverhältnisses liegt in der Stickstoffbilanz. Ausgehend davon wird der Sauerstoffeintrag durch die Falschluff errechnet und in weiterer Folge der CO_2 -Anteil bedingt durch die Nachverbrennung. Aus der Aufstellung der Berechnung lässt sich erkennen, dass bei steigendem Eintrag des Stickstoffvolumenstroms der Falschluffvolumenstrom sinkt und dadurch der prozentuelle Anteil an CO_2 durch die Nachverbrennung steigt.

Die Bilanz zeigt jedoch lediglich die halbe Wahrheit, denn die verschiedenen sich überlagernden Reaktionen wie:

- durch Entsäuerung des Karbonat-Anteils im Kalk entsteht CO_2 ,
- dieses kann nach der Boudouard-Reaktion zu CO reagieren,
- die Sauerstoffbilanz sollte einen weiteren Hinweis über das Nachverbrennungsverhältnis geben,
- der möglicherweise überstöchiometrisch (nicht verbrauchte) Sauerstoff (excess Sauerstoff aus der Lanze) kann ebenfalls zu Oxidation des entstehenden CO führen.

Die nachstehenden Gleichung (3-47) bis (3-51) verdeutlichen den verwendeten Berechnungsweg.

$$\dot{V}_{O_2(FL)} = \left(\dot{V}_{N_2(AG)} - \dot{V}_{N_2(SP)} - \dot{V}_{N_2(AB)} - \dot{V}_{N_2(LA)} \right) \cdot \frac{0.21}{0.79} \quad (3-47)$$

$$\dot{V}_{(KG)} = \left(\dot{V}_{CO(KG)} + \dot{V}_{CO_2(KG)} \right) \quad (3-48)$$

$$\%CO_{2(KG)} \dot{V}_{(KG)} = \%CO_{2(AG)} \cdot \dot{V}_{(AG)} - \frac{\left(\dot{V}_{O_2(FL)} - \dot{V}_{O_2(AB)} \right)}{2} - \%CO_{2(FL)} \cdot \dot{V}_{(FL)} \quad (3-49)$$

$$\%CO_{(KG)} \dot{V}_{(KG)} = \%CO_{(AG)} \cdot \dot{V}_{(AG)} + \frac{\left(\dot{V}_{O_2(FL)} - \dot{V}_{O_2(AB)} \right)}{2} \quad (3-50)$$

$$PCR = \frac{\%CO_{2(KG)}}{\%CO_{(KG)} + \%CO_{2(KG)}} \cdot 100 \quad (3-51)$$

Tabelle 3-XXII: Legende der zuvor beschriebenen Symbolik der Gleichung (3-47) bis (3-51)

| Abkürzung | Einheit | Bezeichnung |
|-----------|------------------|-----------------------|
| \dot{V} | $Nm^3 s^{-1}$ | Volumenstrom |
| FL | $Nm^3 s^{-1}$ | Falschlufft |
| AG | $Nm^3 s^{-1}$ | Abgas |
| AB | $Nm^3 s^{-1}$ | Abschleierung |
| LA | $Nm^3 s^{-1}$ | O ₂ -Lanze |
| SP | $Nm^3 s^{-1}$ | Spülung |
| KG | $Nm^3 s^{-1}$ | Konvertergas |
| % | 10 ⁻² | Atom-, Molprozent |

Die nachfolgenden Diagramme zeigen den Vergleich zwischen dem berechneten Nachverbrennungsverhältnis aus der N₂-Bilanz (blau) mit dem im Programm (rot) verwendeten. Die blaue Linie kennzeichnet das Nachverbrennungsverhältnis, welches über eine N₂-Bilanz und den Abgasanalysedaten der voestalpine Stahl Donawitz ermittelt wurde. Die rote Kurve veranschaulicht das PCR-Berechnungsergebnis aus dem derzeitiger verwendeten Modell. Vorweg sollte erwähnt sein, dass die Energiemenge der Nachverbrennung (Q_{PC}) zu 25% (PC_{heat-consumption}) als Q_{income} in die Wärmebilanz eingeht (siehe Gleichung (3-52)).

$$Q_{PC} = H_{form-PC} \cdot Rate_{CO} \cdot \frac{PCR}{1 - \frac{100}{PCR}} \cdot PC_{heat-consumption} \quad (3-52)$$

Der Weg des Abgases bis zum Messsystem der voestalpine Stahl Donawitz benötigt zirka 60 Sekunden. Die angenommene Verzögerungszeit beruht auf dem Reagieren des O₂-Wertes der Messung (unter 20 vol.%). In **Abbildung 3-27** verdeutlicht der Vergleich der beiden Kurven, dass das Nachverbrennungsverhältnis über die Abgasanalysedaten zu deutlich höheren Werten führt. Die zu hohen Werte unterliegen unterschiedlichen Einflüssen, welche das Ergebnis teilweise stark verzerren können, wie bspw.:

- der Ort der Messung (vor bzw. nach dem Verdampfungskühler),
- die Art des Messsystems,
- die tatsächliche Menge an Abschleierungs- und Spülgasstickstoff.

Die folgenden Diagramme der Chargen (Nr 471376-471374) der zweiten Versuchskamagne in Donawitz, welche mit definiertem Schrott und ohne Magnesit-Chargierung durchgeführt wurden, weisen ähnliche Verläufe auf.

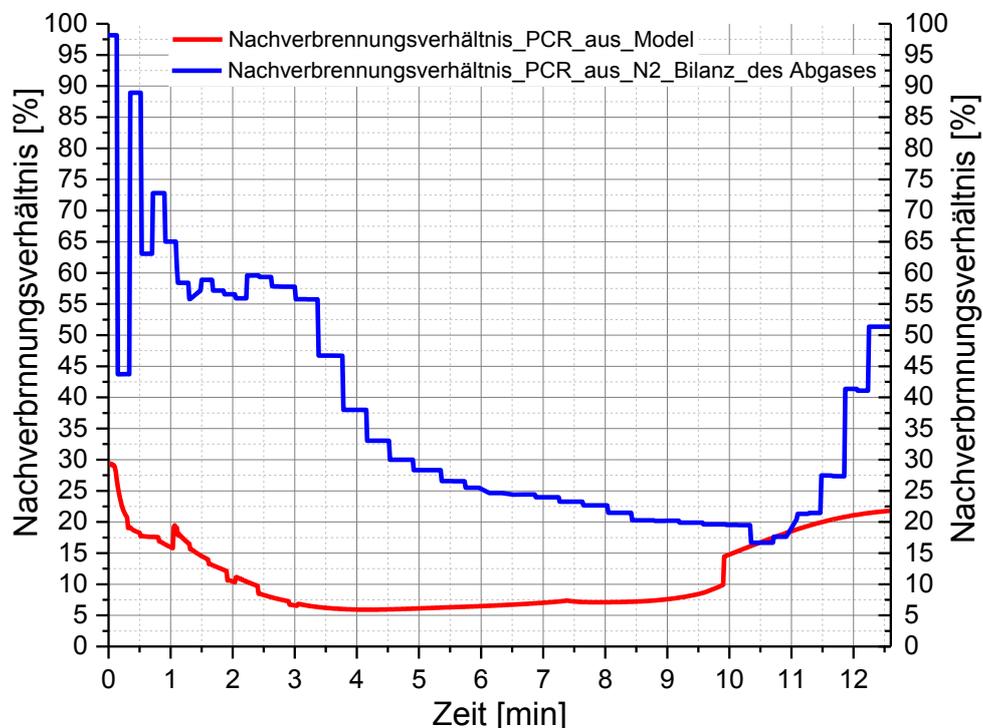
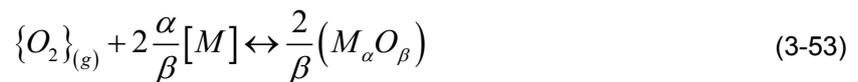


Abbildung 3-27: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N₂-Bilanz) herausgerechneten Nachverbrennungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471377

Abbildung 3-28 veranschaulicht die Auswertung des Nachverbrenungsverhältnis der zweiten Charge. Hier sei anzumerken, dass die Länge der Haltepunkte auf der Änderung der Abgaszusammensetzung beruht. Da die Datenaufzeichnung erst ab einer definierten Änderung die Messwerte in dem System speichert. Das Nachverbrenungsverhältnis weist in den ersten Minuten einen sehr großen Wert auf. Dies begründet sich auf der Sauerstoffaffinität (A) der gelösten Elemente im Roheisen wie Si, Mn, P, V, Ti, S, C etc. [77]. Die Reaktionsgleichung (3-53) und (3-54) veranschaulicht die mathematische Formulierung.



$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = -\Delta_R G^\circ - RT \ln \left(\frac{a_{(M_\alpha O_\beta)}^{2/\beta}}{a_{[M]}^{2/\beta} \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ} \right)} \right) = -\Delta_R G^\circ - RT \ln \left(\frac{a_{(M_\alpha O_\beta)}^{2/\beta}}{\gamma_{[M]}^{2/\beta} \cdot x_{[M]}^{2/\beta} \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ} \right)} \right) \quad (3-54)$$

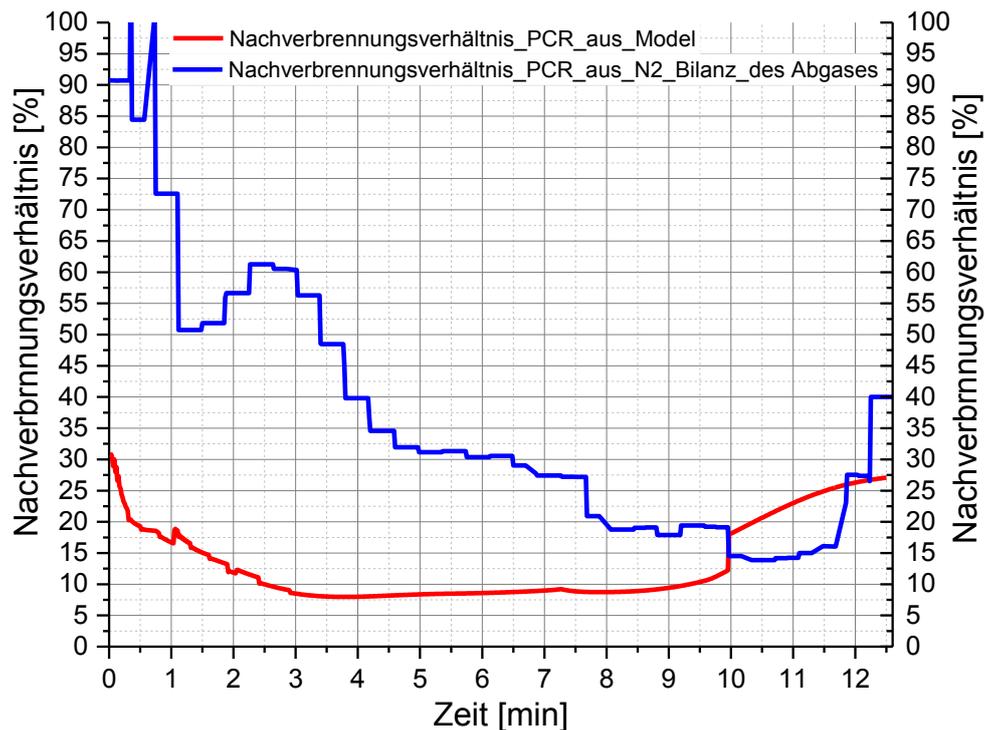


Abbildung 3-28: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N₂-Bilanz) herausgerechneten Nachverbrenungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471378

Die Auswertung der Abgasanalysedaten der Chargen.-Nr. 471379 und deren Gegenüberstellung mit den im Programm genutzten PCR, stellt **Abbildung 3-29** dar. Diese Charge zeigt die zeitlich längsten gleichbleibenden Abgaszusammensetzungen, wodurch die Haltelinien entstehen. Ein möglicher Hintergrund könnte durch den hohen Schwefelgehalt im

Roheisen liegen. Die Ergebnisse von **K. Gu et al.** ^[193,194] zeigen eindeutig, dass die Entkohlungsgeschwindigkeit sowie die Entphosphorung vom Schwefelgehalt abhängen. Da alle nachfolgenden Chargen ähnliche Verläufe aufzeigen, wurden die Diagramme im Anhang 8.3 dargestellt.

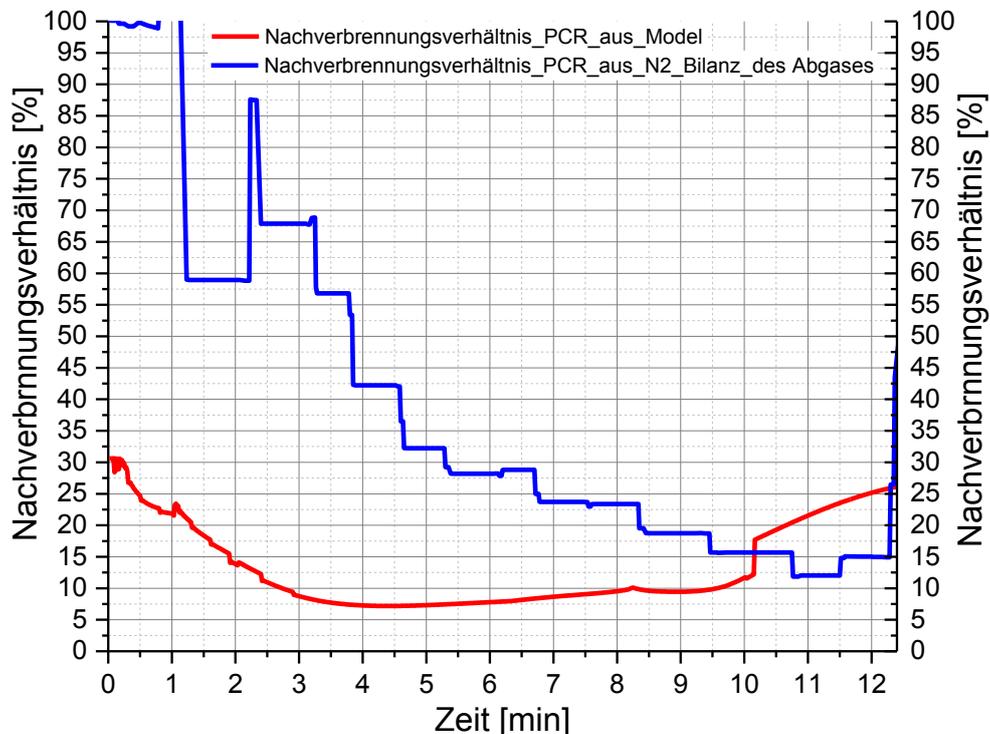


Abbildung 3-29: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N₂-Bilanz) herausgerechneten Nachverbrennungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471379

3.1.6 Schlussfolgerung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nicht nur die hier dargelegten Daten validiert, Verweis auf Endbericht ^[195]. Die erste Validierung erfolgte mittels 520 Chargen der VASD. Ausgehend davon zeigten sich die stärkst beeinflussenden Parameter hinsichtlich der Modellrechnung. In weiterer Folge wurden zwei weitere Validierungen, von Versuchstagen an denen definierter Schrott (Schienenschrott) zum Einsatz kam, durchgeführt. Zusätzlich wurden Daten der VASL herangezogen um ebenso sekundlich aufgezeichnete Parameter wie Lanzenstellung, O₂-Volumenstrom, Druck nach dem Regelventil und der Inertgas-Volumenstrom, die nun auch sekundlich im Programm verarbeitet werden, zu validieren. Die Auswertung zeigte eindeutig, dass das Programm sehr sensible auf die eingegeben Daten reagiert. Dies ist programmtechnisch gesehen gut, hinsichtlich des Einsatzes als Betriebsmodell leider nachteilig. Die Stabilität kann jedoch durch programmiertechnische Maßnahme erreicht werden.

3.2 Validierung des Schrottaufschmelzverhaltens

In den nachfolgenden Unterpunkten werden kurz die Berechnungsgrundlagen dargestellt, um einen Überblick zu erhalten warum sich das Ergebnis der Rechnung verändert. Schrott stellt das mengenmäßig zweitgrößte Chargiermedium dar. Des Weiteren hat das Schmelzverhalten maßgeblichen Einfluss auf den Temperaturverlauf der Schmelze. Wodurch wiederum die Thermodynamik und die Kinetik der ablaufenden Reaktionen beeinflusst werden. Um die Trajektorien der einzelnen Elemente so realitätsnah wie möglich abzubilden, erfordert es genaueste Kenntnisse über das Verhalten des Schrottes.

3.2.1 Berechnungsgrundlagen der Schrottauflösung

Als Grundlage für die Berechnungen dienen die chemische Zusammensetzung, die Temperatur und der Durchmesser der Schrottpartikel $D_{particle}$. Somit erfolgt am Start die Berechnung der Anzahl der Schrottpartikel ($N_{particles}$) durch folgende Gleichungen ((3-55) bis (3-57)):

$$V_{particle} = \frac{4 \cdot \pi \cdot (0.5 \cdot D_{particle})^3}{3} \quad (3-55)$$

$$m_{particle} = \frac{V_{particle}}{\rho_{particle}} \quad (3-56)$$

$$N_{particles} = \frac{m_{total}}{m_{particle}} \quad (3-57)$$

Dieser Formalismus geht davon aus, dass alle chargierten Materialien in Form einer Kugel aufgelöst werden. Für die Überprüfung des Einflusses der Schrottforn auf das Auflösungsverhalten wurde dafür ein neuer Formalismus implementiert um ebenfalls einen Zylinder zu beschreiben. Da für die Dichte bisher ein konstanter Wert Verwendung fand, wurde eine neue Formel (siehe Gleichung (3-58)) von **Miettinen et al.** ^[5] verwendet, um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur auf die Dichte ebenfalls einzubinden. Die Konzentrationen von Nickel, Chrom und Molybdän wurden aus der ursprünglichen Formel entfernt, da diese nicht in das Berechnungsprogramm einfließen.

$$\begin{aligned} \rho^{\text{Ferrit}} = & 7875.96 - 0.2970 \cdot T - 5.62 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \\ & + \left(-206.35 + 0.00778 \cdot T + 1.472 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \right) C_C^\alpha \\ & - 36.86 \cdot C_{\text{Si}}^\alpha - 7.24 \cdot C_{\text{Mn}}^\alpha \end{aligned} \quad (3-58)$$

Für die Berechnung des Zylindervolumens (V_{particle}) wurde die nachstehende Formel verwendet.

$$V_{\text{particle}} = (0.5 \cdot D_{\text{particle}})^2 \cdot h \quad (3-59)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Partikelgröße (D_{particle}), die aufzulösende Menge größer als 0 sind und die Metalltemperatur größer als die Temperatur des Partikels erfolgt die weitere Berechnung. Zuerst werden die Oberfläche eines Partikels (siehe Gleichung (3-60) und (3-61)) und nachfolgend die gesamte Oberfläche der aufzulösenden Partikel, Gleichung (3-62), berechnet. Der Faktor K_{surface} bezieht sich hier auf die effektive Oberfläche (S_{overall}).

$$S_{\text{particle-Kugel}} = 4 \cdot \pi \cdot (0.5 \cdot D_{\text{particle}})^2 \quad (3-60)$$

$$S_{\text{particle-Zylinder}} = \pi \cdot D_{\text{particle}} \cdot h \quad (3-61)$$

$$S_{\text{overall}} = K_{\text{surface}} \cdot N_{\text{particles}} \cdot S_{\text{particle}} \quad (3-62)$$

Ursprünglich war geplant lediglich den effektiven Oberflächenkoeffizienten über das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auszudrücken und dadurch den Einfluss auf das Berechnungsergebnis zu finden. Da jedoch die zuvor beschriebenen Gleichungen einen wesentlichen Einfluss haben, wurde der Faktor auf 1 belassen und stattdessen die Gleichungen für einen Zylinder der Höhe $h = 0,2$ m verwendet.

Das Aufschmelzen des Schrottes berechnet sich nach folgender Reihenfolge:

- Über die Schrottzusammensetzung errechnet sich der Schmelzpunkt des chargierten Stahls. Der Formalismus dieser Auswertung basiert auf dem Ansatz von **Miettinen et al.**^[7], wobei auf Grundlage der thermodynamischen Daten ein Regressionspolynom basierend auf der chemischen Zusammensetzung ermittelt wurde (siehe Gleichung (3-63)).^[7] Dieser Formalismus wurde lediglich für diese Validierung verwendet, da die Gleichungen für die Liquidus-Temperatur und -Zusammensetzung des Kohlenstoffes gleichen Ursprung haben müssen. Wenn dies nicht der Fall ist, entstehen mathematische Probleme im diffusionsgetriebenen Auflösungsmodell. Das derzeitige Modell verwendet in FactsageTM Version 7.0 (Datenbank FSstel) gerechnete Liquidus-Linien mit variablen Mn- & Si-Gehalten von je 0.2 bis 1.2 w.% und wird in der Masterarbeit von **Zarl**^[196] beschrieben.

$$\begin{aligned}
 T_L^{F,lowalloy(REG)} = & 1538 - 76.24 \cdot \%C_{Scrap} - 10.3542 \cdot \%C_{Scrap}^2 \\
 & - 11.66 \cdot \%Si_{Scrap} - 4.3512 \cdot \%C_{Scrap} \cdot \%Si_{Scrap} \\
 & - 5.62 \cdot \%Mn_{Scrap} - 0.223 \cdot \%C_{Scrap} \cdot \%Mn_{Scrap} \\
 & - 24.78 \cdot \%P_{Scrap} - 12.9409 \cdot \%C_{Scrap} \cdot \%P_{Scrap}
 \end{aligned} \tag{3-63}$$

- Die Dichte errechnet sich über die Schrotttemperatur und die chemische Zusammensetzung. Das semi-empirische Gleichungssystem (Gleichung (3-58)) entstammt von **Miettinen et al.** [5].
- Zur Berechnung der Radiusabnahme über die Zeit findet das Diffusionsschmelzen (Gleichung (3-22)) statt, wenn die Temperatur der Schmelze niedriger als der Schmelzpunkt des Schrottes liegt. Wenn sich die Metallbadtemperatur über der des Schrottschmelzpunktes befindet, ändert sich das Auflösungsmodell in konvektives Schmelzen, siehe Gleichung (3-24). Dazu finden die Metallbadtemperatur, der Schrottschmelzpunkt, die Metallzusammensetzung, die chemische Zusammensetzung des Schrottes, der Massentransferkoeffizient in der Schmelze, die Mischungsenergie, die Latente Wärme, die H(T)-Funktion, die Dichte und der Zeitschritt Verwendung.
- Über die Schrottgröße, unaufgelöste Menge und die Differenz (Δr) der Auflösungsrate, der nicht aufgelösten Schrottmenge errechnet sich die derzeitige Größe $r(t)$.
- Mittels der Temperatur und der Zusammensetzung des Schrottes errechnet sich die Wärmeleitfähigkeit.

Die Grundlagen für diese Berechnung beruhen auf den Werken von **Miettinen et al.** [5,6]. Diese beiden Veröffentlichungen bzw. die empirischen Formeln für die Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit (λ) bei 25°C, 200°C, 400°C und 1000°C wurden kombiniert. In weiterer Folge wird die Wärmeleitfähigkeit an der Grenzfläche zwischen Schrott und Metallbad berechnet. Dies erfolgt mittels Gleichung (3-67) unter Annahme, dass die Grenzflächen- gleich der Metallbadtemperatur entspricht. Durch Interpolation dieser Daten und der Bildung des Mittelwerts wird die mittlere Wärmeleitfähigkeit des Schrottes kalkuliert.

$$\begin{aligned}
 \lambda_{25^\circ C} = & 80.5 - 45.06 \cdot \%C_{Scrap} + 21.85 \cdot \%C_{Scrap}^2 - 31.57 \cdot \%Si_{Scrap} \\
 & + 11.57 \cdot \%Si_{Scrap}^2 - 12.53 \cdot \%Mn_{Scrap} + 0.959 \cdot \%Mn_{Scrap}^2
 \end{aligned} \tag{3-64}$$

$$\begin{aligned}
 \lambda_{200^\circ C} = & 63.5 - 22.7 \cdot \%C_{Scrap} + 9.612 \cdot \%C_{Scrap}^2 - 17.45 \cdot \%Si_{Scrap} \\
 & + 6.06 \cdot \%Si_{Scrap}^2 - 7.694 \cdot \%Mn_{Scrap} + 0.419 \cdot \%Mn_{Scrap}^2
 \end{aligned} \tag{3-65}$$

$$\lambda_{400^{\circ}\text{C}} = 50.3 - 13.67 \cdot \%C_{\text{Scrap}} + 5.245 \cdot \%C_{\text{Scrap}}^2 - 6.863 \cdot \%Si_{\text{Scrap}} + 1.409 \cdot \%Si_{\text{Scrap}}^2 - 3.996 \cdot \%Mn_{\text{Scrap}} + 0.188 \cdot \%Mn_{\text{Scrap}}^2 \quad (3-66)$$

$$\lambda_{1000^{\circ}\text{C}} = 20.76 + 0.009 \cdot T - 3.267 \cdot \%C_{\text{Scrap}} - 0.7598 \cdot \%Si_{\text{Scrap}} - 0.1432 \cdot \%Mn_{\text{Scrap}} \quad (3-67)$$

An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass in der Veröffentlichung von **Miettinen et al.** [5], im Temperaturterm der Gleichung (3-67) ein negatives Vorzeichen steht. Welches jedoch geändert würde, da die Wärmeleitfähigkeit durch die Phasenumwandlung von Ferrit in Austenit steigen muss. Dies zeigt auch die nachstehende **Abbildung 3-30**.

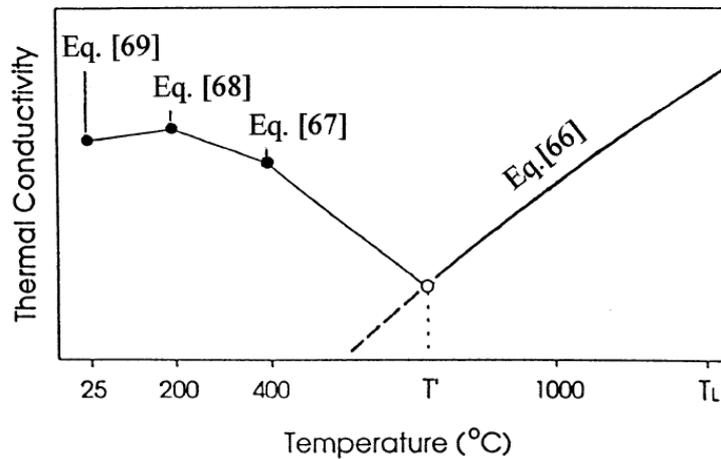


Abbildung 3-30: Schematische Darstellung der Interpolation der thermischen Leitfähigkeit λ für niedrig legierte Stähle unter der Austenitisierungstemperatur T' , durch Anwendung der Gleichungen (Eq.[66] = (3-67)) für T' , bei 400°C (Eq.[67] = (3-66)), bei 200°C (Eq.[68] = (3-65)) und bei 25°C (Eq.[69] = (3-64))

- In der Subfunktion F2 (siehe Anhang 8.5.2) erfolgt die Berechnung des Aufheizens des Schrottes nach Gleichung (3-68) und (3-69). Durch die temperaturabhängige c_p -Funktion ergeben sich jedoch sehr viel größere Werte, wenn die Temperatur im Bereich einer Phasenumwandlung bzw. eines Zweiphasengebietes liegt. Ersichtlich ist dies in den c_p -Diagrammen im 8.4 Implementierung von temperatur- und konzentrationsabhängigen thermodynamischen Daten.

$$Q_{\text{heating}} = \frac{\lambda(\bar{T})}{(0.5 \cdot D_{\text{particle}})} \cdot S_{\text{overall}} \cdot (T_{\text{scrap}}^{\text{interface}} - T_{\text{scrap}}^{\text{core}}) \cdot \Delta t \quad (3-68)$$

$$\Delta T_{\text{heating}} = \frac{Q_{\text{heating}}}{(c_p(T) \cdot m_{\text{scrap}}^{\text{undissolved}})} \quad (3-69)$$

- Der Wärmebedarf für den Schrott wird im Skript CyclicCalculation_Subfunction (siehe Anhang 8.5.1) errechnet. Dazu wird unterschieden ob die Schmelze-Temperatur größer oder kleiner als der Schmelzpunkt des Schrottes ist.
 - ✓ Wenn die Schmelze-Temperatur (T_{melt}) kleiner als die Liquidus-Temperatur (T_{mp}) des Schrottes liegt findet folgende Gleichung (3-70) ihre Anwendung.

$$Q_{scrap} = m_{scrap_diss_rate} \cdot (H^{scrap}(T_{mp}) - H^{scrap}(T_{core})) \quad (3-70)$$

- ✓ Falls die Schmelze-Temperatur jedoch höher als der Schmelzpunkt des Schrottes liegt, wird die Gleichung (3-71) verwendet.

$$Q_{scrap} = m_{scrap_diss_rate} \cdot \left\{ L^{scrap} + (H^{scrap}(T_{melt}) - H^{scrap}(T_{mp})) \right\} \quad (3-71)$$

Das die latente Wärme des Schrottes in Gleichung (3-70) nicht als Formelzeichen in der Gleichung steht, hat den Hintergrund, dass der Wert bereits in $H^{scrap}(T_{mp})$ enthaltenen ist. Dies gilt lediglich wenn $H^{scrap}(T_{mp})$ den höchsten Wert innerhalb der Klammer besitzt. Die zugehörigen Enthalpiewerte (H) wurden mittels Factsage™ Version 7.0 für definierte Schrottsorten der VASD und VASL herausgelesen und als MatFiles implementiert.

3.2.2 Vergleich verschiedener Stoffdaten & Schrottformen auf die Schrottauflösungen & das Elementverhalten

Der ursprüngliche Ansatz von Dr. **Lytvynyuk** ^[1] hatte den Schmelzpunkt des Schrottes als Funktion des Kohlenstoffgehalts, die Dichte, die cp-Werte und die Wärmeleitfähigkeit des Schrottes waren konstant (V1). Zu Beginn wurde die Liquidus-Temperatur in eine von der Temperatur- und chemischen Zusammensetzung abhängige Funktion geändert (V2). In weiterer Folge wurde die Dichte als Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung implementiert (V3). Die nächste Adaptierung liegt in einer temperaturabhängigen Funktion der Wärmeleitfähigkeit des Schrottes. Abschließend wurde eine Berechnung mit einem Zylinder der Höhe $h = 0.2$ m durchgeführt (V4). Die nachstehenden Abbildungen veranschaulichen welche Auswirkungen eine derartige Veränderung auf die erhaltenen Trajektorien und das Endergebnis haben.

Tabelle 3-XXIII: Beschreibung der nachfolgenden Variationen V1-V5

| | Form | Konstanten | Variablen/ Änderungen |
|-----------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| V1 | Kugel | $K_{\text{surface}} = 1,$ $\lambda = 40 \text{ W/(m K)},$ $L = 250 \text{ kJ/kg},$ $\rho = 7800 \text{ kg/m}^3,$ $\bar{c}_p = 469 \text{ J/(kgK)}$ für Gleichung (3-69), $c_p^{\text{solid}} = 700 \text{ J/(kgK)}$ & $c_p^{\text{liq}} = 837 \text{ J/(kgK)}$ für Wärmebilanz | $T_{\text{mp}} = T_{\text{mp}}(\%C^{\text{scrap}})^{(X)}$ $C^{\text{liq}} = C^{\text{liq}}(T_{\text{mp}}, T_{\text{melt}})^{(X)}$ (X) ... Geradengleichung der Liquiduslinie aus Fe-Fe ₃ C-Diagramm aus umgeformter Gleichung (3-72) und (3-73) |
| V2 | Kugel $r = 0.1 \text{ m}$ | | $T_{\text{mp}} = \text{Gleichung (3-63)}, c_p^{\text{solid}} = c_p(\%w_i, T_{\text{scrap}}^{\text{core}}),$ $c_p^{\text{liq}} = c_p(\%w_i, T_{\text{melt}}), L = 257.94 \text{ kJ/kg}$ |
| V3 | Kugel $r = 0.1 \text{ m}$ | | $T_{\text{mp}} = \text{Gleichung (3-63)}, \rho^{\text{Scrap}} = \text{Gleichung (2-96)}$ $c_p^{\text{solid}} = c_p(\%w_i, T_{\text{scrap}}^{\text{core}}), c_p^{\text{liq}} = c_p(\%w_i, T_{\text{melt}})$ $L = 257.94 \text{ kJ/kg}$ |
| V4 | Zylinder mit $h = 0.2 \text{ m}$ $r = 0.1 \text{ m}$ | | $T_{\text{mp}} = \text{Gleichung (3-63)}, \rho^{\text{Scrap}} = \text{Gleichung (2-96)},$ $\lambda = \lambda((3-64) \text{ Gleichungen bis (3-68)}),$ Formänderung durch Ersatz von: Gleichung (3-55) durch (3-59) und Gleichung (3-60) durch (3-61), $c_p^{\text{solid}} = c_p(\%w_i, T_{\text{scrap}}^{\text{core}}), c_p^{\text{liq}} = c_p(\%w_i, T_{\text{melt}})$ $L = 257.94 \text{ kJ/kg}$ |
| V5 | Kugel $r = 0.1 \text{ m}$ | | $T_{\text{mp}} = \text{Gleichung (3-63)}$ $\rho^{\text{Scrap}} = \text{Gleichung (2-96)}$ $\lambda = \lambda((3-64) \text{ Gleichungen bis (3-68)})$ $c_p^{\text{solid}} = c_p(\%w_i, T_{\text{scrap}}^{\text{core}}), c_p^{\text{liq}} = c_p(\%w_i, T_{\text{melt}})$ $L = 257.94 \text{ kJ/kg}$ |

3.2.2.1 Vergleich der Kohlenstoff-Verläufe

Abbildung 3-31 demonstriert, dass durch die Implementierung von temperatur- und zusammensetzungsabhängigen Stoffdaten sich die Kohlenstofflinie zu tieferen Gehalten verschiebt. Die Änderung der Form des aufzulösenden Schrottpartikels zeigt hierbei, dass der Kohlenstoffabbau in den ersten drei Minuten des Prozesses langsamer voranschreitet wenn ein Zylinder betrachtet wird. Der Vergleich der Werte gegen Ende des Blasprozesses verdeutlicht jedoch, dass sich bei der Kugelform (V5) der höchste Endwert einstellt.

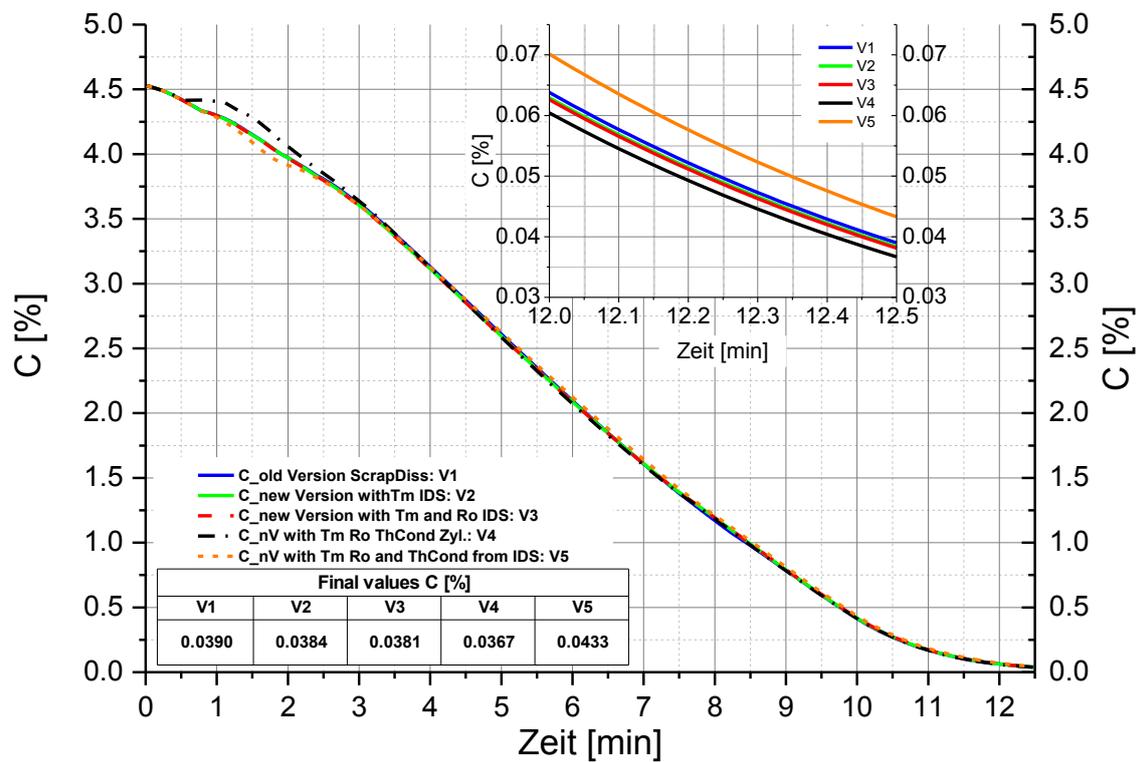


Abbildung 3-31: Vergleich des Kohlenstoffverlaufs für Chargen.-Nr. 471378

3.2.2.2 Vergleich der Temperatur-Verläufe

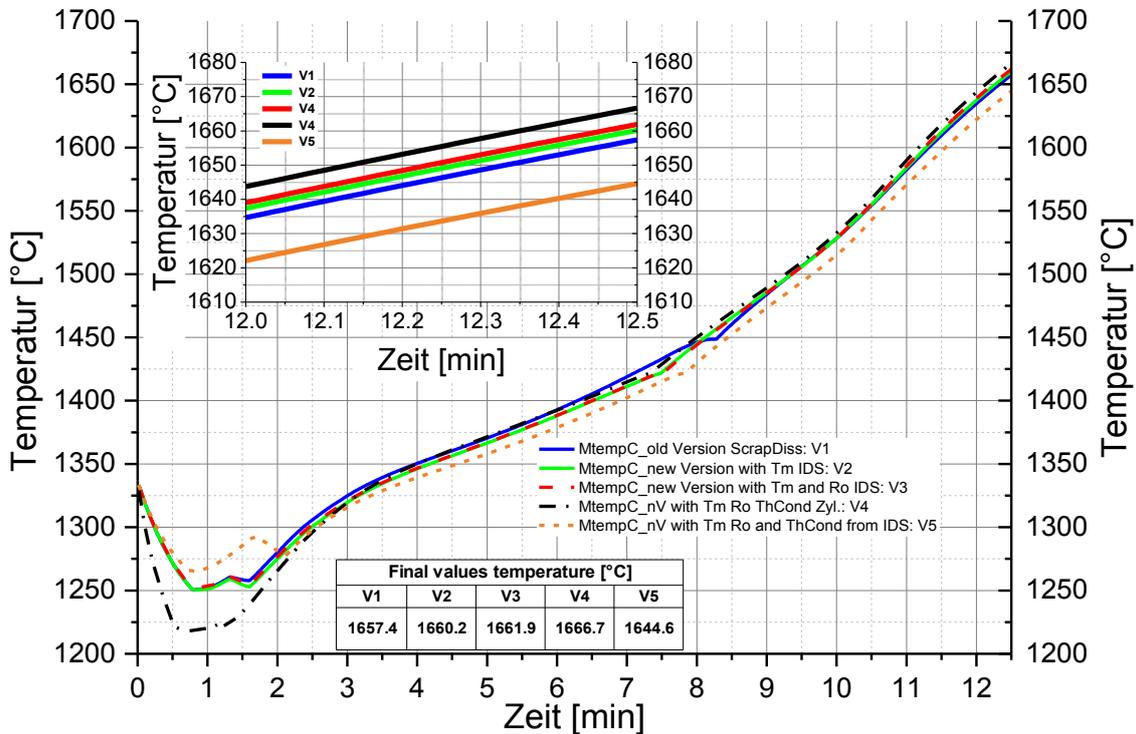


Abbildung 3-32: Vergleich des Temperaturverlaufs für Chargen.-Nr. 471378

Bei Betrachtung der Temperatur-Verläufe in **Abbildung 3-32** zeigt sich eine kontroverse Tendenz im Vergleich zu den Kohlenstoffverläufen. Durch das Einarbeiten von temperatur- und chemischer zusammensetzungsabhängigen Stoffdaten verschieben sich die Endtemperaturen zu höheren Werten. In den ersten Minuten zeigt das Auflösen des Zylinders einen deutlicheren Temperaturabfall verglichen mit den Temperaturverläufen der Kugelschrottauflösung.

3.2.2.3 Vergleich der Phosphor-Verläufe

Abbildung 3-33 veranschaulicht, dass durch die Adaptierung der Stoffdaten der Phosphorgehalt zu niedrigeren Endgehalten und zu späterem Anstieg des Buckels verschoben wird. Die Ergebnisse der letzten Berechnung (**V5**) weisen den niedrigsten Endgehalt und den spätesten Anstieg des P-Buckels auf. Die Änderung der aufzulösenden Schrotfform weist bedingt durch niedrigere Temperaturen in der mittleren Blasezeit einen späteren Anstieg des P-Buckels auf. Jedoch zeigt sich im Falle des Zylinders (**V4**), dass der Endgehalt bedingt durch die höhere Endtemperatur den höchsten Wert erreicht.

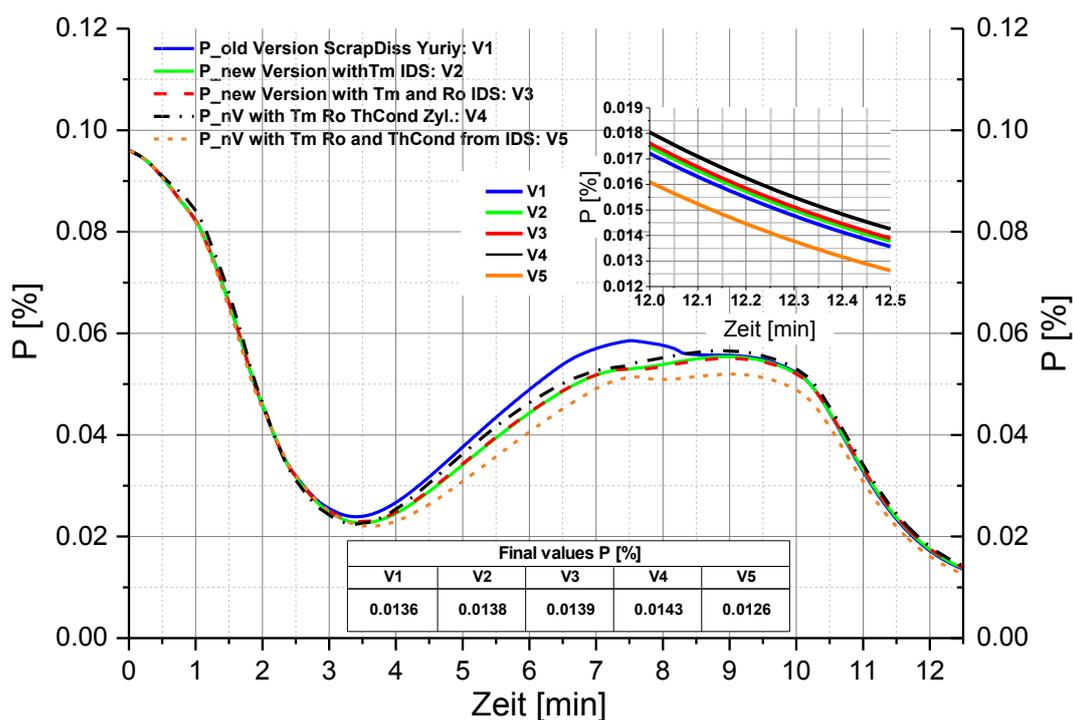


Abbildung 3-33: Vergleich des P-Verlaufs für Chargen.-Nr. 471378

3.2.2.4 Vergleich der Mangan-Verläufe

Der Verlauf des Mn-Gehaltes in **Abbildung 3-34** weist die gleichen Tendenzen wie der Phosphorverlauf in der vorhergehenden Abbildung auf. Dies bedeutet, ein Ansteigen des Endwerts durch Veränderung der Stoffdaten und der Schrottforn.

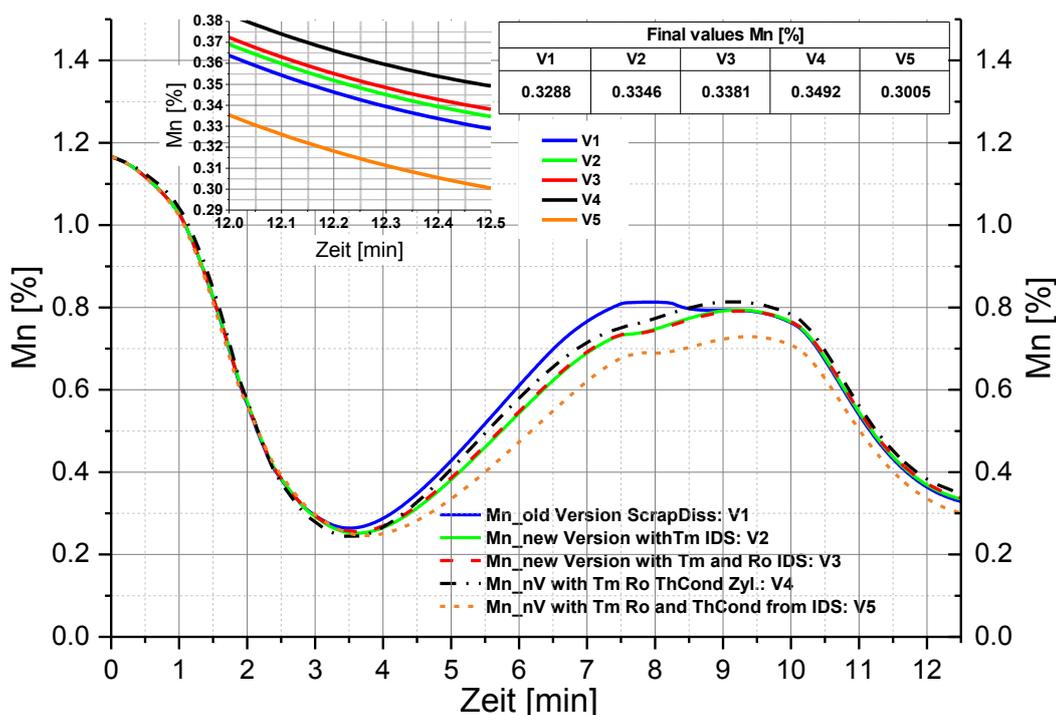


Abbildung 3-34: Vergleich des Mn-Verlaufs für Chargen.-Nr. 471378

3.2.2.5 Vergleich der FeO- und CaO-Verläufe

Die **Abbildung 3-35** veranschaulicht die Auswirkungen der Stoffdatenänderung sowie der Formänderung des auszulösenden Schrottes auf den FeO- und CaO-Gehalt. Die Tabelle verdeutlicht, dass die Endgehalte nur minimalen Schwankungen unterliegen. Der Verlauf während des Hauptblasprozesses zeigt jedoch, dass sich, im Falle von FeO, Unterschiede (zwischen V4 und V5) in den Gehalten von bis zu 18 w.% (2te Min) und bei CaO von bis zu 7 w.% einstellen können.

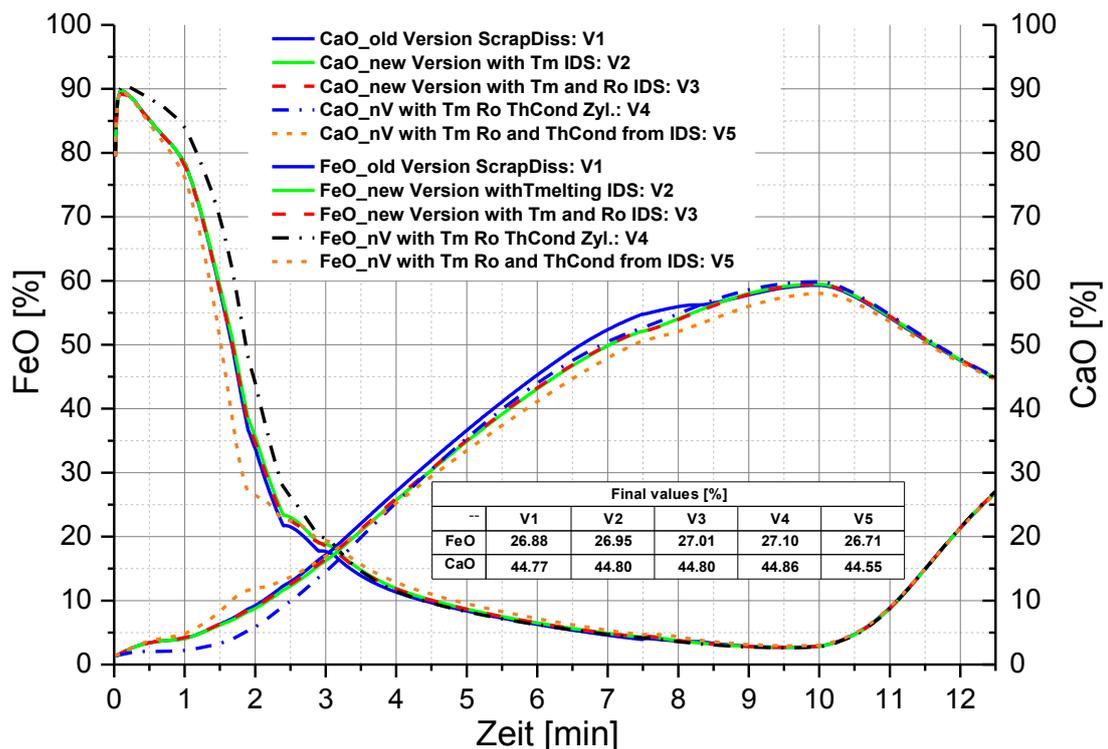


Abbildung 3-35: Vergleich des FeO- & CaO-Verlaufs für Chargen.-Nr. 471378

3.2.2.6 Vergleich der MnO-Verläufe

Der MnO-Verlauf in **Abbildung 3-36** weist hier eine deutlich stärkere Beeinflussung durch das Schrottauflösungsverhalten auf. Wobei sich der Endgehalt um maximal 0.7 w.% und bei Minute 8 um ca. 4 w.% unterscheidet.

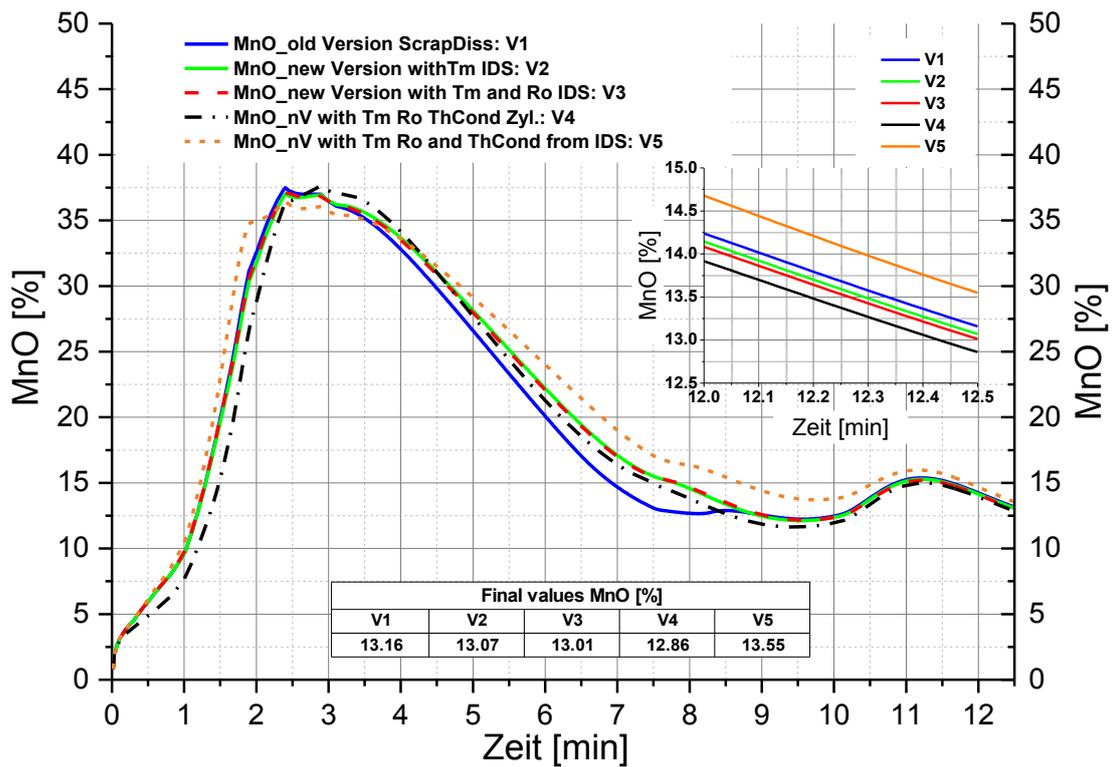


Abbildung 3-36: Vergleich des MnO-Verlaufs für Chargen.-Nr. 471378

3.2.2.7 Vergleich der MgO-Verläufe

Die Endgehalte am MgO in der Tabelle in **Abbildung 3-37** weisen lediglich geringfügige Unterschiede auf. Die Kurvenzüge unterscheiden sich bedingt durch die verschiedene Wärmeabfuhr des Schrottes, welche natürlich den Temperaturverlauf stark beeinflusst.

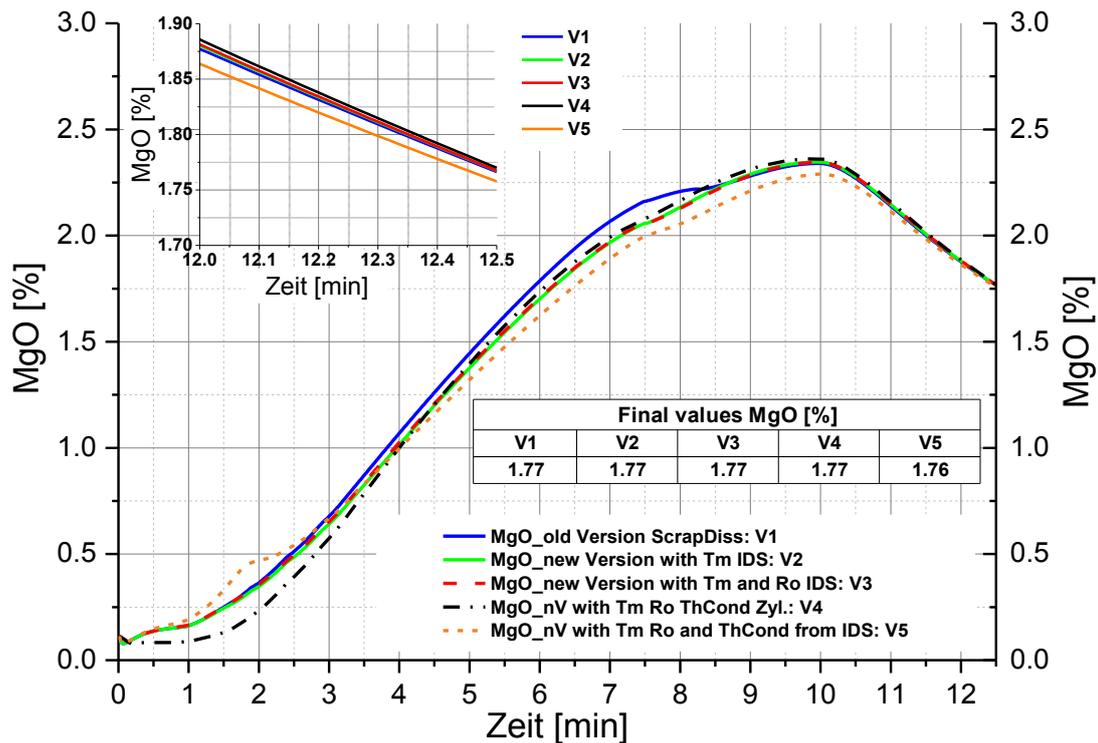


Abbildung 3-37: Vergleich des MgO-Verlaufs für Chargen.-Nr. 471378

3.2.2.8 Vergleich der SiO₂-Verläufe

Der SiO₂-Verlauf in **Abbildung 3-38** zeigt ebenfalls eine geringfügige Beeinflussung durch den sich auflösenden Schrott, bezogen auf den Endgehalt. In den ersten 8 Minuten ergibt sich dennoch ein markanter Unterschied zwischen der aufzulösenden Kugelform und der Zylinderform des Schrottes. Dies ist erkennbar durch den verringerten SiO₂-Gehalt der schwarz-punktierten Linie verglichen zu der blau durchgezogen, blau strichlierten respektive der roten Linie. Durch die Veränderung der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur verschiebt sich der SiO₂-Gehalt wieder zu höheren Werten.

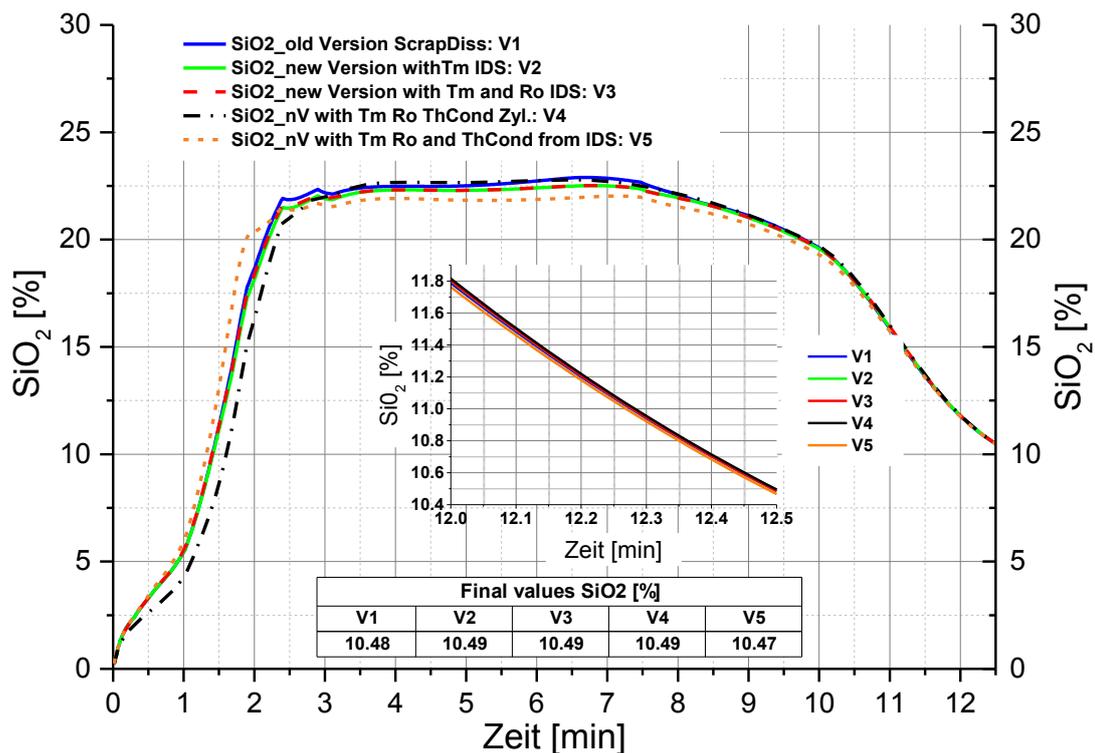


Abbildung 3-38: Vergleich des SiO₂-Verlaufs für Chargen.-Nr. 471378

3.2.2.9 Vergleich der Schrottauflösungs-Verlauf

Abbildung 3-39 veranschaulicht die Auflösung des Schrottes über die Blasezeit. Der Haltepunkt, welcher sich beim Auflösen des zylinderförmigen Schrottes (V4) während den ersten Minuten entsteht, ergibt sich durch einen Anweisungsfehler in der Funktion F20. Der Hintergrund liegt in der Berechnung der Konzentration des Kohlenstoffes an der Liquidus-Linie. Im ursprünglich verwendeten Modell errechnet sich diese über eine Funktion der Schmelze-Temperatur, ersichtlich in den nachstehenden Gleichungen (3-72), wenn der Kohlenstoff im Metallbad kleiner als 4.34 wt.% ist.

$$\%C_{liq} = \frac{54 - \sqrt{2916 + 32.52 \cdot (1809 - T_{HM})}}{-16.26} \quad (3-72)$$

Falls der Kohlenstoffgehalt über dem des Eutektikums des binären Fe-Fe₃C-Diagrammes (4.34 wt.%) liegt, wurde Gleichung (3-73) herangezogen.

$$\%C_{liq} = \frac{T_{HM} - 1420}{104.4} \quad (3-73)$$

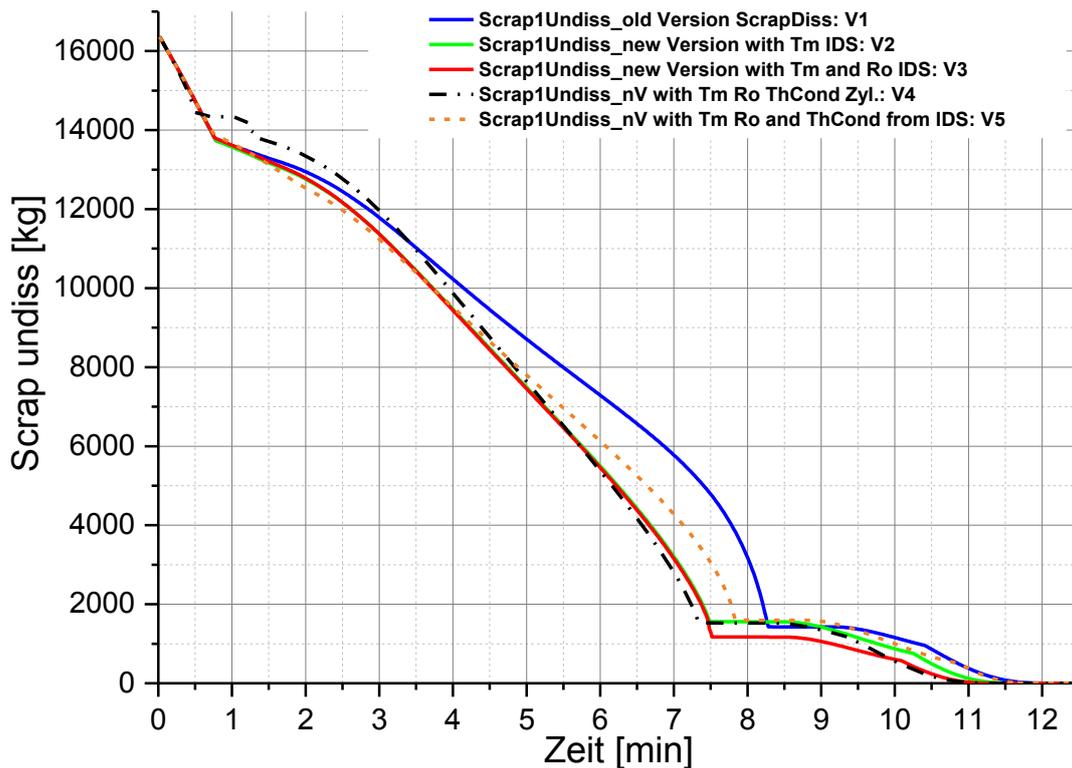


Abbildung 3-39: Vergleich des Schrottauflösungsverlaufs für Chargen.-Nr. 471378

Da bei dieser Schmelze der Kohlenstoffgehalt im Roheisen (4.56 wt.%) beträgt, wurde hier Gleichung (3-73) in ersten Berechnungsschritten verwendet. Diese Formel erweist sich jedoch als falsch. Denn der Vergleich der Formeln mit dem Ergebnis, zeigt dass der Haltepunkt dadurch entsteht, dass ein C_{liq} -Wert kleiner als der Kohlenstoffgehalt im Schrott wird (gekennzeichnet durch die beiden vertikalen schwarzen Linien). Dies veranschaulicht die nachstehenden **Abbildung 3-40**. Die gelbe Linie repräsentiert den Liquidus-Kohlenstoffgehalt über dem eutektischen Punkt. Die grüne Linie veranschaulicht den Kohlenstoffgehalt des Metallbades über den Blasprozess. Der schwarze Punkt zeigt, dass ab einem Kohlenstoff von 4.417 wt.%, bei dieser Temperatur der Gehalt des C_{liq} unter dem des Schrottes (0.737 wt.%) liegt. Den Verlauf des Liquidus-Kohlenstoffgehalts der Gleichung (3-72) illustriert die orange Linie. Durch die Implementierung der neuen FactSage™ Phasendiagramme tritt dieser Fehler nicht mehr auf.

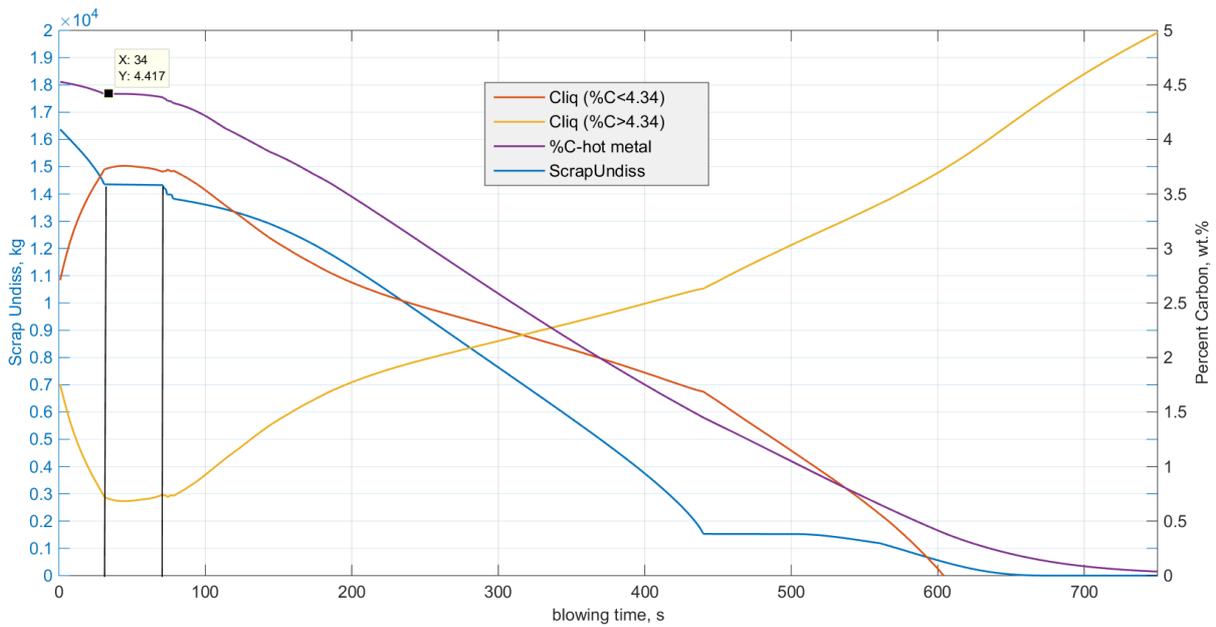


Abbildung 3-40: Begründung des ersten Auflösungsstopps

3.2.2.10 Vergleich der Kalkauflösungs-Verläufe

Die verminderte bzw. erhöhte Wärmeabfuhr des Schrottes beeinflusst ebenfalls, wenn auch lediglich marginal, das Auflösungsverhalten des Kalks in der Schlacke, erkennbar in der nachstehenden **Abbildung 3-41**.

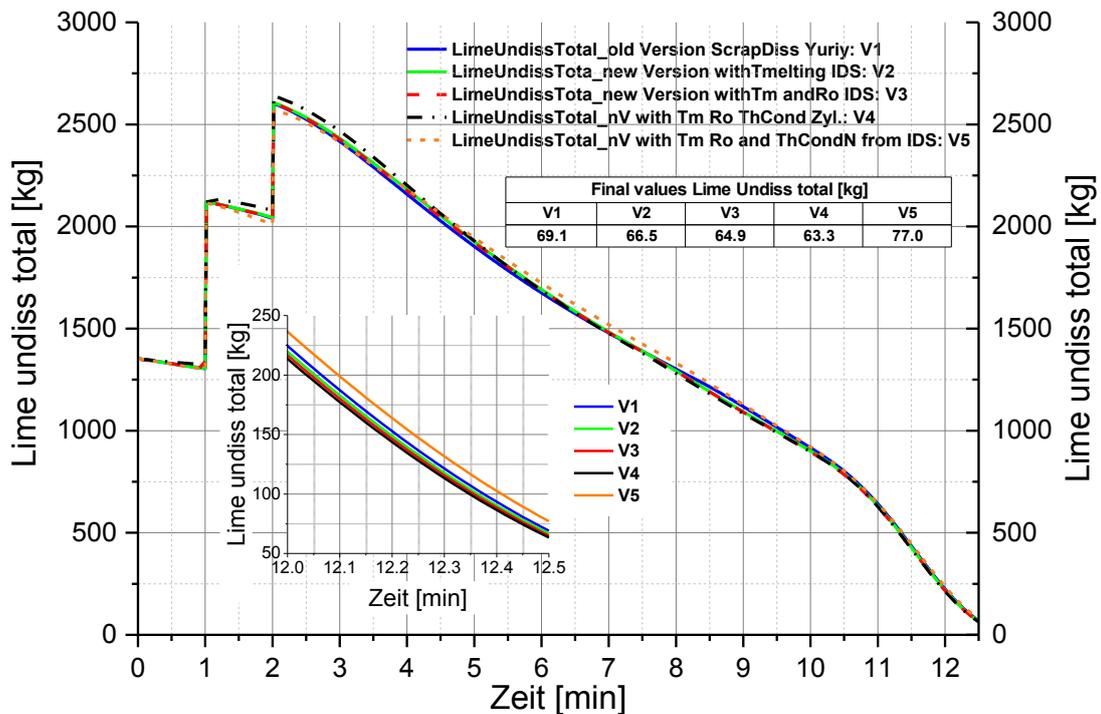


Abbildung 3-41: Vergleich des Kalkauflösungsverlaufs für Chargen.-Nr. 471378

3.2.3 Schlussfolgerung

Die Auswirkungen der Adaptierungen hinsichtlich temperaturabhängiger Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und konzentrationsabhängiger Dichte des Schrottes bis über Schmelzpunkt und Form des Schrottes zeigen, welchen starken Einfluss diese auf die erhaltenen Trajektorien der einzelnen Elemente haben. Durch die Implementierung temperatur- und konzentrationsabhängiger Werte sowie eine auf thermodynamischen Daten basierende Ermittlung der Kohlenstoffkonzentration an der Liquidusline (FactSageTM) ist ein großer Schritt in eine genauere Modellierung des Schrottaufschmelzens erfolgt.

3.3 Re-Evaluierung des angepassten Modells anhand den Daten der Versuchskonverter-Kampanien bei MEFOS – Imphos Projekt

Die nachstehenden Unterpunkte befassen sich mit einer Gegenüberstellung der errechneten Daten aus dem Programm zu den analysierten Proben der Imphos Kampagne (bei MEFOS im Jahr 2005-2009). Hierzu wurden die benötigten Daten (Charge S1840) freundlicherweise von Hr. Millman zur Verfügung gestellt. Die Beprobung des MEFOS-Konverters während des Blaseprozesses stellt die neuesten und umfangreichsten Untersuchungen hinsichtlich der Tropfengröße und Reaktionsfläche dar. Daher dient diese der Re-Evaluierung der neu implementierten Formel der Reaktionsfläche.

3.3.1 Kurze Beschreibung der Abläufe in Lulea

Eine schematische Darstellung des Konverters zeigt **Abbildung 3-42**. Die Badspiegelhöhe von flüssigem Stahl in dem neu ausgemauerten Konverter liegt bei 660 mm Abstand vom Gefäßboden. Als Ausmauerung diente Mag-C Steine und eine einzelne Bodenspüldüse, wobei Stickstoff mit einer Nominalrate von $0.5 \text{ Nm}^3/\text{min}$ zugeführt wurde. Die wassergekühlte Sauerstoffflanze war als Einloch-De-Laval Düse ausgeführt und wurde mit einer nominalen Sauerstoffblasrate von $17 \text{ Nm}^3/\text{min}$ betrieben. ^[197]

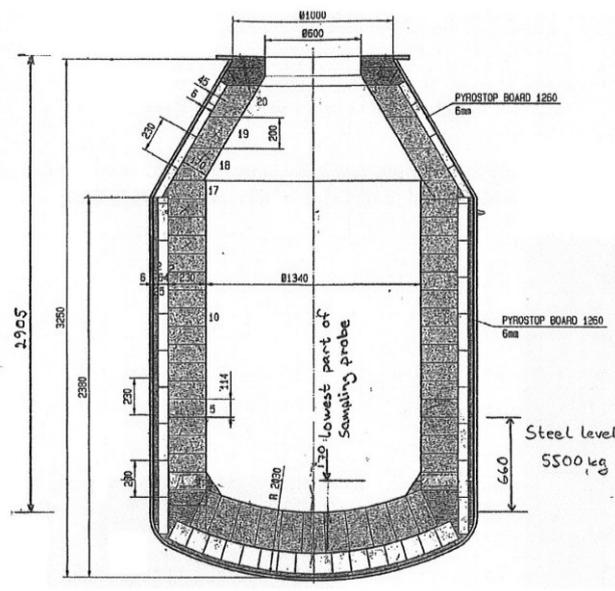


Abbildung 3-42: Schematische Zeichnung des MEFOS 6 t Konverters ^[197]

3.3.1.1 Konverter-Betriebsweise und Einsatzmaterialien

Das chargierte Roheisen lieferte der MEFOS 6 t Elektrolichtbogenofen (EAF), welcher mittels nachstehend abgebildetem Roheisen (**Abbildung 3-43** - rechts) betrieben wurde. Für jeden Versuch wurde das Roheisen aus dem EAF adjustiert an die Zielanalyse mittels FeSi, FeMn und FeP und anschließend abgestochen in die Chargier-Pfanne. ^[197]



Abbildung 3-43: Chargierte Materialien: verwendeter Kühlschrott für den Konverter (links) und chargiertes Roheisen (fest) für EAF (rechts) ^[197]

Die nachfolgende **Tabelle 3-XXIV** listet die chargierten Zusammensetzungen des eingesetzten Roheisens und des chargierten Schrottes auf. An dieser Stelle sei schon darauf hingewiesen, dass der gewählte Schrott (Späne siehe **Abbildung 3-43** - links) notwendig war, um die angewandte Art der Beprobung durchführen zu können.

Tabelle 3-XXIV: Einsatzanalysen der Charge Nummer S1840 ^(Millman e-mail)

| | Einheit | Roheisen | Schrott |
|-------|---------|----------|---------|
| C | w. % | 3.79 | 0.07 |
| Si | w. % | 0.58 | 0.07 |
| Mn | w. % | 0.42 | 0.6 |
| P | w. % | 0.084 | 0.013 |
| S | w. % | 0.054 | 0.007 |
| V | w. % | 0 | 0.006 |
| Ti | w. % | 0 | 0 |
| Masse | t | 4.63 | 0.7 |
| Temp. | °C | 1294 | 20 |

Die nachstehende **Tabelle 3-XXV** veranschaulicht die Analyse des eingesetzten Kalks.

Tabelle 3-XXV: Analyse des chargierten Kalks ^[197]

| | Einheit | Kalk |
|--------------------------------|---------|------|
| CaO | w. % | 92.2 |
| TiO ₂ | w. % | 0.03 |
| SiO ₂ | w. % | 1.8 |
| MnO | w. % | 0.03 |
| Fe ₂ O ₃ | w. % | 0.5 |
| MgO | w. % | 1.6 |
| P | w. % | 0.01 |
| CO ₂ | w. % | 1.2 |
| Masse | t | 0.3 |
| Temp. | °C | 20 |

Die nachstehenden Tabellen stellen die weiteren Einstellungen wie Konverter-Parameter (**Tabelle 3-XXVI**) und Blase- und Spülbedingungen (**Tabelle 3-XXVII**) dar.

Tabelle 3-XXVI: Konverter-Parameter ^(Millman e-mail)

| | Einheit | Konverter Parameter |
|-----------------------------------|---------|---------------------|
| Konverter-Höhe | m | 2.905 |
| Konverter-Durchmesser | m | 1.34 |
| Konverter-Mund Durchmesser | m | 0.6 |
| Tiefe des Metallbades | m | 0.66 |
| Durchmesser der CD-Düse (bei M=1) | m | 0.032 |
| Anzahl der CD- Düsen | - | 1 |
| Winkel der Düsen zur Lanzenachse | ° | 0 |
| Anzahl der Spüler | | 1 |

Für die Chargennummer S1840 wurden keine weiteren Materialien zugesetzt. Die Fitting-Parameter wurden für die Berechnungen so eingestellt, dass diese keine Auswirkungen auf

die Berechnungen hatten. Dadurch soll eine Überprüfung der Reaktionsfläche bzw. der neu entwickelten Formel, welche über die Tropfendurchmesser auf die Fläche rechnet, gewährleistet werden. Die Stärke der FF-Ausmauerung beträgt 0.23 m, was einer Neuzustellung entspricht.

Tabelle 3-XXVII: Blase- und Spülbedingungen ^(Millman e-mail)

| Periode | Zeit, min | Lanzenstellung, m | Blase-Rate, Nm ³ /min |
|--------------|-----------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 3 | 1.8 | 17 |
| 2 | 4.2 | 1.7 | 17 |
| 3 | 5 | 1.6 | 17 |
| 4 | 6 | 1.6 | 17 |
| 5 | 7 | 1.6 | 17 |
| 6 | 10 | 1.6 | 17 |
| 7 | 11 | 1.6 | 17 |
| 8 | 12 | 1.6 | 17 |
| 9 | 14 | 1.6 | 17 |
| 10 | 17 | 1.6 | 17 |
| Bodenspülung | | | |
| Periode | Zeit, min | Stickstoff, Nm ³ /min | Argon, Nm ³ /min |
| 1 | 17 | 0.5 | 0 |

3.3.1.2 Probenahme-System und Ablauf

Das Probenahmesystem, Behältern aus hoch zirkonhaltigem Feuerfest beschichtetem Stahl, wurde von Corus UK entwickelt. Das System bestand aus einer einmal verwendbaren Einheit aus einer Probenahme-Lanze mit der sieben Schlacken/Metal Emulsions-Proben simultan aus definierten Höhen innerhalb des vollständig instrumentierten MEFOS 6 t Pilotanlagen BOS Konverter entnommen wurden. Ein automatisches Probelanzen-Übergabesystems dient zur Bereitstellung von neuen Probelanzen für die achtmalige Probennahme während jeden Versuches (alle 2 Minuten nach dem Start des Blasvorganges). ^[197]

Das Behältnis zur Beprobung wurde so massiv wie möglich dimensioniert, um eine möglichst schnelle Abkühlung und Erstarrung der Probe zu erlangen und das Auftreten der ablaufenden chemischen Seigerungen und Verklebungen zu minimieren. ^[197]

Corus NL analysierte mittels SEM-EDS (Secondary electron microscopy - energy dispersive spectroscopy) und EPMA-WDS (electron probe microscopy analysis – wave length dispersive spectroscopy) die Proben, um eine Beziehung zwischen Tropfengröße und Raffinierungskapazität zu erlangen. Des Weiteren dienten SEM Bilder zur direkten Beobachtung der Dikalziumsilikat (C2S) Stabilität während des Blasprozesses und ebenso zur Charakterisierung des Kalkauflösungsverhaltens. ^[197]

Die Beprobung erfolgt über ein automatisches Probenlieferungssystem. Nach der Positionierung der Verfahreinheit werden alle 7 Probenbehälter (geschlossen) simultan in die Position zur Beprobung gefahren. Nach Erreichen der Endposition erfolgt das automatisierte Öffnen der Behälter für 3 (bis 5) Sekunden, um eine vollständige Füllung zu erlangen. Anschließend werden die Probendeckel nach unten gefahren, um die Behälter zu schließen und der Roboterarm hebt zügig die Probenkassette aus dem Tiegel, um diese anschließend in einer Art Revolversystem zu positionieren und mit einer neuen Beprobungs-Lanzen-Einheit zu bestücken (siehe **Abbildung 3-44**). ^[197]

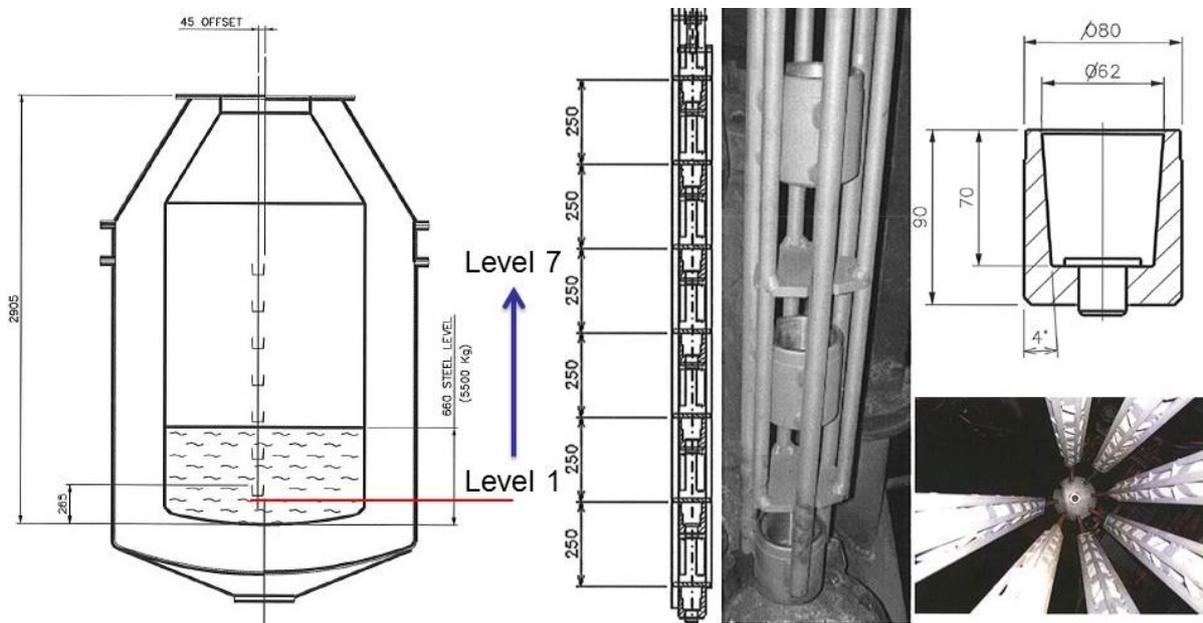


Abbildung 3-44: Probennahme-System bei MEFOS 6 t Konverter ^[197]

3.3.1.3 Endanalyse der Metalphase in S1840

Die nachfolgende **Tabelle 3-XXVIII** stellt das Endergebnis der Rohstahlanalyse dar.

Tabelle 3-XXVIII: Rohstahlanalyse der Charge S1840 ^[197]

| Heat | C, wt. % | Si, wt. % | Mn, wt. % | P, wt. % | S, wt. % | Temp, °C |
|-------|----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| S1840 | 0.02 | 0.000 | 0.05 | 0.009 | 0.03 | 1684 |

3.3.1.4 Endanalyse der Schlackenphase in S1840

Tabelle 3-XXIX zeigt die Endergebnisse der Schlackenanalyse, wobei hier schon der außergewöhnlich erhöhte MgO-Wert ins Auge fällt.

Tabelle 3-XXIX: Schlackenanalyse der Charge S1840 ^[197]

| | Einheit | Wert |
|--------------------------------|---------|-------|
| Heat | - | S1840 |
| FeO | wt. % | 30.40 |
| CaO | wt. % | 26.90 |
| SiO ₂ | wt. % | 6.70 |
| MnO | wt. % | 2.60 |
| P ₂ O ₅ | wt. % | 0.73 |
| V ₂ O ₅ | wt. % | 2.24 |
| MgO | wt. % | 17.66 |
| Al ₂ O ₃ | wt. % | 1.05 |
| S | wt. % | 0.10 |
| B2 | - | 4.01 |

3.3.2 Adaptierung des Badspiegels

Aus **Abbildung 3-42** geht hervor, dass die angegebene Badtiefe lediglich für eine Masse von 5.5 Tonnen und einer neuen Zustellung ihre Gültigkeit besitzt. Aus diesem Grund wurde eine Adaptierung der Badtiefe vorgenommen. Hierzu veranschaulicht **Abbildung 3-45** die Vorgehensweise für die Berechnungen anhand der rot markierten Flächen.

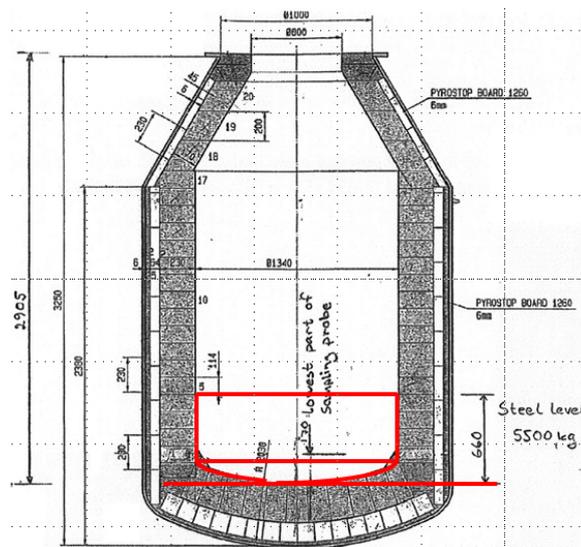


Abbildung 3-45: Adaptierung der Badtiefe anhand der rot markierten Flächen

Die Formel für die Badtiefe (depth of metal bath) errechnet sich ausgehend von der chargierten Masse an Roheisen ($m_{\text{hot metal}}$) und Schrott (m_{scrap}) und über die Annahme, dass das auszufüllende Volumen aus einem Zylindervolumen (V_{cylinder}) und einem Kugelvolumensegment ($V_{\text{sphere segment}}$) besteht. Die nachstehenden Gleichung (3-74) bis (3-78) verdeutlichen den Ablauf.

$$V_{\text{hot metal}} = \frac{m_{\text{hot metal}}}{\rho_{\text{hot metal}}} \quad (3-74)$$

$$V_{\text{scrap}} = \frac{m_{\text{scrap}}}{\rho_{\text{scrap}}} \quad (3-75)$$

$$V_{\text{ges}} = V_{\text{hot metal}} + V_{\text{scrap}} = V_{\text{cylinder}} + V_{\text{sphere segment}} \quad (3-76)$$

$$V_{\text{sphere segment}} = \frac{h_{\text{sphere segment}}^2 \cdot \pi}{3} \cdot (3 \cdot r_{\text{sphere segment}} - h_{\text{sphere segment}}) \quad (3-77)$$

$$\text{depth of metal bath} = \frac{4 \cdot (V_{\text{ges}} - V_{\text{sphere segment}})}{d_{\text{converter}}^2 \cdot \pi} + h_{\text{sphere segment}} \quad (3-78)$$

3.3.3 Vergleich gemessener Werte mit berechneten Ergebnissen

Die Diagramme in diesem Unterkapitel sind mit Hilfe des Programmes Origin[®] digitalisiert worden. Dies dient einer besseren Vergleichbarkeit für die Auswertung der berechneten Ergebnisse mittels MatLab[™]. Die rote durchgezogene Linie repräsentiert die Bulk-

Konzentration des dargestellten Elements. Dies bedeutet, dass diese Analysen sich auf die unteren Behältnisse beziehen, bei denen eine vollständige Füllung durch Metall erreicht wurde. Die blauen Kreise verweisen auf die analysierte Metallphase in den höher positionierten Behältern des Probennahmesystems. Die durchgezogene blaue Linie ist eine mittels polynomialem Fit angepasste Funktion, welche den Verlauf der Konzentration des jeweilig betrachteten Elementes in der Emulsionsphase ersichtlich macht. Diese Art der Formatierung wurde bei allen nachstehenden Diagrammen verwendet.

Zu der farblich grauen Linie muss angemerkt werden, dass die strich-punktierte Linie jenes Berechnungsergebnis widerspiegelt, in dem der Fitting-Parameter (siehe Gleichung (2-95)) für die Interaktionsfläche auf den Wert 1 gestellt wurde. An dieser Stelle sei schon vorgenommen, dass die Ergebnisse dieser Berechnung keineswegs die Realität widerspiegeln. Aus diesem Grund wird nachstehend nicht näher auf diese Ergebnisse eingegangen. Nach genauerer Betrachtung der gemessenen Ergebnisse der Endschlackenanalysen (**Tabelle 3-XXIX**) zeigt sich, dass der MgO-Wert nicht durch die chargierten Materialien entstehen kann. Eine mögliche Erklärung bietet ein Mauerausbruch der feuerfesten Zustellung bzw. ein Ablösen eines Bären von der Lanze. Die grünen Linien zeigen die Ergebnisse der gefitteten Reaktionsfläche nach **Abbildung 3-46** und eine Adjustage des MgO-Gehalt. Wobei dieser lediglich in der Massenbilanz angepasst wurde. Die durchgezogenen schwarzen Linien repräsentieren die Asuwirkungen auf das Berechnungsergebnis mittels selbig gefitteter Reaktionsfläche, aber ohne MgO Anpassung.

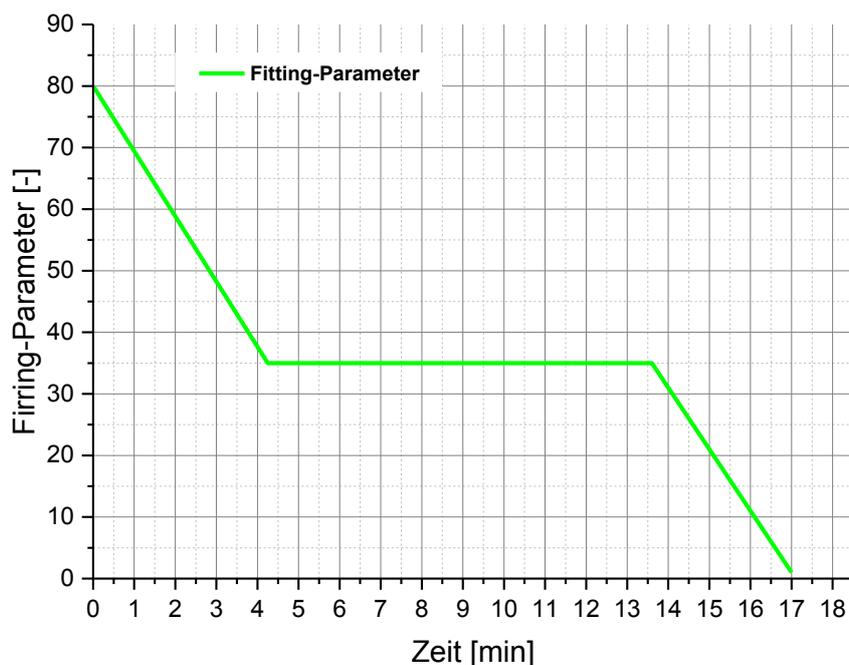


Abbildung 3-46: Verlauf des Fitting-Parameters der Reaktionsfläche

Abbildung 3-47 veranschaulicht, dass der Verlauf des gemessenen Kohlenstoffs eindeutige Unterschiede aufweist. Der Hintergrund liegt in der die Emulsionsphase der Entkohlung, wodurch die über den Impuls des Sauerstoffs herausgeschleuderten Tropfen in die Schlackenphase übergehen. Bei ausreichend hohem FeO-Gehalt reagiert der Kohlenstoff aus den Metalltropfen bevor diese wieder schwerkraftbedingt in die Metallphase übergehen. Eine Begutachtung der gemessenen Werte in der Emulsion zeigt welchen Schwankungen die Konzentrationen des Kohlenstoffs in den Tropfen unterworfen sind. Gerade zum Ende hin vergrößert sich die Schwankungsbreite. Ohne Adaptierung der Reaktionsfläche durch einen Fitting-Parameter errechnet sich eine zu geringe Austauschfläche zwischen Metall und Schlacke, wodurch der Abbau der Elemente nicht repräsentative Ergebnisse liefert. Als Fitting-Parameter wurde ein sich über die Blasezeit anpassende Funktion gewählt (siehe **Abbildung 3-46**). Die Auswertung verdeutlicht jedoch, dass bedingt durch die Berechnungsgrundlage (Annahme einer Homogenität) die berechneten Werte eher der analysierten Emulsionsphase entsprechen, als der Bulk-Konzentration.

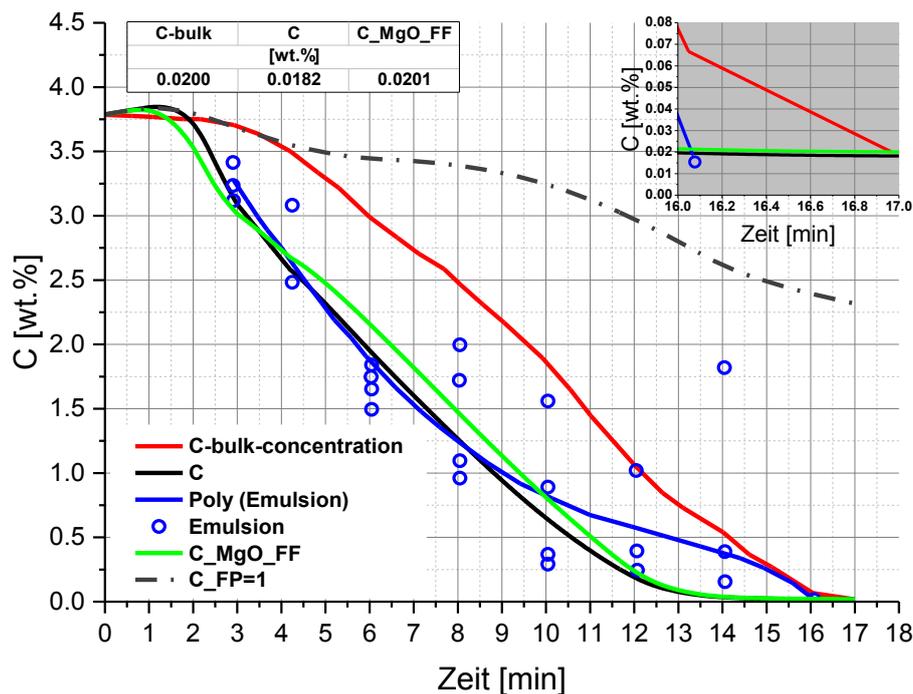


Abbildung 3-47: Gegenüberstellung des Kohlenstoffverlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™

Der Mangan-Verlauf in der **Abbildung 3-48** zeigt, dass die Werte zwischen den analysierten Metalltropfen (Emulsion) und der Bulk-Konzentration erheblichen Schwankungen unterworfen sind. Komplementär zu den Konzentrationsunterschieden zu einem Messzeitpunkt in der C-Konzentration in der Emulsionsphase verlaufen die P-Werte

nachstehend. Hier verringert sich die Streuung der Werte mit längerer Blasezeit und weist gegen Ende die geringste Abweichung auf. Ein Vergleich des C-Gehaltes in der Emulsion mit dem Mn-Gehalt in der Emulsion verdeutlicht warum diese Charge keinen typischen Mn-Buckel ausgebildet hat.

Laut Theorie entsteht die Rückreduktion des verschlackten Mn-Oxides durch den Anstieg der Temperatur über $\sim 1425^{\circ}\text{C}$ und 1 bar CO-Partialdruck, wobei Kohlenmonoxid das stabiler Oxid wird ^[198]. Wenn der kritische Kohlenstoffgehalt in der Metallphase erreicht ist, ändert sich der limitierende Schritt in der Entkohlgeschwindigkeit von Massentransportlimitierung auf eine diffusionslimitierende Reaktion. Die Folge davon liegt im Ansteigen des FeO-Gehaltes durch sinkende C-Aktivität. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht (Prinzip des geringsten Zwangs = LeChatelier) auf die Seite des Mn-Oxides und der Mn-Gehalt in der Metallphase sinkt gegen Ende der Blasezeit. Dieses nicht entstehen eines Mn-Buckels konnte die Berechnung eindeutig abbilden.

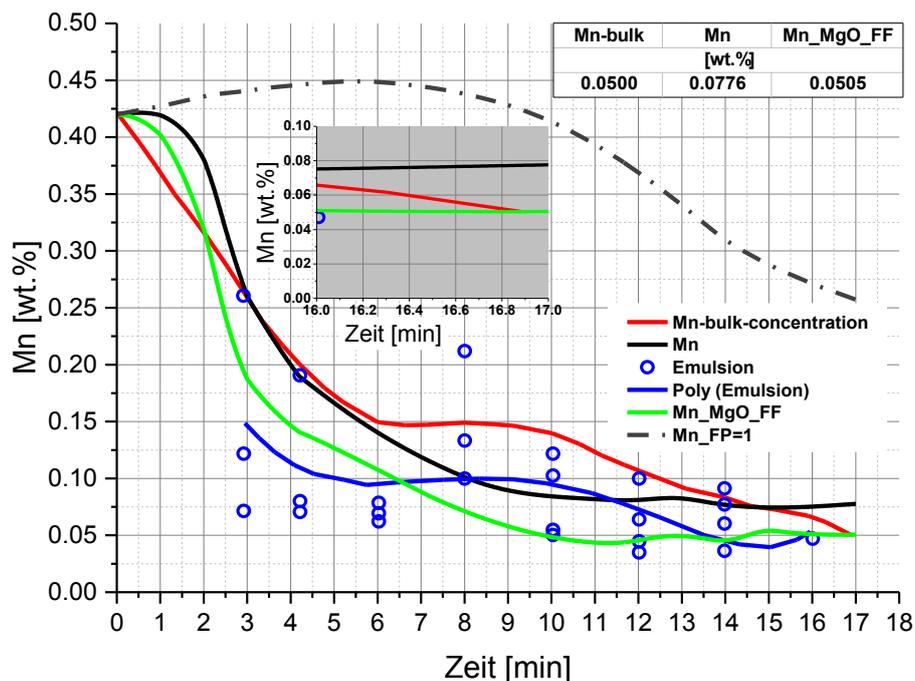


Abbildung 3-48: Gegenüberstellung des Manganverlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™

Die Streuung der gemessenen Werte in der Metallphase der Emulsion wiederholt sich in der nachstehenden **Abbildung 3-49**, welche den Verlauf des Phosphor-Gehaltes während des Blasprozesses wiedergibt. Die Tendenz der sich verringern den Schwankungsbreite der Phosphorwerte (Emulsion) ähnelt den Ergebnissen der Emulsionsphase des Mn-Verlaufs.

Nach der Ionentheorie soll Phosphor in der frühen Phase des Blasvorganges eingebunden werden, da PO_4^{3-} bei hohen Temperaturen thermodynamisch nicht stabil ist. Die erste flüssige Schlacke in der Frischeperiode besteht aus Kalziumsilikaten, welche aus Kationen, Anionen und Anionenkomplexen aufgebaut sind. Die Vernetzung der Anionenkomplexe wird in der zweiten Hälfte der Blasperiode durch Aufnahme der Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}) aufgelöst, wodurch sich die Ursache des Phosphorbuckels erklärt. Anschließend kommt es zur Bildung von C2S, C2F, wobei Phosphor überwiegend im Kristallgitter des α -C2S (Inselnsilikat) eingebaut vorliegt. [199]

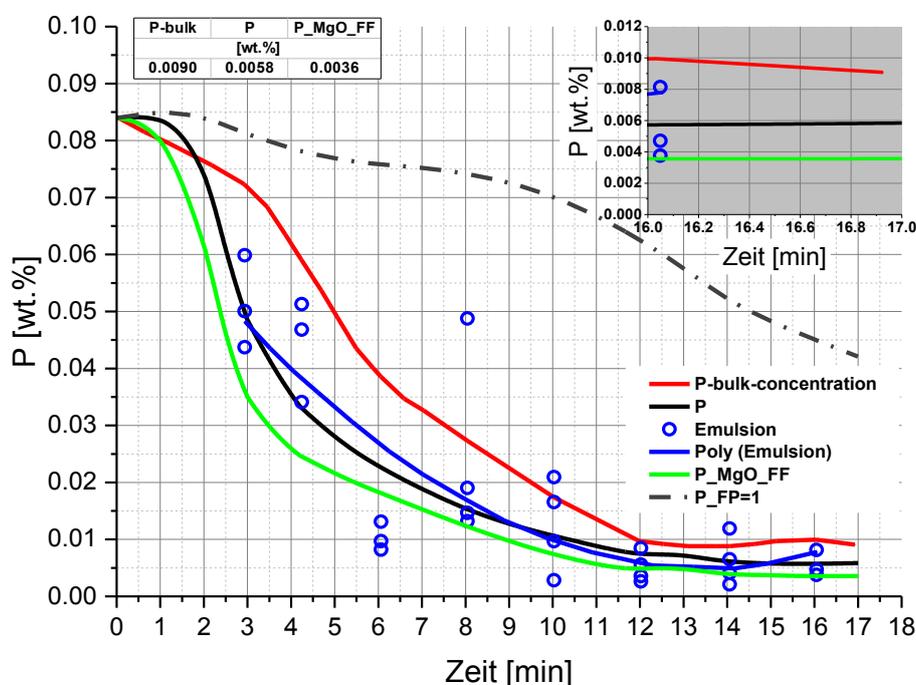
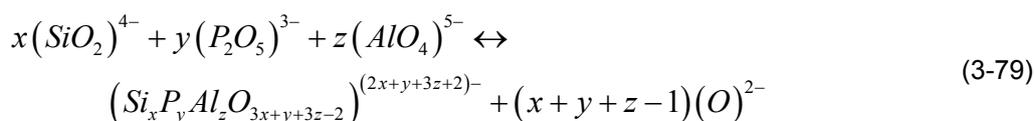


Abbildung 3-49: Gegenüberstellung des Phosphorverlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™

Abbildung 3-50 veranschaulicht den Verlauf des Siliziums in der Emulsion sowie die Bulk-Konzentration des gelösten Elementes. Die Einzelmesswerte der Metallphase in der Emulsion weisen ebenfalls größere Differenzen zueinander auf. Es zeigt sich, dass es vereinzelte Metalltropfen gibt, welche auch gegen Ende der Blasezeit hohe Werte besitzen. Der Verlauf der Bulk-Konzentration weist bei Minute 16 einen Buckel auf. Eine mögliche Mutmaßung des Entstehens liegt in der Auflösung des Schrottes wodurch sich die Nachlieferung des Elementes Silizium in den Rohstahl erklären würde. Jedoch wurde

messtechnisch bedingt ausnahmslos spanförmiger Schrott chargiert, welcher verglichen mit „größerem“ Schrott früher aufschmelzen sollte.

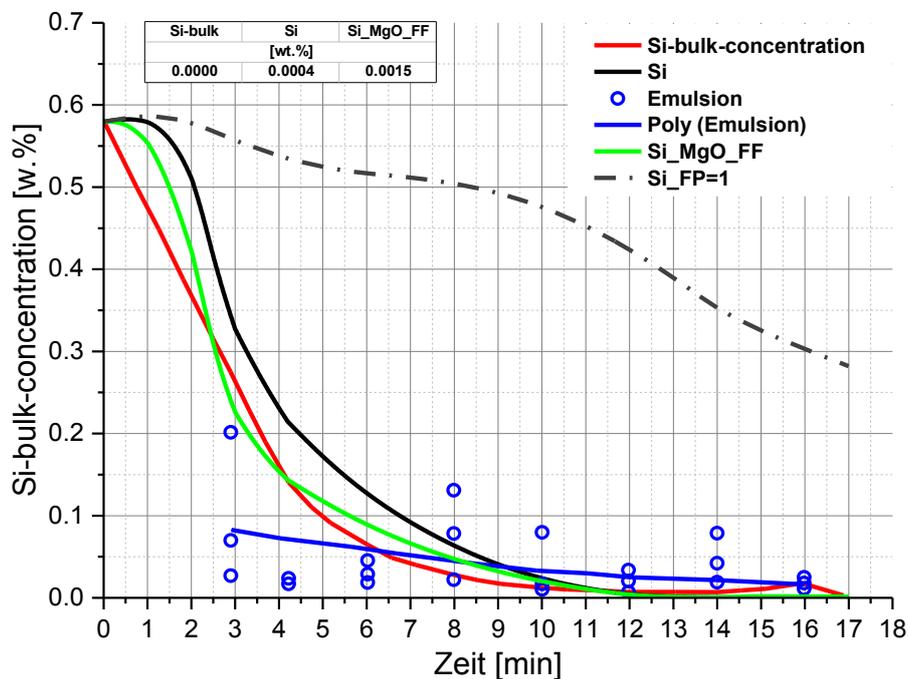


Abbildung 3-50: Gegenüberstellung des Siliziumverlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™

Vor der Beurteilung der Schlackenanalysen muss die Überlegung überprüft werden, wie weit die durchgeführte Probenahme vom durch den Sauerstoffstrahl erzeugten „Hot Spot“ entfernt liegt. Diese Berechnung hat gewisse Tücken, in **Abbildung 3-51** zeigt die rote Linie die Berechnung nach trigonometrischen Bedingungen, die blau durchgezogene Berechnung verweist auf einen experimentellen Ansatz nach **Bogushevskiy et al.** ^[154] und die schwarze Linie repräsentiert den Ansatz nach **Glass and Smith** ^[172]. Nachstehend befinden sich die zur Berechnung herangezogenen Gleichungen ((3-80), (3-81) und (3-41)). Die Nomenklatur d_x entspricht dem Durchmesser des Sauerstoffstrahls am Auftreffpunkt der Metalloberfläche, d_0 ist der Halsdurchmesser des Lavaldüse, X die Lanzenstellung. d_0 beschreibt jenen Durchmesser der spezifisch, bei einem definiertem Druck, für eine Laval (konvergent divergent, CD-)Düse ausgelegt wird, $l_{\text{divergent-part}}$ ist die Länge und $\alpha_{\text{divergent-part}}$ entspricht dem Winkel des divergenten Teils der Lavaldüse. Ein Vergleich der Werte mit dem Offsetwert (45 mm) in **Abbildung 3-44** zeigt, dass die Messung in den Fällen der Berechnung im möglichen Bereich des „Hot Spots“ liegen.

$$d_x = d_0 \cdot \left(\frac{X}{d_0 \cdot 40} + 1 \right) \quad (3-80)$$

$$d_x = d_0 + 2 \cdot \left((X + l_{\text{divergent-part}}) \cdot \tan(\alpha_{\text{divergent-part}}) \right) \quad (3-81)$$

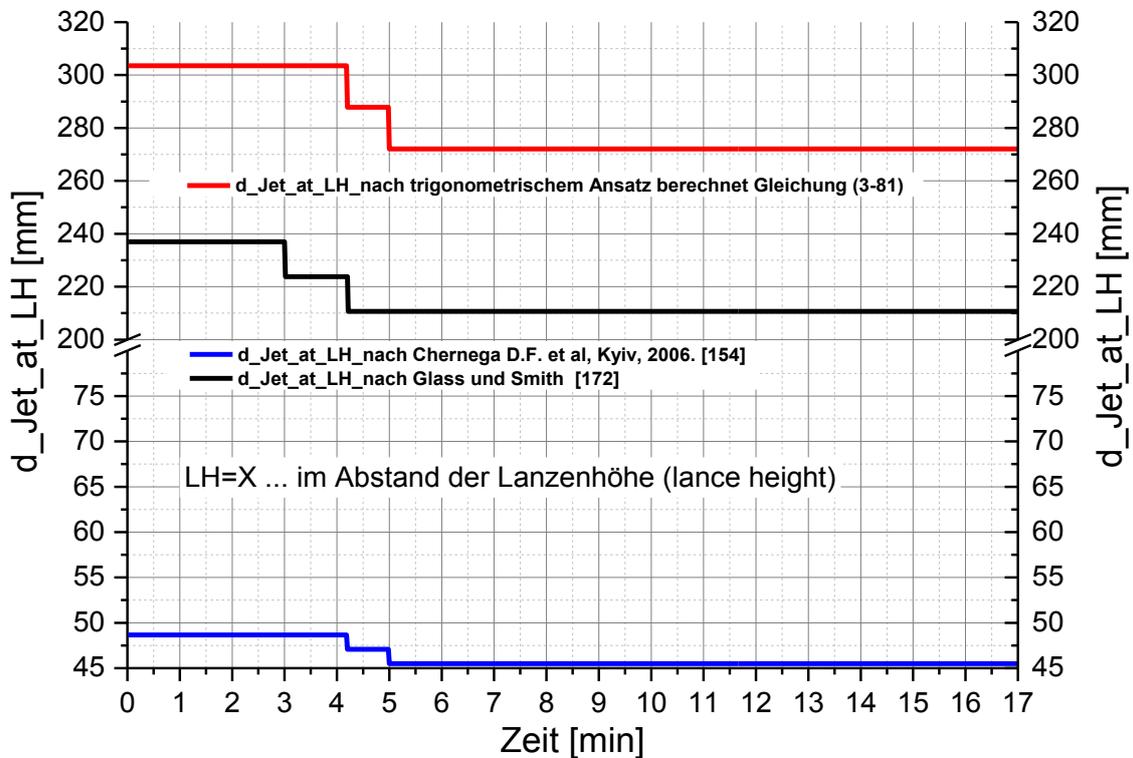


Abbildung 3-51: Gegenüberstellung von Jetdurchmesser dreier Berechnungsvarianten

Die Messergebnisse der Konzentration von Kalk sind in **Abbildung 3-52** mit denen der Berechnung verglichen worden. Laut den Messwerten zeigen sich lediglich minimale Abweichungen der einzelnen Levels. Erstaunlich ist jedoch, dass sich aus den Messergebnissen nicht der typische Anstieg der CaO-Konzentration heraus lesen lässt. Im Gegenteil mit ansteigender Blasezeit scheinen die Werte zu sinken. Die Berechnung liefert ausgehend von der Siliziumverschlackung in der ersten Phase des Blasvorganges ein Absinken des Wertes. Gefolgt von dem Anstieg in der zweite Phase der Blasperiode durch das sich Auflösen des chargierten Kalks. Gegen Ende der Blasezeit sinkt der CaO-Gehalt bedingt durch die verstärkte Verschlackung des Eisens, ausgehend durch den diffusionslimitierenden Transport von Kohlenstoff nach Erreichen des kritischen Wertes. Ebenfalls verringert die verstärkte Mn- und P-Verschlackung den Gehalt an CaO in der Endschlacke.

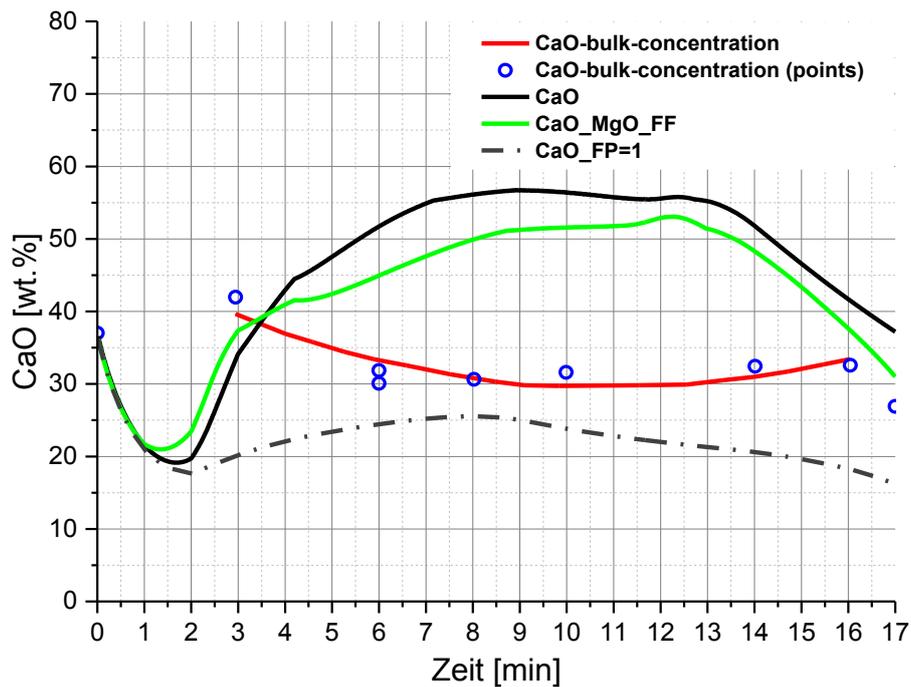


Abbildung 3-52: Gegenüberstellung des CaO-Verlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™

Den Verlauf der FeO-Konzentration über den Blasprozess veranschaulicht die nachstehende **Abbildung 3-53**.

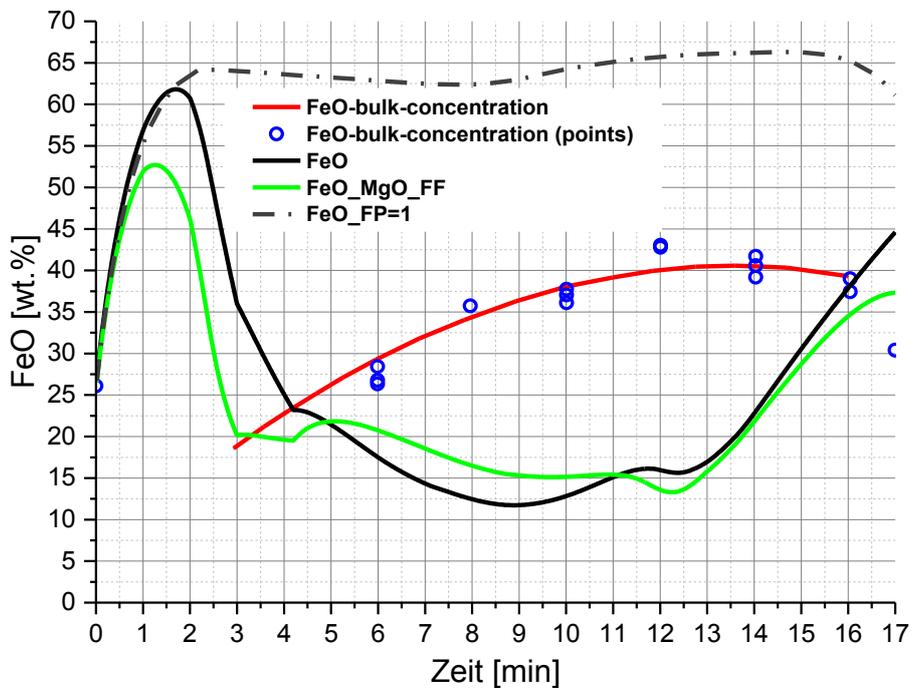


Abbildung 3-53: Gegenüberstellung des FeO-Verlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™

Gerade in diesem Vergleich zeigt sich, dass die gemessenen Werte eine große Abweichung verglichen mit den errechneten aufweisen. An dieser Stelle sei auf die in **Abbildung 3-51** ersichtliche Nähe der Messung zum „Hot Spot“-Bereich hingewiesen. Dies könnte ein möglicher Grund für die hohen gemessenen Werte in Mitte der Blasezeit erklären, da Eisen den wahrscheinlichsten Oxidationspartner für Sauerstoff in diesem Bereich darstellt. Die Werte der Berechnung erscheinen hier verständlicher als die gemessenen Werte, da in dieser Phase des Blaseprozesses die Hauptentkohlung (Emulsionsfrischen) erfolgen sollte.

Die Auswertung der berechneten MnO-Verläufe und die der gemessenen enthält die **Abbildung 3-54**. Trotz der schon zuvor erwähnte Nähe der Probenahme zum „Hot Spot“ zeigt sich aus der Berechnung eine ähnliche Tendenz des MnO-Verlaufs über die Blasezeit. Der Startwert bei Minute 0 zeigt, dass eine gewisse Restschlacke aus dem vorherigen Blasprozess im Konverter verblieben ist.

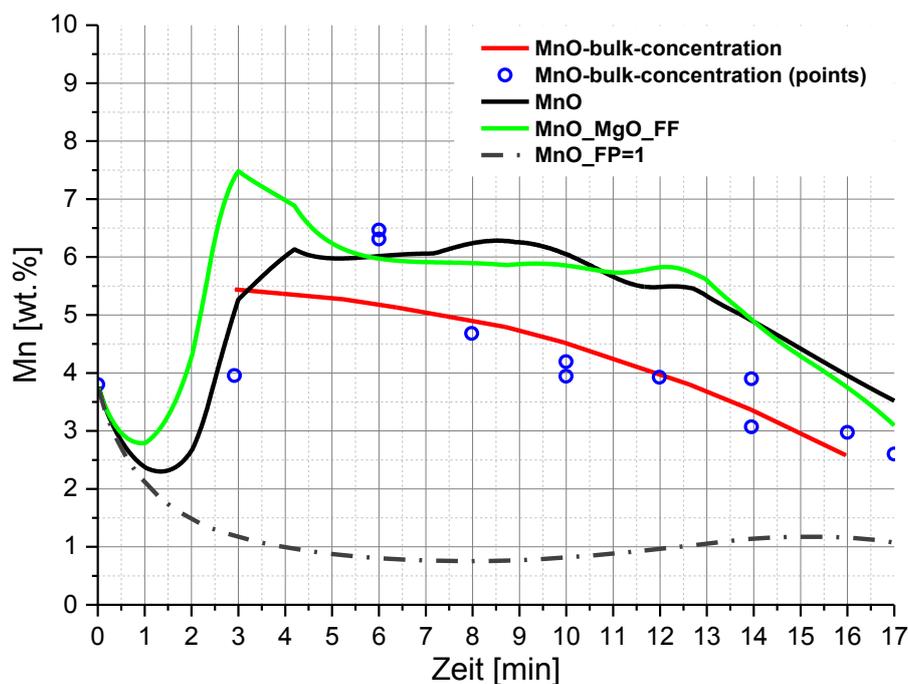


Abbildung 3-54: Gegenüberstellung des MnO-Verlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™

Abbildung 3-55 stellt die Ergebnisse des berechneten P_2O_5 -Wertes den gemessenen gegenüber. Ähnlich wie in der vorherigen Darstellung des MnO-Verlaufs zeigt die Berechnung, dass der Verlauf, unter Einbeziehung einer gewissen Abweichung, den analysierten Werten sehr nahe liegt. Eine mögliche Erklärung für die zu hoch berechneten Werte des P_2O_5 - und des MnO- Verlaufs liefert die Betrachtung des MgO-Verlaufs. Da hier

die gemessenen Werte weitaus höher liegen als durch das Einbringen des im Kalk enthaltenem MgO. Dies weist darauf hin, dass ein möglicher Mauerausbruch bzw. eine Ablösung einer Verbärung an der Sauerstofflanze während bzw. vor dem Blasvorgang stattfand.

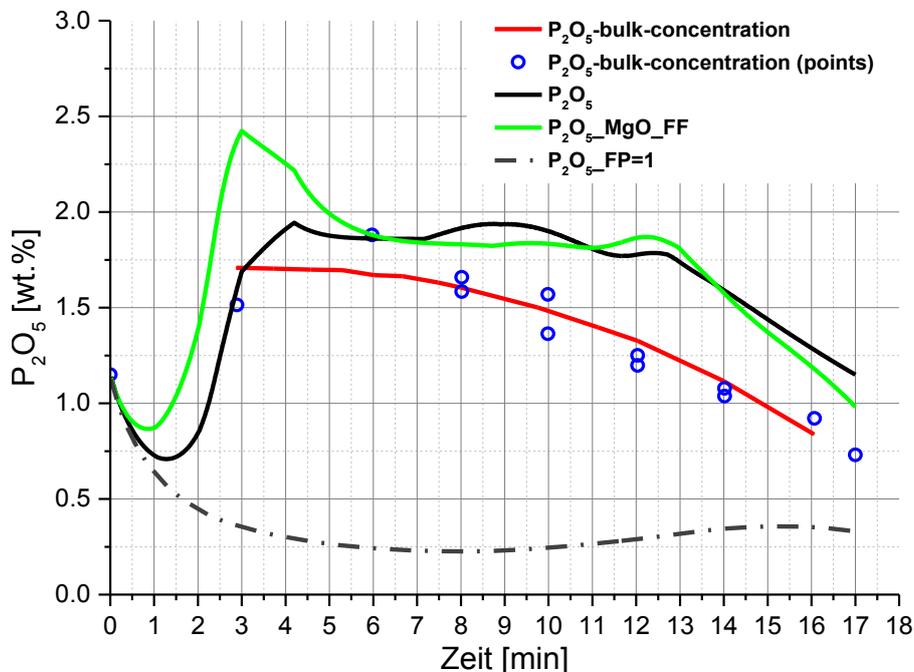


Abbildung 3-55: Gegenüberstellung des P₂O₅-Verlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™

Die **Abbildung 3-56** stellt den Verlauf der MgO-Konzentration über den gesamten Blasprozess dar. Die durchgezogene schwarze Linie repräsentiert den errechneten Wert des Magnesiumoxids in der Schlacke, ausgehend von dem Eintrag der über den chargierten Kalk in den Konverter gelangt. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Differenz zu den gemessenen Konzentrationen in der Schlacke sehr groß ausfällt. Da dieser Unterschied ab Minute 2 bis 13 bei zirka 3.5 Prozent liegt, ist die Vermutung naheliegend, dass sich ein Teil der Ausmauerung abgelöst hat. Dies muss jedoch schon vor der zweiten Minute stattgefunden haben. Da bedingt durch die hohe Sauerstoffaffinität des Siliziums gerade in der Anfangsphase des Blasprozesses der Wert der Restschlacke durch Si-Oxidation sinken sollte. Ebenfalls sollte durch die Eisen- und Manganoxidation eine Verringerung des MgO-Wertes erkennbar sein. Da dies nicht der Fall zu sein scheint, muss genügend MgO in die Schlackenphase nachgeliefert werden. Ein schlagendes Argument bietet hier die MgO-C Ausmauerung, welche die einzige Quelle der MgO-Nachlieferung darstellen kann, bedingt durch die Tatsache, dass lediglich Kalk als Schlackenbildner zugesetzt worden ist. Die strichpunktiierte und die grüne Linie sind deckungsgleich. Hier wurde die Massenbilanz des

MgO-Verlaufs über ein Polynom angepasst, dass bedeutet eine fiktive Änderung der Masse an MgO in der Schlacke. Die Energiebilanz beziehungsweise ein Auflösen der feuerfesten Ausmauerung über die Zeit ist derzeit noch nicht in den Programmcode implementiert worden. Zukünftig sollte dies jedoch eingefügt werden, da sich durch erhöhte MgO-Werte eine Veränderung des flüssigen Schlackengebietes im Mehrkomponentensystem $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO-MgO-MnO}$ einstellt.

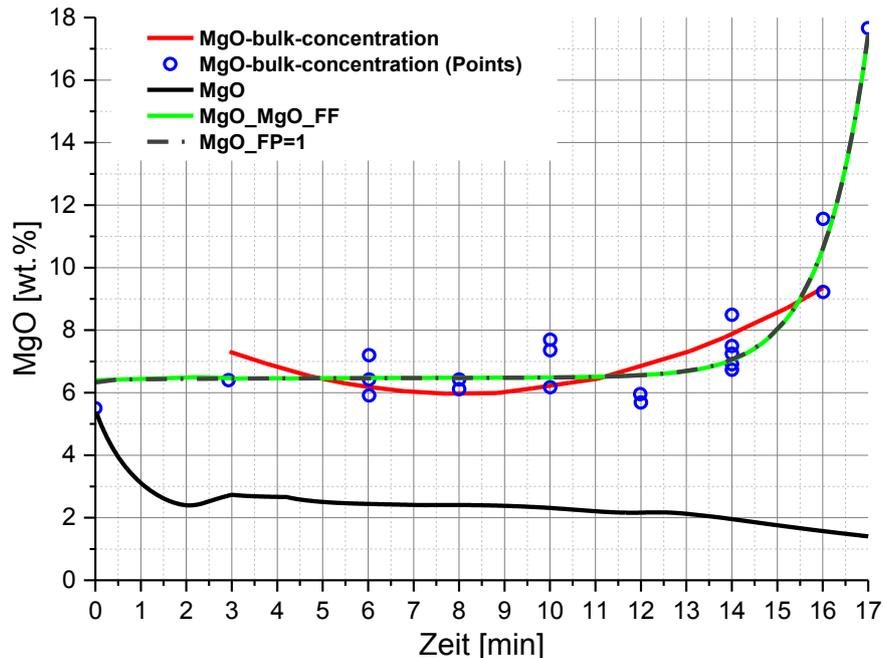


Abbildung 3-56: Gegenüberstellung des MgO-Verlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™

Abbildung 3-57 stellt die berechneten SiO_2 -Verläufe den gemessenen Werten und der von Imphos gefitteten Funktion gegenüber. Die berechneten Ergebnisse weisen in der Anfangs- und der Endphase des Blasvorganges lediglich geringe Differenzen verglichen mit den analysierten Proben auf. Die markanteste Abweichung zeigt sich ab Minute 8 bis 14. Dieser Unterschied entstammt vermutlich bedingt durch die Probenahme, welche in Bereich des auftreffenden Sauerstoffstrahls stattgefunden hat. Die Berechnung veranschaulicht gegen Ende des Blasprozesses das Absinken des SiO_2 -Gehaltes bedingt durch den Anstieg die Eisenoxidation. Laut den Auswertungen der gemessenen Daten (Vergleich des FeO-Verlaufs mit dem SiO_2 -Verlauf) ist die Kohlenstoffnachlieferung (diffusionslimitierende Entkohlung) bereits ab Minute 8. Da ab diesem Zeitpunkt der FeO-Gehalt bis Minute 16 ansteigt und gleichzeitig die SiO_2 -Konzentration in der Schlacke sinkt. Die Gegenüberstellung zu den gemessenen C-Werten zeigt jedoch, dass der kritische

Kohlenstoffgehalt noch nicht erreicht wurde. Auch dieser Hintergrund verweist erneut auf ein zu nahes Entnehmen der Probe zum „Hot Spot“-Bereich.

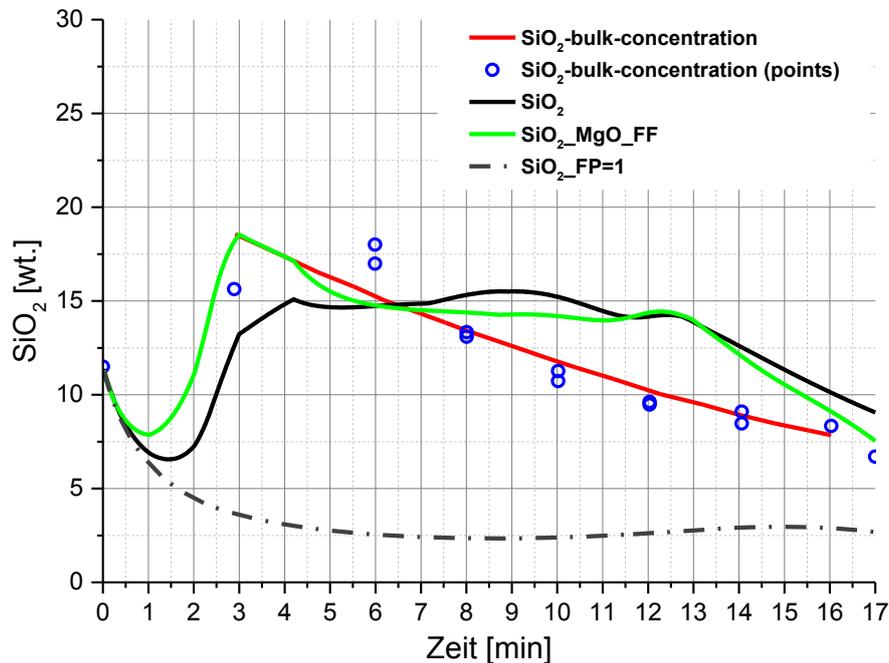


Abbildung 3-57: Gegenüberstellung des SiO₂-Verlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™

Um die nachstehende **Abbildung 3-58** interpretieren zu können, ist ein kurzer Exkurs über die verwendete Berechnungsart notwendig.

Die Schlacke-Metall-Emulsionsproben aus jedem Probebehältnis wurden zuerst in einer Hammermühle gemahlen. In weiterer Folge diente ein Handmagnet zur Separation der metallischen Fraktion von der nicht metallischen. Die Messung des Gewichts der Proben erfolgte vor und nach der Hammermühle. Die Verluste durch das Mahlen betragen weniger als 1 wt.%. Das Metall zu Schlacke Verhältnis (metal to slag ratio MSR) wurde folgendermaßen errechnet. ^[197]

$$MRS = \frac{\text{weight of metallic fraction}}{\text{weight of non - metallic fraction}} \quad (3-82)$$

Der Anteil an Metall in der Konverter Schlacke-Metall Emulsion wurde ermittelt durch die Multiplikation von MRS mit der Schlackenmasse. Die Masse der Schlacke entstammt einer Massenbilanz des Siliziums. Die Berechnung des Schlackengewichts basiert auf der nachfolgend dargestellten Bilanz. Silizium wurde für die Massenbilanz ausgewählt, da es sehr schnell aus der Metallphase oxidiert und nahezu die gesamte Masse ab der Mitte des Blaseprozesses als Siliziumoxid vorhanden ist ^[197]

$$\text{Metal in Circulation (wt.\%)} = \frac{MRS \cdot \text{slag weight}}{\text{metal weight}} \quad (3-83)$$

$$m(\text{Slag}) = \frac{\left(m_{(Si_{HM})} + m_{(Si_{scrap})} + m_{(Si_{RCS})} + \frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}} \cdot m_{(SiO_2-Lime)} - m_{(Si_{Steel})} \right)}{\frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}} \cdot (\%SiO_2) \cdot \frac{1}{100}} \quad (3-84)$$

$$m_{(Si_{HM})} = \frac{[\%Si_{HM}]}{100} \cdot m_{HM} \quad (3-85)$$

$$m_{(Si_{scrap})} = \frac{[\%Si_{scrap}]}{100} \cdot m_{scrap} \quad (3-86)$$

$$m_{(Si_{steel})} = \frac{[\%Si_{steel}]}{100} \cdot m_{steel} \quad (3-87)$$

$$m_{(Si_{RCS})} = \frac{12}{100} \cdot \frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}} \cdot m_{RCS} \quad (3-88)$$

Wobei die Masse m_{RCS} der Masse an rezyklierter Konverterschlacke mit 30 kg und einem angenommenen SiO_2 -Gehalt von 12 wt.% geschätzt wurde. Der Prozentsatz an SiO_2 im Kalk wurde mit 1.8% angenommen und dass der gesamte Kalk aufgelöst am Ende des Blaseprozesses vorliegt. ^[197]

Der Gedanke hinter diesem Vergleich liegt in der Evaluierung der im Literaturteil beschriebenen Formeln für den Volumenanteil an Metallphase (Gleichung (2-105) und Gleichung (2-106)). Um die gemessenen Daten mit den berechneten zu vergleichen wurde die Eisenübertrag Mg durch die gesamte Metallphase dividiert und mal 100 multipliziert, um eine massenprozentuelle Angabe zu bekommen. Die **Abbildung 3-58** zeigt, dass die farbigen Linien aus der zuvor beschriebenen Berechnung ausgehend von den gemessenen Werten in den unterschiedlichen Probenahme-Behältnissen entstammt. Die hellgraue Linie repräsentiert den gemessenen (nachgerechneten) Mittelwert. Hierzu wurden die digitalisierten Werte interpoliert und anschließend der Mittelwert und die dazugehörige Standardabweichung (Streubereich über den Mittelwert) ermittelt. Das Ergebnis zeigt eindeutig, dass die Abweichung teilweise so groß wie der errechnete Mittelwert ausfällt.

Die dunkelgraue Linie repräsentiert die errechnete Masse an Metalltropfen im Verhältnis zur flüssigen Metallphase. Leider muss hier erneut darauf hingewiesen werden, dass die Position der Probeentnahme-Vorrichtung in dem Bereich des Konverters vorgenommen

wurde, wo die stärkste Turbulenz vorherrscht. Die Ergebnisse der höher gelegenen Proben (Level 4 -7) zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

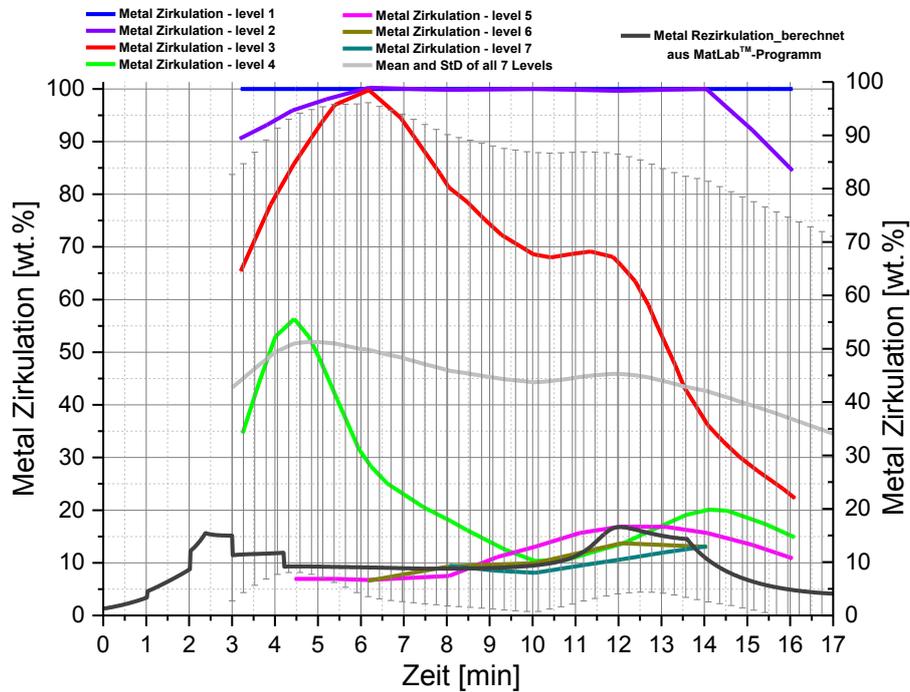


Abbildung 3-58: Gegenüberstellung der Metallzirkulation von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™

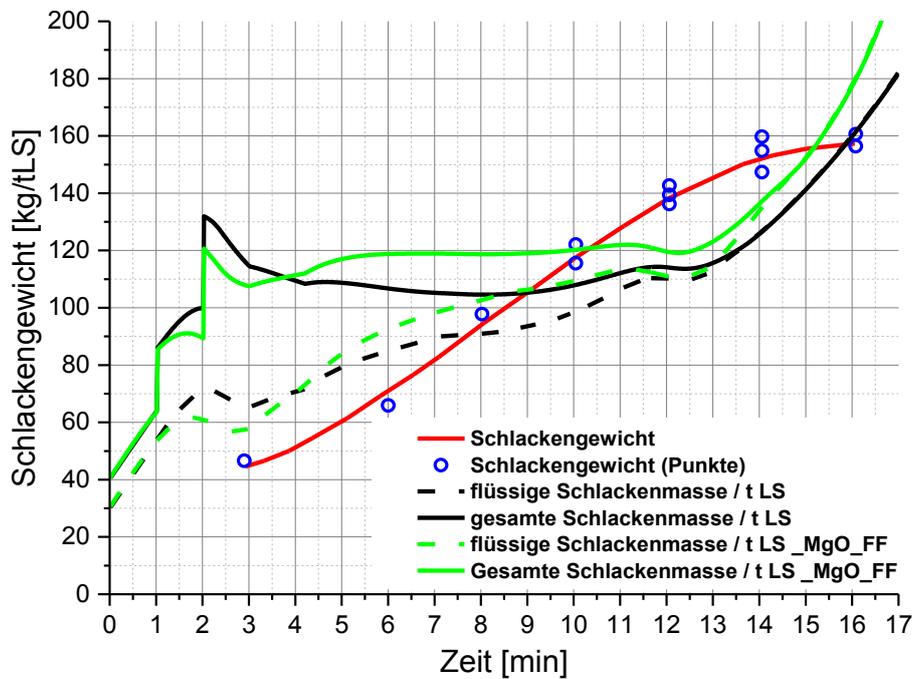


Abbildung 3-59: Gegenüberstellung des Schlackengewichts-Verlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™

Abbildung 3-59 stellt die errechnete Schlackenmasse pro Tonne flüssigem Stahl der aus den Messergebnissen erhaltenen, aber ebenfalls über die Si-Bilanz gerechneten Schlackenmenge, gegenüber. Die Nomenklatur S_{massKG} bedeutet die Masse an flüssiger Schlacke und $TotalS_{massKG}$ inkludiert ebenfalls den nicht aufgelösten Kalk. Die Werte der flüssigen Schlacke stimmen relativ gut mit dem rückgerechneten Schlackengewicht im Imphos-Konverter überein.

Nachstehende **Abbildung 3-60** vergleicht die gemessenen Werte der sich gebildeten Metalltropfen mit jenen die aus der Berechnung des Programmes ermittelt wurden. Die Tabelle in der Abbildung ist folgendermaßen zu lesen: „dip“ bedeutet, dass die dritte Beprobung (d.h. nach $2 \times 3 = 6 \text{ min}$) und „Sample pot“ 4 entspricht der vierten Beprobungsebene (siehe **Abbildung 3-44**) des Systems. Die kalkulierten Werte liegen im Bereich zwischen 3 – 4 mm, während die gemessenen um den Faktor 100 kleiner ausfallen. Die Berechnung des Jet-Durchmessers an der Badoberfläche hat gezeigt, dass die Beprobung vermutlich im „Hot Spot“ Bereich des Sauerstoffstrahls vorgenommen wurde. Eine weitere Möglichkeit die zu einer derartigen Differenz führen kann, stellt ein mögliches Sedimentieren der größeren Tropfen dar. Die Behältnisse für die Beprobung verweilen im Sauerstoffstrahl („Mutmaßung“) für die im Bericht erwähnte Zeit von 3-5 Sekunden bis zu Füllung. Dadurch kann der Behälter aufgeheizt werden, wodurch sich die erwünschte rasche Abkühlung (Einfrieren des Zustandes) nicht ausbilden konnte.

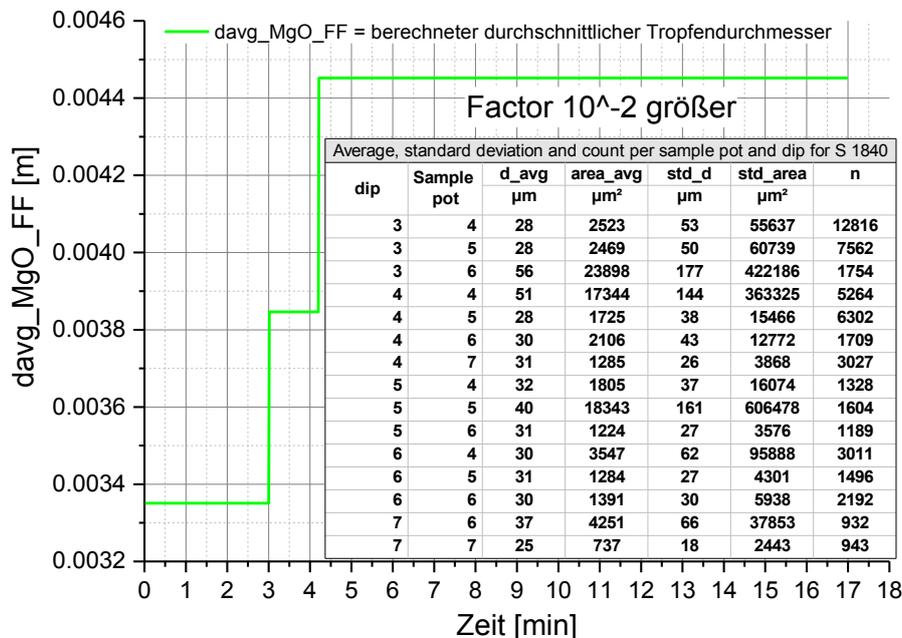


Abbildung 3-60: Vergleich des errechneten Tropfendurchmessers mit den gemessenen Werten ^[197] aus dem Imphos-Versuchskonverter

3.3.4 Schlussfolgerung

Der Vergleich der gemessenen Werte mit den errechneten zeigt eindeutig, dass die Tendenzen durch das Programm richtig gedeutet werden. Ebenfalls veranschaulicht die Auswertung, dass nicht von einer homogenen Mischung ausgegangen werden kann. Im Mittel ergibt sich, dass die Berechnung ausgehend von der Implementierung der Fläche eher den Gehalten der Emulsionsphase entspricht. Eine bemerkenswerte Verbesserung des Modells zeigt sich durch die besser beschriebene Reaktionsfläche, da zur Adjustage des Verlaufs der Elemente lediglich 3 von insgesamt 14 Fitting-Parametern notwendig waren.

3.4 Entwicklung eines Pre-Prozessors für den LD-Konverter

Dieser Unterpunkt gibt eine kurze Zusammenfassung der im Rahmen der Masterarbeit von M. Zarl^[196] erarbeiteten Neuerungen des Konvertermodells.

3.4.1 Beschreibung der Problematik

In der Praxis des Stahlwerkes, gibt es ungewollte und planmäßige Verzögerungen beim Anblaszeitpunkt des Konverters. Der Sinn des Pre-Konverter-Modells liegt in der Abschätzung der Startwerte hinsichtlich aller Elemente die ebenso im Hauptprogramm berechnet werden. Ein wesentlicher Punkt liegt im Anfrieren von Roheisen am zuvor chargierten Schrott. Dies kann einerseits bedingt durch den Chargiervorgang respektive zu lange Wartezeiten bis zum Zeitpunkt des Anblasens verursacht werden. Ebenfalls ein wesentlicher Punkt liegt in Reaktion der restlichen Schlacke des vorangegangenen Prozesses mit dem chargierten Roheisens und der daraus bedingten Temperaturänderung des Roheisens als auch des Schrottes.

3.4.2 Beschreibung der implementierten Neuerungen

Im Rahmen der Arbeit wurden ein kontinuierliches Chargieren des Roheisens und dessen Auswirkungen auf die Dissipationsenergie eingefügt. Dies erfolgte anhand von aufgezeichneten Daten während der zweiten Versuchskampagne der VASD. Das Schrottschmelzmodell wurde hinsichtlich Anfrierens von Roheisen erweitert.

In erster Linie wurden neue Phasendiagramme (Fe-Fe₃C-Si-Mn) mittels FactSage™ Version 7.0 FSstel Datenbank erstellt. Aus diesen Diagrammen wird nun autonom mittels MatLab™ die Liquidus-Linie als Funktion der Temperatur über den Kohlenstoffgehalt herausgelesen. Ausgehend von der Roheisentemperatur wird die Konzentration des Kohlenstoffs an der Liquiduslinie ermittelt, welche eine essentielle Größe beim diffusiven Schmelzvorgang darstellt. Hinsichtlich konvektiven Schmelzens wird die Kohlenstoffkonzentration des Schrottes benutzt den Schmelzpunkt des Schrottes zu ermitteln. Dadurch verbesserte sich das Modell maßgeblich hinsichtlich des Diffusionsmodells (nach **Zhang & Oeters**^[163]).

Die Energiebilanz wurde um die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten von Roheisen durch die Verwendung von Nusselt- und Prantl-Beziehungen eines quer angeströmten und versetzten Rohrbündels erweitert. Die Darstellung der Neuerungen und aller Auswertung findet sich in der Masterarbeit **Zarl** ^[196].

3.4.3 Vergleich Hauptprozessor mit Pre-&Hauptprozessor

Die **Abbildung 3-62** veranschaulicht den Vergleich des errechneten Temperaturprofils unter Miteinbeziehen der Vorgänge vor dem Anblasen (Pre- und Hauptprozessor – rote Linien) mit dem außer Achtlassen der Geschehnisse vor dem Anblasen (Hauptprozessor – schwarze Linien). In dieser Charge der VASD (461377) sind vom Zeitpunkt der Schrottchargierung bis zum Anblasezeitpunkt 2.68 Minuten verstrichen. Die Dauer des Roheisenchargierens betrug 0.68 min und die Stillstandszeit 0.5 min. Die rote durchgezogene Linie zeigt, dass sich durch das Anfrieren einer Roheisenschale am Schrott eine weitaus niedrigere Starttemperatur zum Zeitpunkt des Anblasens errechnet. Die schwarze Temperaturkurve des Hauptprozessors zeigt ebenfalls einen Abfall der Temperatur durch das plötzliche Einsetzen des Wärmestroms vom Roheisen in Richtung Schrott. In den ersten 2.2 Minuten ist die Temperatur jedoch weitaus höher. Diese niedrigere Temperatur begünstigt exotherme Reaktionen wie die Entphosphorung, was aus der **Abbildung 3-63** eindeutig hervorgeht (Vergleich der beiden blauen Linien). Der durch das Anfrieren des Roheisen abgegebene Energieanteil führt jedoch zu einer Erwärmung des Schrottes. Dadurch verhält sich das Schrottschmelzverhalten anders, dies zeigt eindeutig der Vergleich zwischen den beiden gepunkteten Linienverläufen. Durch die Implementierung von temperatur- und konzentrationsabhängigen Stoffgrößen (c_p , λ , ...) entsteht ein Schnittpunkt bei 4.5 Minuten Blasezeit. Danach liegt die Metallbadtemperatur des Pre-&Hauptprozessors immer unterhalb des errechneten Badtemperatur des Hauptprozessors.

Abbildung 3-62 veranschaulicht den Verlauf des Fittigparameters für die Fläche. Für den Hauptprozessor musste zur Erzielung der gemessenen Endwerte der Tuning-Parameter 3, welcher mit der Abgaswärme multipliziert wird auf einen Wert von 0.85 gesetzt werden.

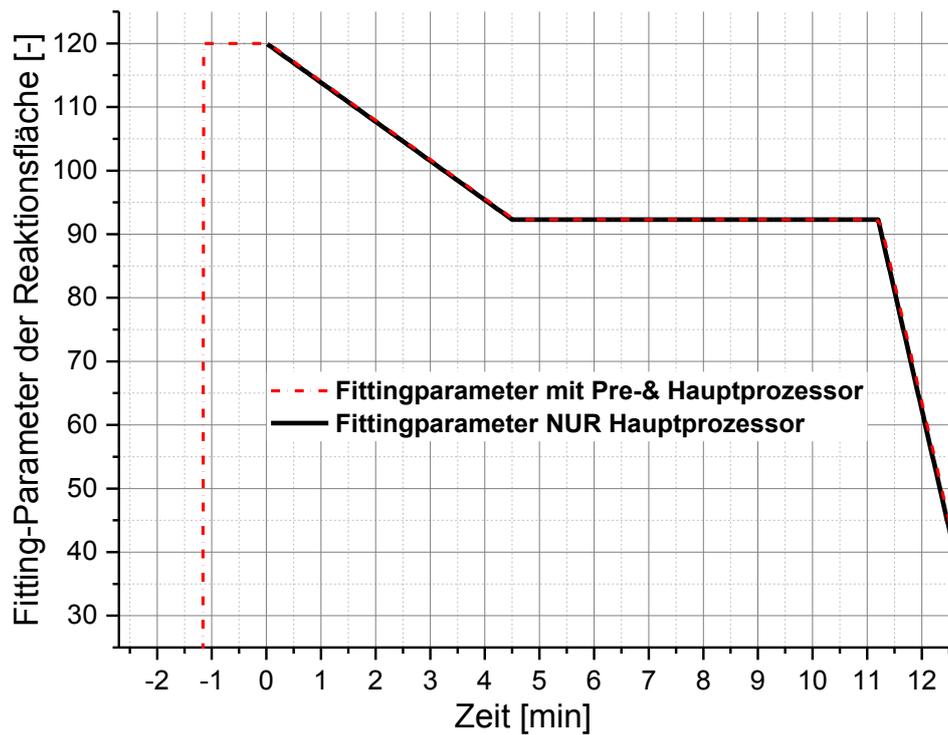


Abbildung 3-61: Verlauf des Fitting-Parameters für die Reaktionsfläche

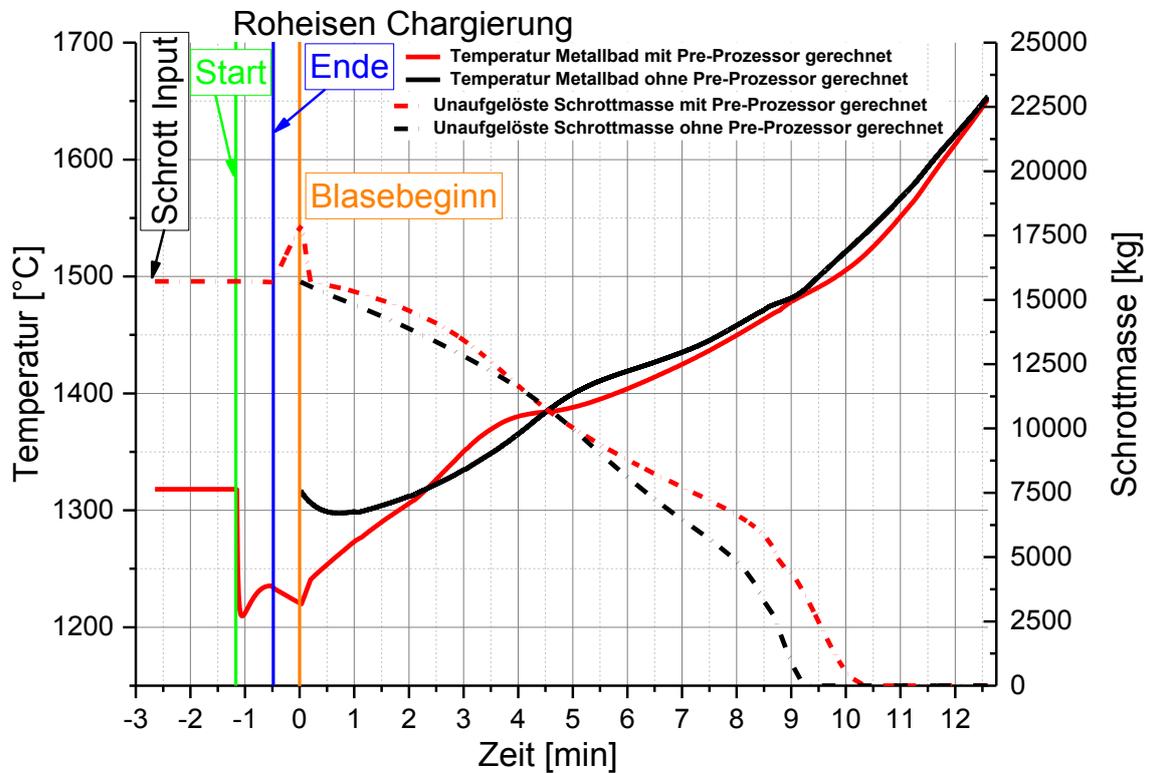


Abbildung 3-62: Vergleich des Temperaturprofils des Hauptprozessor und Pre- & Hauptprozessorrechnung

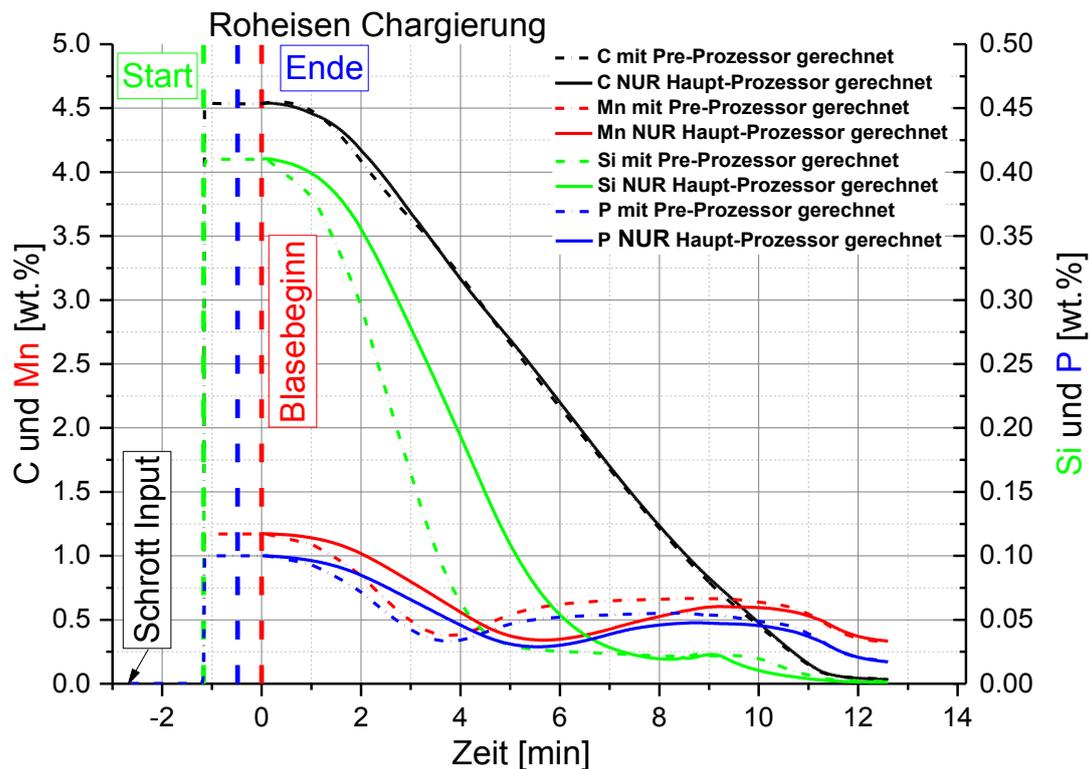


Abbildung 3-63: Vergleich des errechneten Konzentrationen im Metallbad des Hauptprozessor und Pre- & Hauptprozessorrechnung

3.4.4 Schlussfolgerung

Die Entwicklung des Pre-Prozessors erlaubt es die Vorgänge vom Zeitpunkt der ersten Chargierung bis zum Anblasezeitpunkt zu modellieren. Durch diesen Schritt ist es gelungen die Startbedingungen für den Hauptblaseprozess erheblich zu verbessern. Das Vormodell betrachtet nicht nur das Aufschmelzen einer Roheisenschicht, wodurch sich erheblich geringere Starttemperaturen ergeben, welche eine positive Auswirkung auf die Entphosphorung haben. Wenn prozessbedingt ein höherer Anteil an Restschlacke der vorhergehenden Charge im Konverter verbleibt, wird die Reaktion dieser in der Modellierung miteinbezogen, wodurch sich die chemische Zusammensetzung hinsichtlich des Roheisens verändert. Dass die Implementierung des Pre-Prozessor einen positiven Effekt auf das Modell hat, zeigt sich dadurch, dass bei der Modellierung von Pre-&Hauptprozessor der Tuning-Parameter 3 den Wert 1 hatte. Somit musste durch das Miteinbeziehen des Pre-Prozessors die Abgasenergie nicht gedrosselt werden.

3.5 Entwicklung dynamischer Auflösungsversuche in Startschlacken des LD-Prozesses

Dieses Kapitel erläutert die Vorgehensweise zur Entwicklung eines dynamischen Auflösungsversuche von CaO in hoch MnO- und FeO-haltigen Schlacken (**Tabelle 3-XXX**).

3.5.1 Beschreibung der Vorgehensweise

Als Vorarbeit dienen 5 (6) Stoffsysteme ($\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO-MnO-MgO-(Fe)}$) und Berechnungen der zweiten definierten Schrottversuche bei der VASD. In weiterer Folge wurde zur Ermittlung der kritischen Drehzahl, zur Einstellung eines turbulenten Strömungszustandes, Viskositätswerte mittels FactSageTM Version 7.0 errechnet (siehe **Tabelle 3-XXXI**). Die Wahl der aufzulösenden Form des Kalks (CaO) viel auf einen Zylinder und die Form des Tiegels ebenfalls. Dies hat den Hintergrund der Erzeugung sogenannter Taylor-Couette Strömungen. Da diese Art von Strömungsverhältnisse intensiv in der Dissertation von Racina ^[200] untersucht wurden, diente die Arbeit als Grundlage zur Berechnung der kritischen Reynolds-Zahl und zur Berechnung der Dissipationsenergie.

Tabelle 3-XXX: Schlackenzusammensetzung für die Auflösungsversuche

| | FeO | MnO | SiO ₂ | CaO | MgO |
|------------|-------|-------|------------------|-------|------|
| Schlacke 1 | 68.76 | 17.43 | 10.25 | 3.42 | 0.14 |
| Schlacke 2 | 57.14 | 20.02 | 11.28 | 10.73 | 0.42 |

Als Versuchsaggregat fungierte ein mittels MoSi₂-Wendeln bestückter widerstandsbeheizter Hochtemperaturofen der Firma Gero. Die Rotationseinheit bestand aus einem Labor-Rührer in welchen einen Al₂O₃-Rohr als Verbindung mit dem Kalkzylinder, welcher mittels Pt30%Rh Draht (Ø 0.5 mm) fixiert wurde, diente. Die Auflösungszeiten wurden mit 10, 30, 60, 120 und 180 Sekunden festgelegt.

Tabelle 3-XXXI: Dynamische Viskositätswerte der Schlacken aus FactSageTM Version 7.0

| | Dynamische Viskosität η | 1380°C | 1420°C | 1500°C |
|------------|------------------------------|--------|--------|--------|
| Schlacke 1 | Pa s | 0.011 | 0.010 | 0.008 |
| Schlacke 2 | Pa s | 0.015 | 0.013 | 0.010 |

Vor jedem Auflösungsstart wurde mittels eines Stahlrohres und eines Peleusballs eine Schlackenprobe entnommen. Nach dem Entnehmen der Rotationseinheit wurde der gesamte Reineisentiegel mittels Tiegelzange in einem flüssigen Stickstoffbad abgeschreckt. Dies dient der Vermeidung der Oxidation der Schlacke durch die Umgebungsluft. Die Wahl den Tiegel aus Reineisens zu verwenden, erfolgte aus dem Hintergrund der Stabilisierung des zweiwertigen Eisenoxids, da die Ofenatmosphäre nicht zu 100% mit Inertgas gespült werden kann. **Abbildung 3-64** zeigt die Inventor™-Zeichnung des Aufbaus des Experiments im Heizaggregat.

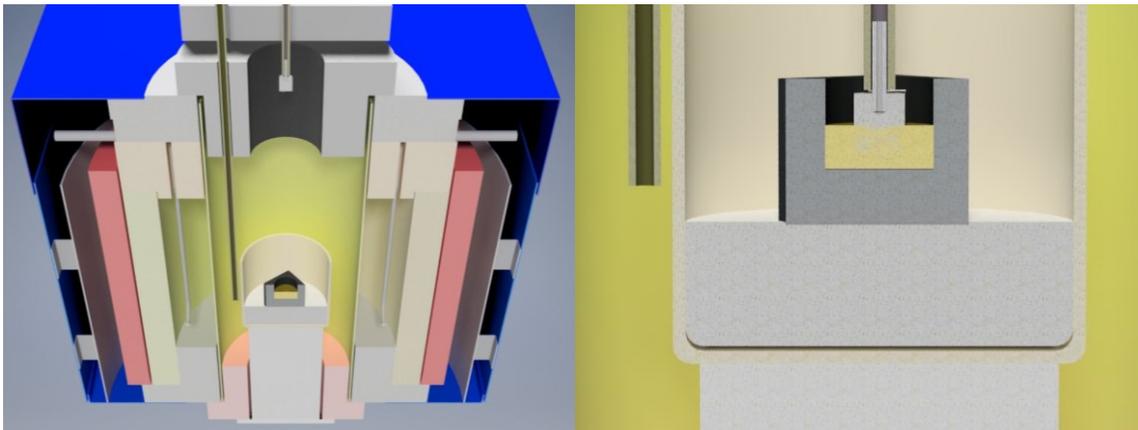


Abbildung 3-64: Aufbau des Experiments

Ausgewertet wurden die Wägungen von Tiegel, Kalkstempel, Al_2O_3 -Stange und der Schlackenprobe. In der frühen Phase des Auflösungsversuches zeigte sich eindeutig ein Einsaugen von Schlacke mit einer anhaftenden Schlackenschicht nach Versuchsende. In weiterer Folge wurden Tiegel, Kalkstempel und Schlackenprobe präpariert für die anschließenden metallographischen Untersuchungen mittels Lichtmikroskop (LOM) und Rasterelektronenmikroskop (REM). Um die Untersuchungszeit des REM's zu reduzieren wurden an einem gewissen Abstand des Tiegelbodens 5 Messungen von Rand zu Mitte durchgeführt und eine nahe der Schlackenoberfläche. Bei jeder Messung sind unterschiedlichen Phasen je 3 malig gemessen worden. Mittels Flächenauswertung der LOM-Bilder mittels des Programms INCA (Integrated Calibration and Application Tool) wurde dann auf die Phasenanteile des jeweiligen Versuchs zurückgerechnet.

3.5.2 Auszug aus den Ergebnissen der Arbeit

Die Ableitung der Differentialgleichung unter Berücksichtigung einer bewegten Phasengrenze erweist sich als komplex. Da in etlichen Literaturstellen ^[1,60,201–203] der Term des partiellen Volumens (Dichte-Verhältnis und Differenz der Sättigungskonzentration von

100) vernachlässigt wird, und dadurch eine Manipulation der genutzten Massentransferkoeffizienten durchgeführt wird.

Die Berechnung wurde über die folgenden Gleichungen (3-89) bis (3-91) durchgeführt ^[204]:

$$\underbrace{-\frac{dX_0}{dt} \cdot c^r}_{\text{Massenverlust des Feststoffs}} = \underbrace{-D_{eff} \cdot \frac{dc^l}{dx}}_{\text{Diffusiver Massenfluss}} \Big|_{x=x_0} - \underbrace{\frac{dX_0}{dt} \cdot V_v \cdot c_s^l}_{\text{konvektiver Term muss bei für bewegte Phasengrenze berücksichtigt werden}} \quad (3-89)$$

Die Auflösungsrate sieht dann folgendermaßen aus:

$$\frac{dX_0}{dt} = \frac{D_{eff}}{c^r - V_v \cdot c_s^l} \cdot \frac{dc^l}{dx} \Big|_{x=x_0} \quad (3-90)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung für konstante Dichtewerte steht in Gleichung (3-91).

$$\frac{dr}{dt} = k_s \cdot \frac{\rho_{slag}}{\rho_{CaO}} \cdot \frac{(wt.\%CaO^{sat} - wt.\%CaO^{initial})}{(100 - wt.\%CaO^{sat})} \quad (3-91)$$

Hinsichtlich Massentransferkoeffizienten wurden folgende Gleichungen von **Levich** ^[205] und eine Kombination aus **Pahlevani et al.** ^[60] und **Kitamura et al.** ^[206] herangezogen.

$$k_s = 0.62 \cdot D_{eff}^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{\eta_{slag}}{\rho_{slag}} \right)^{-\frac{1}{6}} \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot n}{60} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-92)$$

$$k_s = k_0 \cdot \frac{\exp\left(\frac{300000}{R \cdot T}\right)}{\exp\left(\frac{300000}{R \cdot 1623}\right)} \cdot \frac{1}{e^{f_{solid}^5}} \quad (3-93)$$

Eine Alternative stellt ein weiterer Ansatz von **Pahlevani et al.** ^[207] in Gleichung (3-94) dar, begründet dadurch, dass hier die Turbulenz des Systems über die Geschwindigkeit eingeht.

$$k_s = 0.35 \cdot \rho_{slag}^{0.36} \cdot \eta_{slag}^{-0.36} \cdot D \cdot (2r)^{-0.31} \cdot U^{0.67} \quad (3-94)$$

Tabelle 3-XXXII: Symbolik der vorhergehenden Gleichungen

| | Wert | Einheit |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| t | s | Zeit |
| X und X ₀ | | Lokale Koordinate und Grenzflächenkoordinate |
| r | m | Radius des Partikels |
| D _{eff} , D | m ² /s | effektiver Diffusionskoeffizient bzw. Diffusionskonstante von Ca |
| V _v | dV ^l /dV ^r | Partielles volumetrisches Volumen |
| c ^r | mol/m ³ | Spezieskonzentration im Feststoff |
| c ^l | mol/m ³ | Spezieskonzentration in der Flüssigkeit |
| c ^l _s | mol/m ³ | Löslichkeitsgrenze der Spezies |
| U | m/s | Relativgeschwindigkeit |
| dr/dt | m/s | Radiusabnahme des Partikels |
| k _S | m/s | Schlackenmassentransferkoeffizient |
| K ₀ | 3.3*10 ⁻⁵ m/s aus Kitamura et al. [206] | Statischer Massentransferkoeffizient |
| ρ _{slag} & ρ _{CaO} | kg m ⁻³ | Dichte der Schlacke & CaO |
| wt.%CaO ^{sat} & wt.%CaO ^{initial} | wt.% | Sättigungsgehalt von CaO in der Schlacke und Startwert der Schlacke an CaO |
| η _{slag} | Pa s | Dynamische Schlackenviskosität |
| n | Umdrehung/min | Drehzahl des Rührers |
| T | K | Temperatur der Schlacke |
| f _{solid} | - | Anteil fester Schlacke |

In der Literatur [208] finden sich noch etliche Formalismen die mittels von dimensionslosen Kennzahlen wie der Sherwood-Zahlen in Verknüpfung mit Reynolds- und Schmidt-Zahl

Transportkoeffizienten ermitteln. Es gibt ebenso Ansätze die über die Dissipationsenergie die Auflösungsraten ermitteln wie bspw. die Veröffentlichung von **Ogasawara et al.** [159].

$$\Delta m = m^{vor} - m^{vor} \cdot \left(\frac{r^{initial} + \Delta r}{r^{initial}} \right)^3 \quad (3-95)$$

$$wt.\%CaO^{nachVersuch} = wt.\%CaO^{initial} + \left(\frac{\Delta m}{\Delta m + m^{initial}} \right) \cdot 100 \quad (3-96)$$

Zur Berechnung der Sättigungskonzentration von CaO in den 5-Stoffsystemen wird FactSage™ und MatLab™ verwendet, die Vorgehensweise beschreibt der Vortrag von **Bundschuh** [209]. Die nachstehende **Abbildung 3-65** zeigt das Multikomponentensystem und die Sättigungskonzentration von CaO in der Schlacke, sowie die Ergebnisse der Auswertung.

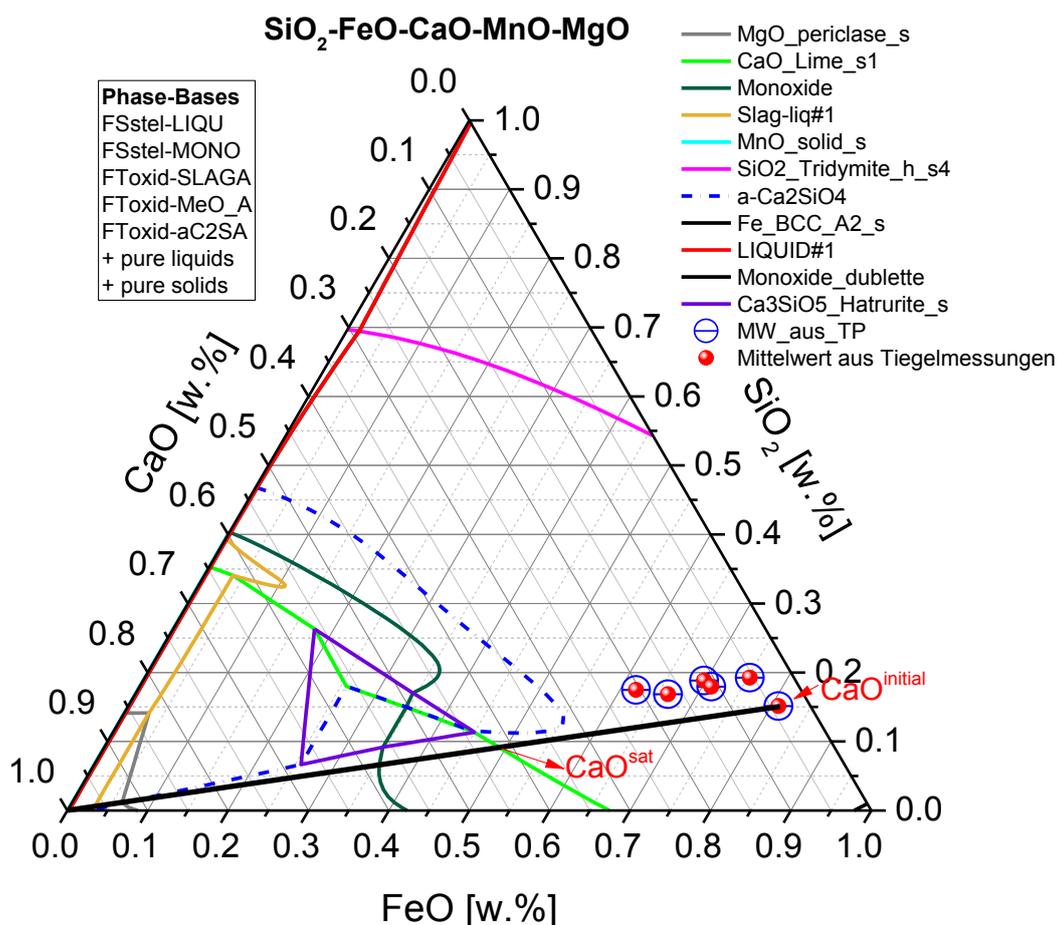


Abbildung 3-65: 5-Stoffsystem SiO₂-FeO-CaO-MnO-MgO der Schlacke S1 bei 1420°C, gerechnet mit FactSage™ Version 7.0 unter Verwendung der FToxid und FSstel Datenbank

Die nachstehende **Abbildung 3-66** zeigt die Ergebnisse der Schlacke 1 bei 1420°C und einer Drehzahl von 50 U/min. Die blauen Markierungen entsprechen den Ergebnissen der

Auflösungsversuche. Die schwarzen jenen rechnerischen Wert die unter Verwendung des Massentransferkoeffizienten aus den Veröffentlichungen von **Pahlevani et al.** [60] und **Lytvynyuk** [1] (Gleichung (3-91),(3-93),(3-95) und (3-96)). Die roten Symbole spiegeln die Werte bei Benutzung der Gleichung (3-91), (3-92), (3-95) und (3-96) von **Levich** [205] für den Massentransfer wieder.

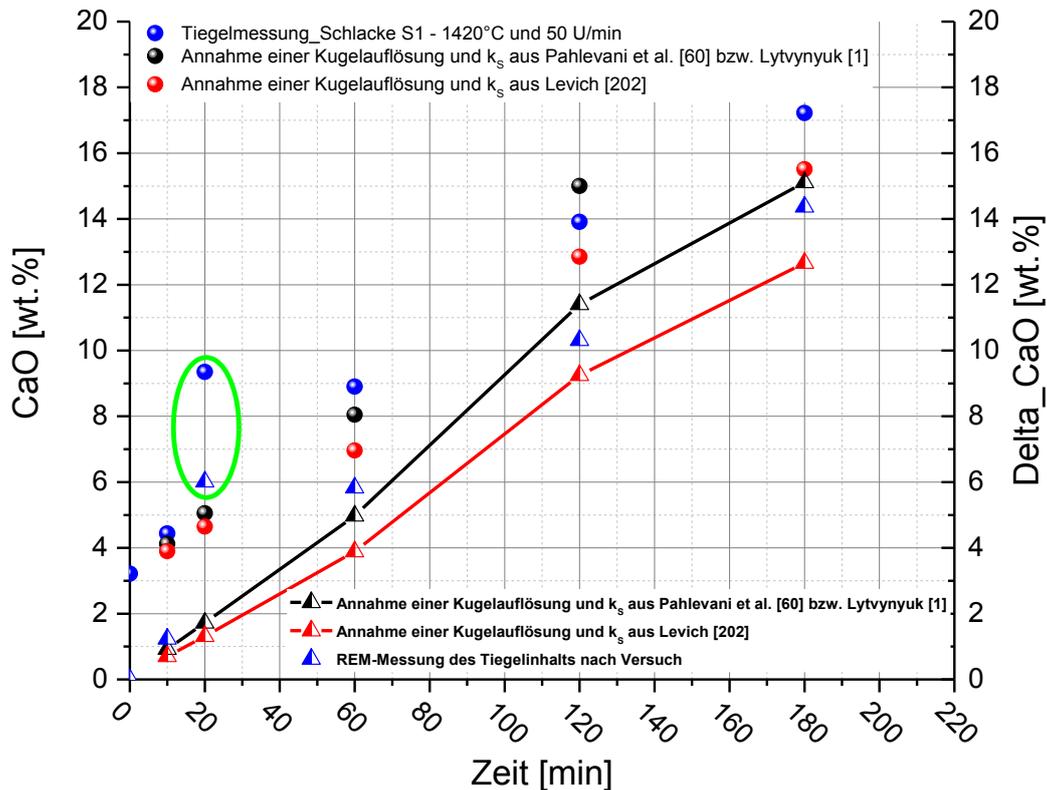


Abbildung 3-66: Vergleich unterschiedlicher Massentransfer-Koeffizienten-Formeln hinsichtlich entstehenden CaO-Gehalt in der Schlacke nach den experimentellen Versuchen

Die ersten Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit beiden Gleichungen für den Massentransferkoeffizient. In weiterer Folge sollte jedoch eine Beschreibung Verwendung finden, in der sich aus den Versuchen ebenfalls die effektiven Diffusionskoeffizienten errechnen lassen. Eine weitaus detaillierte Beschreibung des Versuches und aller Auswertung findet sich in Bachelor-Arbeit von **Mirtl** [210].

3.5.3 Schlussfolgerung

Die Entwicklungsmaßnahmen hinsichtlich quaternärer Schlackensysteme und eines neuen dynamischen Auflösungsversuchs werden die Qualität des Modells hinsichtlich der Modellierung der Auflösung von oxidischen Komponenten maßgeblich verbessern. Dies wirkt sich ebenso positiv auch die Energiebilanzierung aus.

4 Vergleich von der Programm-Version Lytvynyuk zu Version Bundschuh

Die folgenden Diagramme zeigen den Unterschied zwischen dem BOF-Programm Lytvynyuk und der Version Bundschuh. Hierbei wurden die Tuning-Parameter jede Werte gestellt die in **Tabelle 4-I** ersichtlich sind.

Tabelle 4-I: Tuning-Parameter beider Programme

| Tuning-Parameter | Version Lytvynyuk | Version Bundschuh |
|------------------|-------------------|-----------------------------|
| 1 | 1 | 1 |
| 2 | 0 | 0 |
| 3 | 0.85 | 0.85 |
| 4 | 1 | 1 |
| 5 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | 0 |
| 7 | 0 | 0 |
| 8 | 0 | 0 |
| 9 | 0 | Siehe Abbildung 3-61 |
| 10 | 0 | 0.3571 |
| 11 | 1 | 1 |
| 12 | 0 | 0 |
| 13 | 0 | 0 |
| 14 | 0 | 0 |
| 15 | 0 | 0 |
| 16 | 0 | 0 |

Aus der **Abbildung 4-1** zeigt sich einerseits wie sich die Implementierung von temperaturabhängigen Stoffdaten hinsichtlich Schrottauflösungsverhaltens auswirken. Des Weiteren erreicht der Verlauf der Temperatur der Version Lytvynyuk (schwarze Linien) einen Endwert von 1730°C. Der gemessene Wert liegt bei 1650°C und das Ergebnis der Version Bundschuh (rote Linien) liefert 1654°C. Ein ebenfalls offensichtlicher Unterschied liegt in der Anfangsphase, wo die Version Lytvynyuk einen weitaus tieferen Abfall der Temperatur prognostiziert als die Version Bundschuh.

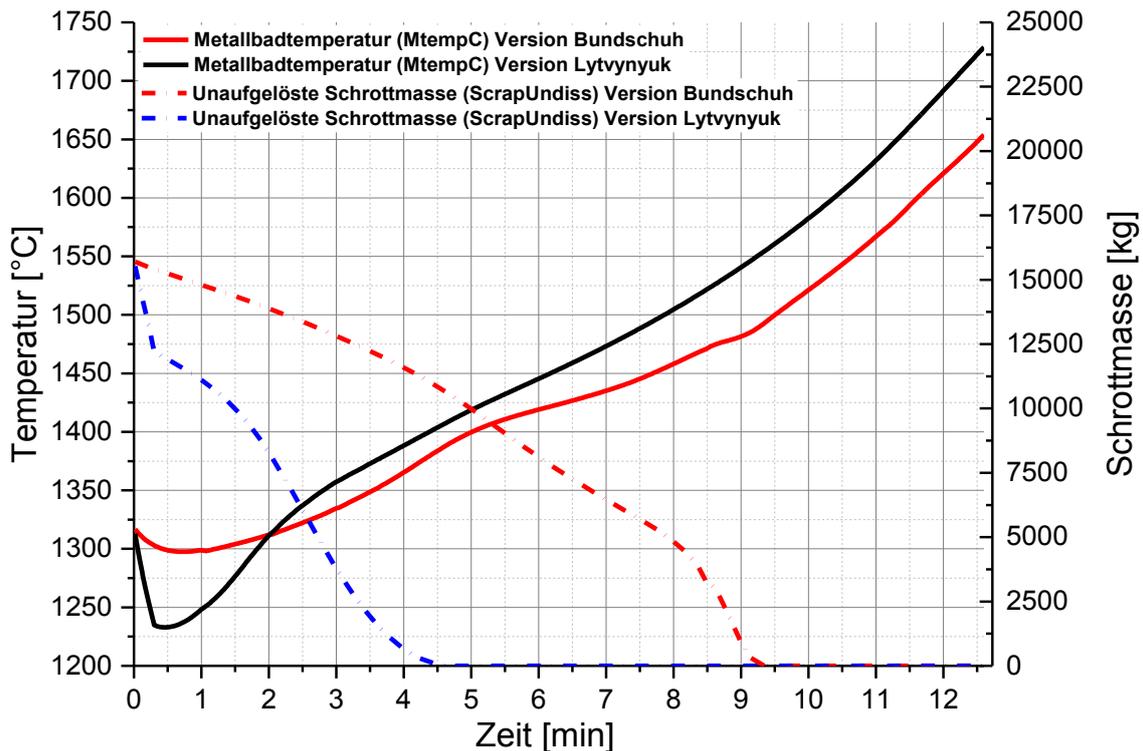


Abbildung 4-1: Vergleich der beiden Programm-Versionen (Lytvynyuk und Bundschuh) hinsichtlich Temperaturverlauf und Schrottschmelzverhaltens

Abbildung 4-2 veranschaulicht wie sich beide Programme bei gleichen Tuning-Parametern verhalten. Während sich die Werte in der Version Bundschuh den gemessenen Endwerten (ersichtlich in eingefügter Tabelle des Diagramms) sehr gut annähern, entstehen bei der Version Lytvynyuk zu hohe Endwerte. Ein sehr gravierender Unterschied ergibt sich in den Trajektorien aller gezeigten Elemente. Das Entstehen des Phosphor- und Manganbuckel liegt in der Version Lytvynyuk bei weitaus früheren Zeitpunkten. Hinsichtlich Plateaus liegen jedoch Mn als auch P in einem sehr ähnlichen Wertebereich.

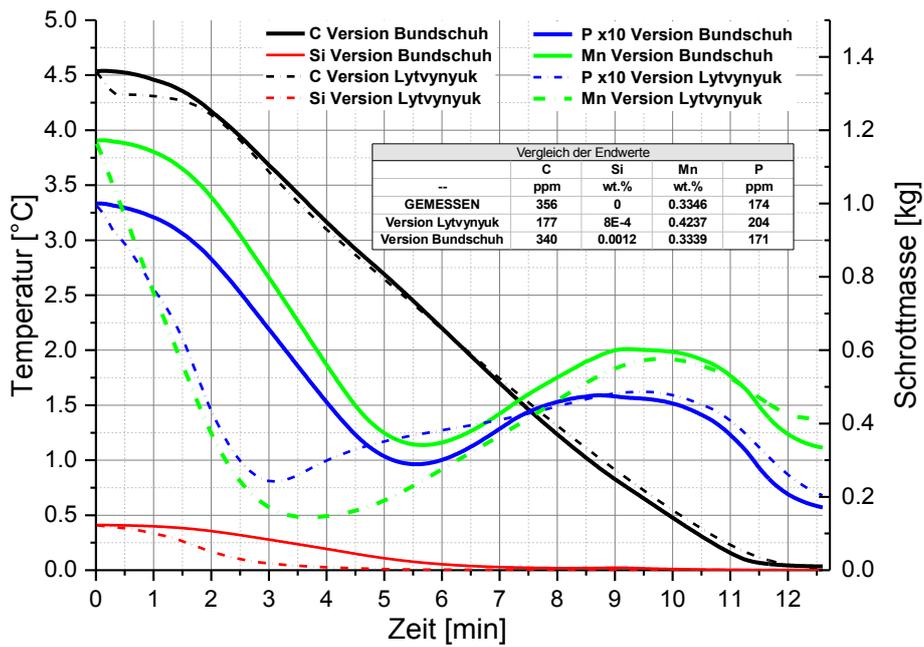


Abbildung 4-2: Vergleich der beiden Programm-Versionen (Lytvynyuk und Bundschuh) hinsichtlich Temperaturverlauf und Schrottschmelzverhaltens

Ein Vergleich der Reaktionsflächen Version Lytvynyuk (Gleichung (2-68)) und Version Bundschuh zeigt warum eine genauere Beschreibung der Reaktionsfläche ein notwendiger und wichtiger Beitrag in der LD-Modellierung darstellt.

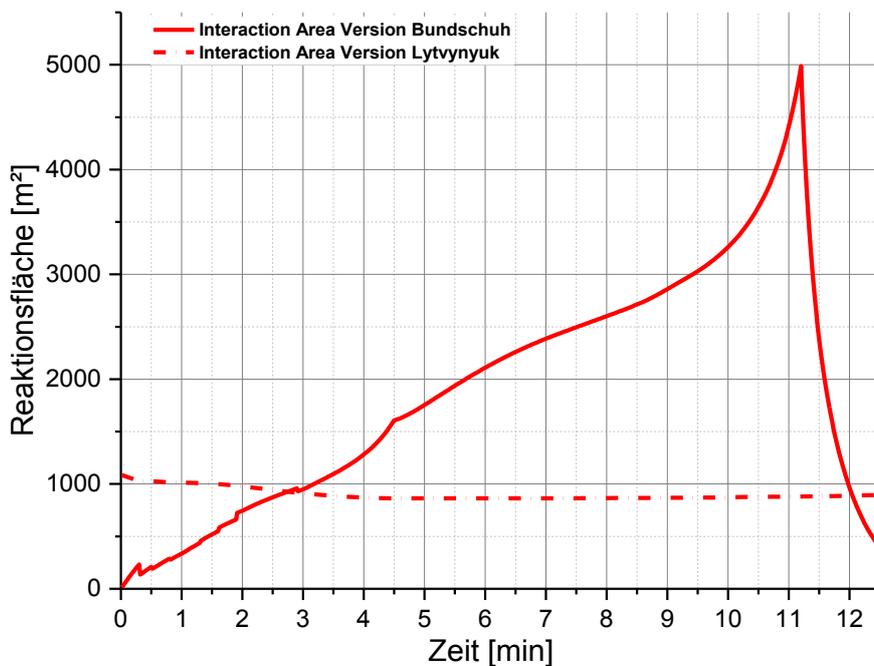


Abbildung 4-3: Vergleich der beiden Programm-Versionen (Lytvynyuk und Bundschuh) hinsichtlich Temperaturverlauf und Schrottschmelzverhaltens

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Abschließend kann zu den erbrachten Arbeiten folgendes gesagt werden: Es wurde ein bestehendes Modell basierend auf den physikalisch-chemischen Grundlagen mittels literarisch verfügbaren Quellen überprüft. Hierbei stellt sich heraus, dass die fundamentalen Gleichgewichtskonstanten einzelner Reaktionen weiten Schwankungsbreiten bezüglich Messverfahren und Randbedingungen unterliegen. Die Implementierung einer thermodynamischen Datenbank betreffend jedwedem chargierten Materials ist anzustreben, um die Unsicherheiten hinsichtlich thermodynamischer Grunddaten zu minimieren.

Durch die Überarbeitung des Programmes konnten die Tuningparameter von 14 auf 3 reduziert werden. Dies basiert auf der Implementierung der Reaktionsfläche, die sowohl die operativen Parameter des jeweiligen Konverters als auch die physikalisch-chemischen Größen berücksichtigt.

Aus dem Vergleich der errechneten Daten mit den gemessenen Ergebnissen der voestalpine Stahl Donawitz GmbH und der voestalpine Stahl Linz GmbH zeigt sich, dass das Programm sehr sensibel auf die eingegebenen Input-Parameter reagiert. Eine Einschränkung dieser Sensibilität würde stabilere Ergebnisse liefern, jedoch nur durch Verlust an Qualität beim Berechnungsergebnis der ebenso sensibel reagierenden Trajektorien der betrachteten Elemente.

Die Entwicklung des Pre-Prozessors, der die Gegebenheiten beim Chargieren des ersten Materials bis zum Startpunkt des Anblasens simuliert, verbessert maßgeblich den Berechnungsstartpunkt für den Hauptprozessor. Betrachtet wurden unter anderem die Reaktion der restlichen im Konverter verbliebenen Schlacke mit dem chargierten Roheisen, sowie das Verhalten des Schrottes während des Kippvorganges des Roheisens. Auch dieses Model kann noch verbessert werden, um es bspw. für die Modellierung einer Schlackenconditionierung vor dem Anblasen bzw. die Beschreibung des Verschleißes der Feuerfestausmauerung durch die Konverterfahrweise zu nutzen.

Durch die Erweiterung des Programmes in Bezug auf einer thermodynamischer Datenbanken von Multikomponentensystemen betreffend $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO-(0-40wt.%)MgO-(0-40wt.%)MnO-(Fe)}$ und jener für den chargierten Schrott ($\text{Fe-Fe}_3\text{C-(0-1.2wt.%)Si-(0-1.2wt.%)Mn}$) wurde ein Meilenstein gelegt, der das Fundament des Programmes festigt. Die Implementierung der Multikomponenten-Schlackensysteme wurde programmiert, jedoch

werden derzeit noch die ursprünglichen Formalismen genutzt. Der Hintergrund liegt darin, dass FactSage™ je nach Wahl der stabilen Phasen unterschiedliche Ergebnisse hinsichtlich CaO und MgO Sättigung liefert.

Durch die Anschaffung und Mitentwicklung eines neuen Hochtemperatur-Ofens der Firma Gero-Carbolite wird die Evaluierung der bestehenden Diagramme ermöglicht. In weiterer Folge wurde eine neue bisher nicht angewandte Technik hinsichtlich Auflösung von Kalk in hoch FeO- und MnO-haltigen LD-Schlacken entwickelt. Hierbei wurde nicht nur gewährleistet, dass zweiwertiges Eisenoxid durch Verwendung von Reineisentiegel in der Schlacke stabil vorliegt, sondern auch ein Abschreckverfahren mittels flüssigem Stickstoff angewandt wurde, damit die abkühlenden Schlacke minimalen Kontakt mit dem Sauerstoff der Umgebung erfährt. Ebenso die Methode der Auswertung durch Benützung von Punktmessung mittels REM und Phasenanteilsbestimmung durch die Flächenanteile der Grauwertauswertung ist grundlegend unterschiedlich zu den Vorgehensweisen früherer Forscher. Die Ergebnisse sind so vielversprechend, dass hiermit nicht nur der Massentransferkoeffizient, sondern in weiterer Folge ebenfalls der Diffusionskoeffizient ermittelbar ist. Durch diese Arbeiten ist eine Grundlage geschaffen worden, um einerseits das Modell hinsichtlich Thermodynamik und Kinetik von Auflösungsverhalten korrekter zu beschreiben. Andererseits ermöglicht die Entwicklung dieser Versuchsmethodik essentielle Größen wie Sättigungskonzentrationen von MgO und CaO und deren Stofftransportgrößen experimentell zu verifizieren.

Letzten Endes ermöglicht die Summe der erbachten Leistungen, eine herausragende Grundlage zur Anknüpfung weiterer fundamentaler Forschungsarbeiten hinsichtlich thermodynamischen und kinetischen Parameter, welche auf jedwede Modellierung maßgeblichen Einfluss ausüben.

6 Schlussfolgerung zu den erbrachten wissenschaftlichen Leistungen

Ausgehend von den ersten Validierungen zeigte sich, dass die Tuning-Parameter es erlauben die Endpunkte als auch die Trajektorien in einen großen Bereich anzupassen. Ein Clusterversuch die Parameter hinsichtlich bspw. des Siliziumgehalts im Roheisen einzuordnen zeigt kein gutes Korrelationsverhalten.

Die erste Änderung der Austrittsgeschwindigkeit des Sauerstoffs aus der Laval-Düse beeinflusst die Gasgeschwindigkeit im Abstand der Lanzenhöhe. Welche wiederum eine Variable zur Bestimmung der Penetrationstiefe des Sauerstoffstrahls ist. Des Weiteren ändert sich dadurch das Nachverbrennungsverhältnis (PCR), welches einen maßgeblichen Einfluss auf die Energiebilanz darstellt. Einen Eingriff hinsichtlich Kinetik ergibt sich durch die Änderung der Dissipationsenergie. Diese beeinflusst den Massentransferkoeffizienten im Metallbad, sowie den Wärmetransferkoeffizienten zwischen Metallbad und Schrott. Dies ergibt die Schlussfolgerung, dass durch Richtigstellung einer Variablen das gesamte Programm hinsichtlich Trajektorien als auch Endpunkten beeinflusst wird.

Eine weitere Validierung, nach der Geschwindigkeitsanpassung, verdeutlichte wiederum, dass die Tuning-Parameter weitaus andere Werte annehmen müssen, zur Erzielung der Endwerte nach dem Hauptblaseprozess aus den Industriedaten. Die Sensitivitätsanalyse diente zur Überprüfung des Verhaltens des Modells auf variierende Eingabedaten. Die beiden Konverterversuche in Donawitz erlaubten nicht nur einen Einblick in die praktische Handhabung, sondern zeigten ebenfalls welche messtechnischen Größen hinsichtlich Modellierung von größter Bedeutung sind. Hier sei der Druck nach dem Regelventil der Sauerstofflanze, bezüglich Entkohlungsverlauf hervorzuheben.

Um das Ziel der Minimierung von vorhandenen Tuning-Parametern zu erreichen, wurde folgender Weg gewählt:

- Aufarbeitung der verwendeten Literatur von Lytvynyuk und Gegenüberstellung bzw. Richtigstellung durch alternativ gefundene Veröffentlichungen
- Implementierung von konzentrations- und temperaturabhängigen Stoffdaten wie: Wärmekapazitäten, Enthalpien, Wärmeleitfähigkeiten, latenten Wärmen,

Schmelzpunkten, Konzentration von Kohlenstoff an der Liquiduslinie von Fe-Fe₃C-Si-Mn Phasendiagrammen, Dichten von Schrott, Roheisen und des Gases

- Implementierung einer Reaktionsfläche, welche vom Druck des Sauerstoffs nach dem Regelventil, Dichte des Metalls, Schlacke sowie des Gases am Lanzenaustritt, Düsengeometrie, oberflächenaktiven Elementen wie Sauerstoff und Schwefel, der Oberflächenspannung des Metalls, dem Verhältnis aus kinetischer Energie durch den Impuls zu Oberflächenenergie (Weber-Nummer), dem volumetrischen Anteil des Gases/Schlacke/Metall in der Gas-Schlacke-Metall Emulsion, der Schlackenhöhe, der Lanzenposition, Viskositäten von Schlacke, Metall sowie der Schlacken-Gas Phase, der Sinkgeschwindigkeit des Tropfens, der Verweilzeit des Tropfens, der Schlackenmasse, Umgebungsdruck sowie einer Düsenkonstante abhängt
- Implementierung von 4500 quinternären Systemen (SiO₂-FeO-CaO-MgO-MnO), welche das mathematische Modell zur Bestimmung der Sättigungskonzentration von CaO als auch MgO überprüften und in weiterer Folge ersetzen sollen.
- Entwicklung eines neuen dynamischen Versuchs zur Bestimmung des Auflösungsverhaltens von CaO- als auch MgO-Träger zu Ermittlung von Massentransferkoeffizienten als auch effektiven Diffusionskonstanten die maßgeblichen Einfluss auf die Abbindung von Phosphor in der Schlacke haben.
- Richtigstellung der Auflösungsgleichung für Oxide in Schlacken durch Miteinbeziehung des konvektiven Terms.
- Erstellung eines Pre-Prozessors der es erlaubt die Zeit vor dem Anblasen zu modellieren, um die Startbedingungen für den Hauptprozessor besser zu definieren.

Diese zuvor aufgezählten Änderungen erlauben es die von Lytvynyuk implementierten Fittingparameter wie die:

- Modifikation der Gleichgewichtskonstante bzw. des Entropieterms durch die Tuning-Parameter 5-8
- Modifikation der Temperatur hinsichtlich der Gleichgewichtskonstante von Si, Fe, Ti, V und C durch Erhöhung der Metallbad-Temperatur in der Anfangsphase auf 1673K
- Modifikation der Energiebilanz durch den Tuning-Parameter 3, der den Energieverlust des Abgases erhöhen (>1) oder erniedrigen (<1)

- Modifikation der Eisenverschlackung durch den Tuning-Parameter 2, welche den prozentuellen Anteil der Eisenverschlackung einstellt
- Modifikation der Entkohlung durch Regulierung der CO-Gasentwicklungsrate G_{CO} durch Tuning-Parameter 1

so zu setzen, dass diese keinen Einfluss ausüben. Dies bedeutet, dass durch die getätigten Änderungen es gelungen ist, die Tuning-Parameter auf lediglich die Reaktionsfläche zu minimieren. Dadurch wird nicht mehr die Thermodynamik adjustiert sondern die Kinetik.

Aus der Erstellung der quaternären Systeme hat sich ebenfalls ein weiteres Forschungsgebiet aufgetan. Denn die Berechnungen mittels FactSageTM hängen maßgeblich von den verwendeten Base-Phasen (in die Rechnung miteinbezogene Freien Enthalpie-Funktionen von Phasen) ab. Durch die Änderung von einzelnen Phasen verschiebt sich dadurch bspw. die Sättigungslinie von Kalk zu einer gekoppelten Sättigungslinie eines Mischoxides (Ca,Mg,Fe,Mn)-Wüstits). Hier erfordert es weitere experimentelle Versuche zu Verifizierung von Multikomponentensystemen.

Die Änderungen zeigen, dass das Zusammenspielen von Thermodynamik, Kinetik und Physik in ihren einzelnen Gebieten gut erforscht zu sein scheint. Jedoch bei Kombination dieser Fachgebiet noch grundlegende Forschungsarbeit notwendig ist.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Y. Lytvyniuk, Thermodynamic and kinetic modeling of metallurgical reactions, Dissertation, Leoben, 2013.
- [2] S. Ohguchi, D. G. C. Robertson, B. Deo, P. Grieveson, and J. H. E. Jeffes, Simultaneous dephosphorization and desulphurization of molten pig iron, *Ironmaking and Steelmaking* Vol. 11, (1984), No. 4, 202–213.
- [3] Y. Lytvyniuk, Methodical directives for the calculation of slag component activities using the collective electron theory, Internal Report, (2012).
- [4] J. Miettinen, Physico-chemical properties for liquid steel, Report TKK-V-B126, (1996).
- [5] Jyrki Miettinen, Calculation of solidification-related thermophysical properties for steels, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B* April, (1997), Volume 28 B, 281–297.
- [6] Jyrki Miettinen and Seppo Louhenkilpi, Calculation of Thermal Properties of Carbon and Low Alloyed Steels for Modeling of Solidification Processes, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B* December, (1994), Volume 25B, 909–916.
- [7] Miettinen, J. and A.A. Howe, Estimation of liquidus temperatures for steels using thermodynamic approach, *Ironmaking & Steelmaking* 27, (2000), 3, 212–227.
- [8] Miettinen, J., S. Louhenkilpi, H. Kytönen and J. Laine, IDS: Thermodynamic–kinetic–empirical tool for modelling of solidification, microstructure and material properties, *Mathematics and Computers in Simulation* 80, (2010), 7, 1536–1550.
- [9] Coley, K.S., Progress in the kinetics of slag-metal-gas reactions, past present and future, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy* 49, (2013), 2, 191–199.
- [10] Riboud, P.V., Lucas, L.D., Influence of Mass Transfer Upon Surface Phenomena in Iron and Steelmaking, *Canadian Metallurgical Quarterly* 20, (1981), 2, 199–208.
- [11] Gaye, H., Lucas, L.D., Olette, M., Riboud, P.V., Metal-Slag Interfacial Properties: Equilibrium Values and “Dynamic” Phenomena, *Canadian Metallurgical Quarterly* 23, (1984), 2, 179–191.
- [12] CHUNG Y. and A.W. CRAMB, Dynamic and equilibrium interfacial phenomena in liquid steel-slag systems, *Metall and Materi Trans B* Vol. 31B, (2000), 957–971.
- [13] Sharan, A. and Cramb, A. W., Interfacial tensions of liquid Fe-Ni alloys and stainless steels in contact with CaO-SiO₂-Al₂O₃-based slags at 1550 °C, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B* 26, (1995), 1, 87–94.

- [14] Richardson, F., Interfacial Phenomena and Metallurgical Processes, Canadian Metallurgical Quarterly 2, (1982), 21, 111–119.
- [15] Brahma DEO, Arun KARAMCHETAI, Amitava PAUL, Pankaj SINGH and R. P. CHHABRA, Characterisation of slag-metal droplets-gas emulsion in oxygen steelmaking converter, ISIJ International Vol. 36, (1996), No.6, 658–666.
- [16] B. Deo and R. Boom, Fundamentals of Steelmaking Metallurgy, Prentice Hall International New York London Toronto Sydney Tokyo Singapore, Salisbury, UK, 1993.
- [17] Paretosh MISRA, Brahma DEO and R. P. CHHABRA, Dynamic Model of Slag foaming in Oxygen Steelmaking Converters, ISIJ International Vol.38, (1998), No.11, 1225–1232.
- [18] Neslihan DOGAN, Geoffrey BROOKS and Muhammad Akbar RHAMDHANI, Analysis of Droplet Generation in Oxygen Steelmaking, ISIJ International 49, (2009), 1, 24–28.
- [19] W.O. Philbrook (Ed.), The problem of Mathematical Simulation of Basic Oxygen Steelmaking, The M.I.T. Press, Endicott House, Deham, Massachusetts, 1962.
- [20] S. Asai, I.M., Theoretical Analysis by the Use of Mathematical Model in LD Converter Operation, Transactions ISIJ 1970, 1970, 250–263.
- [21] I. Muchi, S. Asai and M. Miwa, Mathematical Model of LD Converter and Its Application to theoretical Analysis of Refining Process, Proceedings ICSTIC, Suppl. Trans. ISIJ Vol. 11, (1971), 347–351.
- [22] E.L. Cambridge, J.R. Middleton, R. Rolls, A Dynamic Model for Control of the LD-AC Process, Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ Vol. 11, (1971), 344–346.
- [23] A.A. Greenfield, Statistical approach to oxygen steelmaking, Proceedings of the Conference on 'Mathematical Process Models in the Iron- and Steelmaking', 125–133.
- [24] H.W. den Hartog, P.J. Kreyger, A.B. Snoeijer, Dynamic Model of the Dissolution of Scrap in the BOF Process, C.R.M. No. 37, (1973), December, 13–22.
- [25] J.R. Middleton, R.R., Dynamic mathematical model of the LD steelmaking process, Proceedings of the Conference on 'Mathematical Process Models in the Iron- and Steelmaking', (1973), 117–124.
- [26] R. Weeks, Dynamic model of BOS process, Proceedings of the Conference on 'Mathematical Process Models in the Iron- and Steelmaking', (1973), 103–116.
- [27] P. Costa, B. Canepa, L. Maga, G. De Marchi, Simulation of industrial steelmaking oxygen converters: Thermodynamic approach to the kinetics of refining reactions, Chemical Engineering Science Vol. 35, (1980), Pergamon Press Ltd, 421–428.
- [28] B. Deo, P. Ranjan, A. Kumar, Mathematical model for computer simulation and control of steelmaking, steel research Process metallurgy 1987, 1987, 427–431.

- [29] W. Krumm, F. N. Fett, Energiemodell eines LD-Stahlwerks, *Stahl und Eisen* 107, (1987), Nr. 9, 46-52 bzw. 410-416.
- [30] E. Andersin, H.J., Physicochemical modelling of converter steelmaking, *Proceedings of The Sixth International Iron and Steel Congress*, (1990), Nagoya, ISIJ, 378–385.
- [31] H. Jalkanen, M.-L.S., Reaction Thermodynamics of Converter Process: Lecture 3, *Symposium on Converter Metallurgy, Graduate Seminar on process metallurgy at Sjökölla June 15-16*, (1993), Report TKK-V-B86, 1–9.
- [32] M.-L. Suomi, H. Jalkanen, E. Andersin, M. Wallgren, CONSIM-2 Program for Oxygen Converter Simulation, *Proceedings of the 2nd Colloquium on Process simulation*, (1995), Report TKK-V-B104, 289–303.
- [33] M.-L. Suomi, H. Jalkanen, M. Wallgren, Simulation of Oxygen Converter Process, *Proceedings of the 2nd Colloquium on Process simulation*, (1995), Report TKK-V-B104, 307–317.
- [34] H. Jalkanen, M.-L. Suomi, M. Wallgren, Simulation of complex chemical high-temperature process – experiences and problems in BOP modelling, *IPMM'97 Australasia-Pacific Forum on Intelligent Processing & Manufacturing of Materials Volume 2*, (1997), Modelling, 1052–1058.
- [35] H. Jalkanen, T.K., Simulation of Oxygen Converter Process: Department of Integrated Management, Faculty of Metallurgy, Technical University of Kosice, Slovakia, Slovak Metallurgical Society, Metallurgy, Refractories and Environment, *Proceedings of the VI. International Conference, Stará Lesná, High Tatras, Slovakia 25-27.May.2004*, 25-27.May.2004, 97–99.
- [36] H. JALKANEN and L. HOLAPPA (Ed.), *On the role of slag in the oxygen converter process*, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.
- [37] Timo Kostamo, H.J., *Manual of CONSIM-5: oxygen converter simulator*, Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Metallurgy Teknillisen korkeakoulun materiaalitieteiden ja metallurgian julkaisuja Espoo, (2005).
- [38] H. Jalkanen (Ed.), *Experiences in Physicochemical Modelling of Oxygen Converter Process (BOF)*, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2006.
- [39] H. Jalkanen, Challenge or modelling of high-temperature materials processes; oxygen converter process (LD, BOF) as an example, *Acta Metallurgica Slovaca* 13, (2007), No.3, 434–446.
- [40] W. van der Knoob, B. Deo, A.B. Snoeijer, G. van Unen, R. Boom, A dynamic slag-droplet model for the steelmaking process, *4th International Conference on Molten Slags and Fluxes*, Sendai, (1992), ISIJ, 302–307.
- [41] E. Graveland-Gisolf, P. Mink, A. Overbosch, R. Boom, G. de Gendt, B. Deo, Slag-Droplet Model: A Dynamic Tool to Simulate and Optimise the Refining Conditions in BOF, *Steel Research* 74, (2003), No. 3, 125–130.

- [42] E. Graveland-Gisolf, P. Mink, A. B. Snoeijer, E. Barker, R. Boom, D. Dixit, B. Deo, The New Generation Slag-Droplet Model, SCANMET II - 2nd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, (2004), Luleå, Sweden, 263–272.
- [43] N. Dogan, G. Brooks, M. A. Rhamdhani, Development of a Comprehensive Model for Oxygen Steelmaking, AIST 2010 Proceedings, (2010), Volume I, 1091–1101.
- [44] C. Blanco and M. Diaz, Model of Mixed Control Carbon and Silicon in a Steel Converter, ISIJ International Vol. 33, (1993), No. 7, 757–763.
- [45] Kempken, J., Entwicklung eines Simulationsmodells zur Beschreibung der Stickstoffbewegung im Sauerstoffblasprozeß, Dissertation, Wanderer, Clausthal, 1994.
- [46] C. Chigwedu, Beitrag zur Modellierung des LD-Sauerstoffaufblasverfahrens zur Stahlerzeugung, Dissertation, Clausthal, 1997.
- [47] N. Bannenberg, H.L., Metallurgical procedure to achieve very low phosphorus contents: Procédés métallurgiques pour obtenir de très faibles teneurs en phosphore, La Revue de Métallurgie – CIT, Juillet-Août, (1994), 1043–1054.
- [48] A. Di Donato, P. Grantati, A. Poli, A. De Cesaare:, Mathematical Model of LD Conversion process, Proceedings 2nd European Oxygen Steelmaking Congress EOOSC '97 13-1997, 13-14 October 1997, 397–406.
- [49] A. Traebert, M. Modigell, P. Monheim, K. Hack, Development of a modelling technique for non-equilibrium metallurgical processes, Scandinavian Journal of Metallurgy, (1999), 28, 285–290.
- [50] G. Flossmann, S.D., Innovative Solutions for Dynamic LD (BOF) Process Optimization: Innovations in Steelmaking Session, IS '06 Linz/Austria, (2006), Paper No. 10.2, 1–6.
- [51] G. Flossmann, R. Hubmer, S. Dimitrov (Ed.), Innovative Modeling for Online LD (BOF) Process Optimization, ASMET-The Austrian Society for Metallurgy and Materials and Czech Metallurgical Society, 2007.
- [52] Champion Chigwedu, Jens Kempken and Wolfgang Pluschkell, A new approach for the dynamic simulation of the BOF process: Ein neuer Ansatz für das dynamische Prozesssimulationsmodell des LD-Verfahrens, Stahl und Eisen 126, (2006), Nr. 12.
- [53] A.B. Snoeijer, P. Mink, A. Overbosch, M. Hartwig, H. ter Voort, J. P. Brockhoff, Improvement of Converter Process Consistency at BOS No 2, Proceedings of the 5th European Oxygen Steelmaking Conference, EOOSC 2006, (2006), 186–193.
- [54] Blanco, C., E. García, M. Rendueles, M. Díaz and L.-F. Sancho, Analysis of kinetic data in industrial steel converter for the operation control, Rev. Met. Paris 104, (2007), 2, 59–66.
- [55] C. Kattenbelt and B. Roffel (Ed.), Hybrid Dynamic Modeling for Basic Oxygen Steelmaking in a LD-Converter, ASMET-The Austrian Society for Metallurgy and Materials and Czech Metallurgical Society, 2007.

- [56] Huber, J.-C., J. Lehmann and R. Cadet, Comprehensive dynamic model for BOF process: A glimpse into thermal efficiency mechanisms, *Rev. Met. Paris* 105, (2008), 3, 121–126.
- [57] B. Deo, V.B., Application of Model Predictive Control in Dynamic System: An Application to BOF Steelmaking Process, *AISTech 2009 Proceedings*, (2009), Volume I, 801–810.
- [58] A. Ceriani, G. Aprile, V. Scipolo, O. Davis, P. Clerici, M. Pustorino, Dynamic Modeling of the BOF for Endpoint Prediction Using EFSOP® Technology Results and Implementation at Riva Taranto, *AISTech 2010 Proceedings*, (2010), Volume I, 997–1003.
- [59] G.a.K. Subagyo (Ed.), *Interfacial area in top blown oxygen steelmaking*, Iron&Steel Society, 2002.
- [60] Pahlevani, F., S. Kitamura, H. Shibata and N. Maruoka, Simulation of Steel Refining Process in Converter, *steel research int.* 81, (2010), 8, 617–622.
- [61] S.Kitamura, H.Shibata and N. Maruoka, Kinetic of Hot metal dephosphorization by liquid and solid coexisting slags, *steel research int.* 79, (2008), 8, 586–590.
- [62] Shukla, A.K., B. Deo, S. Millman, B. Snoeijer and A. Overbosch et al., An Insight into the Mechanism and Kinetics of Reactions In BOF Steelmaking: Theory vs Practice, *steel research int.* 81, (2010), 11, 940–948.
- [63] S. Ban-Ya, *Mathematical Expression of Slag-Metal Reactions in Steelmaking Process by Quadratic Formalism Based on the Regular Solution Model*, (1993).
- [64] N. Dogan, G. Brooks and M. Rhamdhani, Comprehensive Model of Oxygen Steelmaking Part 1: Model Development and Validation, *ISIJ International* 2011, 51 (7), 1086–1092.
- [65] N. Dogan, G. Brooks and M. Rhamdhani, Comprehensive Model of Oxygen Steelmaking Part 2: Application of Bloated Droplet Theory for Decarburization in Emulsion Zone, *ISIJ International* 51, (2011), 7, 1093–1101.
- [66] N. Dogan, G. Brooks and M. Rhamdhani, Comprehensive Model of Oxygen Steelmaking Part 3: Decarburization in Impact Zone, *ISIJ International* 51, (2011), 7, 1102–1109.
- [67] G. Sethi, A. K. Shukla, P. C. Das, P. Chandra and B. Deo, Theoretical Aspects of Scrap Dissolution in Oxygen Steelmaking Converters, *AISTech 2004 Proceedings*, (2004), Volume II, 915–926.
- [68] A. Hofmann, J. Reichel, S. Loginov, S. Das (Ed.), *SMS Siemag BOF Process Model: Stable and optimized performance under suboptimal conditions*, Programme No. 4-05, 2011.
- [69] A. Hofmann, J. Reichel, S. Loginov, S. Das, *SMS Siemag BOF Process Model: Stable and Optimized Performance Under Suboptimal Conditions*, *AIST 2011 Proceeding*, (2011), Volume I, 1153–1160.
- [70] A. Hofmann, J. Reichel, S. Loginov, S. Das, *Prozessmodell für Blasstahlkonverter ermöglicht stabile und optimierte Resultate: BOF process model enables stable and optimized performance*, *Stahl und Eisen* 132, (2012), Nr.4, 61–78.

- [71] N. Uebber and A. Hofmann, Converter Process Modelling I: Part 1: SMS group BOF Process Model Part 2: Data-driven Prediction Model for BOF, Cologne, 2016.
- [72] L.R. Jan REICHEL (Ed.), Sms siemag – innovations in converter process: measurement and control, Programme No. 4-07, 2011.
- [73] Martin Schlautermann, Bernd Kleimt, Tom Teiter, Sven Schnabel, Heinz-Josef Ponten (Ed.), Model-based dynamic monitoring and end-point control of converter process, 2011.
- [74] Martin Schlautermann, Converter Process Modelling III: Dynamic process model for the BOF converter, Cologne, 2016.
- [75] Dominik Schöne, Praxisnahe Entwicklung eines dynamischen LD-Konvertermodells unter besonderer Berücksichtigung betrieblich bedingter Einflussfaktoren und statistischer Modellauswertungen, Dissertation, Aachen, 2013.
- [76] Martin Georg Froberg, Thermodynamik für Werkstoffingenieure und Metallurgen: Eine Einführung, 2., stark überarbeitete Auflage 1994, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 2009.
- [77] T. Kostamo and H. Jalkanen, Manuel of CONSIM-5 Oxygen Converter Simulator 2005.
- [78] G.K. Sigworth and J.F. Elliott, The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys, Metal Science, (1974), Volume 8, 298–310.
- [79] Grigoryan V., Stomakhin A., Ponomarenko L., et. al., Physicochemical Calculations of Electric Steelmaking Processes [in Russian]: A Tutorial for Higher School.
- [80] H. Suito and R. Inou, Thermodynamic Assessment of Manganese Distribution in Hot Metal and Steel, ISIJ International Vol. 35, (1995), No.3, 266–271.
- [81] Sarkar, R., P. Gupta, S. Basu and N.B. Ballal, Dynamic Modeling of LD Converter Steelmaking: Reaction Modeling Using Gibbs' Free Energy Minimization, Metall and Materi Trans B 46, (2015), 2, 961–976.
- [82] Meyer H.W., W. F. Porter, G. C. Smith and J. Szekely, Slag-Metal Emulsions and their Importance in BOF Steelmaking, Journal of Metals July, (1968), 35-42.
- [83] G. Brooks, Y. Pan, K. Coley and Subagyo and K. Coley, Modeling of Trajectory and Residence Time of Metal Droplets in a slag-metal-gas emulsions in oxygen steelmaking, Metall and Materi Trans B 36B, (2005), 525–535.
- [84] Schoop, J., Resch, W. and Mahn, G., Reactions occurring during the oxygen top blown process and calculation of metallurgical control parameters, Ironmaking and Steelmaking, (1978), No.2, 72–79.
- [85] Subagyo, G.A. Brooks, K.S. Coley and G.A. Irons, Generation of Droplets in Slag-Metal Emulsions through Top-Gas Blowing, ISIJ International 43, (2003), 7, 983–989.

- [86] He, Q.L. and N. Standish, A model study of droplet generation in the BOF Steelmaking, *ISIJ International* 30, (1990), 4, 305–309.
- [87] Min D.-J. and Fruehan R.J., Rate of Reduction of FeO in slag by Fe-C Drops, *Metallurgical Transactions B*, (1992), 23B, 29–37.
- [88] C.L. Molloseau and R.J. Fruehan, The Reactions Behaviour of Fe-C-S Droplets in CaO-SiO₂-MgO-FeO Slags, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B* 33B, (2002), 335–344.
- [89] Cicutti C., M. Valdez, T. Pérez, J. Petroni, A. Gómez, R. Donayo and L. Ferro (Ed.), Study of slag-metal reactions in an LD-LBE converter, 2000.
- [90] D. J. Price (Ed.), *L.D. steelmaking: significance of the emulsion in carbon removal*, 1974.
- [91] Pomeroy, M.D., *Decarburization Kinetics of Fe-C-S Droplets in Oxygen Steelmaking Slags*, Master thesis, Hamilton, Ontario, 2011.
- [92] Neslihan Dogan, Geoffrey A. Brooks, and Muhammad A. Rhamdhani (Ed.), *Kinetics of decarburization reaction in oxygen steelmaking process*, 2010.
- [93] Standish, N. and Q. He, Drop Generation due to an Impinging Jet and the effect of bottom blowing in the steelmaking vessel, *ISIJ International* 29, (1989), 6, 455–461.
- [94] He, Q. and N. Standish, A Model Study of Residence Time of Metal Droplets in the Slag in BOF Steelmaking, *ISIJ International* 30, (1990), 5, 356–361.
- [95] E.W. Mulholland, G.S.F. Hazeldean and M.W. Davies, Visualization of Slag Metal Reactions by X-ray Fluoroscropy, *Journal of the Iron and Steel Institute*, (1973), 632–639.
- [96] He Qinglin, *Fluid dynamics and droplet generation in the BOF steelmaking process*, Doctor of Philosophy, Wollongong, 1990.
- [97] Subagyo, G.a.K., Residence Time of metal droplets in slag-metal-gas emulsions through top gas blowing, *Canadian Metallurgical Quarterly* 44, (2005), 1, 119–129.
- [98] N. Dogan, G A. Brooks, and M A. Rhamdhani, Analysis of bloated droplet theory using steelmaking process models, 39th Australasian Chemical Engineering Conference, (2011), 1–14.
- [99] Kozakevitch, P., Foams and Emulsion in Steelmaking, *Journal of Minerals, Metals and Materials Society*, 57–58.
- [100] R.C. Urquhart and W.G. Davenport, Foams and emulsions in oxygen steelmaking, *Canadian Metallurgical Quarterly*, (1973), Vol.12, 507–516.
- [101] F. Oeters, Kinetic treatment of chemical reactions in emulsion metallurgy, *Steel Research No.2*, (1985), Vol.56, 69–75.

- [102] S. Jahanshahi and G.R. Belton, Slag-Metal Phosphorus Equilibria and the Kinetics of Phosphorus Transfer in Oxygen Steelmaking, Fifth Int. Iron and Steel Congress, Process Technology Proceeding Iron Steel Soc., AIME, Warrendale, (1986), Vol. 6, 641–651.
- [103] Chen, E., Kinetic Study of Droplet Swelling in BOF Steelmaking, Doktorarbeit, Hamilton, Ontario, 2011.
- [104] Chen, E. and K.S. Coley, Kinetic study of droplet swelling in BOF steelmaking, *Ironmaking & Steelmaking* 37, (2013), 7, 541–545.
- [105] G. G. Krishna Murthy, A. Hasham, and U. B. Pal, Reduction rates of FeO in CaO-SiO₂-Al₂O₃-Xslags by Fe-C droplets, *Ironmaking and Steelmaking* Vol. 20, (1993), No.3, 191–200.
- [106] G. G. Krishna Murthy, Y. Sawada, and J. F. Elliott, Reduction of FeO dissolved in CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags by Fe-C droplets, *Ironmaking and Steelmaking* Vol. 20, (1993), No. 3, 179–191.
- [107] S. Seetharaman, K. Mukai, D. Sichen (Eds.), *Viscosities of slag - An overview*, 2004.
- [108] Oifeng Shu and Jiayun Zhang, A Semi empirical Model for Viscosity Estimation of Molten Slags in CaO-FeO-MgO-SiO₂ Systems, *ISIJ International*, (2006), Vol. 46, No. 11, 1548–1553.
- [109] F.-Z. Ji, D. Sichen and S. Seetharaman, Experimental studies of the viscosities in the CaO-FeO-SiO₂ slags, *Metall and Materi Trans B* 28, (1997), 827–834.
- [110] S. Seetharaman, D. Sichen and J.Y. Zhang, The computer-based study of multicomponent slag viscosities, *JOM*, (1999), 38–40.
- [111] L. Forsbacka, L. Holappa, T. Iida, Y. Kita and Y. Toda, Experimental study of viscosities of selected CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ slags and application of the Iida model, *Scandinavian Journal of Metallurgy* 32, (2003).
- [112] S. Sukenaga and N. Saito, K. Kawakami and K. Nakashima, Viscosities of CaO-SiO₂-Al₂O₃-(R₂O or RO) Melts, *ISIJ International*, (2006), Vol. 46, No. 3, 352–358.
- [113] Xiaoping Liang, Yang Jin and Wang Yu, Effect of Additives on Melting Point and Viscosity of RH Refining Slag, *The Open Material Science Journal*, (2011), 5, 9–14.
- [114] N. Saito, N. Hori, K. Nakashima and K. Mori, Viscosity of blast furnace type slags, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B* October, (2003), Volume 34B, 509–516.
- [115] K. Koch and D. Janke, *Schlacken in der Metallurgie*, Stahleisen, Düsseldorf, 1984.
- [116] G. Turner and S. Jahanshahi, A Model Investigation on Emulsification of Metal Droplets in the Basic Oxygen Steelmaking Process, *Transactions ISIJ* Vol. 27, (1987), 734–739.
- [117] H. Katayama, T. Ibaraki, T. Ohnom, M. Yamauchi, H. Hiratai and T. Inomoto, The Characteristics and the Function of a Thick Slag Layer in the Smelting Reduction Process, *ISIJ International* Vol.33, (1993), No.1, 124–132.

- [118] Yuji OGAWA, Didier HUIN, Henri GAYE, Naoki TOKUMITSU, Physical Model of Slag Foaming, ISIJ International Vol.33, (1993), No.1, 224–232.
- [119] Wei T. and F. Oeters, A model test for emulsion in gas-stirred ladles, Proc. Int. Symp. on Injection in Process Metallurgy, (1991), 143–164.
- [120] Ito K. and R. J. Fruehan, Study on the foaming of CaO-SiO₂-FeO slags Part II Dimensional Analysis and Foaming in Iron and Steelmaking Processes, Metall and Materi Trans B Vol. 20B, (1989), 515–521.
- [121] G. Reiter and K. Schwerdtfeger, Characteristics of Entrainment at Liquid-Liquid Interfaces due to Rising Bubbles, ISIJ International Vol.32, (1992), No.1, 57–65.
- [122] Kleppe W. und F. Oeters, Modellversuche zum Schäumen im Sauerstoffaufblaskonverter, Archiv für das Eisenhüttenwesen 48, (1977), Nr.4, 193–197.
- [123] Hatzikiriakos, S.G., R.P. Gaikwad, P.R. Nelson and J.M. Shaw, Hydrodynamics of gas-agitated liquid-liquid dispersions, AIChE J. 36, (1990), 5, 677–684.
- [124] Ito K. and R. J. Fruehan, Study on the foaming of CaO-SiO₂-FeO slags Part I Foaming Parameters and Experimental Results, Metall and Materi Trans B Vol.20B, (1989), 509–514.
- [125] Poggi D. R. Minto and W. G. Davenport, Mechanisms of Metal Entrapment in Slags, Journal of Metals November, (1969), 40–45.
- [126] Oeters F., Kinetic treatment of chemical reactions in emulsion metallurgy, Steel Res. 56, (1985), No.2, 69–74.
- [127] Yuji OGAWA, Hiroyuki KATAYAMA, Hiroshi HIRATA, Naoki TOKUMITSU and MasaoYAMAUCHI, Slag Foaming in Smelting Reduction and Its Control with Carbonaceous Materials, ISIJ International Vol.32, (1992), No.1, 87–94.
- [128] Urbain G., Viscosity estimation of slags, Steel Res. 58, (1987), No.3, 111–116.
- [129] Roth R. E., R. Jjang and R. J. Fruehan, Forming of Ladle and BOS-Mn Smelting Slags, Iron & Steelmaker November, (1992), 55–63.
- [130] M. Sheikhshab Bafgi, H. Kurimoto and M. Sano, Effect of Slag Foaming on the Reduction of Iron Oxide in Molten Slag by Graphite, ISIJ International Vol.32, (1992), No.10, 1084–1090.
- [131] Hara S. and K. Ogino, Slag-foaming Phenomenon in Pyrometallurgical Processes, ISIJ International Vol.32, (1992), No.1, 81–86.
- [132] Sabah, S. and G. Brooks, Splash Distribution in Oxygen Steelmaking, Metall and Materi Trans B 46, (2015), 2, 863–872.
- [133] Jyrki Miettinen, Thermodynamic-kinetic simulation of solidification and phase transformations in steels, Teknillisen korkeakoulun materiaalitieteiden ja metallurgian julkaisu, Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Metallurgy, 1999.

- [134] Belton G. R., Langmuir adsorption, the gibbs adsorption isotherm, and interfacial kinetics in liquid metal systems, Metall and Materi Trans B, (1976), Vol. 7B, 35–42.
- [135] Sahoo, P., T. Debroy and M.J. McNallan, Surface tension of binary metal-surface active solute systems under conditions relevant to welding metallurgy, Metallurgical Transactions B 19, (1988), 3, 483–491.
- [136] Gal-Or B. and Waslo, Hydrodynamics of an ensemble of drops (or bubbles) in the presence or absence of surfactants, Chemical Engineering Science Vol.23, (1968), 1431–1446.
- [137] Schwerdtfeger K., Rates of Movement of Solid Particles, Drops and Bubbles in static Liquids, Kinetik Metallurgischer Vorgänge bei der Stahlherstellung Verlag Stahleisen MBH, Düsseldorf, (1975), 192–218.
- [138] Barron, M.A., Medina, D.Y. and Hilerio, I., Numerical Simulation of Decarburization in a Top-Blown Basic Oxygen Furnace, Modeling and Numerical Simulation of Material Sciene, (2014), 4, 94–103.
- [139] Gonzalez, J. and Barron, M.A. (Ed.), Carbon Estimation in a BOF with Noise Attenuation, 2002.
- [140] B.K. Rout, G.A. Brooks, Z. Li, M. A. Rhamdhani (Ed.), Analysis of Desiliconization Reaction Kinetics in a BOF, 2016.
- [141] Roger C. Urquhart, The importance of metal/slag emulsions in oxygen steelmaking, master's thesis, Montreal, Kanada, 1970.
- [142] R. Imai, K. Kawakami, S. Miyoshi, and S. Jinbo, Effects of blowing conditions on blowing reactions in LD-converter, Nippon KOKAN TECH REP, (1967), No. 39, 19–30.
- [143] Dr.-Ing Veit Hildebrand, Praktikumsanleitung Lavaldüse: TU Dresden fakultät Maschinenwesen, Institut für Luft- und raumfahrt, Arbeitsgruppe Experimentelle Aerodynamik, (2011).
- [144] Albring Werner, Angewandte Strömungslehre, Akademie-Verlag, Berlin, 1978.
- [145] GERSTEN, K., Einführung in die Strömungsmechanik, Vieweg und Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1992.
- [146] HELLER, W., Gasdynamik: Grundlagen kompressibler Strömungen, Technische Universität Dresden, 2008.
- [147] RÜDIGER, F., Gasdynamik, Technische Universität Dresden, 2010.
- [148] SETTLES, G., High-Speed Flow Through a Laval-Nozzle, Penn State Gas Dynamics Lab, 2000.
- [149] SIEKMANN, H., Strömungslehre für den Maschinenbau: Technik und Beispiele, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2009.
- [150] SIGLOCH, H., Technische Fluidmechanik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2008.
- [151] STRAUSS, K., Strömungsmechanik - Eine Einführung für Verfahreningenieure, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.

- [152] K. Nakanishi et al., Physical and Metallurgical Characteristics of Combined Blowing Process, Tetsu-to Hagane Vol. 15, (1983), No. 2, 8–13.
- [153] H.-I. Iso et al., Refining Control of Top- and Bottom-blowing Converter by Manipulating Bottom-blown Gas Flow Rate, ISIJ Int Vol. 28, (1988), 372–381.
- [154] Chernega D.F., Bogushevskiy V.S., Gotvyanskiy Yu.Ya. et al, The fundamentals of metallurgical manufacturing of metals and alloys, (2006).
- [155] Medzhibozhskiy M.Ya., Basis of thermodynamic and kinetic of steelmaking, Publishing house "Vischa shkola". Kyiv,, (1979).
- [156] Sabah, S. and G. Brooks, Splashing in Oxygen Steelmaking, ISIJ International 54, (2014), 4, 836–844.
- [157] Hirai, M., R. Tsujino, T. Mukai, T. Harada and M. Omori, Mechanism of Post combustion in the converter, Transactions ISIJ 27, (1987), 805–813.
- [158] Shin-ya KITAMURA, Toshihiro KITAMURA, Kiyoshi SHIBATA, Yoshimasa MIZUKAMI and Susumu MUKAWA et al., Effect of Stirring Energy, Temperature and Flux Composition on Hot Metal Dephosphorization Kinetics, ISIJ International 31, (1991), 11, 1322–1328.
- [159] Ogasawara, Y., Y. Miki, Y. Uchida and N. Kikuchi, Development of High Efficiency Dephosphorization System in Decarburization Converter Utilizing FeO Dynamic Control, ISIJ International 53, (2013), 10, 1786–1793.
- [160] K. Isobe et al., Analysis of the Scrap Melting Rate in High Carbon Molten Iron, (1990).
- [161] K. Ozawa, K. Umezawa, K. Isobe and C. Saito, Development of scrap melting process and behavior of scrap melting, Proceedings of The Sixth International Iron and Steel Congress, Nagoya, ISIJ, (1990), 33-40.
- [162] J.M. Lommel and B. Chalmers, UNBEKANNT, Trans. Metall. Soc. AIME 215, (1959), p.499.
- [163] L. Zhang und F. Oeters, Melting and Mixing of alloying agents in steel melts: Methods of mathematical modelling, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1999.
- [164] H. Gaye, P. Destannes, J.L.Roth, M. Guyon, Kinetics of Scrap Melting in the Converter and Electric Arc Furnace, Proceedings of The Sixth International Iron and Steel Congress, (1990), 11–17.
- [165] H. Panhofer, Druck in der Sauerstoff-Leitung nach dem Regelventil, Internal report VASL, (2015).
- [166] Breno Totti Maia, Adeilson Roberto Ribeiro, Bruno Orlando de Almeida Santos (in memoria), Carlos Alberto de Souza, Fabrício Silveira Garajau, Marcelo de Souza Lima Guerra, Continuous Developments at the Steel Plant 1 Usiminas Ipatinga Through Slagless® Technology, AISTech 2015 Proceedings © 2015 by AIST, (2015), 2125–2135.

- [167] Breno Totti Maia, Rafael Kajimoto Imagawa, Clayton José Batista, Ana Clara Petrucelli, Roberto Parreiras Tavares, Effect of Blow Parameters in the Jet Penetration by Physical Model of BOF Converter, AISTech 2013 Proceedings, (2013), 2059–2073.
- [168] Maia, B.T., R.K. Imagawa, A.C. Petrucelli and R.P. Tavares, Effect of blow parameters in the jet penetration by physical model of BOF converter, Journal of Materials Research and Technology 3, (2014), 3, 244–256.
- [169] Q.Y. Zheng and Z.Q. Lu, UNBEKANNT, Fluid Mechanics, Engineering Press Beijing, (1979).
- [170] Sabah, S. and G. Brooks, Energy Balance Around Gas Injection into Oxygen Steelmaking, Metall and Materi Trans B 47, (2016), 1, 458–466.
- [171] S.C. Koria and K.W. Lange, Mixing – time correlation in top gas stirred melts, Arch. Eisenhüttenwesen, (1984), 55, 97–100.
- [172] D.R. Glass and G.C. Smith, Nozzle theory: BOF steelmaking. Vol. III., The Iron and Steel Society of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, (1976), [chapter 8].
- [173] C.K. Lee, J.H. Nielsen, and A. Gilchrist, UNBEKANNT, Ironmaking Steelmaking Vol. 4, (1977), 6, 329.
- [174] C.K. Lee, J.H. Nielsen, and A. Gilchrist, UNBEKANNT, Iron Steel Int Vol. 50, (1977), 3, 175.
- [175] Alam, M., J. Naser and G. Brooks, Computational Fluid Dynamics Simulation of Supersonic Oxygen Jet Behavior at Steelmaking Temperature, Metall and Materi Trans B 41, (2010), 3, 636–645.
- [176] ALAM, M., IRONS, G., BROOKS, G., FONTANA, A., NASER, J., Inclined Jetting and Splashing in Electric Arc Furnace Steelmaking, ISIJ International Vol. 51, (2011), Nr. 9, 1439–1447.
- [177] Alam, M., J. Naser, G. Brooks and A. Fontana, Computational Fluid Dynamics Modeling of Supersonic Coherent Jets for Electric Arc Furnace Steelmaking Process, Metall and Materi Trans B 41, (2010), 6, 1354–1367.
- [178] UNBEKANNT, Physikalische Chemie Grundlagen, Uni-Münster-Vorlesungsskript, (2008/2009), 1–18.
- [179] J. Szekely and Themelis, N. J., Rate Phenomena in Process Metallurgy, 1 ed. Montreal, John Wiley & Sons, (1971).
- [180] MEIDANI, A. R. N., ISAC, M., RICHARDSON, A., CAMERON, A., GUTHRIE, R. I. L., Modeling Shrouded Supersonic Jets in Metallurgical Reactor Vessels, ISIJ International Vol. 44, (2004), Nr. 10, 1639–1645.
- [181] Annie Nordquist, Nitesh Kumbhat, Lage Jonsson, Pär Jönsson, The Effect of Nozzle Diameter, Lance Height and Flow Rate on Penetration Depth in a Top-blown Water Model, steel research int. 77, (2006), No.2, 82–90.

- [182] R. D. Collins and H Lubanska, UNBEKANNT, British Journal of Applied Physics 5, (1954), pp.22-26.
- [183] R. B. Banks and D. V. Chandrasekhara, UNBEKANNT, Journal of Fluid Mechanics 15, (1963), pp.13-34.
- [184] D. H. Wakelin, The interaction between gas jets and the surface of liquids including molten metals, Ph. D. Thesis Imperial College, University of London, (1966).
- [185] W. G. Davenport, D. H. Wakelin, A. V. Bradshaw, UNBEKANNT, Proceedings of symposium on heat and mass transfer in process metallurgy IMM, (1966), 207–244.
- [186] R. A. Flinn, R. D. Pehlke, D. R. Glass, P. O. Hays, UNBEKANNT, Transactions of the Metallurgical Society of AIME 239, (1967), 1776–1791.
- [187] A. Chatterjee, UNBEKANNT, Iron and Steel 46, (1973), No. 1, 38–40.
- [188] S.C. Koria and K.W. Lange, Penetrability of impinging gas jets in molten steel bath, steel research Process metallurgy 58, (1987), No.9, 421–426.
- [189] F.Qian, R. Mutharasan, B.Farouk, Studies of interface deformations in single- and multi-layered liquid baths due to an impinging gas jet, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B 27B, (1996), No.6, 911–920.
- [190] T. Kumagai and M. Iguchi, Instability Phenomena at Bath Surface Induced by Top Lance Gas Injection, ISIJ International Vol.41, (2001), Supplement, 52–55.
- [191] O. Olivares, A. Elias, R. Sánchez, M. Díaz-Cruz, R. D. Morales, Physical and mathematical models of gas liquid fluid dynamics in LD-converters, steel research Process metalurgy 73, (2002), No. 2, 44–51.
- [192] Ek, M., A study of some aspects of gas-slag-metal interactions- Towards Dynamic Process Model and Control, Doctoral Thesis, Stockholm, Schweden, 2012.
- [193] Kezhuan Gu, Brian Jamieson, Neslihan Dogan and Kenneth S. Coley, Kinetics of Dephosphorisation and the Interfacial Oxygen Potential for Bloated Metal Droplets During Oxygen Steelmaking, AISTech 2015 Proceedings, (2015), 2148–2155.
- [194] Gu, K., N. Dogan and K.S. Coley, Kinetics of Phosphorus Mass Transfer and the Interfacial Oxygen Potential for Bloated Metal Droplets During Oxygen Steelmaking, in: R.G. Reddy, P. Chaubal, P.C. Pistorius, U. Pal (Eds.), Advances in molten slags, fluxes, and salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016 ; sponsored by Extraction et Processing Division and Materials Processing and Manufacturing Division of The Minerals, Metals et Materials Society (TMS) ; held May 22-25, 2016 Seattle Grand Hyatt, Seattle, Washington, USA, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2016, pp. 987–998.
- [195] Bundschuh, P., K1-Met-5.3: Thermodynamic and Kinetic Modelling of Metallurgical Reactions: Endbericht, Leoben, 2016.

- [196] M. Zarl, Entwicklung eines Pre-Prozessors für LD-Konverter, Masterarbeit, A-8700 Leoben, 2017.
- [197] M.S. Millman, A. Kapilashrami, M. Bamming and D. Malmberg, TGS2-Steelmaking processes: IMPHOS: Improving Phosphorus Refining, Research Programm of the Research Fund for Coal and Steel, (2009).
- [198] Johannes Schenk, Eisen- und Stahlmetallurgie I: Vorlesungsskriptum 2014/15, Leoben, 2014.
- [199] Hubert Preßlinger, Judith Fluch und Reinhard Apfalterer, Mikroanalytische Untersuchungen über die Einbindung von Phosphor in LD-Schlacken, BHM - Berg und Hüttenmännische Monatshefte 157, (2012), 3, 136–143.
- [200] Anna Racina, Vermischung in Taylor-Couette Strömung, Universitätsverlag Karlsruhe, Karlsruhe, 2009.
- [201] S. Amini, Effects of Additives and Temperature on the Dissolution Rate and Diffusivity of MgO in CaO–Al₂O₃ Slags under Forced Convection.
- [202] Weol D. CHO and Peter FAN, Diffusional Dissolution of Alumina in Various Steelmaking Slags, ISIJ International 44, (2004), 2, 229–234.
- [203] Lytvyniyuk, Y., J. Schenk, M. Hiebler and A. Sormann, Thermodynamic and Kinetic Model of the Converter Steelmaking Process. Part 1: The Description of the BOF Model, steel research int. 85, (2014), 4, 537–543.
- [204] H. Harmuth, Mass transfer at moving boundaries, Wels, 2017.
- [205] Christian Weiß, Transport phenomena and material parameters in reactive metallurgical melts, Wels, 2017.
- [206] Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata, Nobuhiro Maruoka, Kinetic Model of Hot Metal Dephosphorization by Liquid and Solid Coexisting Slags, steel research int. 79, (2008), No.8, 586–590.
- [207] F. Pahlevani, S. Kitamura, H. Shibata, N. Maruoka, Kinetic Model of Dephosphorisation in Converter, Bericht, Japan, 2010.
- [208] R. Byron Bird and Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot (Ed.), Transport phenomena, Second Edition, JOHN WILEY & SONS, ING., New York Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto, 2002.
- [209] P. Bundschuh, Slag Calculations in Factsage: Internal Workshop, Leoben, 21.047.2016.
- [210] D. Mirtl, Bewertung des Auflösungsverhaltens von CaO in LD-Schlacken, Bachelorarbeit, Leoben, 2017.
- [211] A. Shapovalov, Technology and heat calculation of the BOF process, Methodical directives 2010.

[212] Gotvyanskiy Yu., Physical-chemistry and metallurgical basis of metal production, Kyiv, 1996.

8 Anhang

8.1 Auswirkungen des Drucks nach dem Regelventils in der Sauerstoffflanze auf die Berechnungsergebnisse

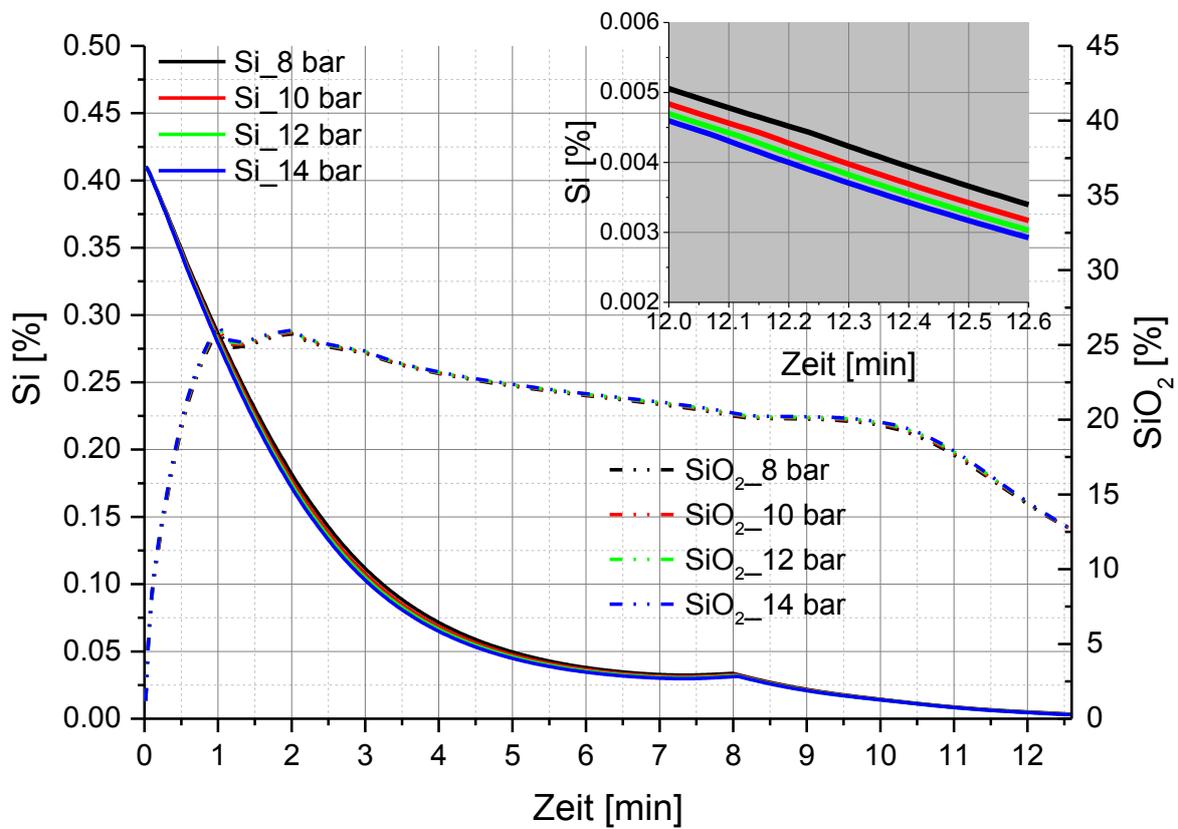


Abbildung 8-1: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf von Si und SiO₂

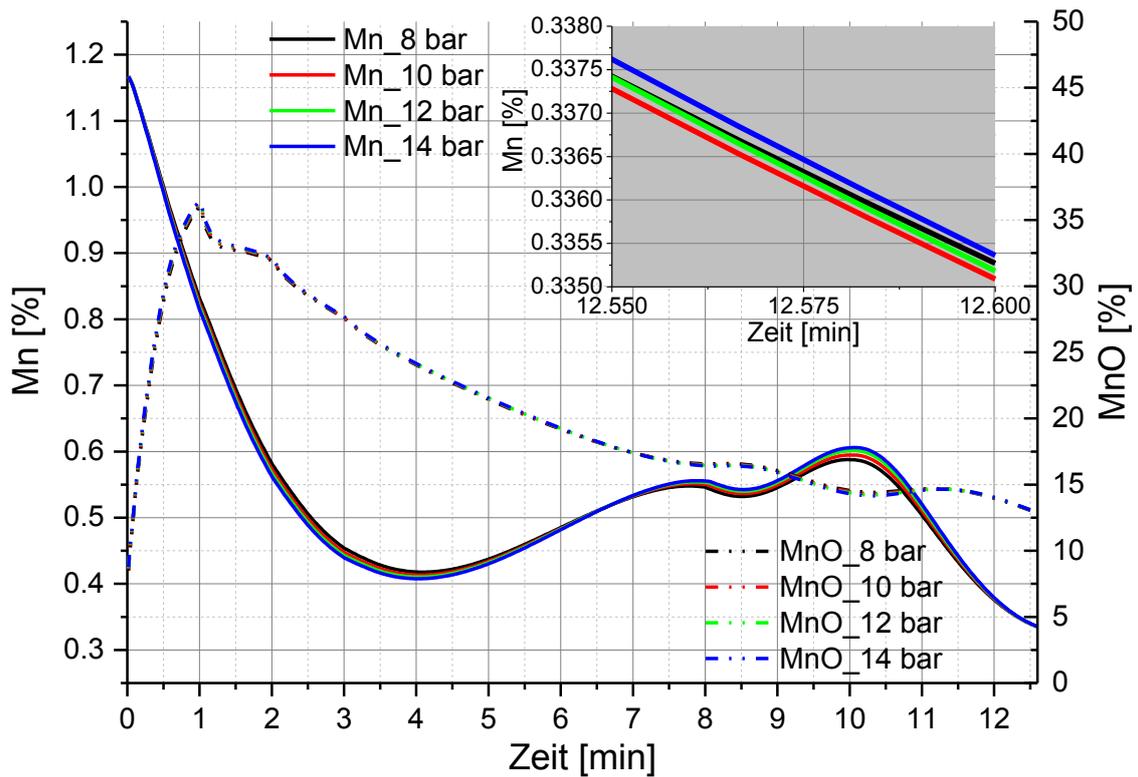


Abbildung 8-2: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf von Mn und MnO

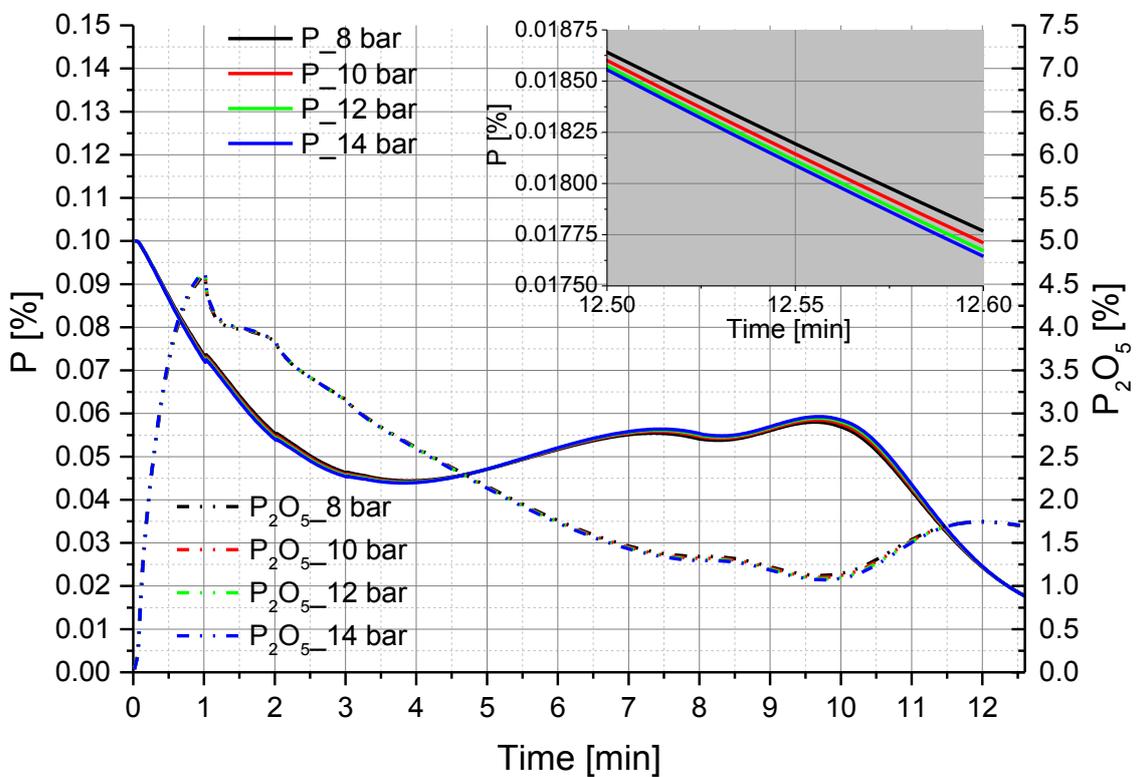


Abbildung 8-3: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf von P und P₂O₅

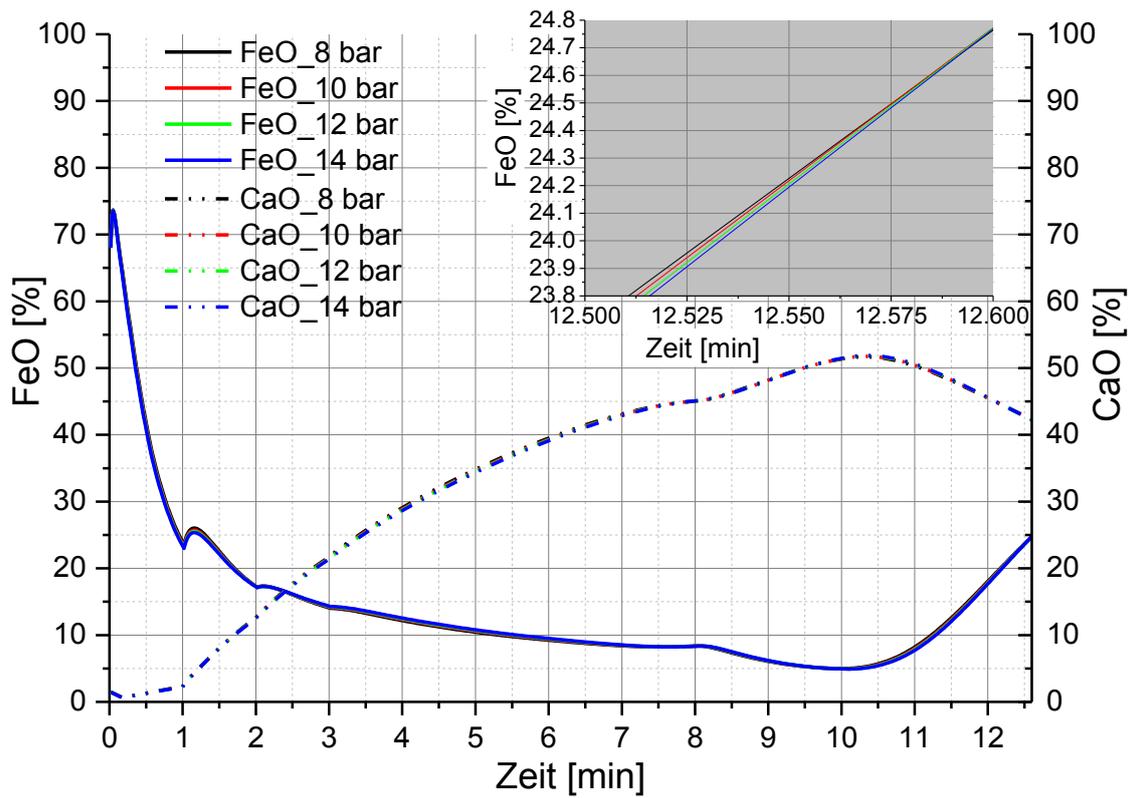


Abbildung 8-4: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf von FeO und CaO

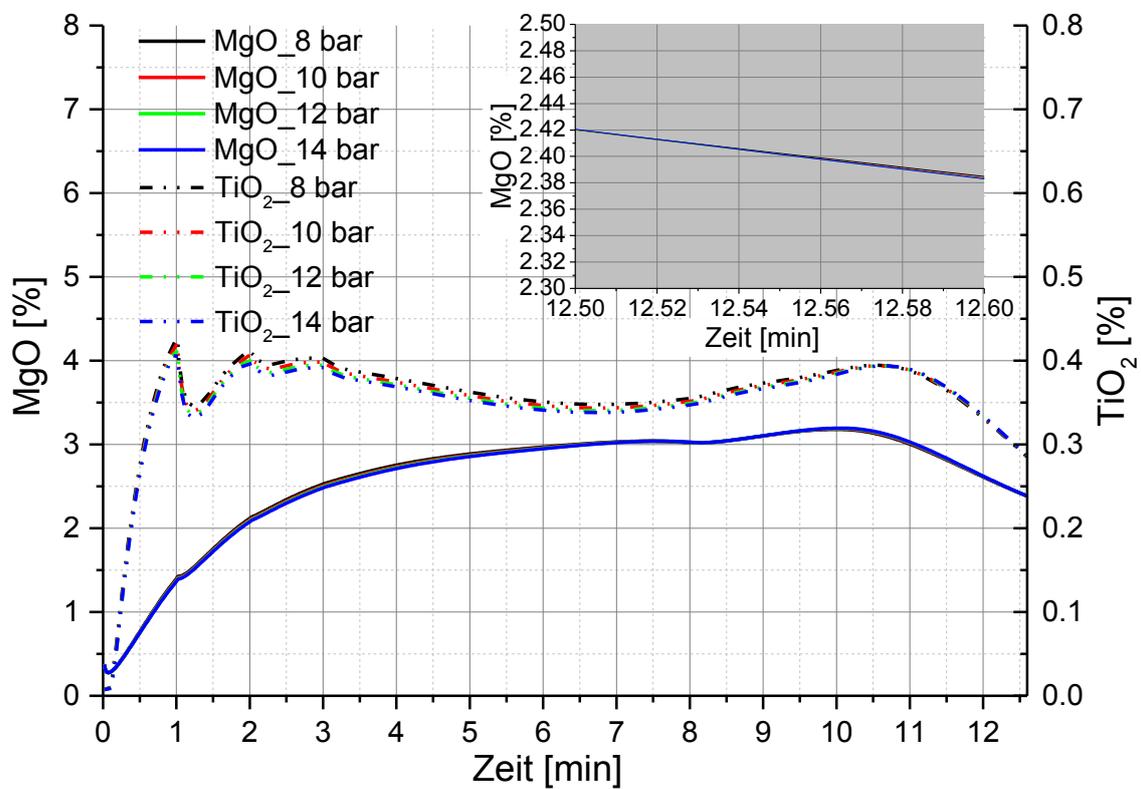


Abbildung 8-5: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf von MgO und TiO₂

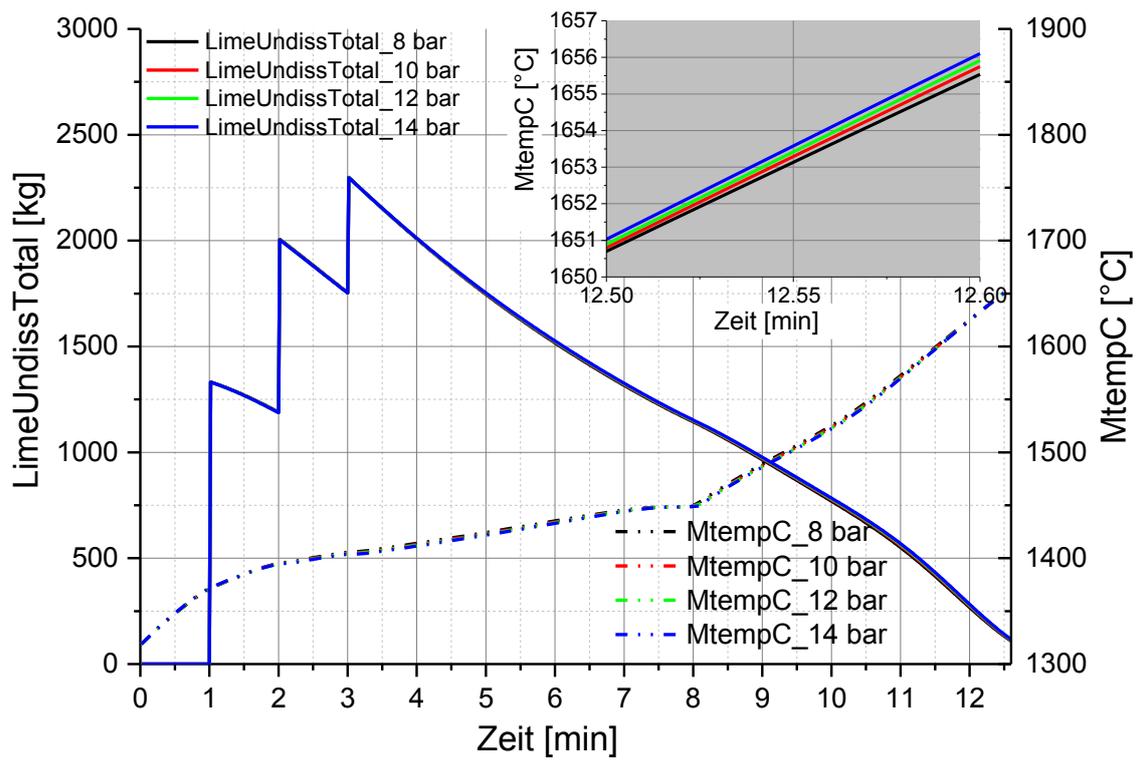


Abbildung 8-6: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf der Kalkauflösung und der Temperatur

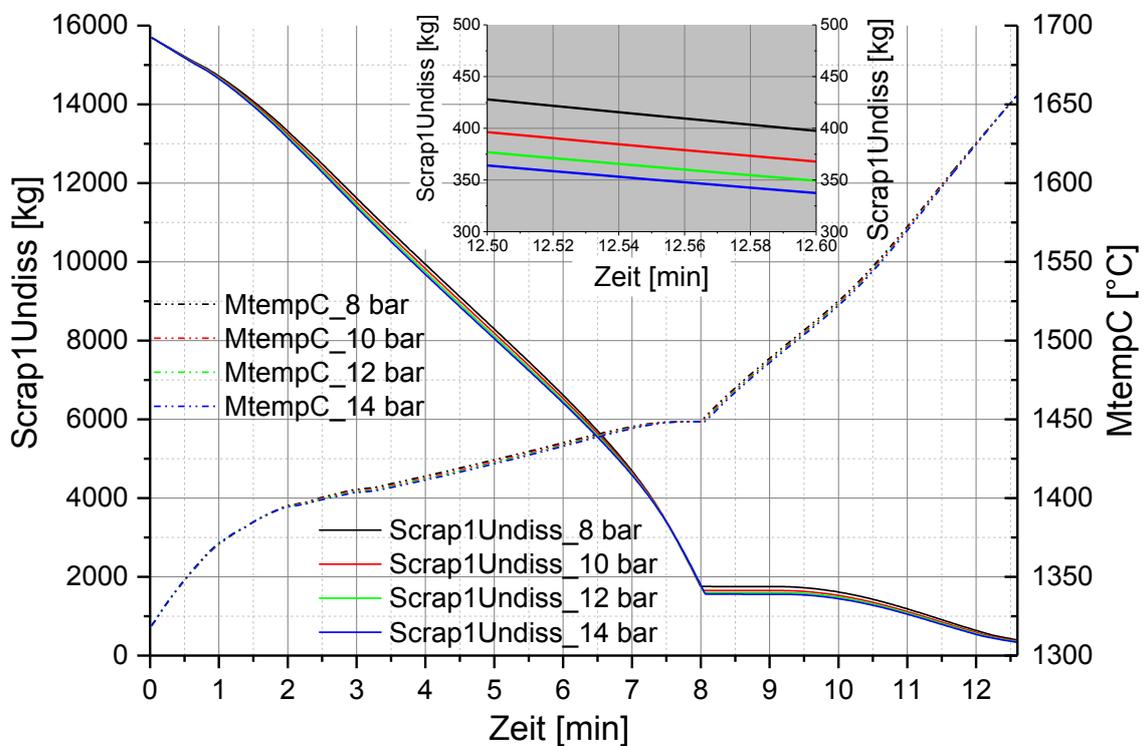


Abbildung 8-7: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf der Schrottauflösung und der Temperatur

8.2 Auswirkungen der Penetrationstiefe auf die Berechnungsergebnisse der End-Schlackenzusammensetzung

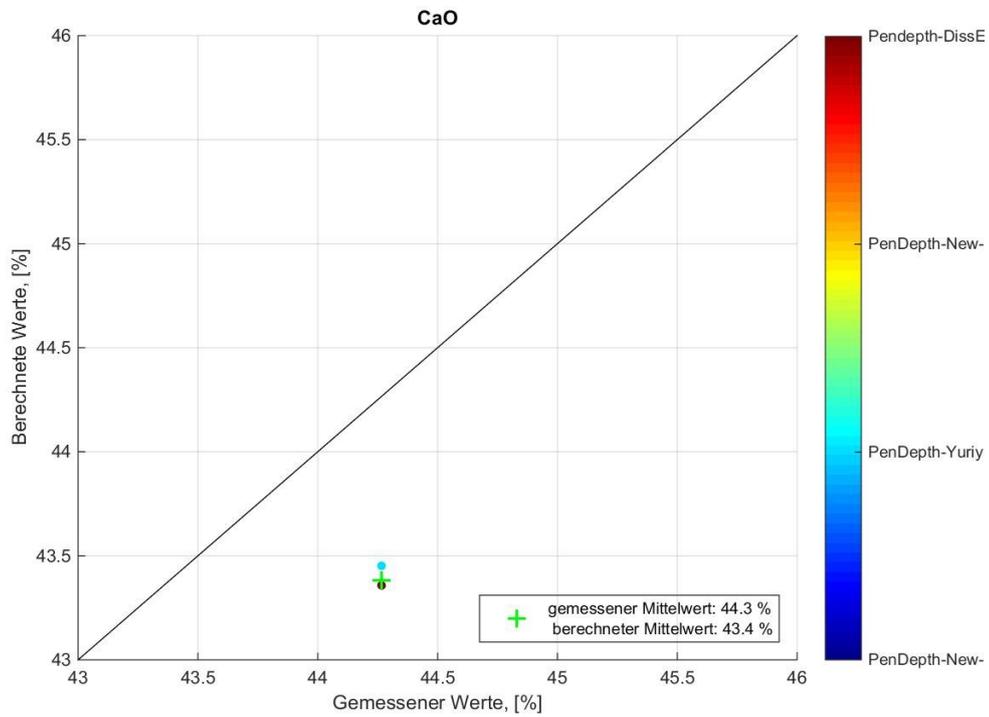


Abbildung 8-8: Auswirkungen auf das Berechnungsergebnis des End-CaO-Gehalt

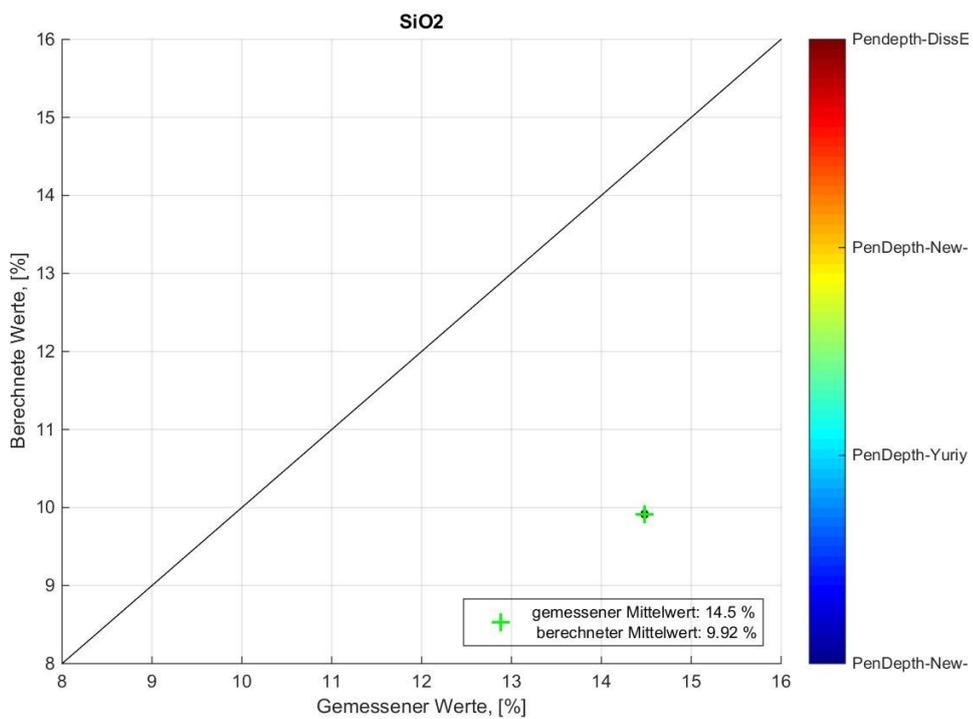


Abbildung 8-9: Auswirkungen auf das Berechnungsergebnis des End-SiO₂-Gehalt

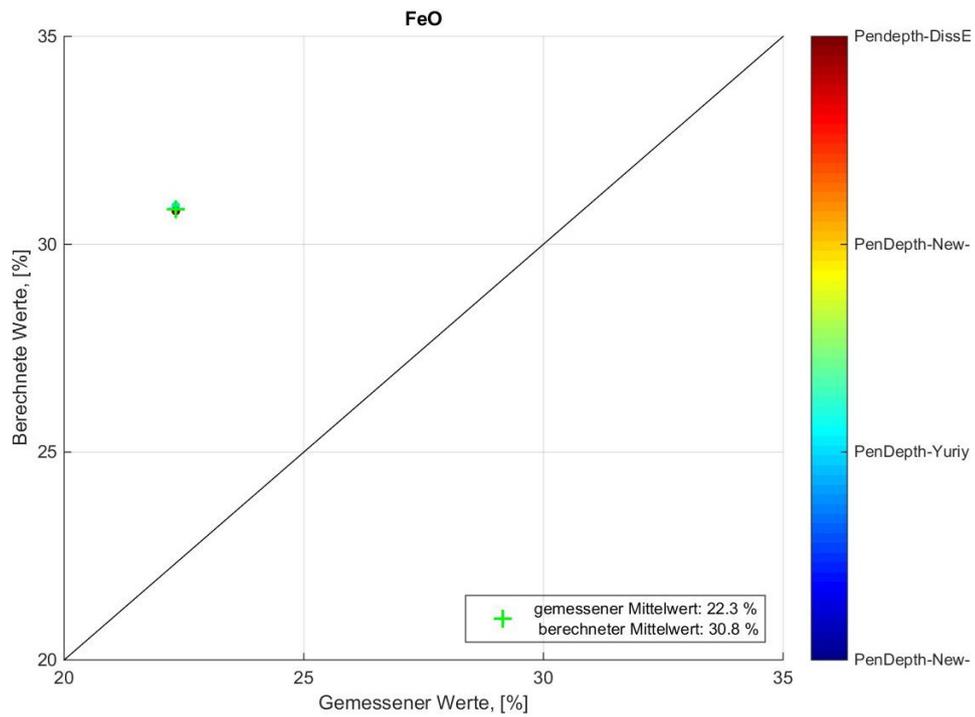


Abbildung 8-10: Auswirkungen auf das Berechnungsergebnis des End-FeO-Gehalt

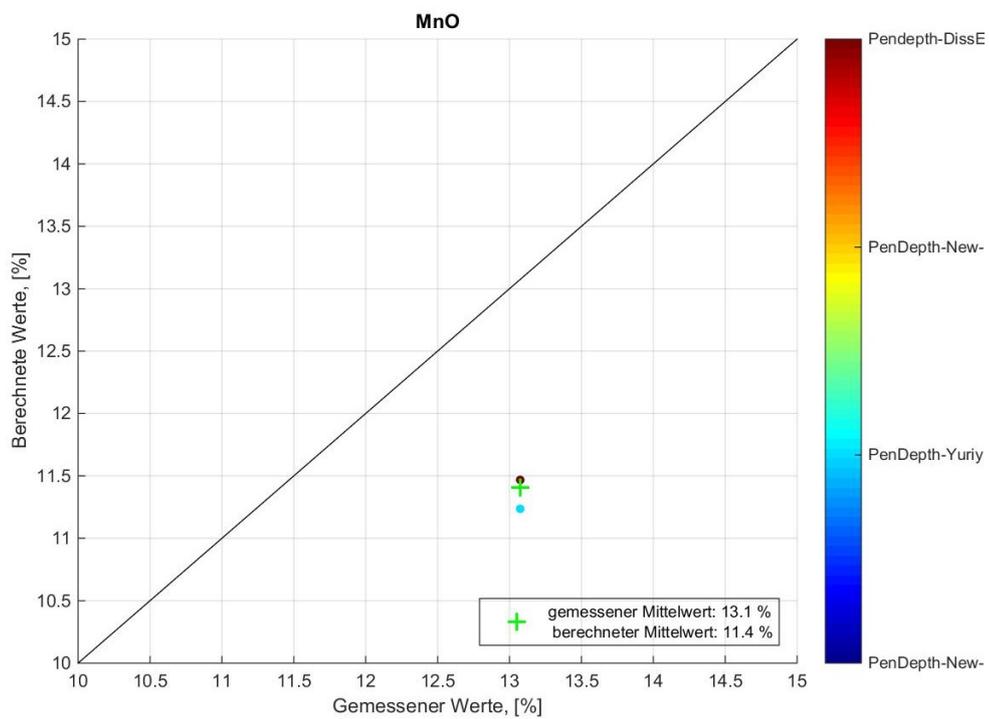


Abbildung 8-11: Auswirkungen auf das Berechnungsergebnis des End-MnO-Gehalt

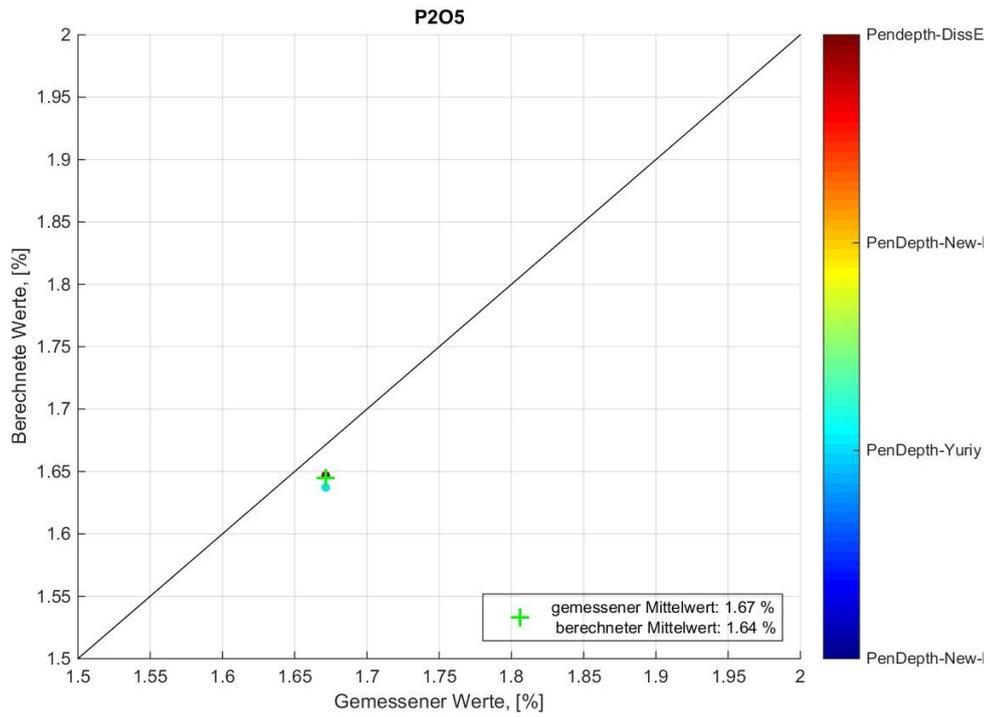


Abbildung 8-12: Auswirkungen auf das Berechnungsergebnis des End-P₂O₅-Gehalt

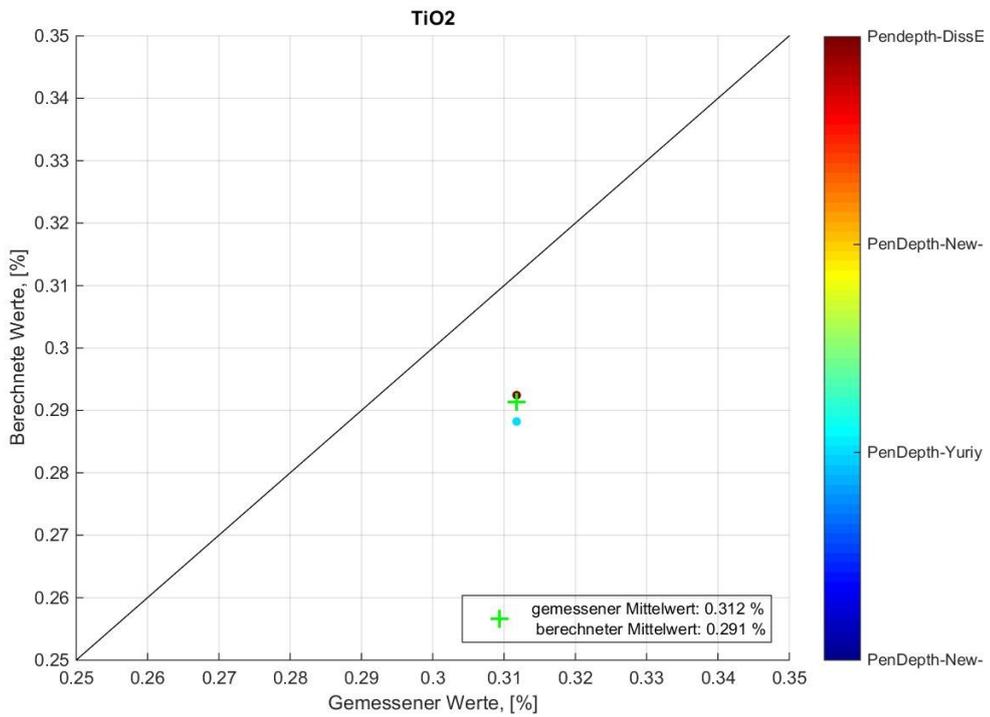


Abbildung 8-13: Auswirkungen auf das Berechnungsergebnis des End-TiO₂-Gehalt

8.3 Auswertung des Nachverbrenungsverhältnisses mittels N_2 -Bilanz aus den Abgasdaten der voestalpine Stahl Donawitz und Vergleich mit den im Programm verwendeten PCR

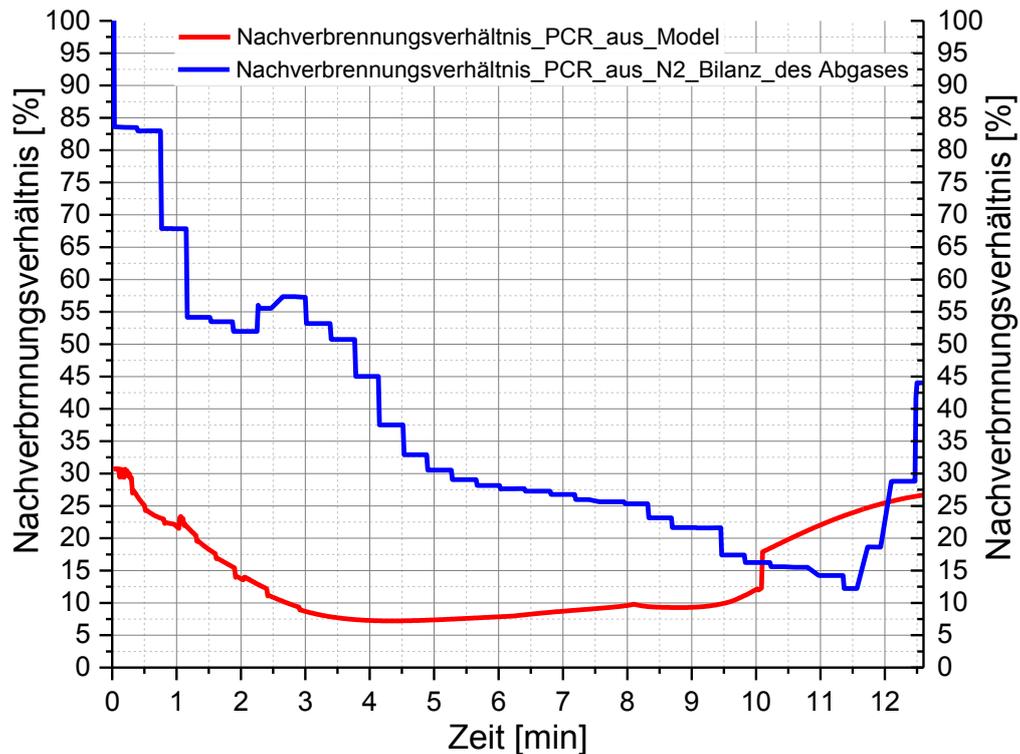


Abbildung 8-14: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N_2 -Bilanz) herausgerechneten Nachverbrenungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471380

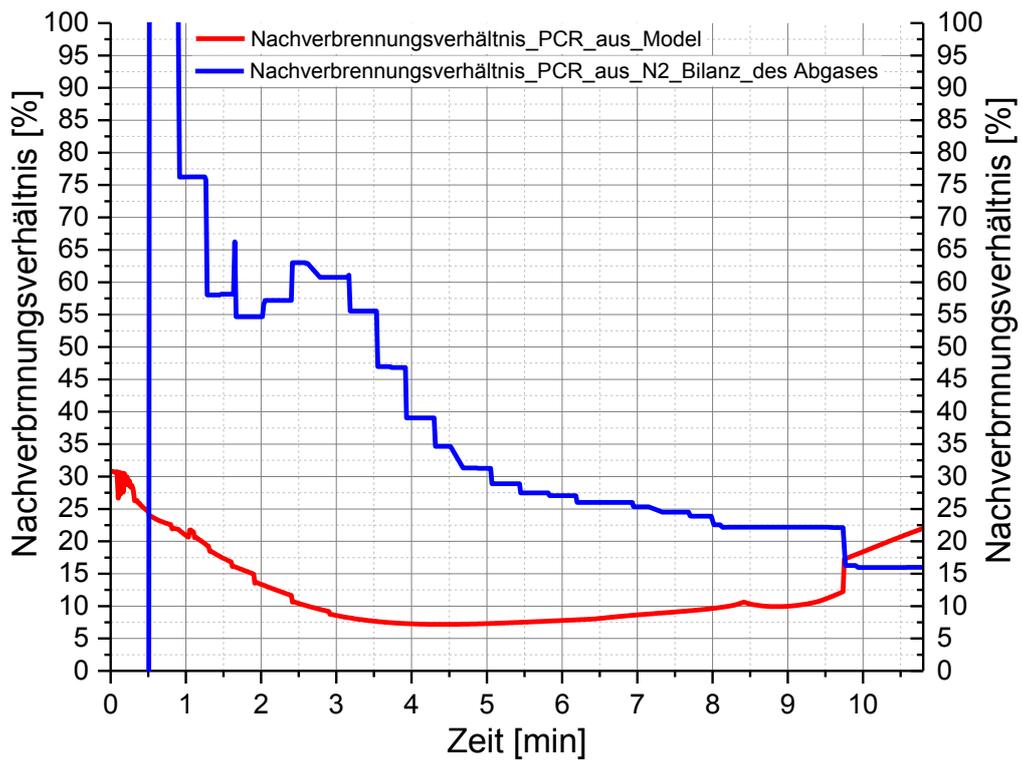


Abbildung 8-15: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N₂-Bilanz) herausgerechneten Nachverbrennungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471381

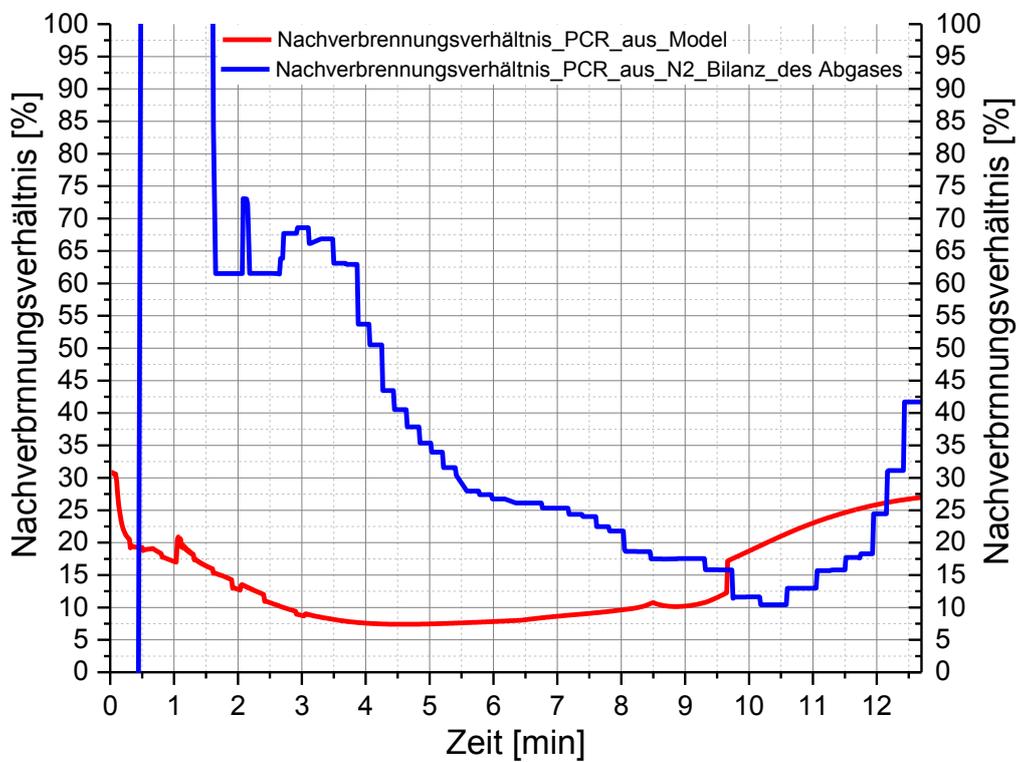


Abbildung 8-16: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N₂-Bilanz) herausgerechneten Nachverbrennungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471382

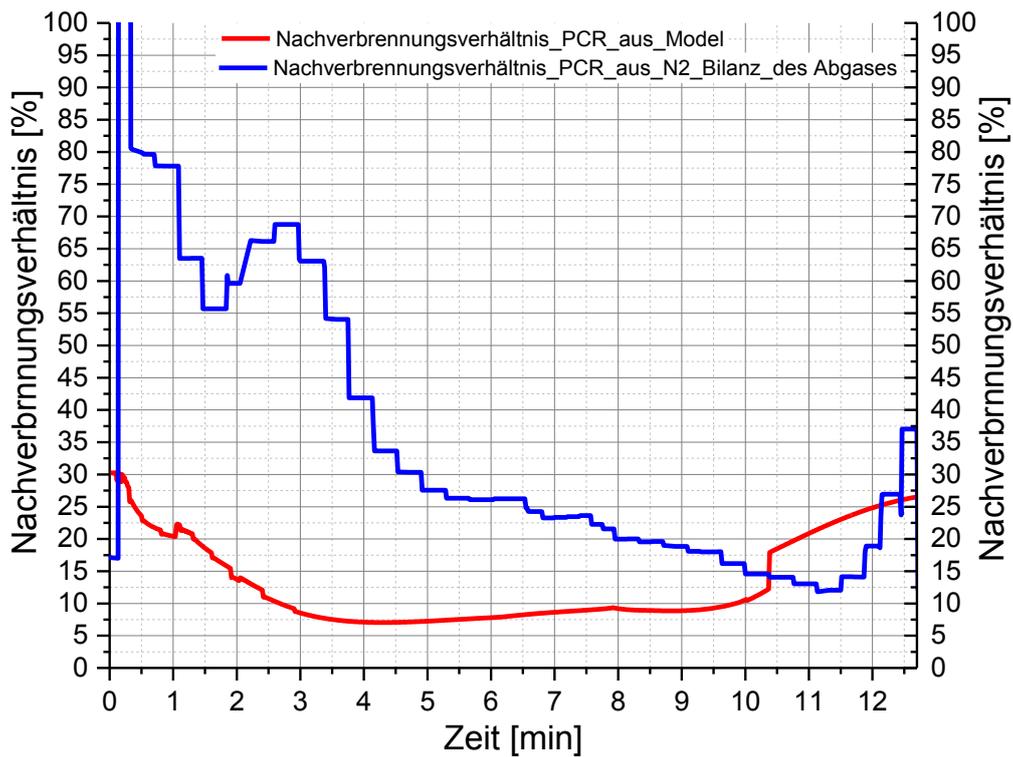


Abbildung 8-17: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N₂-Bilanz) herausgerechneten Nachverbrennungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471383

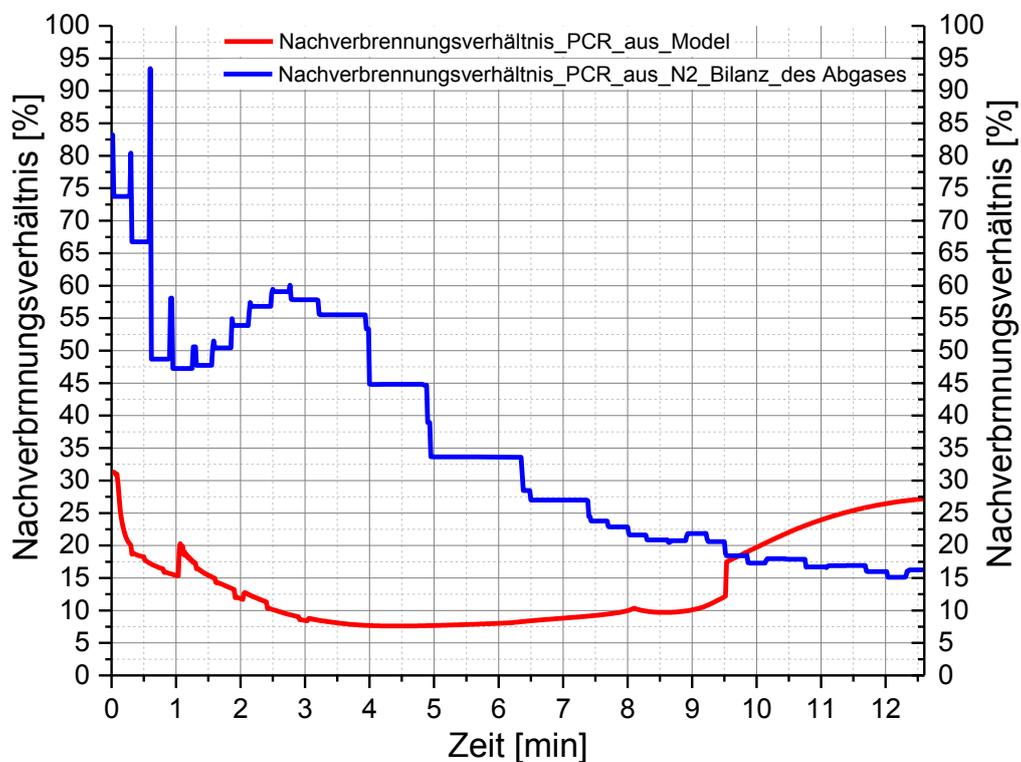


Abbildung 8-18: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N₂-Bilanz) herausgerechneten Nachverbrennungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471384

8.4 Implementierung von temperatur- und konzentrationsabhängigen thermodynamischen Daten

Die nachstehenden Unterpunkte veranschaulichen die gewählten thermodynamischen Daten. Die Funktionen wurde mittels Factsage™ Version 7.0 gerechnet und anschließend als Mat-Files gespeichert. Als Datenbank fand FSstel für Roheisen, Schrott, festes Roheisen und FeSi Verwendung. Für die oxidischen Chargier-Materialien wie fester Konverter Schlacke (Solid Converter Slag), Kalk, Magnesit etc. wurde FToxid herangezogen.

8.4.1 Metallische Chargier-Materialien

Hierbei wurden die chemischen Zusammensetzungen mittels Factsage™ Version 7.0 gerechnet und die erhaltenen Enthalpie- und Wärmekapazitäts-Werte in MatLab™ überführt.

8.4.1.1 Schrottsorten der VASL

Die nachstehenden Diagramme veranschaulichen die spezifischen Wärmekapazität und die Enthalpie als Funktion der Temperatur. Als Datenbank wurde für metallische Chargier-Materialien FSstel gewählt. Der Hintergrund für die Implementierung dieser Funktionen liegt darin, dass die Wärmebilanz für Aufheizen (Gleichung (3-69)) und Schmelzen (Gleichung (3-24)) der Partikel ursprünglich mit konstanten Werten (siehe **Tabelle 8-I**) berechnet wurde. Im ursprünglichen Programm wurden zwei unterschiedliche cp-Werte für die Wärmeleitung ($cp_{(solid)}$) bzw. Schmelzen ($cp_{(liquid)}$).

Tabelle 8-I: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für Stahl-Schrott ^[1]

| | Wert | Einheit |
|-------------------|--------------|---------|
| Wärmekapazität cp | 840 bzw. 469 | J/kgK |
| Schmelzwärme L | 250 000 | J/kg |

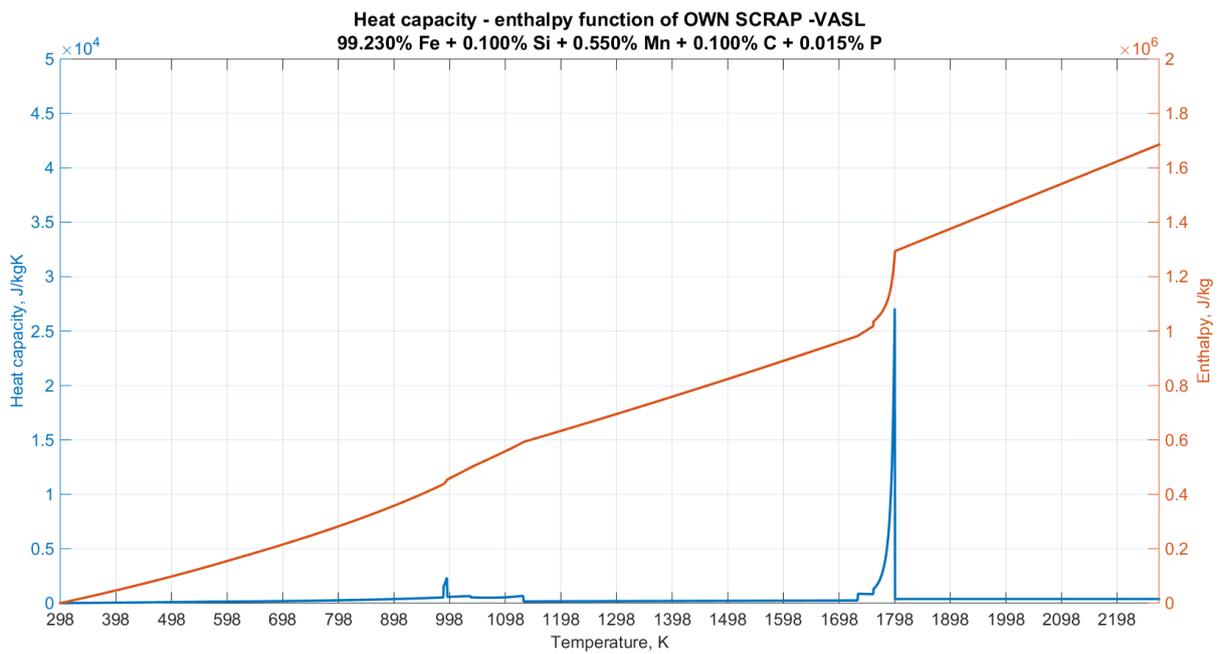


Abbildung 8-19: Enthalpie und Wärmekapazität der Schrottsorte (Eigenschrott VASL) als Funktion der Temperatur

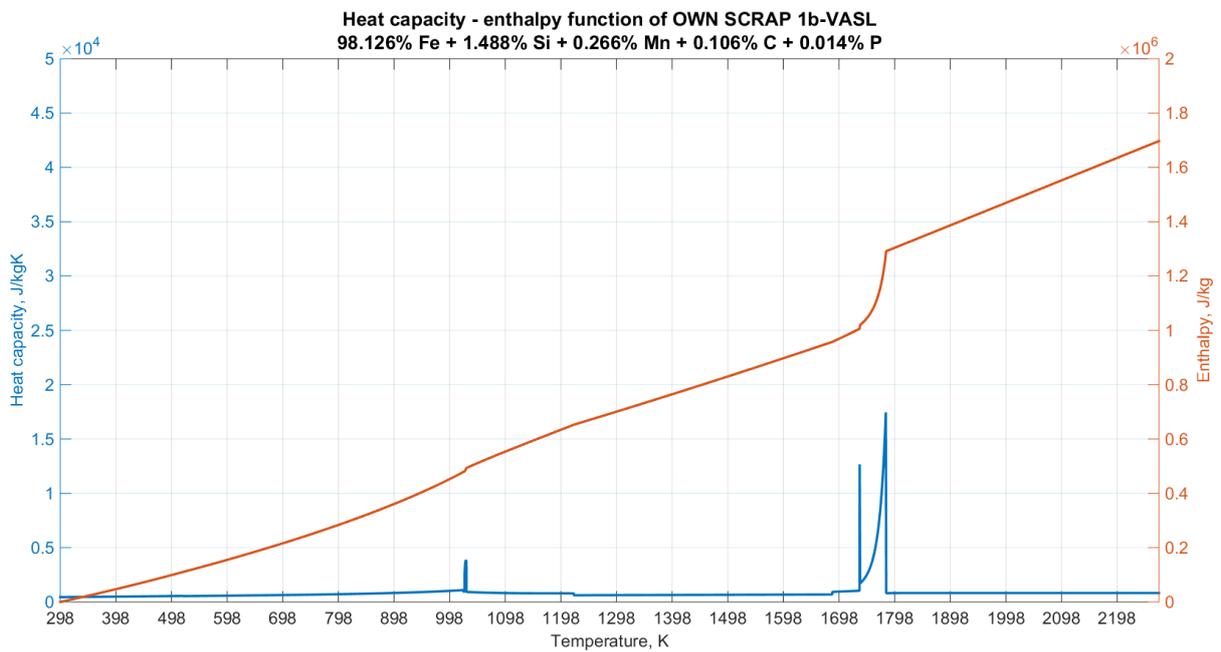


Abbildung 8-20: Enthalpie und Wärmekapazität der Schrottsorte (Eigenschrott 1b VASL) als Funktion der Temperatur

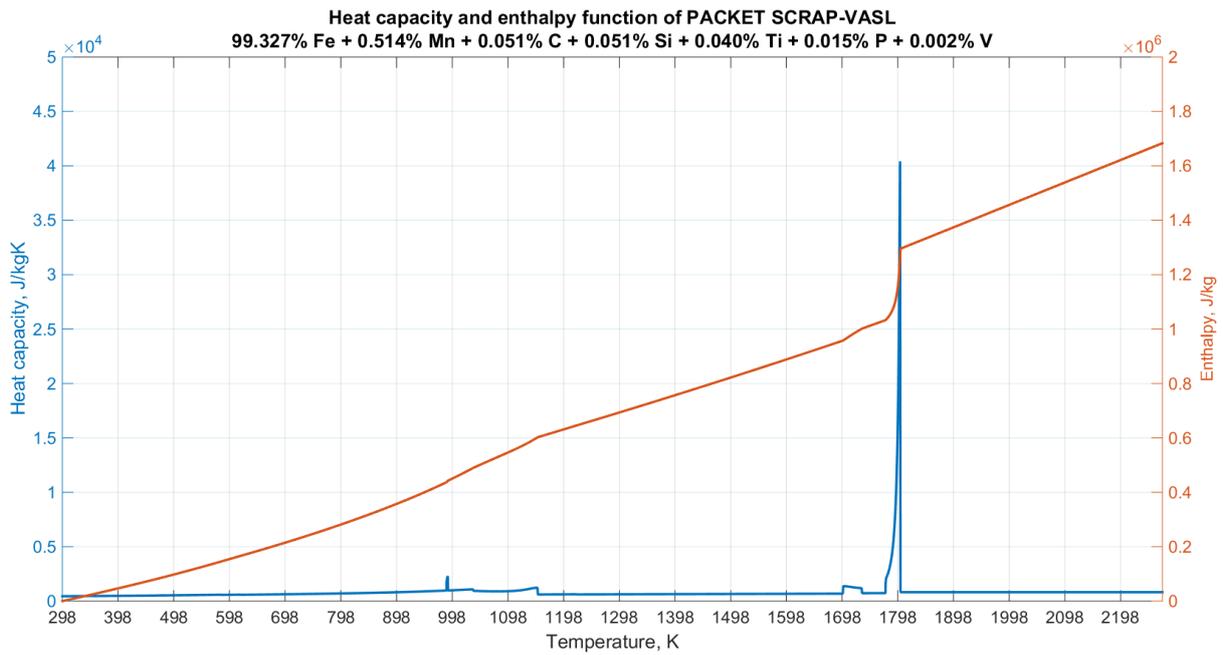


Abbildung 8-21: Enthalpie und Wärmekapazität der Schrottsorte (Packetschrott VASL) als Funktion der Temperatur

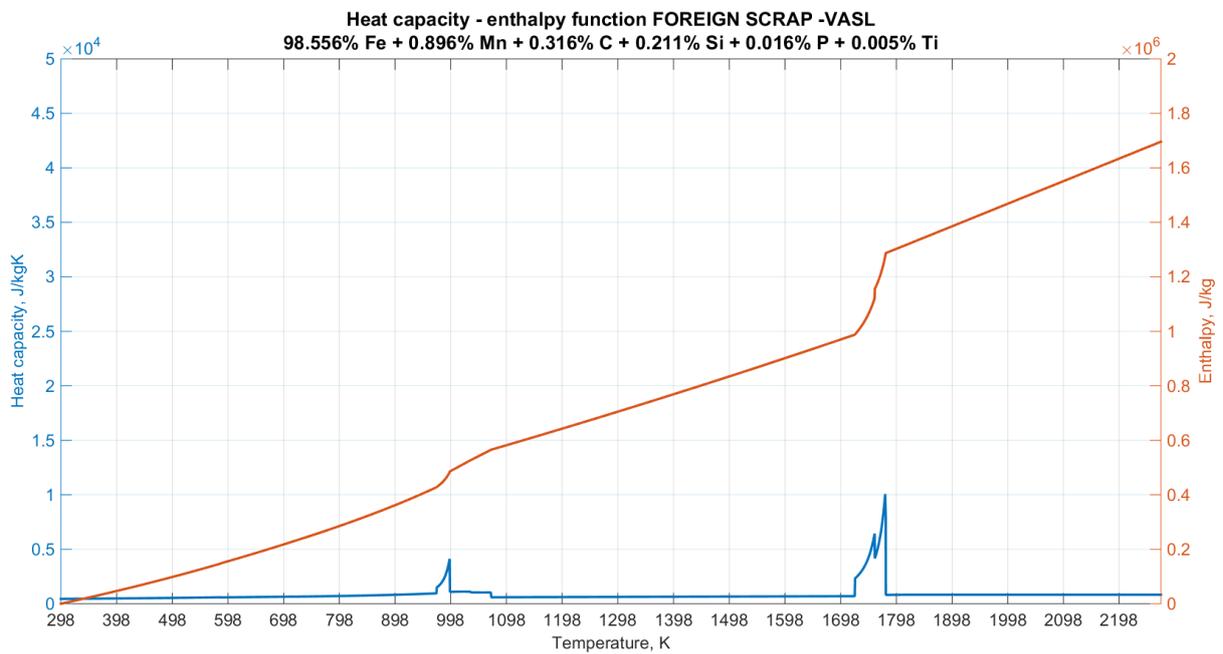


Abbildung 8-22: Enthalpie und Wärmekapazität der Schrottsorte (Fremdschrott VASL) als Funktion der Temperatur

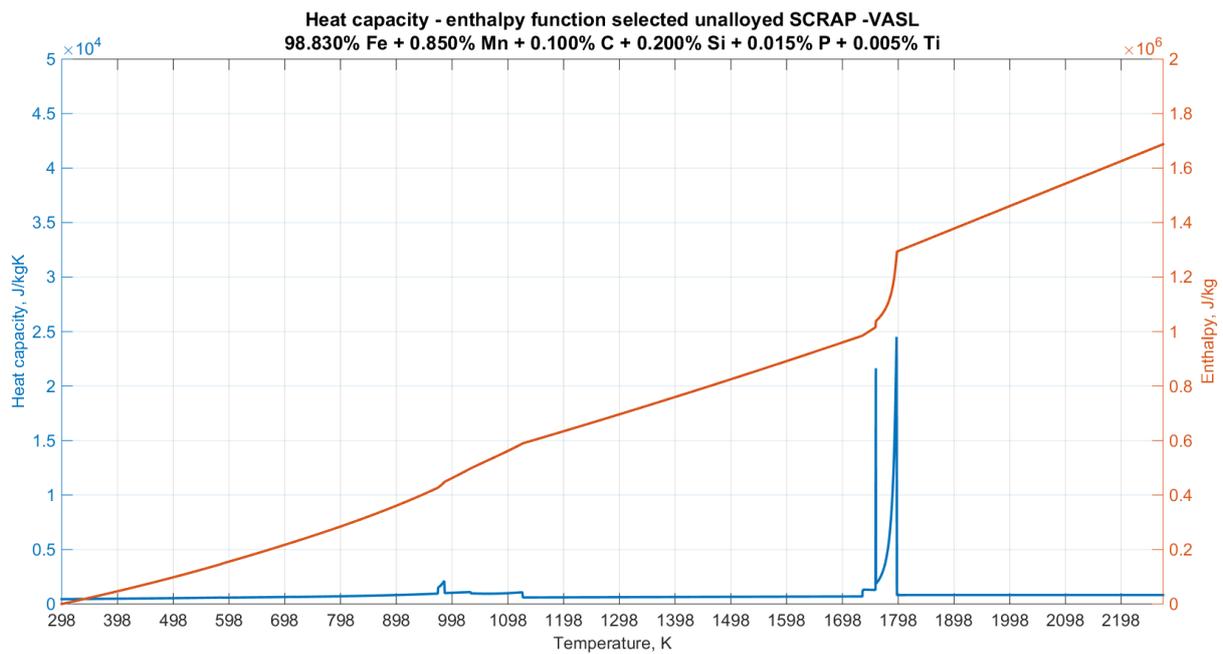


Abbildung 8-23: Enthalpie und Wärmekapazität der Schrottsorte (sortiert und unlegierter Fremdschrott VASL) als Funktion der Temperatur

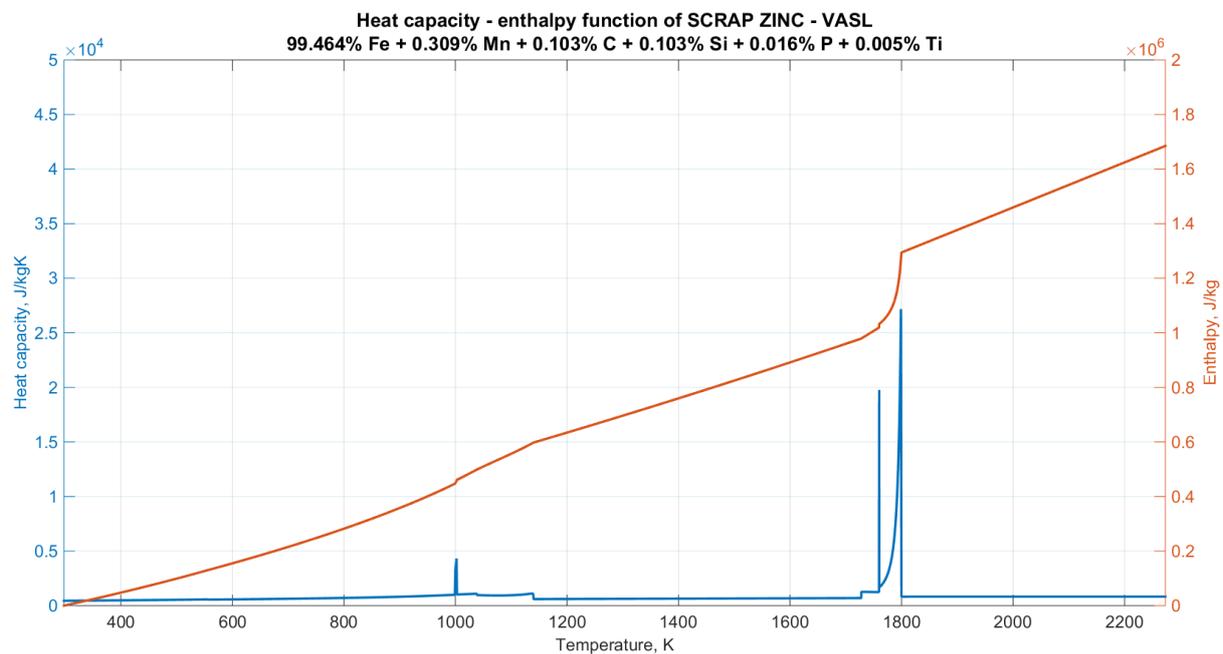


Abbildung 8-24: Enthalpie und Wärmekapazität der Schrottsorte (Fremdschrott VASL) als Funktion der Temperatur

Abbildung 8-19 bis **Abbildung 8-24** verdeutlichen, dass die c_p -Werte über die Temperatur bedingt durch Phasenumwandlungen und Auftreten von Zwei- bzw. Mehrphasengebieten starken Schwankungen unterliegen. Wenn die Temperatur der

Schmelze bzw. des Partikelkerns in einem solchen Intervall zu liegt, ergeben sich viel zu große Enthalpiewerte. Um dieses Problem zu umgehen mittelt eine Funktion bei einem drastischen Ansteigen der Steigung der cp-Funktion den errechneten Wert vor nach der Steigungsänderung und zieht die Umwandlungswärme aus der Enthalpie-Funktion von der zugeführten Wärme ab. Für den Fall des Schmelzens wurde dieses mathematische Problem durch die Verwendung der Enthalpie-Funktionen gelöst.

8.4.1.2 Festes Roheisen der VASL

Die nachstehende **Tabelle 8-II** veranschaulicht die ursprünglich verwendeten thermodynamischen Daten für festes Roheisen. **Abbildung 8-25** veranschaulicht die temperaturabhängige Wärmekapazität und Enthalpie des festen Roheisens der VASL.

Tabelle 8-II: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für festen Roheisen-Schrott ^[1]

| | Wert | Einheit |
|-------------------|---------|---------|
| Wärmekapazität cp | 640 | J/kgK |
| Schmelzwärme L | 126 000 | J/kg |

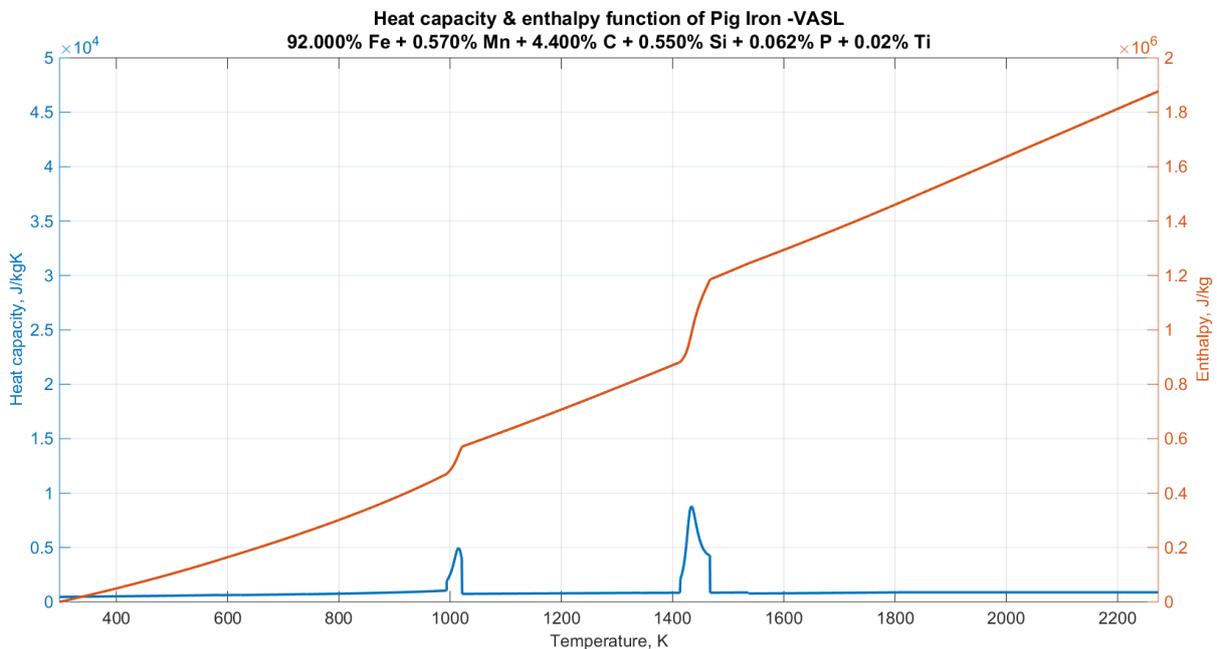


Abbildung 8-25: Enthalpie und Wärmekapazität des festen Roheisen (VASL) als Funktion der Temperatur

8.4.1.3 FeSi der VASL

Durch den Vergleich der Werte in **Tabelle 8-III** mit dem Verlauf der Wärmekapazität und der Enthalpie in **Abbildung 8-26** zeigt sich, dass die konstanten thermodynamische Daten maßgeblich die Wärmebilanz und somit das Endergebnis des Programms beeinflussen.

Tabelle 8-III: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für FeSi ^[1]

| | Wert | Einheit |
|---------------------------------------|--------------------------|---------|
| Wärmekapazität cp | 600 bzw. 1 000 | J/kgK |
| Wärmekapazität cp, laut Spezifikation | $(41.48 + 0.01 \cdot T)$ | J/molK |
| Schmelzwärme L | 908 200 | J/kg |

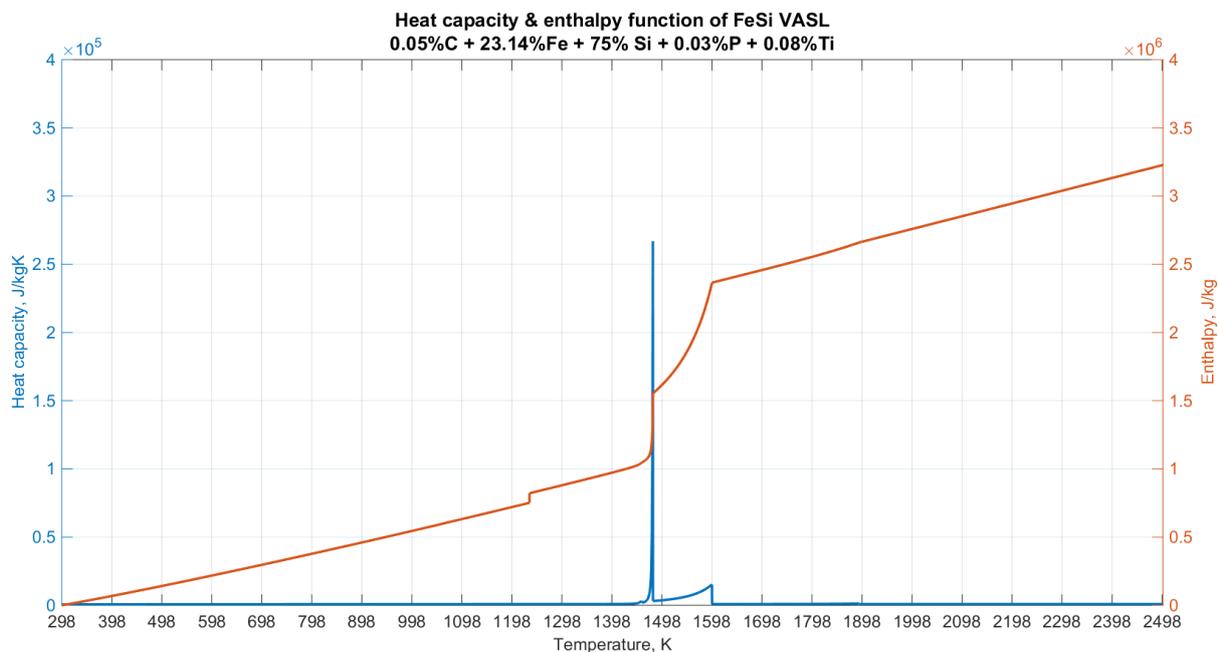


Abbildung 8-26: Enthalpie und Wärmekapazität des FeSi (VASL) als Funktion der Temperatur

Die nachstehende **Abbildung 8-27** und **Abbildung 8-28** verdeutlichen den Fehler, der bedingt durch konstante Werte entsteht etwas deutlicher. Die Auswirkungen von zu niedrigen cp-Werten führen zu schnelleren Temperaturanstiegen im Kern des auszulösenden Partikels. Wodurch die Wärmeleitung in den folgenden Schritten minimiert wird, da die Temperaturdifferenz die Triebkraft in dem Fourierschen Gesetz darstellt.

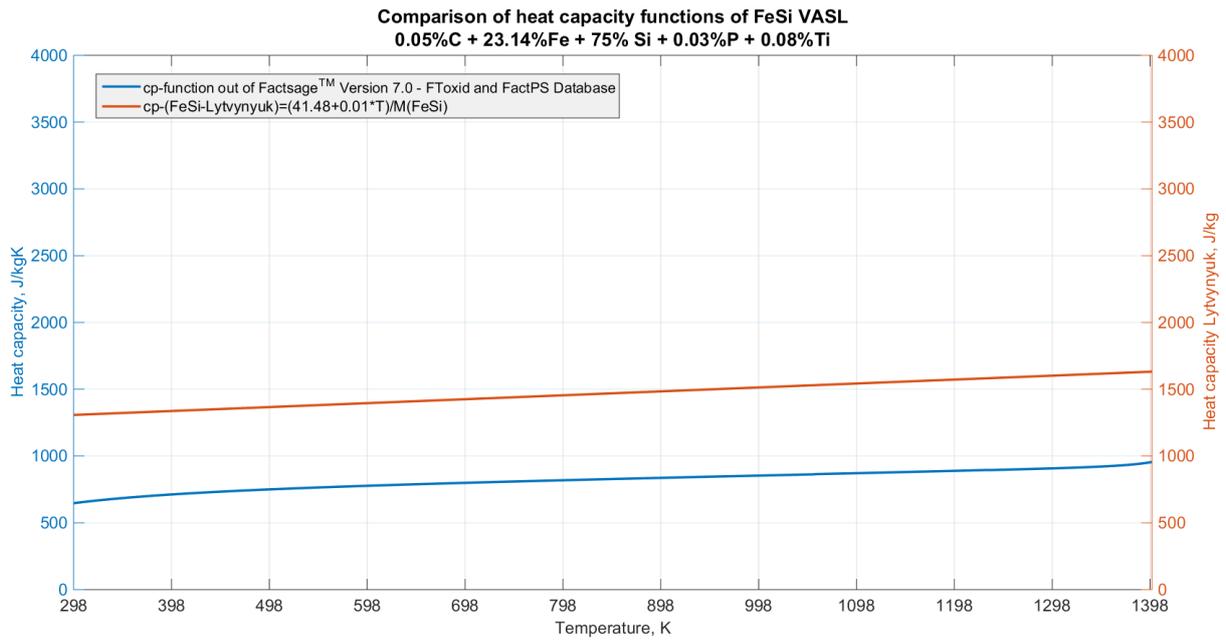


Abbildung 8-27: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des FeSi (VASL) als Funktion der Temperatur

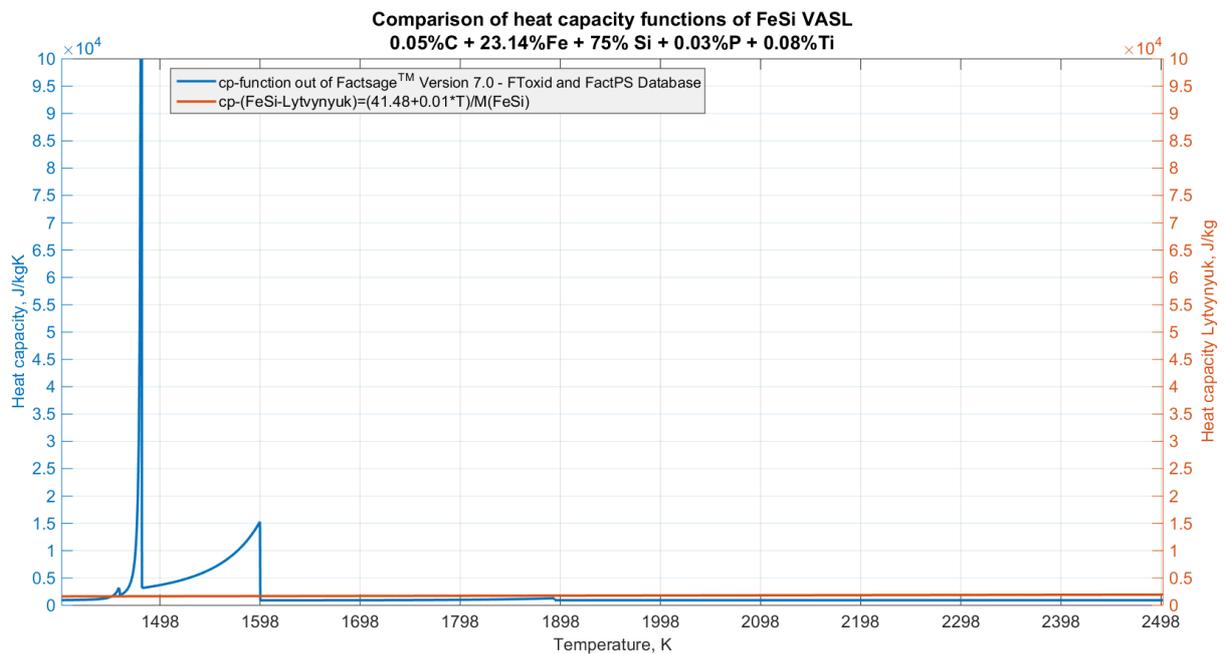


Abbildung 8-28: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des FeSi (VASL) als Funktion der Temperatur

8.4.1.4 Pellets (Staubbriketts) der VASL

Die ursprünglichen im Programm verwendeten Werte in **Tabelle 8-IV** verdeutlichen im Vergleich zu den Werten der Wärmekapazität und der Enthalpie in **Abbildung 8-29** deutliche Unterschiede. Hier wurde für die Factsage™-Berechnung ebenfalls die FToxid-Datenbank für die oxidischen Komponenten verwendet.

Tabelle 8-IV: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für Pellets ^[1]

| | Wert | Einheit |
|---------------------------------------|----------------|---------|
| Wärmekapazität cp | 874 bzw. 1 000 | J/kgK |
| Wärmekapazität cp, laut Spezifikation | 68.2 | J/molK |
| Schmelzwärme L | 436 000 | J/kg |

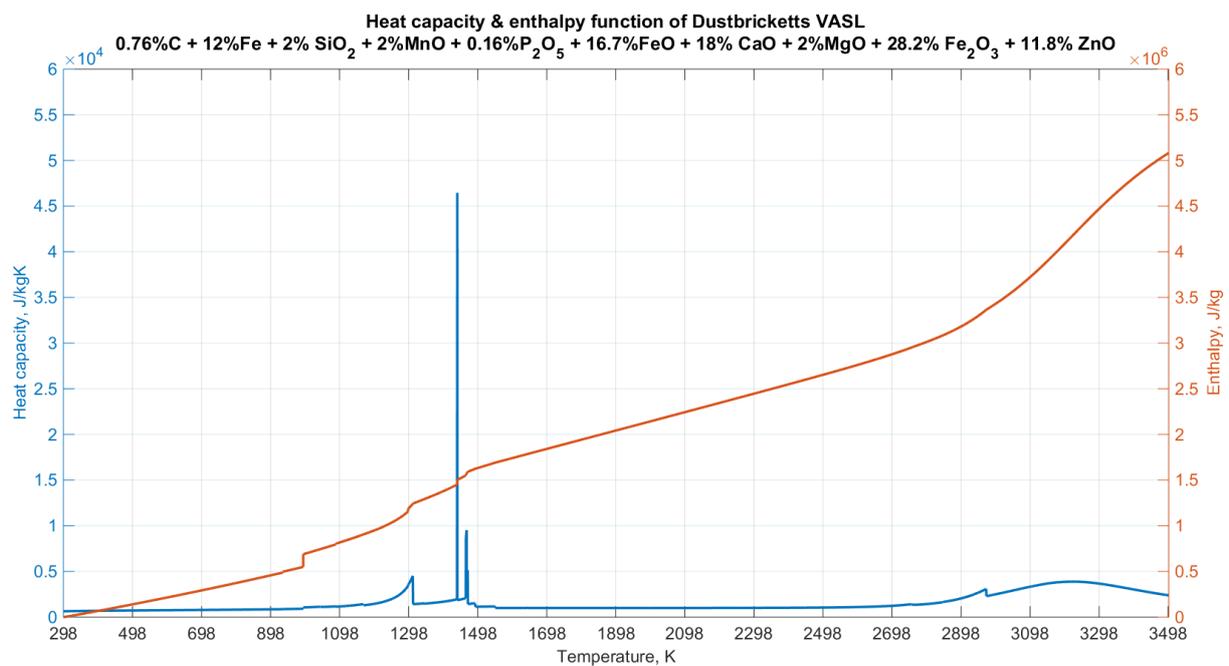


Abbildung 8-29: Enthalpie und Wärmekapazität der Staubbriketts (VASL) als Funktion der Temperatur

Abbildung 8-30 und **Abbildung 8-31** veranschaulichen die Differenz zu den vormals herangezogenen thermodynamischen Daten.

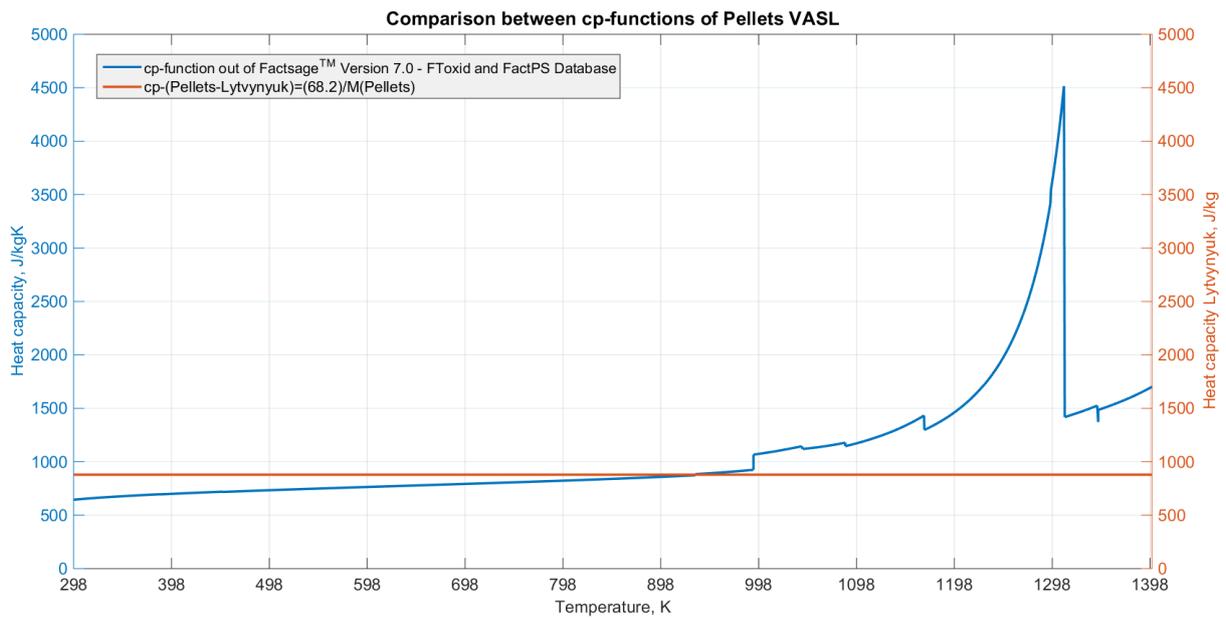


Abbildung 8-30: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen der Staubbriketts (VASL) als Funktion der Temperatur

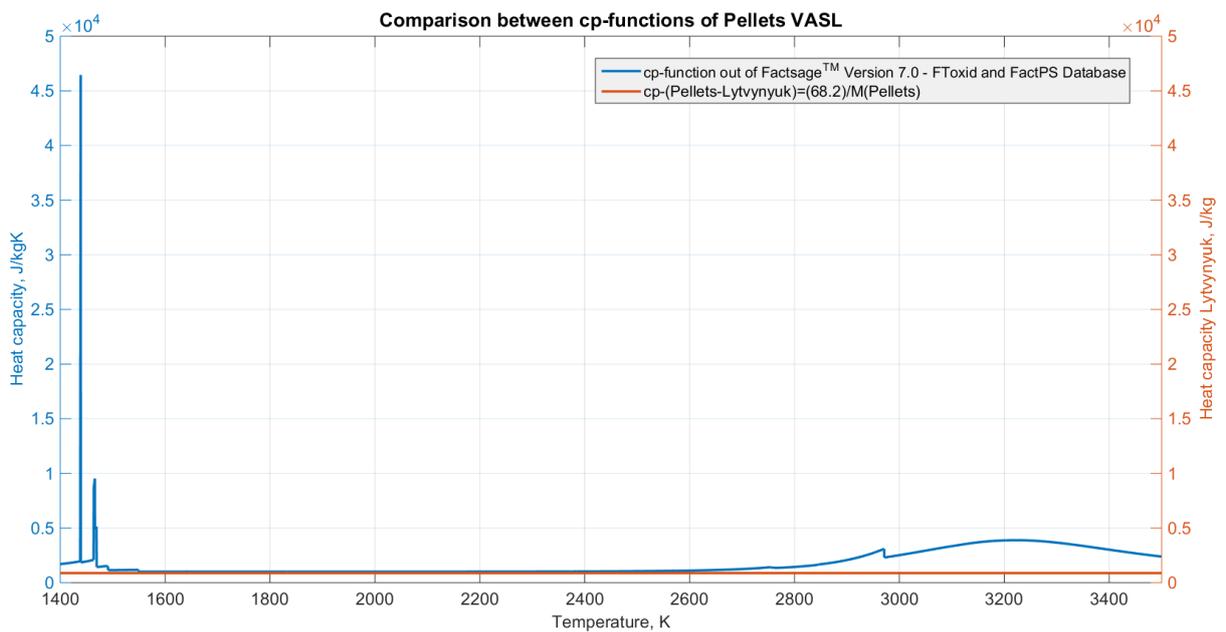


Abbildung 8-31: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen der Staubbriketts (VASL) als Funktion der Temperatur

8.4.1.5 Pellets (Staubbriketts) der VASL ohne ZnO

Diese nachfolgenden Diagramme zeigen den Einfluss des Zinkoxides auf den Verlauf der Wärmekapazität und der Enthalpie über die Temperatur (**Abbildung 8-32**).

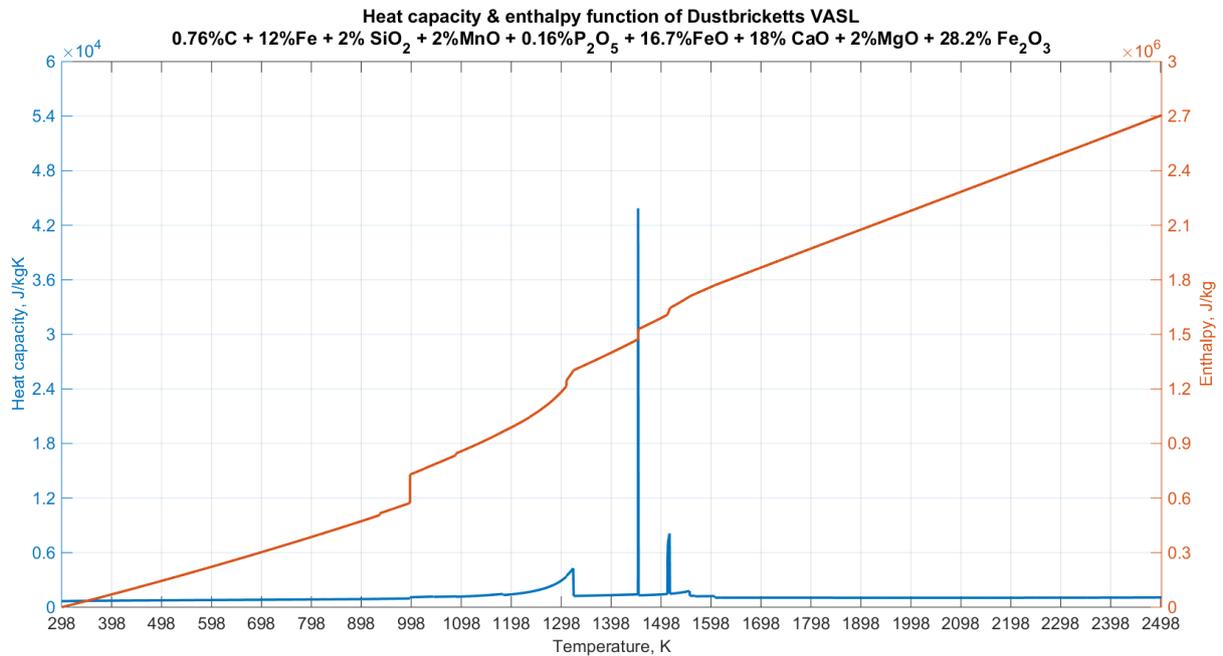


Abbildung 8-32: Enthalpie und Wärmekapazität der Staubbriketts ohne ZnO (VASL) als Funktion der Temperatur

Auf den ersten Blick zeigen sich keine gravierenden Unterschiede in den Verläufen der spezifischen Wärmekapazitäten. Erst bei genauerer Betrachtung ist erkennbar, dass die Werte gerade an den Umwandlungspunkt ohne ZnO (**Abbildung 8-33** und **Abbildung 8-34**) verglichen mit denen in **Abbildung 8-30** und **Abbildung 8-31** niedriger ausfallen.

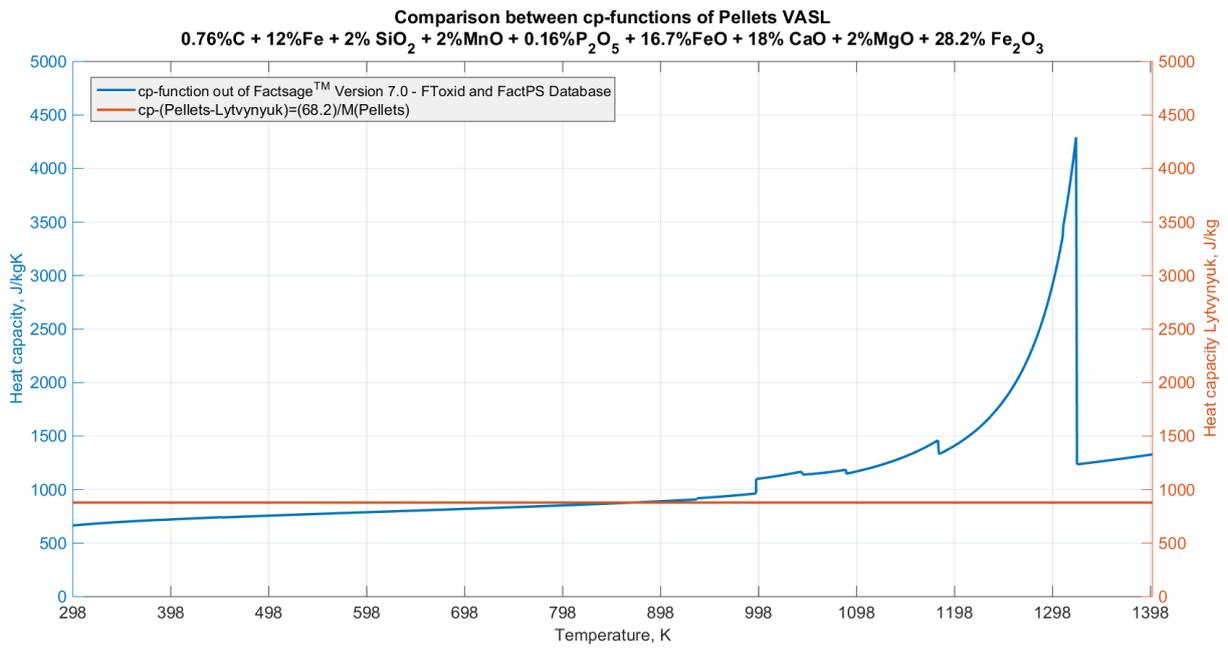


Abbildung 8-33: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen der Staubbriketts (VASL) als Funktion der Temperatur

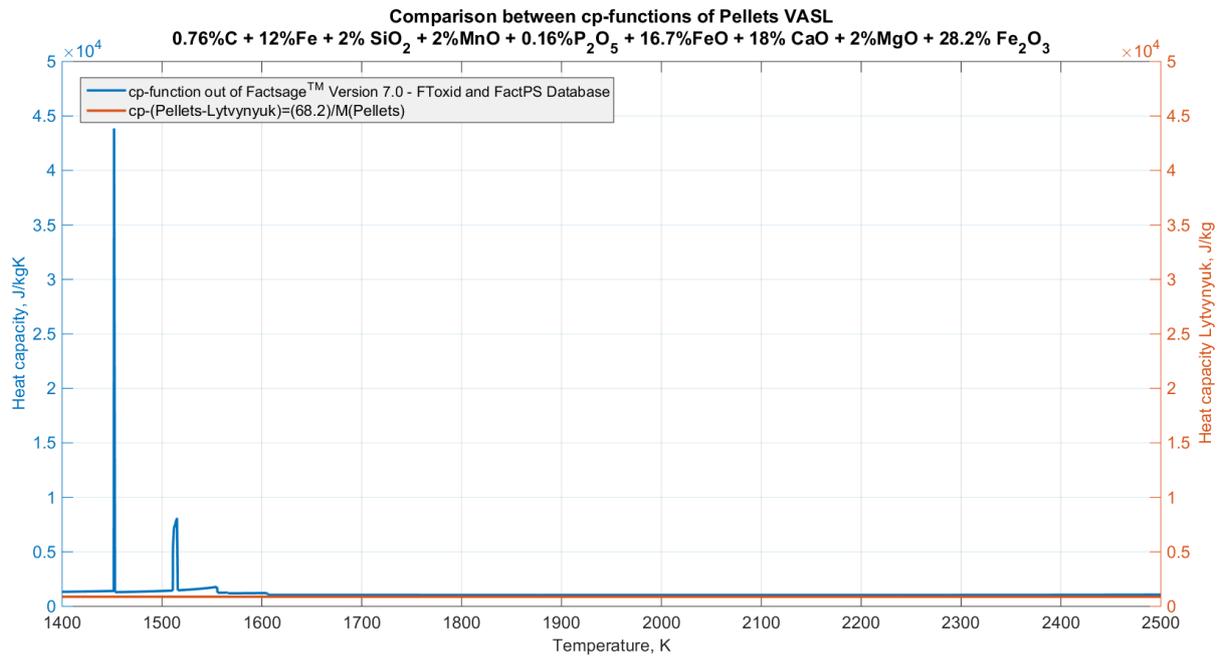


Abbildung 8-34: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen der Staubbriketts (VASL) als Funktion der Temperatur

8.4.1.6 Schienenschrott der VASD

Die nachfolgende **Abbildung 8-35** illustriert den Verlauf der spezifischen Wärmekapazität und den der Enthalpie eines typischen Schienenstahls.

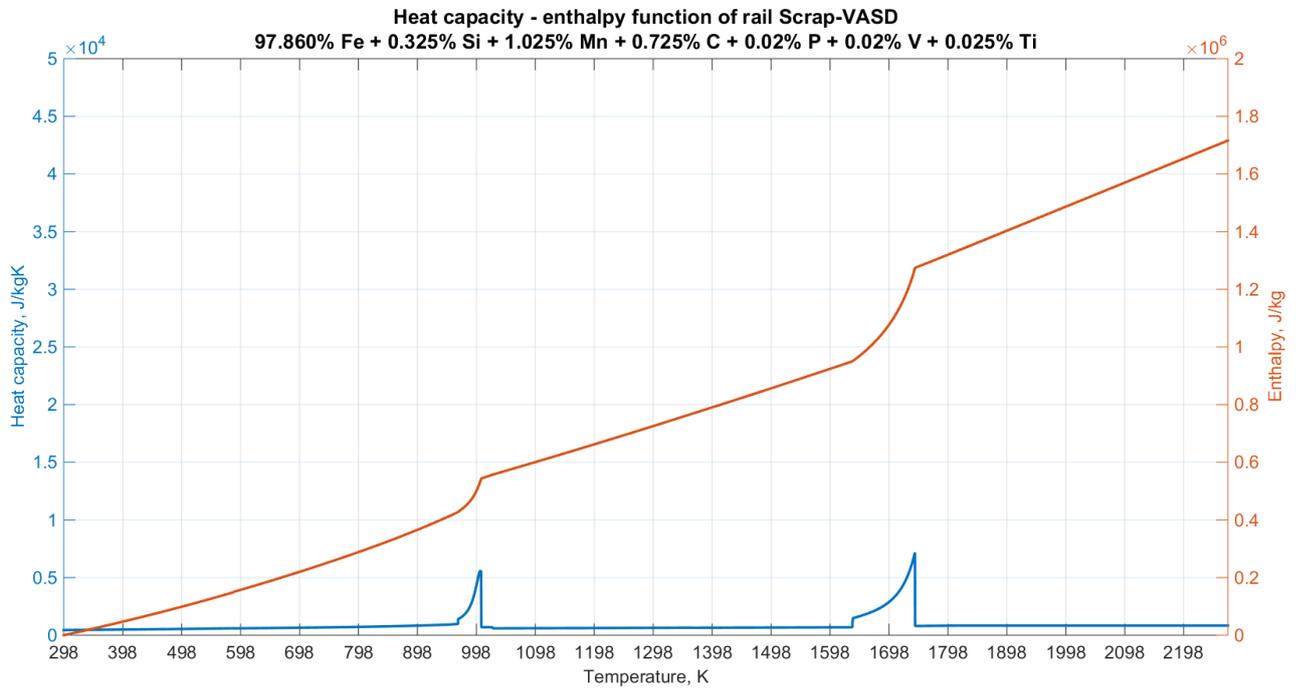


Abbildung 8-35: Enthalpie und Wärmekapazität der Schrottsorte (Schienenschrott VASD) als Funktion der Temperatur

8.4.2 Oxidische Chargier-Materialien

Die Zusammensetzungen dient als Grundlage für die Berechnung mit Factsage™ Version 7.0. Anschließend wurden die erhaltenen Werte in MatLab™ übertragen.

8.4.2.1 Kalk der VASL

Tabelle 8-V stellt die vormals genutzten thermodynamischen Parameter dar. Hierbei sei anzumerken, dass im ursprünglichen Programm die Latente-Wärme in J/mol und nicht wie einheitenmäßig korrekt in J/kg in die Formel eingeflossen ist. Dieser Fehler ereignete sich bei allen Schlackenbildnern. **Abbildung 8-36** zeigt den Verlauf der Enthalpie- und der spezifischen Wärmekapazität über der Temperatur.

Tabelle 8-V: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für Kalk ^[1]

| | Wert | Einheit |
|---------------------------------------|----------------------------|---------|
| Wärmekapazität cp | 1 000 | J/kgK |
| Wärmekapazität cp, laut Spezifikation | $(45.44 + 0.0202 \cdot T)$ | J/molK |
| Schmelzwärme L | 79 500 | J/mol |

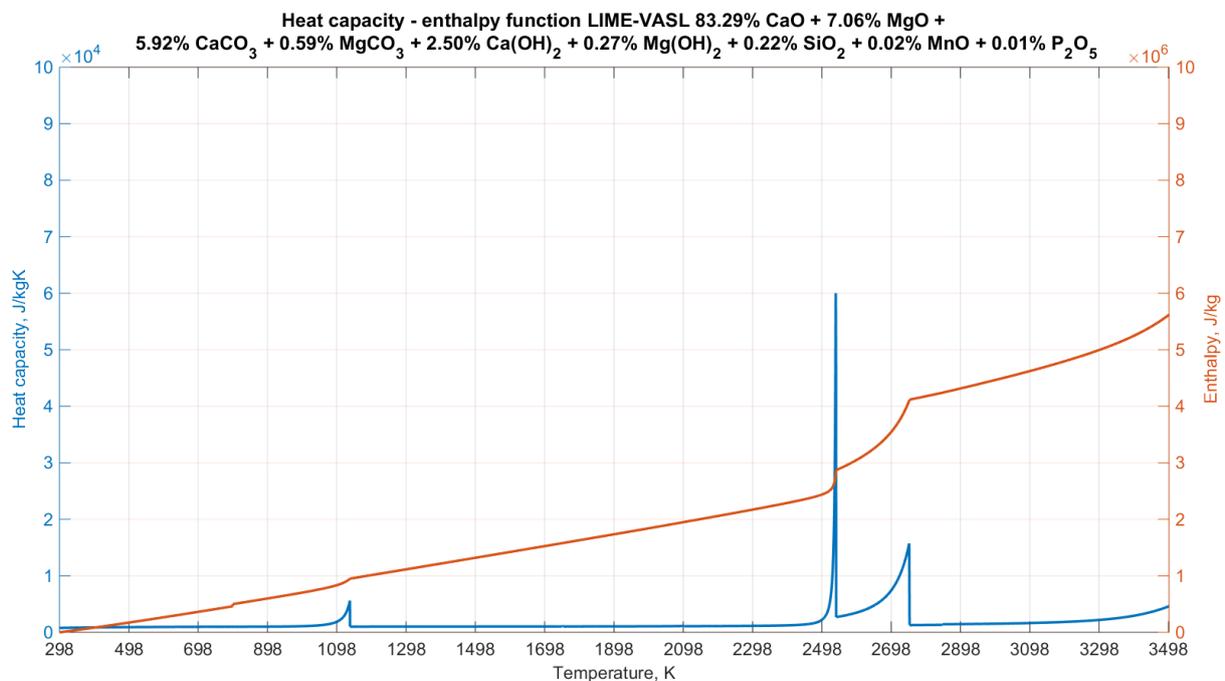


Abbildung 8-36: Enthalpie und Wärmekapazität des Kalks (VASL) als Funktion der Temperatur

Nachstehende **Abbildung 8-37** und **Abbildung 8-38** verdeutlichen den Unterschied zu den vormals herangezogenen thermodynamischen Daten.

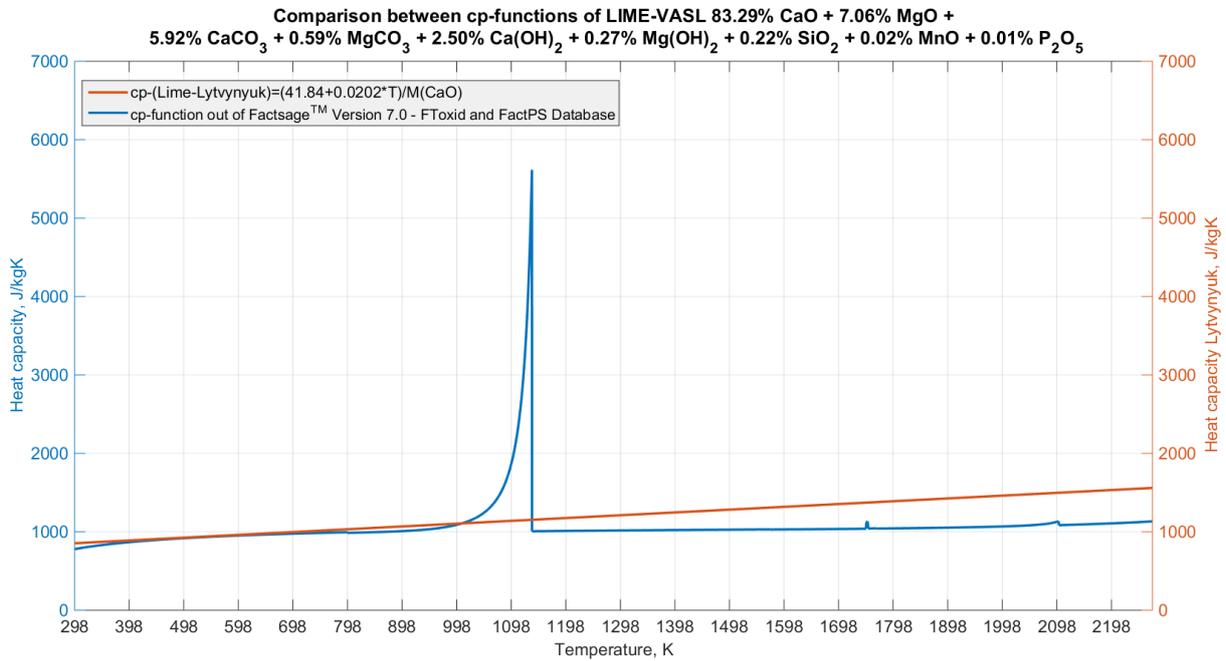


Abbildung 8-37: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des Kalks (VASL) als Funktion der Temperatur

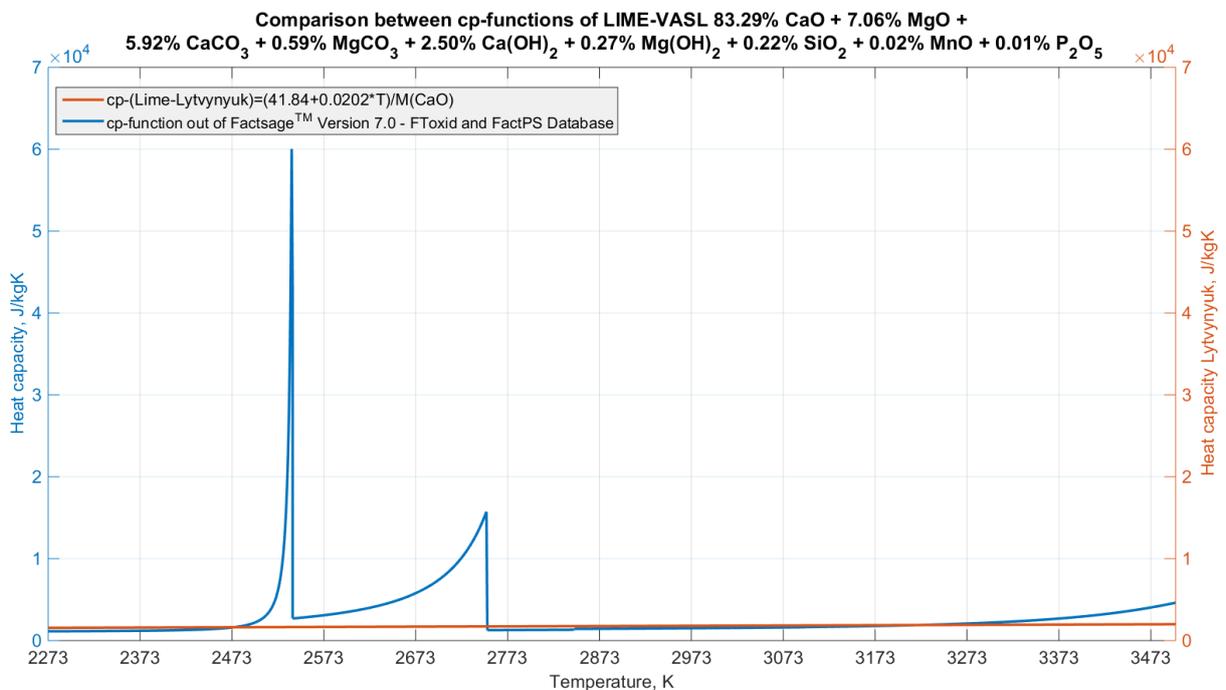


Abbildung 8-38: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des Kalks (VASL) als Funktion der Temperatur

Zu den oxidischen Chargier-Materialien muss angemerkt werden, dass die Messwerte von CO_2 und H_2O über das Molverhältnis zwischen MgO und CaO zu CaCO_3 bzw. MgCO_3 und Ca(OH)_2 bzw. Mg(OH)_2 umgerechnet würden. Diese Umrechnung dient dazu die Dissoziations-Enthalpien der Karbonate und Hydroxide in der Enthalpie-Funktion zu erhalten.

8.4.2.2 Rohmagnesit der VASL

Die ursprünglich genutzten thermodynamischen Parameter befinden sich in **Tabelle 8-VI**. Den Verlauf der Enthalpie und der spezifischen Wärmekapazität über der Temperatur stellt die **Abbildung 8-39** dar.

Tabelle 8-VI: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für Rohmagnesit ^[1]

| | Wert | Einheit |
|-------------------------------------------|---------------------------|---------|
| Wärmekapazität c_p | 1 000 | J/kgK |
| Wärmekapazität c_p , laut Spezifikation | $(45.44 + 0.005 \cdot T)$ | J/molK |
| Schmelzwärme L | 77 400 | J/mol |

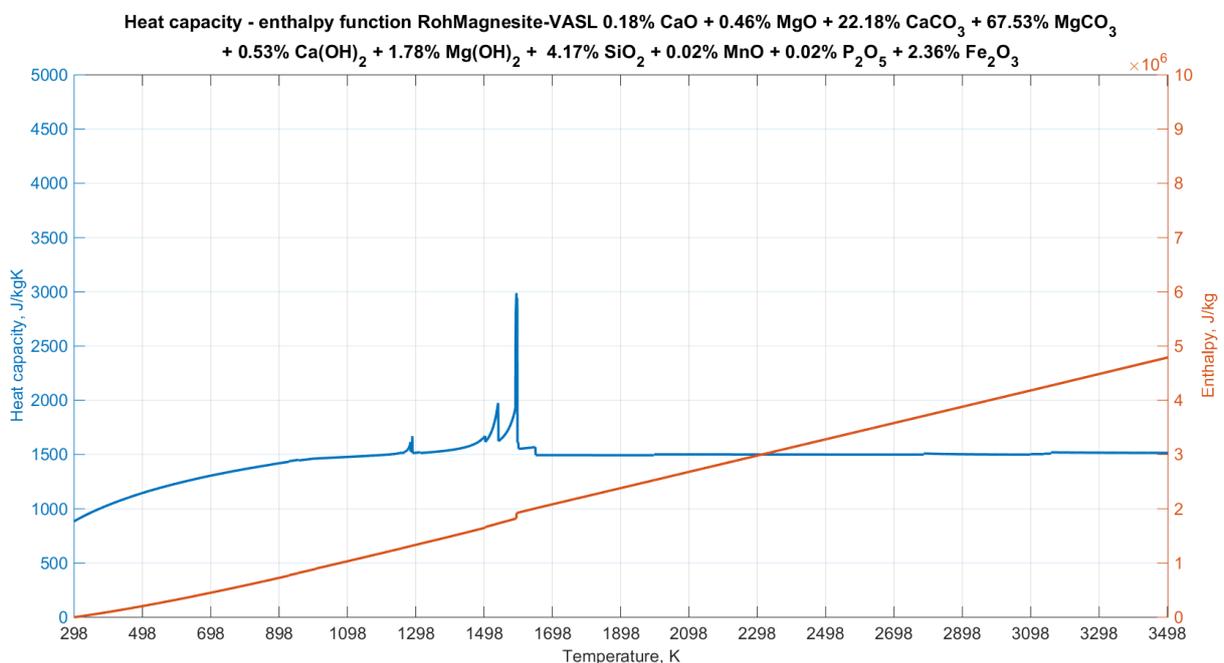


Abbildung 8-39: Enthalpie und Wärmekapazität des Rohmagnesits (VASL) als Funktion der Temperatur

Nachstehende **Abbildung 8-40** verdeutlichen den Unterschied zu den vormals herangezogenen thermodynamischen Daten.

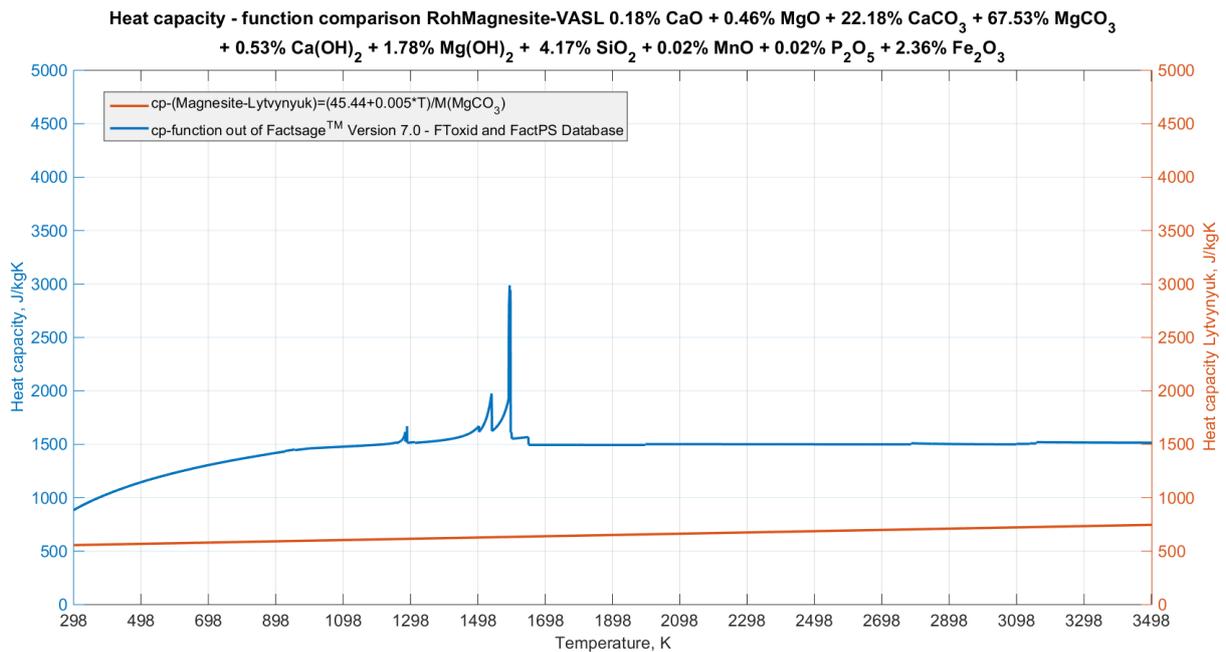


Abbildung 8-40: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des Rohmagnesits (VASL) als Funktion der Temperatur

8.4.2.3 Magnesit $MgCO_3$

Die thermodynamischen Daten des reinen Magnesits in **Tabelle 8-VII** sind gleich jenen in **Tabelle 8-VI**. Den Enthalpie- und Wärmekapazitäts-Verlauf über der Temperatur zeigt **Abbildung 8-41**. Die Dissoziation des reinen $MgCO_3$ ereignet sich laut Berechnung bei 673K, dies zeigt sich klar durch den Enthalpie-Sprung sowie dem Abfallen der Wärmekapazität in **Abbildung 8-42**.

Tabelle 8-VII: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für Magnesit ^[1]

| | Wert | Einheit |
|---------------------------------------|---------------------------|---------|
| Wärmekapazität cp | 1 000 | J/kgK |
| Wärmekapazität cp, laut Spezifikation | $(45.44 + 0.005 \cdot T)$ | J/molK |
| Schmelzwärme L | 77 400 | J/mol |

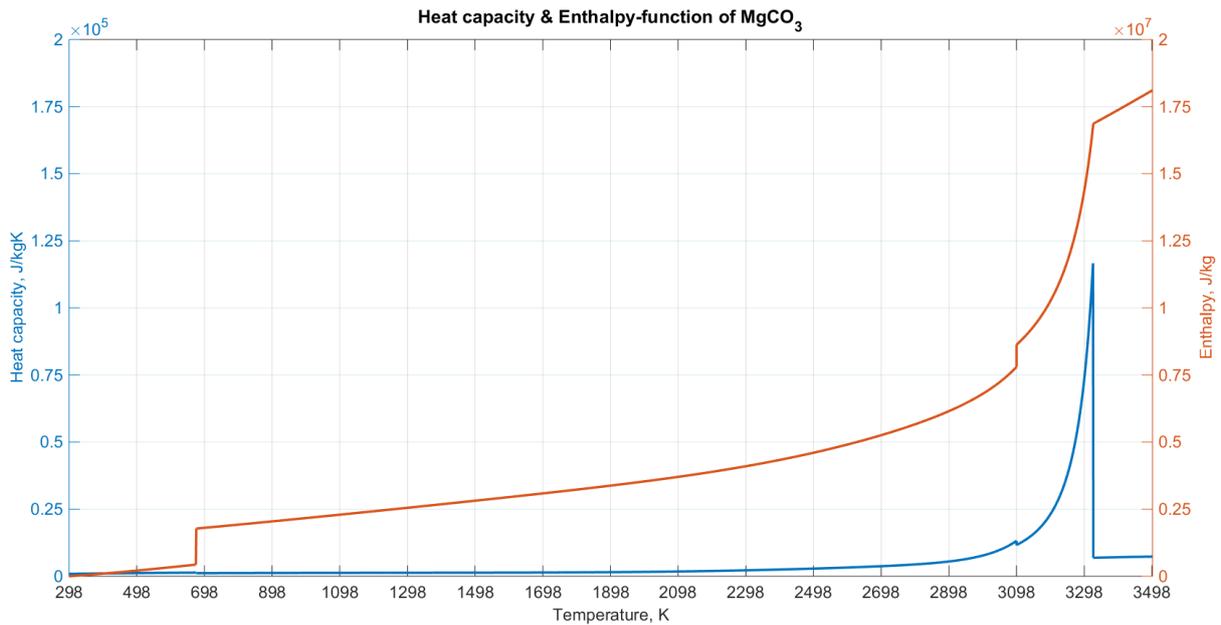


Abbildung 8-41: Enthalpie und Wärmekapazität des Magnesits als Funktion der Temperatur

Nachstehende **Abbildung 8-42** repräsentiert die sehr klar ersichtliche Differenz der thermodynamischen Daten. **Abbildung 8-43** verdeutlicht durch den letzten Sprung der Wärmekapazitätsfunktion die Änderung des Aggregatzustandes von fest zu flüssig.

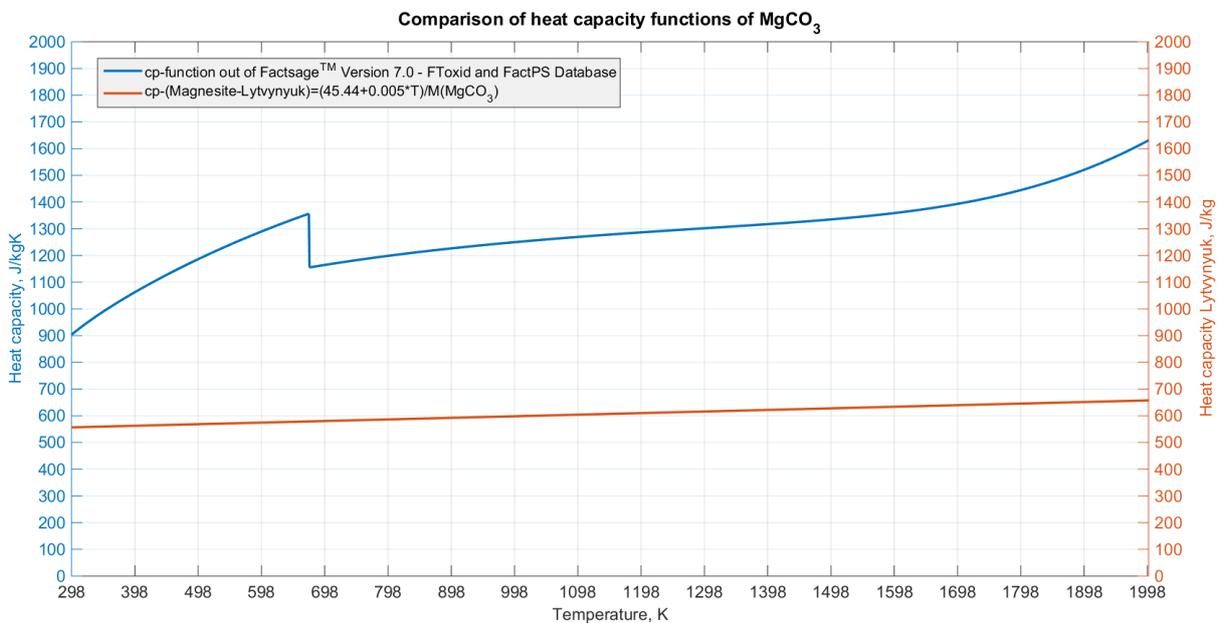


Abbildung 8-42: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des Magnesits als Funktion der Temperatur

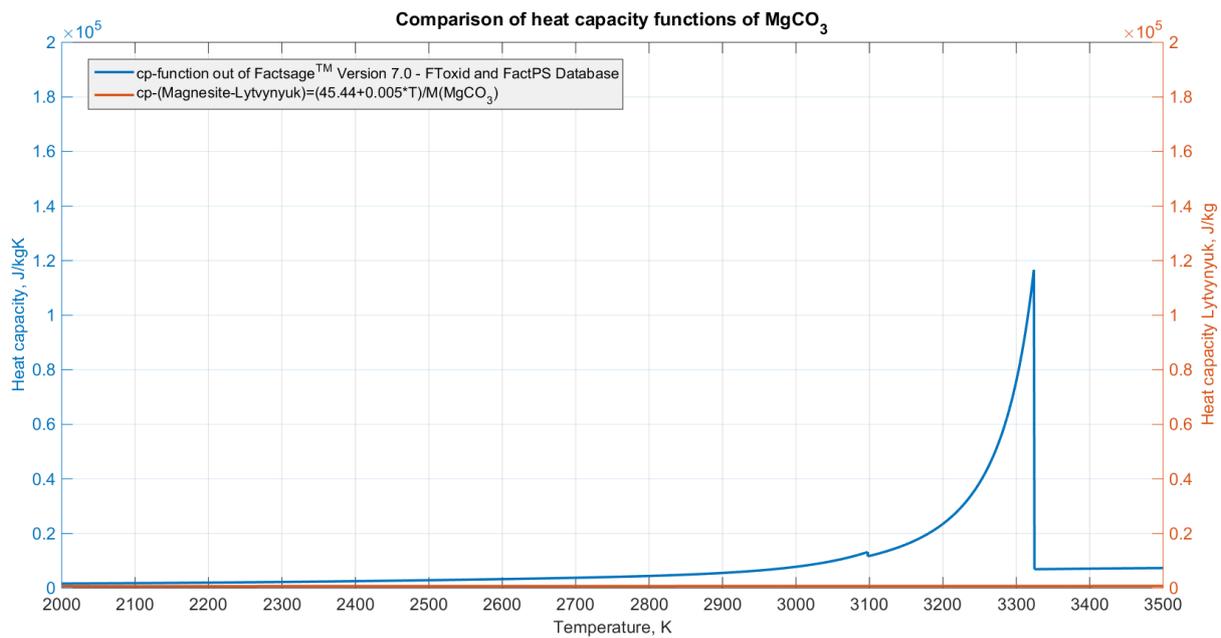


Abbildung 8-43: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des Magnesits als Funktion der Temperatur

8.4.2.4 Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Die folgende **Tabelle 8-VIII** gibt die ursprünglich in Verwendung befindlichen thermodynamischen Daten wieder. Die berechneten Verläufe, mittels Factsage™ Version 7.0, der spezifischen Wärmekapazität und der Enthalpie des Dolomits sind in **Abbildung 8-44** ersichtlich. Aus einem mir nicht ersichtlichen Grund ist es für Factsage™ nicht möglich den Enthalpie- bzw. Wärmekapazitätswert bei 298K zu berechnen, daher beginnt die Datenaufzeichnung erst bei 322K.

Tabelle 8-VIII: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für Dolomit ^[1]

| | Wert | Einheit |
|-------------------------------------------|----------------------------|---------|
| Wärmekapazität cp | 1 000 | J/kgK |
| Wärmekapazität cp, laut Spezifikation | $(41.84 + 0.0202 \cdot T)$ | J/molK |
| Molare Masse $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ | 184.401 | g/mol |
| Schmelzwärme L | 79 500 | J/mol |

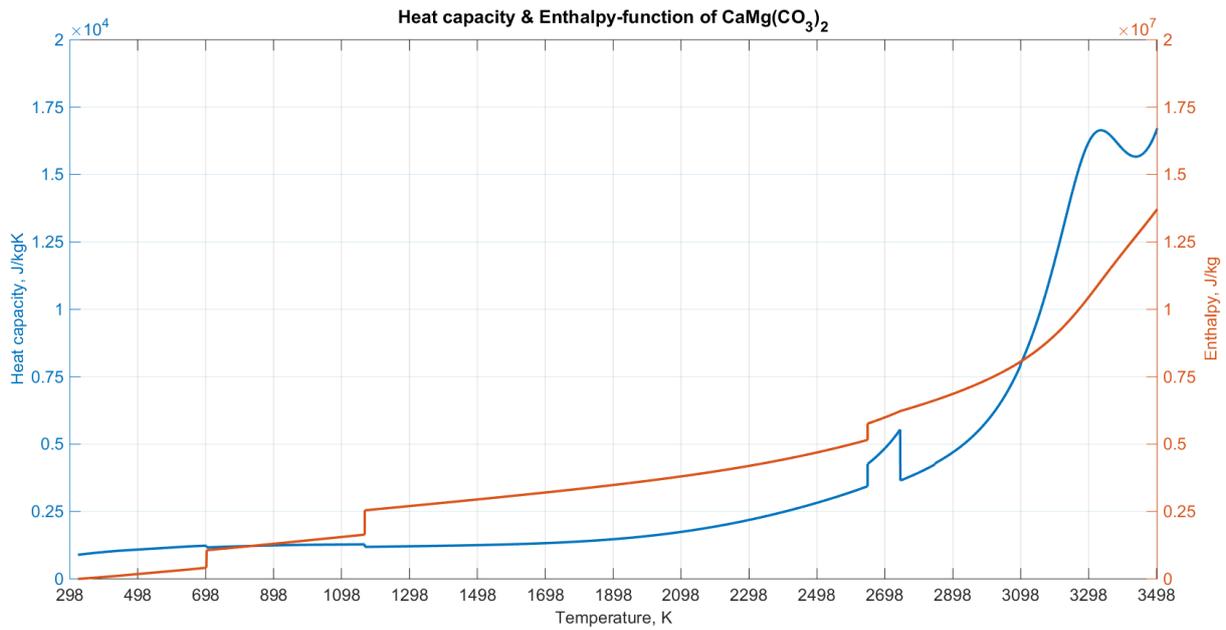


Abbildung 8-44: Enthalpie und Wärmekapazität des Dolomits (VASL) als Funktion der Temperatur

Abbildung 8-45 und **Abbildung 8-46** stellen die bisherigen Daten den gerechneten Ergebnissen gegenüber. Der Sprung bei 700K bzw. 1166K zeigt die Dissoziation des Magnesium- und Kalziumkarbonates.

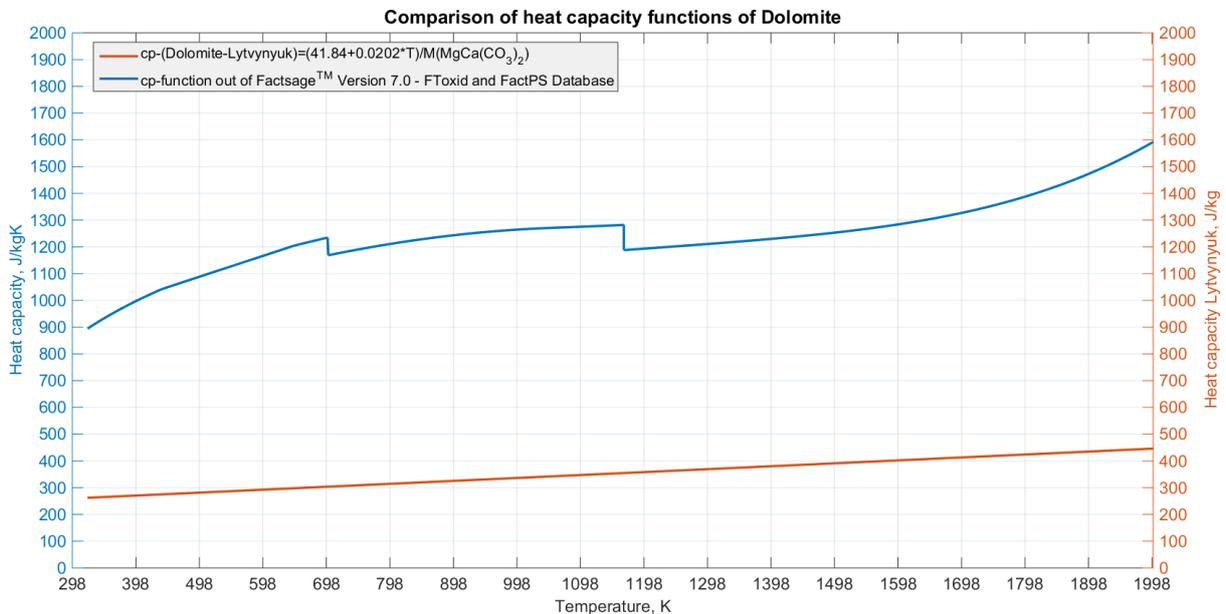


Abbildung 8-45: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des Dolomits (VASL) als Funktion der Temperatur

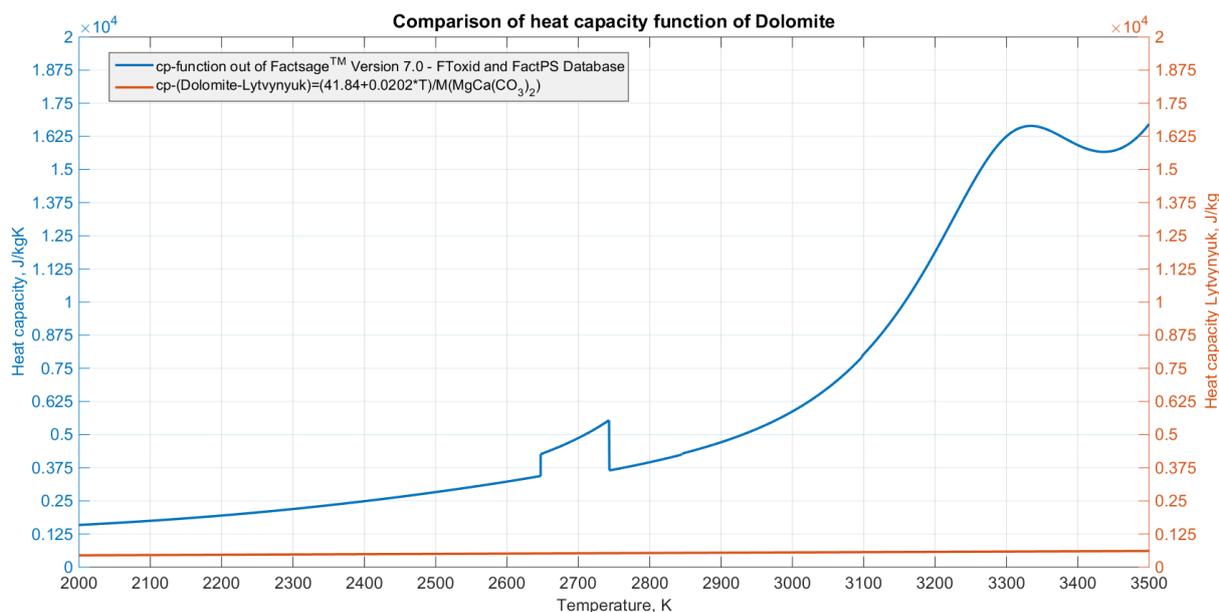


Abbildung 8-46: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des Dolomits (VASL) als Funktion der Temperatur

8.4.2.5 Magnesia MgO

In **Tabelle 8-IX** stehen jene thermodynamischen Daten die Dr. Lytvyniuk im Modell verwendete. Die Factsage™ Version 7.0 Verläufe der Wärmekapazität und der Enthalpie der Magnesia repräsentiert die **Abbildung 8-47**. Wäre der Fauxpas mit den Einheiten der Latenten-Wärme nicht passiert, so würden die Werte gut miteinander harmonisieren. Denn der Wert der ursprünglichen Schmelzwärme beträgt $1.92 \cdot 10^6$ J/kg und die berechneten ebenso.

Tabelle 8-IX: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für Magnesia ^[1]

| | Wert | Einheit |
|---------------------------------------|---------------------------|---------|
| Wärmekapazität cp | 1 000 | J/kgK |
| Wärmekapazität cp, laut Spezifikation | $(45.44 + 0.005 \cdot T)$ | J/molK |
| Molare Masse MgO | 40.304 | g/mol |
| Schmelzwärme L | 77 400 | J/mol |

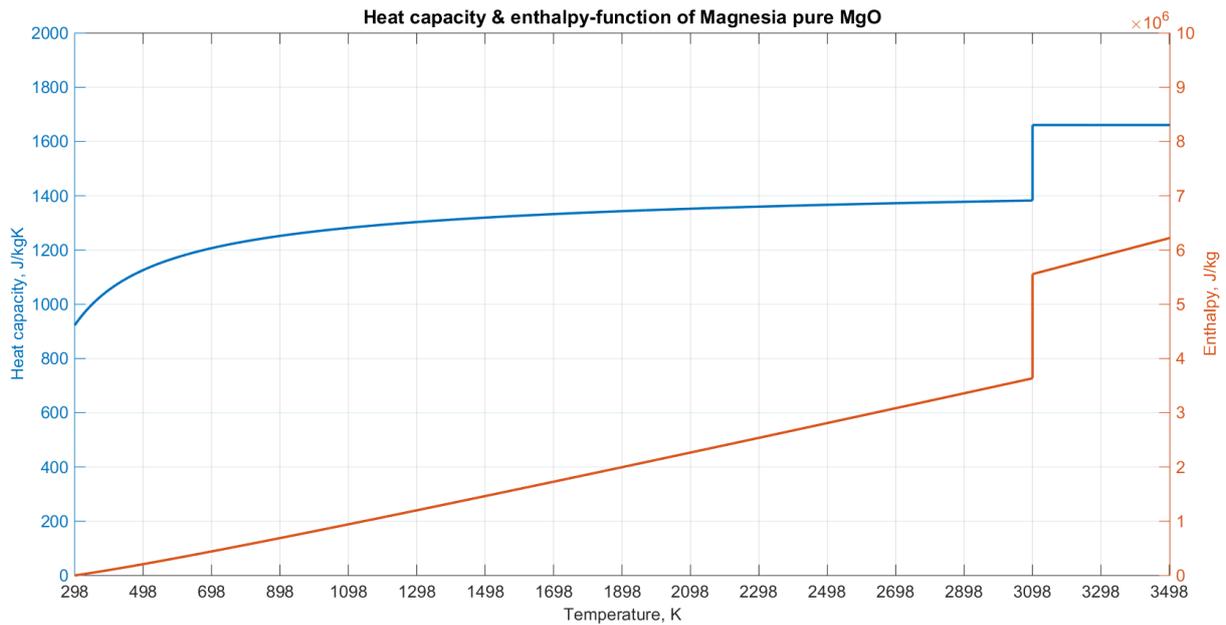


Abbildung 8-47: Enthalpie und Wärmekapazität der Magnesia als Funktion der Temperatur

Abbildung 8-48 stellen die bisherigen Wärmekapazitätswerte den gerechneten Ergebnissen gegenüber. Hier zeigt sich, dass der Wert bis 700K und ab 1600K zu hoch angenommen würde, während dazwischen der cp-Wert zu niedrig gewählt wurde. Der Sprung bei 3098K zeigt den Phasenübergang von festen in den flüssigen Aggregatzustand.

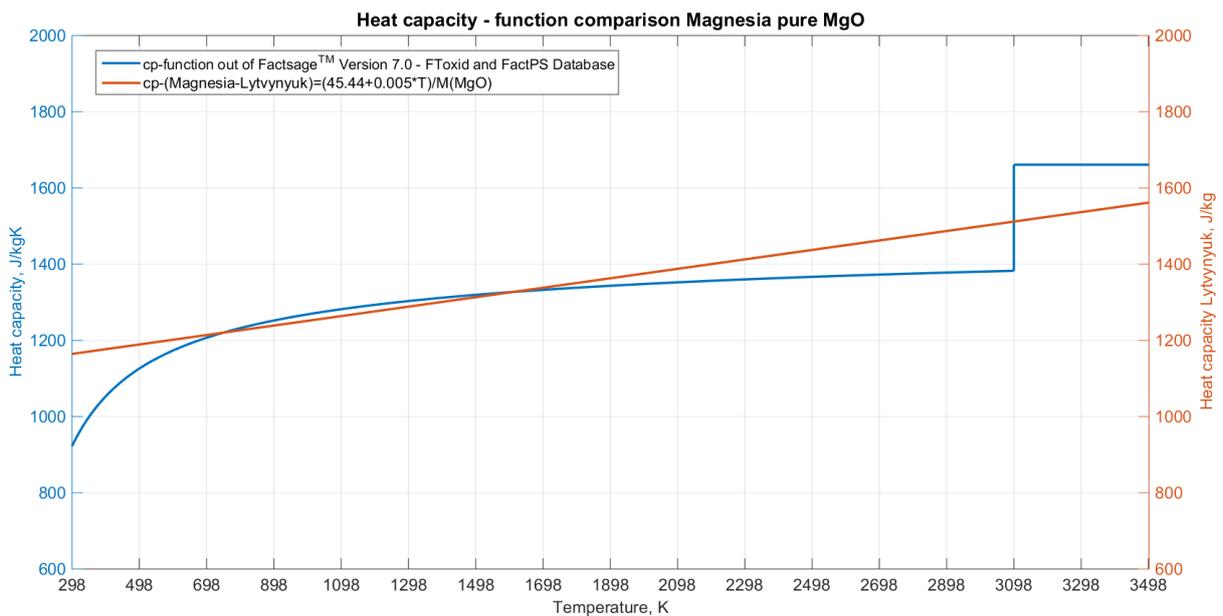


Abbildung 8-48: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen der Magnesia als Funktion der Temperatur

8.4.2.6 Feste Konverterschlacke (Solid Converter Slag)

Tabelle 8-X gibt die ursprünglich verwendeten thermodynamischen Daten wieder. Die errechneten Verläufe, mittels Factsage™ Version 7.0, der spezifischen Wärmekapazität und der Enthalpie der LD-Schlacke zeigt **Abbildung 8-49**. Aus dem Verlauf der cp-Funktion wird ersichtlich, dass etliche Phasenumwandlungen im Temperaturbereich von 1338K bis 1970K durchlaufen werden.

Tabelle 8-X: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für feste Konverterschlacke ^[1]

| | Wert | Einheit |
|---------------------------------------|---------------------------|---------|
| Wärmekapazität cp | 1 100 | J/kgK |
| Wärmekapazität cp, laut Spezifikation | $(40.00 + 0.005 \cdot T)$ | J/molK |
| Schmelzwärme L | 670 000 | J/kg |

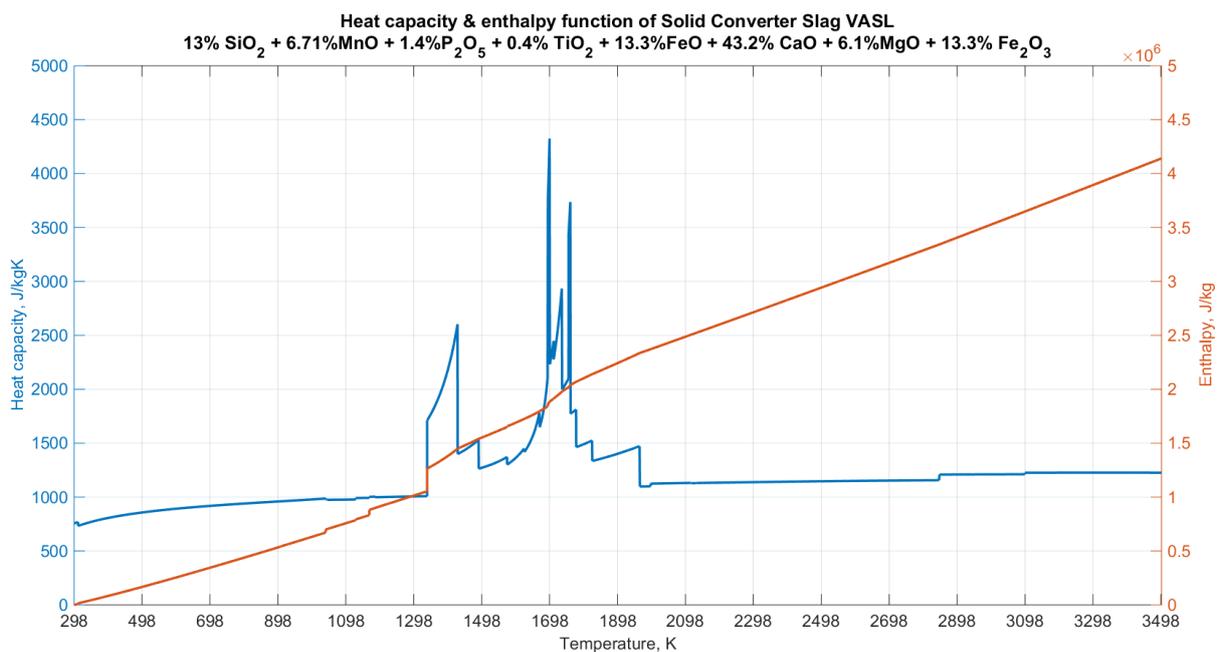


Abbildung 8-49: Enthalpie und Wärmekapazität der festen Konverterschlacke (VASL) als Funktion der Temperatur

Abbildung 8-50 zeigt eindeutig, dass die Daten aus der russischen Literaturquelle des Autors **Shapovalov** ^[211] bzw. der ukrainischen Autoren **Gotvyanskiy** ^[212] die Wärmekapazität von LD-Schlacken als zu niedrig einstuft.

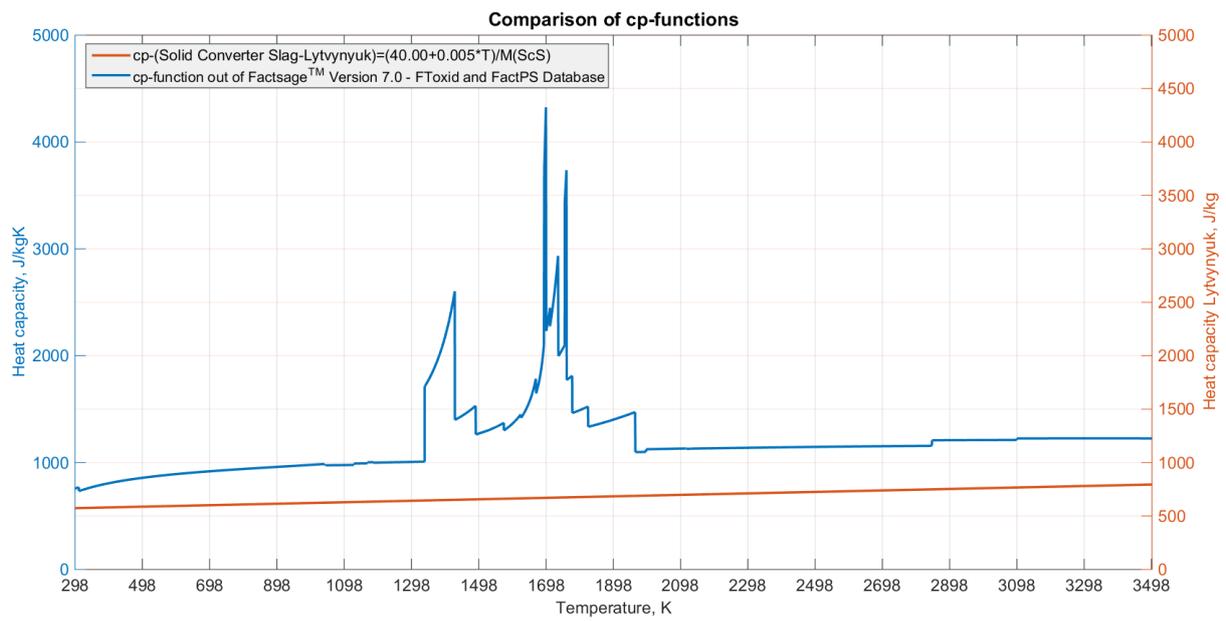


Abbildung 8-50: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen der festen Konverterschlacke (VASL) als Funktion der Temperatur

8.5 Vergleich zwischen verwendete Variablen, Konstanten und Tuning-Parameter im Programm-Version Lytvynyuk zu Bundschuh

Die nachstehende Farbtafel stellt eine Legende zu den gekennzeichneten Größen in den Ablaufdiagrammen Version Lytvynyuk und Bundschuh dar.

| ROT | VIOLETT | GRÜN | BLAU | FETT |
|-------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Tuning Parameter in Version Lytvynyuk verwendet | Konstanter Wert | Es wurde eine neue Funktion implementiert | Vorhandener Tuning-Parameter, jedoch wird dieser nicht benötigt | Variable entstammt einer neuen Funktion |

Tabelle 8-XI: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für feste Konverterschlacke

| | |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | Variable |
| Masse an Roheisen | m_{HM} |
| Temperatur des Metallbads/Gases/Staub/Schlacke | $T^{HM}, T^{Gas}, T^{Dust}, T^{Slag}$ |
| Massenprozent des Elementes i des chargierten Materials X | $w\%Me_{i_X}$ (i= C,Si, Mn,P,Ti,V,Fe) |
| Massenprozent des Oxides MexOy | $w\%MexOy$ (SiO ₂ ,MnO,P ₂ O ₅ , V ₂ O ₃ ,TiO ₂ ,FeO,CaO, MgO,Fe ₂ O ₃ ,Fe) |
| Masse des chargierten Materials | m |
| Radius des chargierten Materials | r |
| Konverterhöhe | |
| Konverterdurchmesser | FD |
| Duschmesser des Konvertermundes | FDM |
| Badtiefe | BD |
| Düsen-Hals-Durchmesser | ND |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Düsen-Winkel bezogen auf die Lanzenachse | NA |
| Anzahl der Düsen | NN |
| Anzahl der Spüler | NT |
| Lanzenstellung, -höhe zum Bad | LH |
| Volumenstrom der Sauerstofflanze | BR |
| Volumenstrom des Bodenspülmediums | FR |
| Kerntemperatur des chargierten Materials | T^{core} |
| Spezifische Wärmekapazität bei Kerntemperatur und Metallbadtemperatur | $cp(T^{core}), cp(T^{HM})$ |
| Spezifische Enthalpie bei Kerntemperatur und Metallbadtemperatur | $H(T^{core}), H(T^{HM})$ |
| Latente Wärme | L |
| Molare Masse des Elementes/Moleküls i des Oxides MexOy | M_i, M_{MexOy} |
| Massenprozent des Kohlenstoffs im bulk des Metallbades | w%HM_C |
| Massenprozent des Metallbades im bulk | w%HME |
| Massenprozent des Metallbades an der Grenzfläche/Oberfläche zur Schlacke | w%HMEs |
| Massenprozent des Schlacke an der Grenzfläche/Oberfläche zur Schlacke | w%SCs |
| Massenprozent der Schlacke im bulk | w%SC |
| Massenanteil der festen Schlackenbestandteile | f_{soild_Slag} |
| Gleichgewichtskonstante | K_i |
| Aktivitätskoeffizient nach Henry | γ_i |
| Aktivitätskoeffizient in der Schlacke nach dem Kollektiven-Elektronen-Modell | $\gamma_{iO(vi/2)}$ |
| Effektive Gleichgewichtskonstante | E_i |

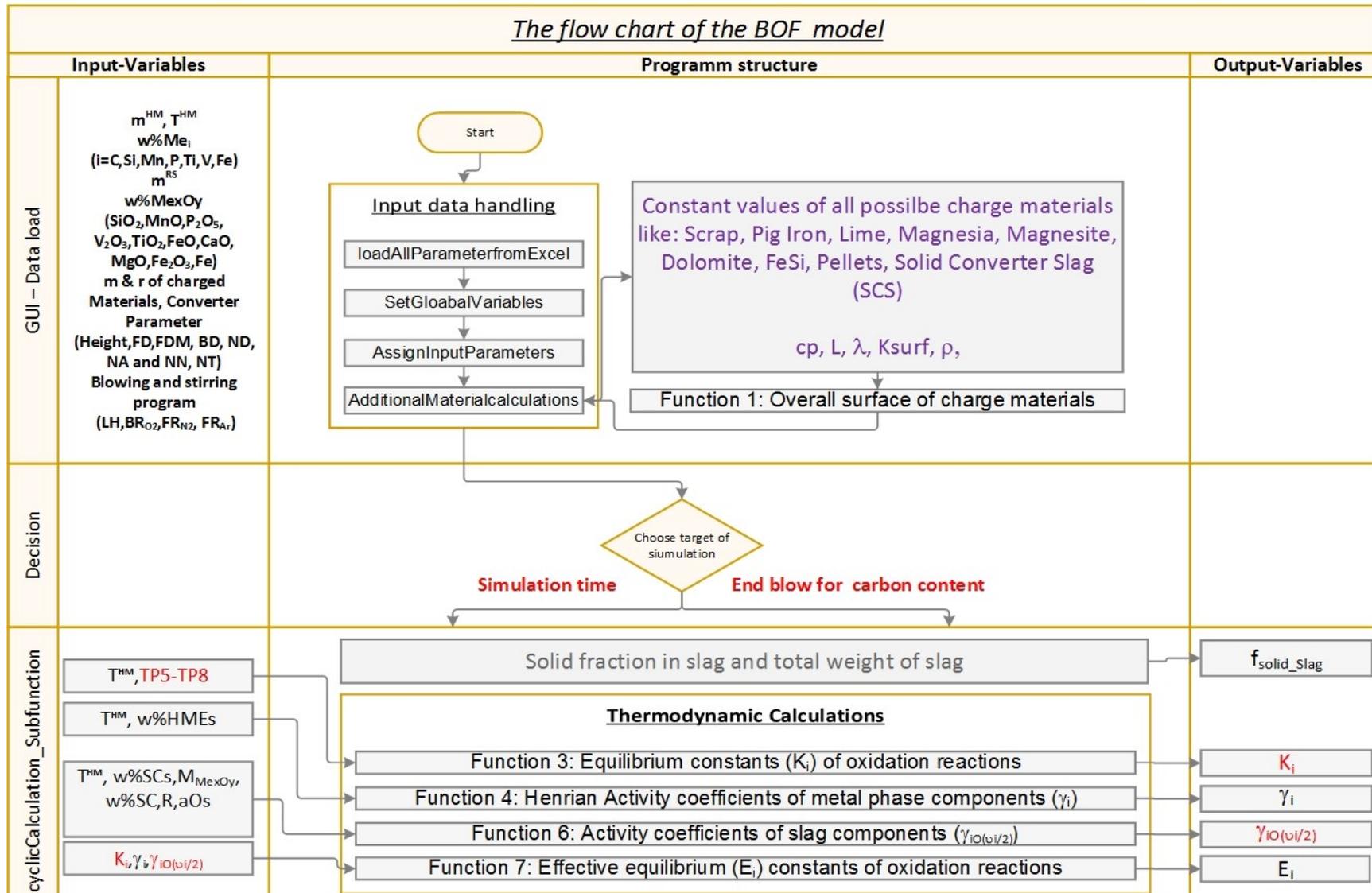
| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Zeitschritt der Berechnung | loop |
| Sauerstoffaktivität an der Grenzfläche zwischen Metall/Schlacke/Gas | aOs |
| Dichte des Metallbades, der Schlacke, des Abgases, des Schrottes, des betrachteten Oxides | ρ_{HM} , ρ_{slag} , ρ_{Gas} , ρ_{Scrap} , ρ_{Oxid} |
| Gasgeschwindigkeit des Sauerstoffs am Düsenaustritt der Laval-Düse | v_{Gas} |
| Erdbeschleunigung | g |
| Dichte des Sauerstoffs im Normzustand | ρ_{O2} |
| CO-Gasentwicklungsrate | G_{CO} |
| Phänomenologischer Entwicklungsparameter der CO-Gasentwicklung, benutzt zur Berechnung Massentransferkoeffizient des Sauerstoff im Metallbad | G_{Omod} |
| Massentransferkoeffizient in der Metallphase | k_m |
| Dissipations-, Rührenergie | ϵ |
| Volumenstrom an erzeugten CO-Gas | Q_{CO} |
| Penetrationstiefe des Metallbades durch den Sauerstoffstrahl | h |
| Gasgeschwindigkeit im Abstand der Lanzenhöhe | $v_{gas_at_LH}$ |
| Jetdurchmesser im Abstand der Lanzenhöhe | $d_{jet_at_LH}$ |
| Nachverbrennungsverhältnis | PCR |
| Massentransferkoeffizient in der Schlacke | k_S |
| Dissipationsenergie der Schlacke | ϵ_S |
| Modifizierter Massentransferkoeffizient | F_i |
| Ideale Gaskonstante | R |
| Molare Volumen | V_m |
| Gesamte Masse der Schlacke (flüssig & fest) | m^{Slag_total} |
| Druck nach dem Regelventil der Sauerstofflanze | p^{vor} |

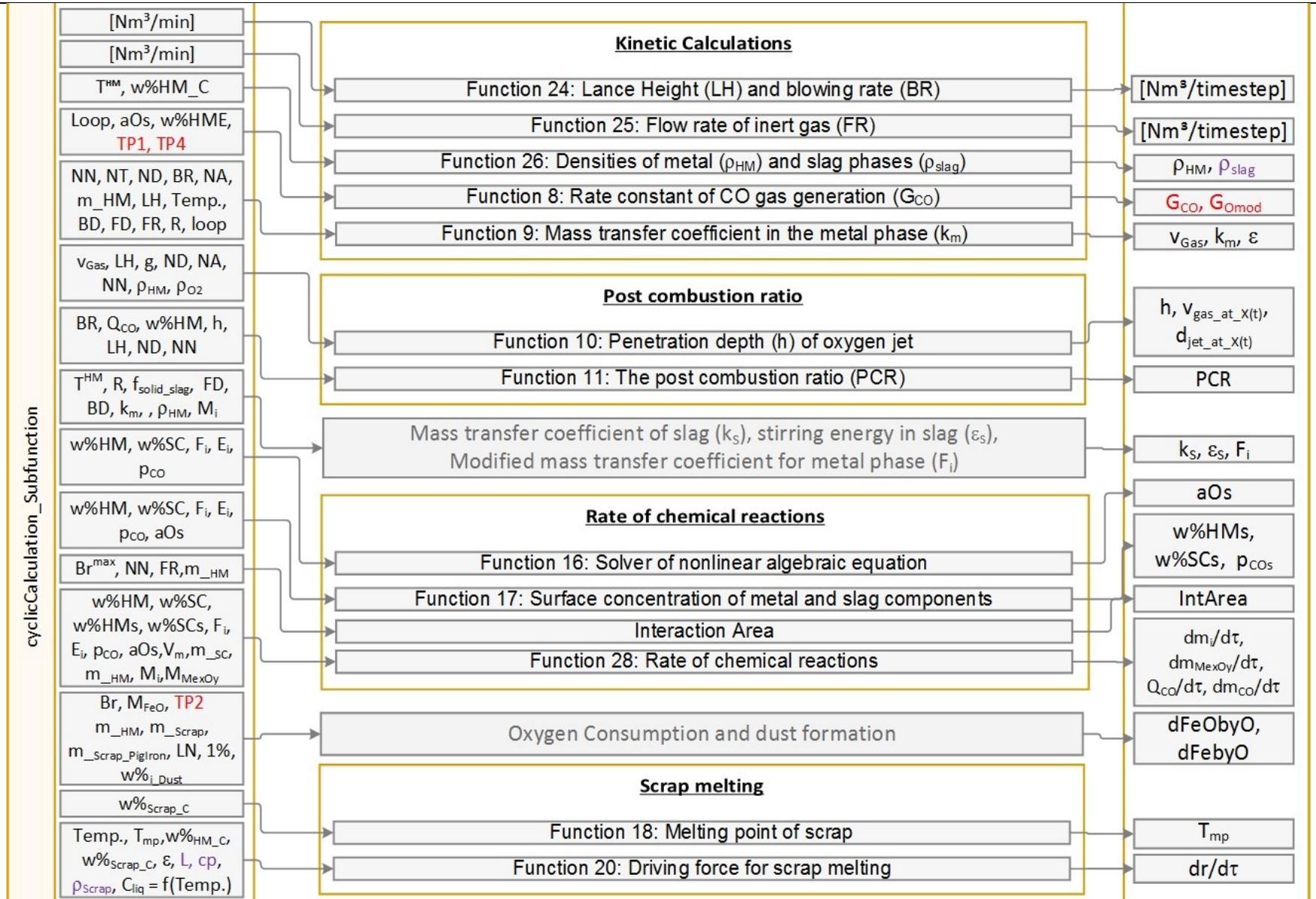
| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Druck um Konvertergefäß | p^{amb} |
| Oberflächenspannung des Metallbades | γ |
| Weber Nummer | We |
| Eisenübertrag in Richtung Schlacke | Mg |
| Massenprozent Schwefel im Roheisen | $w\%_{S_HM}$ |
| Massenprozent Schwefel im Rohstahl | $w\%_{S_RS}$ |
| Düsenkonstante | β |
| Volumetrischer Anteil des Gases/Metalls in der Schlackenphase | $\phi_{\text{Gas}}, \phi_{\text{Metal}}$ |
| Viskosität der Schlacke, des Metallbades, des Gas/Schlacke-Kontinuums | $\eta_{\text{slag}}, \eta_{\text{metal}}, \eta_{\text{slag-gas}}$ |
| Reaktionsfläche zwischen Metall/Schlacke/Gas | $IntArea$ |
| Simulationszeit | LN |
| Masse an Schrott/festem Roheisen | $m_{\text{scrap}}, m_{\text{PigIron}}$ |
| Schmelzpunkt | T_{mp} |
| Kohlenstoffkonzentration an der Liquiduslinie | C_{liq} |
| Bezogen auf zeitliche Änderung | $d\tau$ |
| Differenz zwischen CaO-Sättigungskonzentration und CaO-Schlackenkonzentration | ΔCaO |
| Anteil an Dikalziumsilikat | $C2S$ |
| Flüssiger Anteil der Schlacke | $LiqFr$ |
| Anteil an H ₂ O bzw. CO ₂ im chargierten Material | $H2O^{\text{in}}, CO2^{\text{in}}$ |
| Anteil an Wärme durch Leitung in Richtung Materialkern | Q_{heating} |
| Wärmeleitfähigkeit der chargierten Materialien Roheisen fest, Kalk, Magnesite, Magnesia, Dolomite, FeSi, Pellets, Feste Konverter Schlacke (SCS) | λ |
| Wärmeleitfähigkeit des Schrottes | λ_{scrap} |

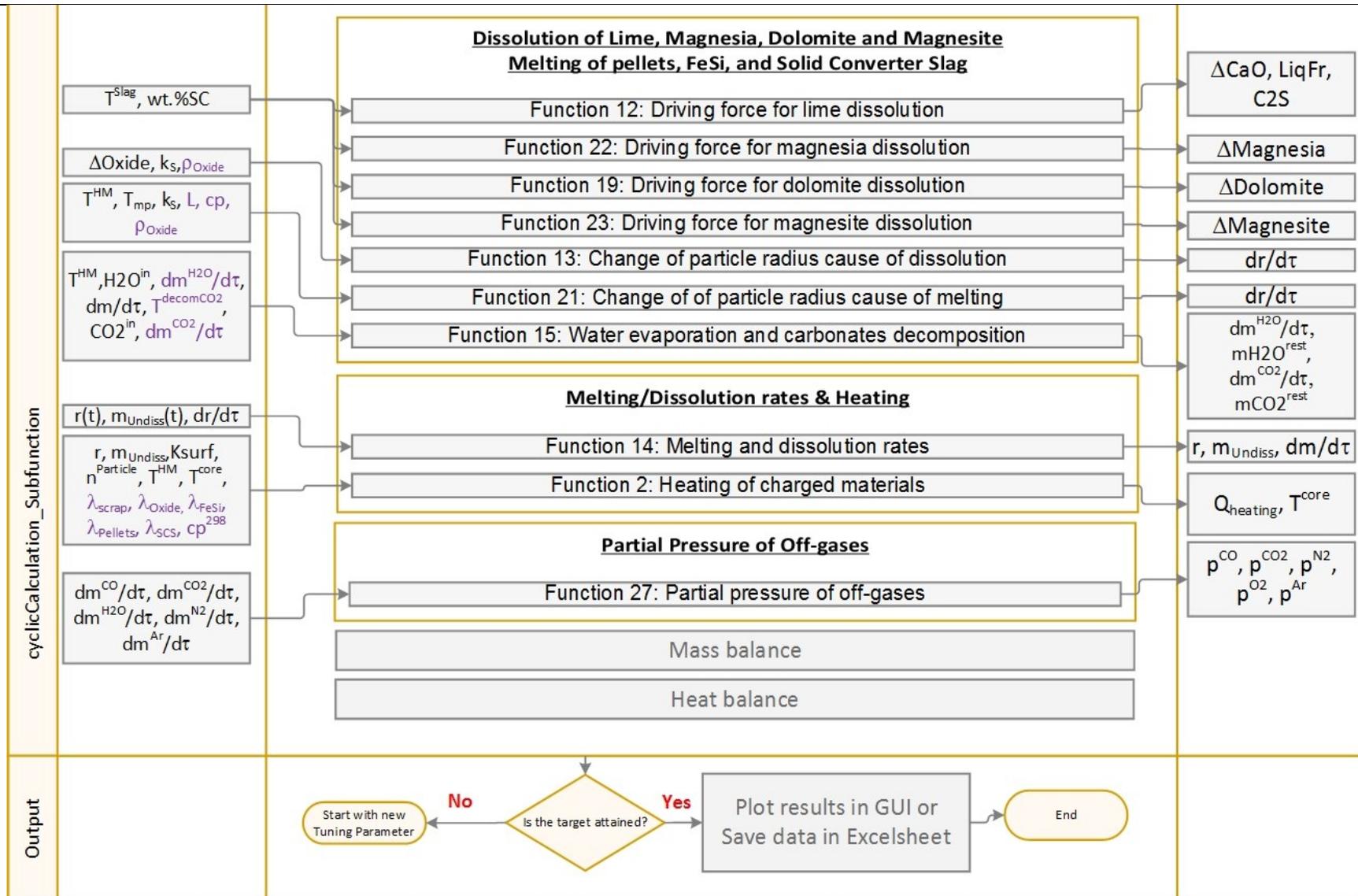
| | |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Anzahl der Partikel des aufzulösenden Materials | n_{Particle} |
| Oberflächenfaktor | Ksurf |
| Unaufgelöste Masse | m_{Undiss} |
| Radius des aufzulösenden Materials zum Zeitpunkt t | r |
| Radius des aufzulösenden Materials zum Zeitpunkt $\Delta t-1$ | $r(t)$ |
| Feste Konverter Schlacke | SCS |
| Entsäuerungstemperatur des Karbonates | T^{decomCO_2} |
| Partialdruck der Komponente i | p^i (i = CO, CO ₂ , Ar, N ₂ , H ₂ , H ₂ O) |
| Triebkraft zur Auflösung des Materials | $\Delta\text{Magnesite}, \Delta\text{Dolomite}, \Delta\text{Magnesia}$ |
| Umsetzung von O ₂ zu FeO | dFeObyO |
| Fe oxidiert durch O ₂ | dFebyO |
| Zeitliche Änderung des Radius des aufzulösenden Materials | dr/dt |
| Zeitliche Änderung des Radius des aufzulösenden Materials | dr/dt |
| Masse der Restschlacke der vorhergehenden Charge | m^{RS} |
| Schlackenhöhe | h_s |
| Beschränkung der G _{CO} -Rate | TP1 |
| Minimiert den Umsatz des FeO durch O ₂ | TP2 |
| Multiplikator für die Abgasenergie | TP3 |
| Beschränkung der G _{Omod} -Rate | TP4 |
| Eingriff in Entropieterm der Gleichgewichtskonstante für Mn | TP5 |
| Eingriff in Entropieterm der Gleichgewichtskonstante für P | TP6 |
| Eingriff in Entropieterm der Gleichgewichtskonstante | TP7 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| für V | |
| Eingriff in Entropieterm der Gleichgewichtskonstante für Ti | TP8 |
| Unbenutzt in Verison Yuriy | TP9 |
| Fittingparameter für Fläche in Version Bundschuh | |
| Unbenutzt in Verison Yuriy | TP10 |
| Fittingparameter für Übergang in höhres ϕ_{Gas} (Emusionsphase) in Version Bundschuh | |
| Feuerfest-Ausmauerungsdicke | TP11 |
| wt.%FeO im Staub | TP12 |
| wt.%CaO im Staub | TP13 |
| wt.%MgO im Staub | TP14 |
| wt.%C im Staub | TP15 |
| Staubentwicklungsrate (bei 0 = 100% Fe im Staub) | TP16 |

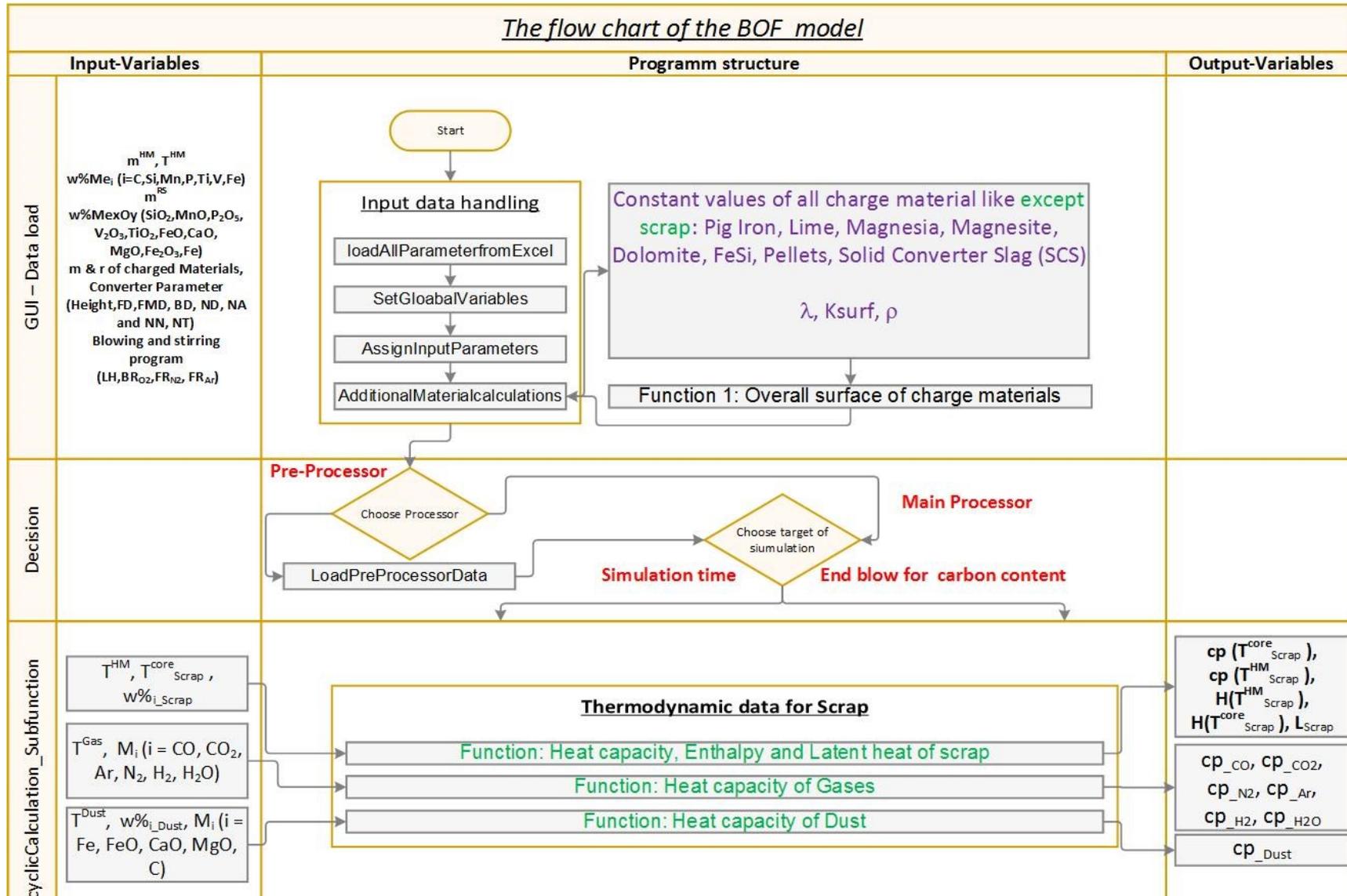
8.5.1 Ablaufdiagramm der ursprünglicher Version Lytvynyuk

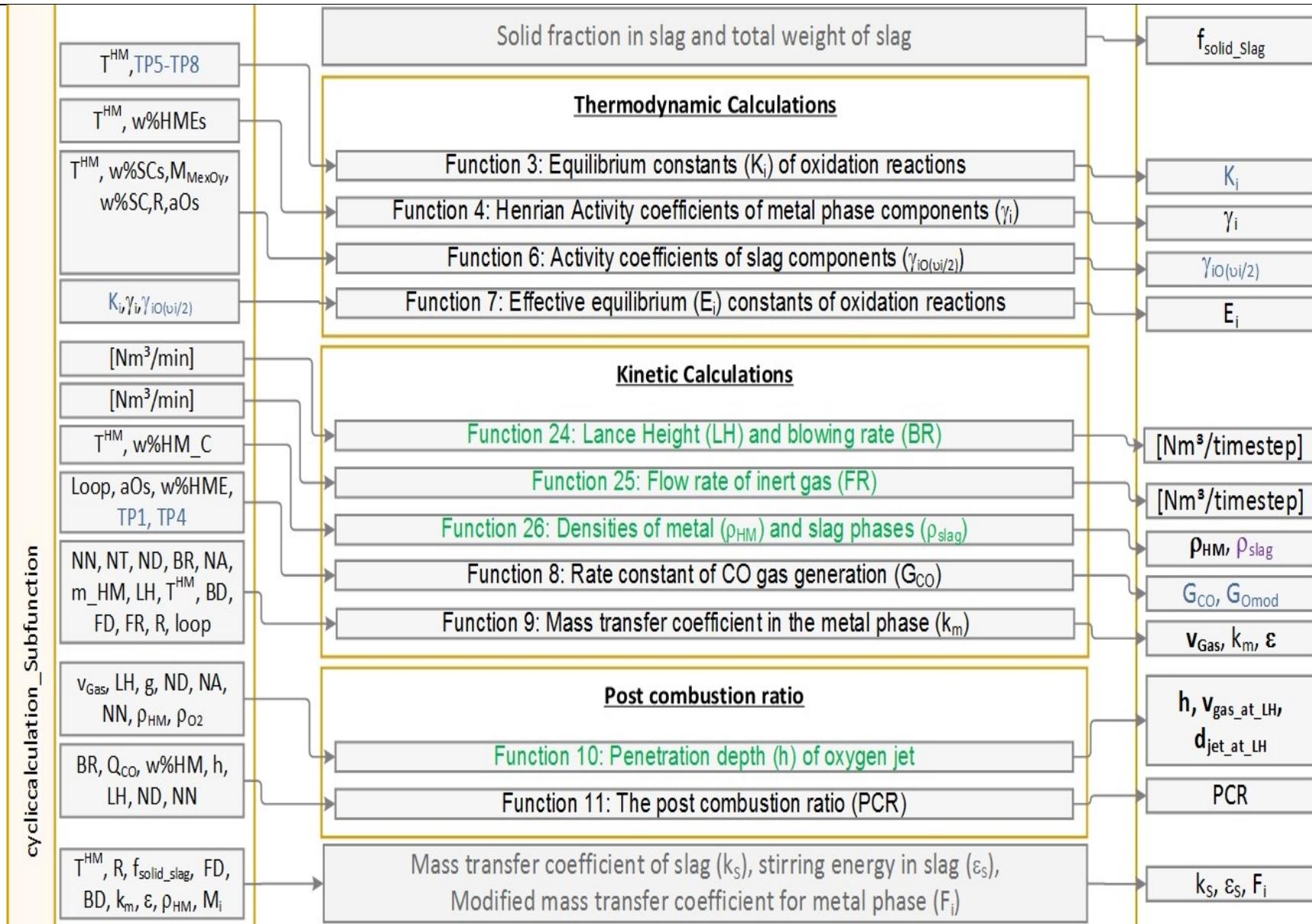


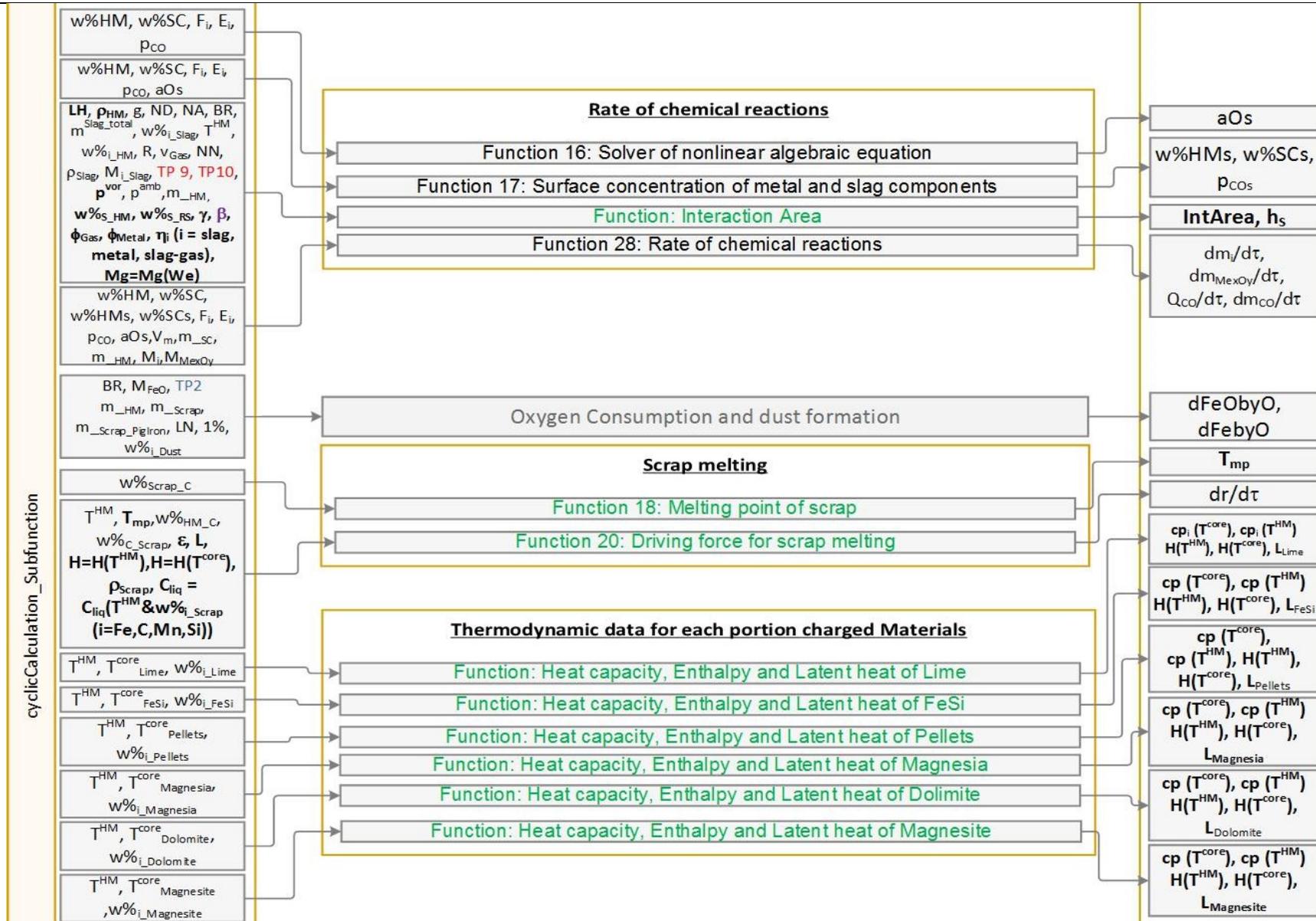


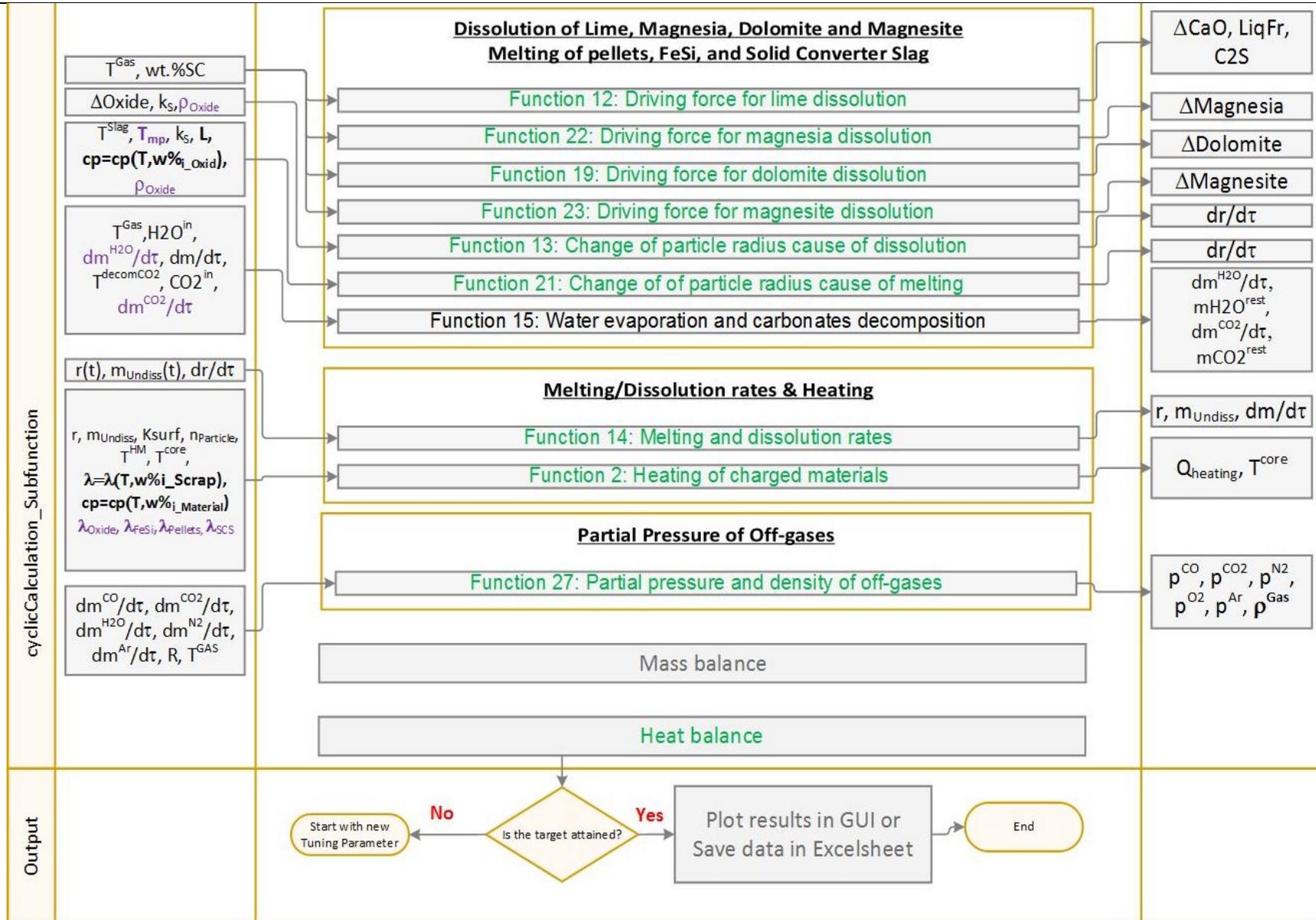


8.5.2 Ablaufdiagramm der Version Bundschuh









Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schematisches Darstellung der Reaktion eines Fe-C-Tropfen mit FeO aus der Schlacke ^[87,88] 30

Abbildung 2-2: Schematisches Darstellung des Verhaltens eines Fe-C-Tropfen in einer Schlacke mit 20 wt.% FeO ^[88] (links) und Schnappschüsse der grundlegenden Reaktionsfortschrittes eines 1 g Tropfens in eine Schlacke mit 30 wt.% FeO (rechts a-d) ^[91] 32

Abbildung 2-3: Zwei Bereiche der Tropfenbildung ^[93] 35

Abbildung 2-4: Variation der Tropfenerzeugungsrate mit konstantem Lanzenvolumenstrom jedoch unterschiedlichen Bodenspülgasvolumenströmen ^[86] 35

Abbildung 2-5: Effekt des Bodenspülvolumenstroms auf den Übergang von „tropfend“ zu „schwärmend“ ^[96] 36

Abbildung 2-6: Schematisches Diagramm der Kräfte an einem kugeligem Tropfen der in einer bewegten Flüssigkeit absinkt ^[97] 37

Abbildung 2-7: Effekt des Lanzenvolumenstromes auf die mittlere Verweilzeit (Quecksilber-Glycerin-Model) ^[94] 37

Abbildung 2-8: Variation der gesamten über die Zeit (s) entwickelten Mole an CO für 10 wt.% FeO bei 1713 bis 1763K (Masse des Metal = 1.1 g, [C] im Roheisen = 0.0026675 mol) ^[88] 40

Abbildung 2-9: Variation der gesamten über die Zeit (s) entwickelten Mole an CO für 20 wt.% FeO bei 1643 bis 1763K (Masse des Metal = 1.1 g, [C] im Roheisen = 0.002425 mol) ^[88] 40

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 2-10: Variation der gesamten über die Zeit (s) entwickelten Mole an CO für 30 wt.% FeO bei 1643 bis 1763K (Masse des Metal = 1.1 g, [C] im Roheisen = 0.002425 mol) ^[88] | 41 |
| Abbildung 2-11: Variation der gesamten über die Zeit (s) entwickelten Mole an CO für 3 - 30 wt.% FeO bei 1713K (Masse des Metal = 1.0 bis 1.1 g) ^[88] | 42 |
| Abbildung 2-12: CO-Bildungsrate (mol/s) abhängig vom FeO-Gehalt der Schlacke, der Temperatur, des Kohlenstoffgehalts und des Schwefelgehalts ^[87,88,91,103-106] | 42 |
| Abbildung 2-13: Oberflächenänderung des Tropfen über die Zeit bei variierenden Gehalt an FeO in der Schlacke ^[88,103] | 43 |
| Abbildung 2-14: Die Geschwindigkeitskonstante bei geringer Schwefelgehalten als Funktion der Gasentwicklung pro Flächeneinheit für Tropfen mit initial 4.7 wt.% C ^[87] | 45 |
| Abbildung 2-15: Schematische Illustration des Blähprozesses eines Fe-C Tropfens in einer oxidierenden Schlacke: (a) Änderung der Entkohlungsrate über die Zeit und (b) Änderung des Tropfendurchmessers über die Zeit ^[83] | 46 |
| Abbildung 2-16: Änderung der vertikalen Position der Metalltropfen in der Schlacke in LD-Konvertern ^[83] | 48 |
| Abbildung 2-17: Gibbs-Aktivierungsenergie Oberfläche für die Viskosität von MO-YO-SiO ₂ Mischungen und ein vertikaler Abschnitt durch zMO·SiO ₂ -zYO·SiO ₂ ^[107] | 50 |
| Abbildung 2-18: Gemessene Viskosität einiger CaO-Fe _n O-SiO ₂ ternären Schlacken ^[109] ... | 51 |
| Abbildung 2-19: Iso-Viskositätslinien im CaO-Fe _n O-SiO ₂ System bei a) 1573K, b) 1673K und c) 1723K ^[109] | 52 |
| Abbildung 2-20: Viskosität bei verschiedenen Temperaturen, X _{CaO} = 0.2 ^[109] | 53 |
| Abbildung 2-21: Viskosität bei verschiedenen Temperaturen, X _{FeO} = 0.5 ^[109] | 54 |
| Abbildung 2-22: Spezifischer Eisenübertrag versus Blase-Nummer ^[16,85,132] | 58 |
| Abbildung 2-23: Prinzipieller Verlauf des Profils einer Lavaldüse ^[143] | 66 |
| Abbildung 2-24: Modell zur Analyse der Strömung ^[143] | 66 |
| Abbildung 2-25: Über Schlierentechnik aufgenommenes Strömungsbild einer unterexpandierend arbeitenden Lavaldüse ^[143] | 68 |
| Abbildung 3-1: Vergleich verschiedener Rührenergieeintragsformel der Literatur und Impulsformel..... | 75 |
| Abbildung 3-2: Darstellung der 3 Entkohlungsphasen anhand von Abgasdaten der VASD 79 | |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 3-3: Auswirkungen der Schrottanalyse auf die berechneten Endkohlenstoff-Gehalte..... | 83 |
| Abbildung 3-4: Auswirkungen der Schrottanalyse auf die berechneten Endmangan-Gehalte | 84 |
| Abbildung 3-5: Auswirkungen der Schrottanalyse auf die berechneten Endphosphor-Gehalte..... | 84 |
| Abbildung 3-6: Auswirkungen der RE-Temperatur auf die berechneten Endkohlenstoff-Gehalte..... | 85 |
| Abbildung 3-7: Auswirkungen der Roheisentemperatur auf die berechneten Endmangan-Gehalte..... | 86 |
| Abbildung 3-8: Auswirkungen der Roheisentemperatur auf den berechneten Endphosphor-Gehalte..... | 87 |
| Abbildung 3-9: Auswirkungen verringerter RE-Temp. auf die berechnete RS-Endtemperaturen..... | 87 |
| Abbildung 3-10: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten Kohlenstoff-Gehalt..... | 92 |
| Abbildung 3-11: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten Mangan-Gehalt..... | 93 |
| Abbildung 3-12: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten Phosphor-Gehalt | 94 |
| Abbildung 3-13: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten CaO-Gehalt..... | 94 |
| Abbildung 3-14: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten FeO-Gehalt..... | 95 |
| Abbildung 3-15: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten MnO-Gehalt..... | 96 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 3-16: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten P_2O_5 -Gehalt..... | 96 |
| Abbildung 3-17: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten MgO-Gehalt..... | 97 |
| Abbildung 3-18: Auswirkungen der Abweichungen einzelner Größen des Roheisens, des Schrotts, des Kalks, des Magnesits und der Solid Converter Slag auf den berechneten Temperatur des Rohstahls | 97 |
| Abbildung 3-19: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf von Kohlenstoff und Sauerstoff | 99 |
| Abbildung 3-20: Vergleich gemessener KV-Werte mit den Herstellerangaben ^[165] | 100 |
| Abbildung 3-21: Auswirkungen der Penetrationstiefe auf den End-Kohlenstoff-Gehalt | 108 |
| Abbildung 3-22: Auswirkungen unterschiedlicher Penetrationstiefe auf den End-Mangan-Gehalt..... | 109 |
| Abbildung 3-23: Auswirkungen der Penetrationstiefe auf den Endphosphorgehalt | 109 |
| Abbildung 3-24: Auswirkungen der Penetrationstiefe auf den End-Titangehalt | 110 |
| Abbildung 3-25: Auswirkungen der Penetrationstiefe auf die Endtemperatur | 111 |
| Abbildung 3-26: Vergleich der Auswirkungen unterschiedlicher Formeln der Penetrationstiefe auf das Post Combustion Ratio | 112 |
| Abbildung 3-27: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N_2 -Bilanz) herausgerechneten Nachverbrennungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471377 | 114 |
| Abbildung 3-28: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N_2 -Bilanz) herausgerechneten Nachverbrennungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471378 | 115 |
| Abbildung 3-29: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N_2 -Bilanz) herausgerechneten Nachverbrennungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471379 | 116 |
| Abbildung 3-30: Schematische Darstellung der Interpolation der thermischen Leitfähigkeit λ für niedrig legierte Stähle unter der Austenitisierungstemperatur T' , durch Anwendung der Gleichungen (Eq.[66] = (3-67)) für T' , bei 400°C (Eq.[67] = (3-66)), bei 200°C (Eq.[68] = (3-65)) und bei 25°C (Eq.[69] =(3-64)) | 120 |
| Abbildung 3-31: Vergleich des Kohlenstoffverlaufs für Chargen.-Nr. 471378 | 123 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 3-32: Vergleich des Temperaturverlaufs für Chargen.-Nr. 471378 | 124 |
| Abbildung 3-33: Vergleich des P-Verlaufs für Chargen.-Nr. 471378..... | 125 |
| Abbildung 3-34: Vergleich des Mn-Verlaufs für Chargen.-Nr. 471378 | 125 |
| Abbildung 3-35: Vergleich des FeO- & CaO-Verlaufs für Chargen.-Nr. 471378 | 126 |
| Abbildung 3-36: Vergleich des MnO-Verlaufs für Chargen.-Nr. 471378 | 127 |
| Abbildung 3-37: Vergleich des MgO-Verlaufs für Chargen.-Nr. 471378 | 128 |
| Abbildung 3-38: Vergleich des SiO ₂ -Verlaufs für Chargen.-Nr. 471378..... | 129 |
| Abbildung 3-39: Vergleich des Schrottauflösungsverlaufs für Chargen.-Nr. 471378 | 130 |
| Abbildung 3-40: Begründung des ersten Auflösungsstopps | 131 |
| Abbildung 3-41: Vergleich des Kalkauflösungsverlaufs für Chargen.-Nr. 471378 | 131 |
| Abbildung 3-42: Schematische Zeichnung des MEFOS 6 t Konverters ^[197] | 133 |
| Abbildung 3-43: Chargierte Materialien: verwendeter Kühlschrott für den Konverter (links) und chargiertes Roheisen (fest) für EAF (rechts) ^[197] | 134 |
| Abbildung 3-44: Probennahme-System bei MEFOS 6 t Konverter ^[197] | 137 |
| Abbildung 3-45: Adaptierung der Badtiefe anhand der rot markierten Flächen | 139 |
| Abbildung 3-46: Verlauf des Fitting-Parameters der Reaktionsfläche..... | 140 |
| Abbildung 3-47: Gegenüberstellung des Kohlenstoffverlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™ | 141 |
| Abbildung 3-48: Gegenüberstellung des Manganverlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™ | 142 |
| Abbildung 3-49: Gegenüberstellung des Phosphorverlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™ | 143 |
| Abbildung 3-50: Gegenüberstellung des Siliziumverlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™ | 144 |
| Abbildung 3-51: Gegenüberstellung von Jetdurchmesser dreier Berechnungsvarianten .. | 145 |
| Abbildung 3-52: Gegenüberstellung des CaO-Verlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™ | 146 |
| Abbildung 3-53: Gegenüberstellung des FeO-Verlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™ | 146 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 3-54: Gegenüberstellung des MnO-Verlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™ | 147 |
| Abbildung 3-55: Gegenüberstellung des P ₂ O ₅ -Verlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™ | 148 |
| Abbildung 3-56: Gegenüberstellung des MgO-Verlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™ | 149 |
| Abbildung 3-57: Gegenüberstellung des SiO ₂ -Verlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™ | 150 |
| Abbildung 3-58: Gegenüberstellung der Metallzirkulation von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™ | 152 |
| Abbildung 3-59: Gegenüberstellung des Schlackengewichts-Verlaufs von gemessenen Daten aus dem Imphos-Bericht mit den errechneten Ergebnissen aus MatLab™ | 152 |
| Abbildung 3-60: Vergleich des errechneten Tropfendurchmessers mit den gemessenen Werten ^[197] aus dem Imphos-Versuchskonverter | 153 |
| Abbildung 3-61: Verlauf des Fitting-Parameters für die Reaktionsfläche | 157 |
| Abbildung 3-62: Vergleich des Temperaturprofils des Hauptprozessor und Pre- & Hauptprozessorrechnung | 157 |
| Abbildung 3-63: Vergleich des errechneten Konzentrationen im Metallbad des Hauptprozessor und Pre- & Hauptprozessorrechnung | 158 |
| Abbildung 3-64: Aufbau des Experiments | 160 |
| Abbildung 3-65: 5-Stoffsystem SiO ₂ -FeO-CaO-MnO-MgO der Schlacke S1 bei 1420°C, gerechnet mit FactSage™ Version 7.0 unter Verwendung der FToxid und FSstel Datenbank | 163 |
| Abbildung 3-66: Vergleich unterschiedlicher Massentransfer-Koeffizienten-Formeln hinsichtlich entstehenden CaO-Gehalt in der Schlacke nach den experimentellen Versuchen | 164 |
| Abbildung 4-1: Vergleich der beiden Programm-Versionen (Lytvynyuk und Bundschuh) hinsichtlich Temperaturverlauf und Schrottschmelzverhaltens | 166 |
| Abbildung 4-2: Vergleich der beiden Programm-Versionen (Lytvynyuk und Bundschuh) hinsichtlich Temperaturverlauf und Schrottschmelzverhaltens | 167 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 4-3: Vergleich der beiden Programm-Versionen (Lytvynyuk und Bundschuh) hinsichtlich Temperaturverlauf und Schrottschmelzverhaltens | 167 |
| Abbildung 8-1: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf von Si und SiO ₂ | 188 |
| Abbildung 8-2: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf von Mn und MnO | 189 |
| Abbildung 8-3: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf von P und P ₂ O ₅ | 189 |
| Abbildung 8-4: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf von FeO und CaO | 190 |
| Abbildung 8-5: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf von MgO und TiO ₂ | 190 |
| Abbildung 8-6: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf der Kalkauflösung und der Temperatur | 191 |
| Abbildung 8-7: Auswirkungen des Drucks vor der Laval-Düse auf den Verlauf der Schrottauflösung und der Temperatur | 191 |
| Abbildung 8-8: Auswirkungen auf das Berechnungsergebnis des End-CaO-Gehalt | 192 |
| Abbildung 8-9: Auswirkungen auf das Berechnungsergebnis des End-SiO ₂ -Gehalt | 192 |
| Abbildung 8-10: Auswirkungen auf das Berechnungsergebnis des End-FeO-Gehalt | 193 |
| Abbildung 8-11: Auswirkungen auf das Berechnungsergebnis des End-MnO-Gehalt | 193 |
| Abbildung 8-12: Auswirkungen auf das Berechnungsergebnis des End-P ₂ O ₅ -Gehalt | 194 |
| Abbildung 8-13: Auswirkungen auf das Berechnungsergebnis des End-TiO ₂ -Gehalt | 194 |
| Abbildung 8-14: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N ₂ -Bilanz) herausgerechneten Nachverbrennungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471380 | 195 |
| Abbildung 8-15: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N ₂ -Bilanz) herausgerechneten Nachverbrennungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471381 | 196 |
| Abbildung 8-16: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N ₂ -Bilanz) herausgerechneten Nachverbrennungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471382 | 196 |
| Abbildung 8-17: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N ₂ -Bilanz) herausgerechneten Nachverbrennungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471383 | 197 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 8-18: Vergleich des berechneten mit dem aus der Abgasanalyse (N_2 -Bilanz) herausgerechneten Nachverbrennungsverhältnisses (PCR) für Chargen.-Nr. 471384 | 197 |
| Abbildung 8-19: Enthalpie und Wärmekapazität der Schrottsorte (Eigenschrott VASL) als Funktion der Temperatur | 199 |
| Abbildung 8-20: Enthalpie und Wärmekapazität der Schrottsorte (Eigenschrott 1b VASL) als Funktion der Temperatur | 199 |
| Abbildung 8-21: Enthalpie und Wärmekapazität der Schrottsorte (Packetschrott VASL) als Funktion der Temperatur | 200 |
| Abbildung 8-22: Enthalpie und Wärmekapazität der Schrottsorte (Fremdschrott VASL) als Funktion der Temperatur | 200 |
| Abbildung 8-23: Enthalpie und Wärmekapazität der Schrottsorte (sortiert und unlegierter Fremdschrott VASL) als Funktion der Temperatur | 201 |
| Abbildung 8-24: Enthalpie und Wärmekapazität der Schrottsorte (Fremdschrott VASL) als Funktion der Temperatur | 201 |
| Abbildung 8-25: Enthalpie und Wärmekapazität des festen Roheisen (VASL) als Funktion der Temperatur | 202 |
| Abbildung 8-26: Enthalpie und Wärmekapazität des FeSi (VASL) als Funktion der Temperatur | 203 |
| Abbildung 8-27: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des FeSi (VASL) als Funktion der Temperatur | 204 |
| Abbildung 8-28: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des FeSi (VASL) als Funktion der Temperatur | 204 |
| Abbildung 8-29: Enthalpie und Wärmekapazität der Staubbriketts (VASL) als Funktion der Temperatur | 205 |
| Abbildung 8-30: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen der Staubbriketts (VASL) als Funktion der Temperatur | 206 |
| Abbildung 8-31: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen der Staubbriketts (VASL) als Funktion der Temperatur | 206 |
| Abbildung 8-32: Enthalpie und Wärmekapazität der Staubbriketts ohne ZnO (VASL) als Funktion der Temperatur | 207 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 8-33: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen der Staubbriketts (VASL) als Funktion der Temperatur..... | 208 |
| Abbildung 8-34: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen der Staubbriketts (VASL) als Funktion der Temperatur..... | 208 |
| Abbildung 8-35: Enthalpie und Wärmekapazität der Schrottsorte (Schienenschrott VASD) als Funktion der Temperatur | 209 |
| Abbildung 8-36: Enthalpie und Wärmekapazität des Kalks (VASL) als Funktion der Temperatur..... | 210 |
| Abbildung 8-37: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des Kalks (VASL) als Funktion der Temperatur..... | 211 |
| Abbildung 8-38: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des Kalks (VASL) als Funktion der Temperatur..... | 211 |
| Abbildung 8-39: Enthalpie und Wärmekapazität des Rohmagnesits (VASL) als Funktion der Temperatur..... | 212 |
| Abbildung 8-40: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des Rohmagnesits (VASL) als Funktion der Temperatur..... | 213 |
| Abbildung 8-41: Enthalpie und Wärmekapazität des Magnesits als Funktion der Temperatur | 214 |
| Abbildung 8-42: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des Magnesits als Funktion der Temperatur..... | 214 |
| Abbildung 8-43: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des Magnesits als Funktion der Temperatur..... | 215 |
| Abbildung 8-44: Enthalpie und Wärmekapazität des Dolomits (VASL) als Funktion der Temperatur..... | 216 |
| Abbildung 8-45: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des Dolomits (VASL) als Funktion der Temperatur..... | 216 |
| Abbildung 8-46: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen des Dolomits (VASL) als Funktion der Temperatur..... | 217 |
| Abbildung 8-47: Enthalpie und Wärmekapazität der Magnesia als Funktion der Temperatur | 218 |

Abbildung 8-48: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen der Magnesia als Funktion der Temperatur.....218

Abbildung 8-49: Enthalpie und Wärmekapazität der festen Konverterschlacke (VASL) als Funktion der Temperatur.....219

Abbildung 8-50: Vergleich von Wärmekapazitäts-Funktionen der festen Konverterschlacke (VASL) als Funktion der Temperatur.....220

Tabellenverzeichnis

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 2-I: Ermittelte Parameter a bis d für die Gleichung (2-40) | 23 |
| Tabelle 2-II: Ermittelte Parameter a bis d für die Gleichung (2-41) | 23 |
| Tabelle 2-III: Literarisch gefundene Verweilzeiten von Tropfen ^[96,98] | 39 |
| Tabelle 2-IV: Formelzeichen der Gleichungen (2-76) bis (2-79) | 44 |
| Tabelle 3-I: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-1) | 72 |
| Tabelle 3-II: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-2) | 73 |
| Tabelle 3-III: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-3) | 73 |
| Tabelle 3-IV: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-4) | 74 |
| Tabelle 3-V: Variation des Multiplikationsfaktors für die Lanzenhöhe ^[132,156] | 76 |
| Tabelle 3-VI: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-6) | 76 |
| Tabelle 3-VII: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-7) bis (3-15) | 78 |
| Tabelle 3-VIII: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-16) bis (3-19) | 80 |
| Tabelle 3-IX: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-20) bis (3-22) | 81 |
| Tabelle 3-X: Beschreibung der verwendeten Symbole in Gleichung (3-23) und (3-24) | 82 |
| Tabelle 3-XI: Variable Größen des eingesetzten Roheisens | 88 |
| Tabelle 3-XII: Variable Größen des eingesetzten Schrottes | 89 |
| Tabelle 3-XIII: Variable Größen des eingesetzten Kalks | 90 |
| Tabelle 3-XIV: Variable Größen des eingesetzten Magnesits | 90 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabelle 3-XV: Variable Größen der eingesetzten Solid Converter Slag | 91 |
| Tabelle 3-XVI: Legende zu den zuvor beschriebenen Symbolik der Gleichung (3-38) & (3-39)..... | 101 |
| Tabelle 3-XVII: Legende der zuvor beschriebenen Symbolik der Gleichung (3-40) und (3-41) | 102 |
| Tabelle 3-XVIII: Legende der zuvor beschriebenen Symbolik der Gleichung (3-42) - (3-45) | 104 |
| Tabelle 3-XIX: Publierte Korrelationen der Penetrationstiefe beeinflussenden Parametern ^[181] | 105 |
| Tabelle 3-XX: Legende zu den in der Tabelle 3-XIX zuvor beschriebenen Gleichung | 106 |
| Tabelle 3-XXI: Legende zu den nachfolgenden Abbildungen | 107 |
| Tabelle 3-XXII: Legende der zuvor beschriebenen Symbolik der Gleichung (3-47) bis (3-51) | 113 |
| Tabelle 3-XXIII: Beschreibung der nachfolgenden Variationen V1-V5..... | 122 |
| Tabelle 3-XXIV: Einsatzanalysen der Charge Nummer S1840 ^(Millman e-mail) | 134 |
| Tabelle 3-XXV: Analyse des chargierten Kalks ^[197] | 135 |
| Tabelle 3-XXVI: Konverter-Parameter ^(Millman e-mail) | 135 |
| Tabelle 3-XXVII: Blase- und Spülbedingungen ^(Millman e-mail) | 136 |
| Tabelle 3-XXVIII: Rohstahlanalyse der Charge S1840 ^[197] | 138 |
| Tabelle 3-XXIX: Schlackenanalyse der Charge S1840 ^[197] | 138 |
| Tabelle 3-XXX: Schlackenzusammensetzung für die Auflösungsversuche | 159 |
| Tabelle 3-XXXI: Dynamische Viskositätswerte der Schlacken aus FactSage™ Version 7.0 | 159 |
| Tabelle 3-XXXII: Symbolik der vorhergehenden Gleichungen | 162 |
| Tabelle 4-I: Tuning-Parameter beider Programme | 165 |
| Tabelle 8-I: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für Stahl-Schrott ^[1] | 198 |
| Tabelle 8-II: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für festen Roheisen-Schrott ^[1] | 202 |
| Tabelle 8-III: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für FeSi ^[1] | 203 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabelle 8-IV: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für Pellets ^[1] | 205 |
| Tabelle 8-V: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für Kalk ^[1] | 210 |
| Tabelle 8-VI: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für Rohmagnesit ^[1] | 212 |
| Tabelle 8-VII: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für Magnesit ^[1] | 213 |
| Tabelle 8-VIII: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für Dolomit ^[1] | 215 |
| Tabelle 8-IX: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für Magnesia ^[1] | 217 |
| Tabelle 8-X: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für feste Konverterschlacke ^[1] | 219 |
| Tabelle 8-XI: Ursprünglich verwendete thermodynamische Daten für feste Konverterschlacke | 221 |