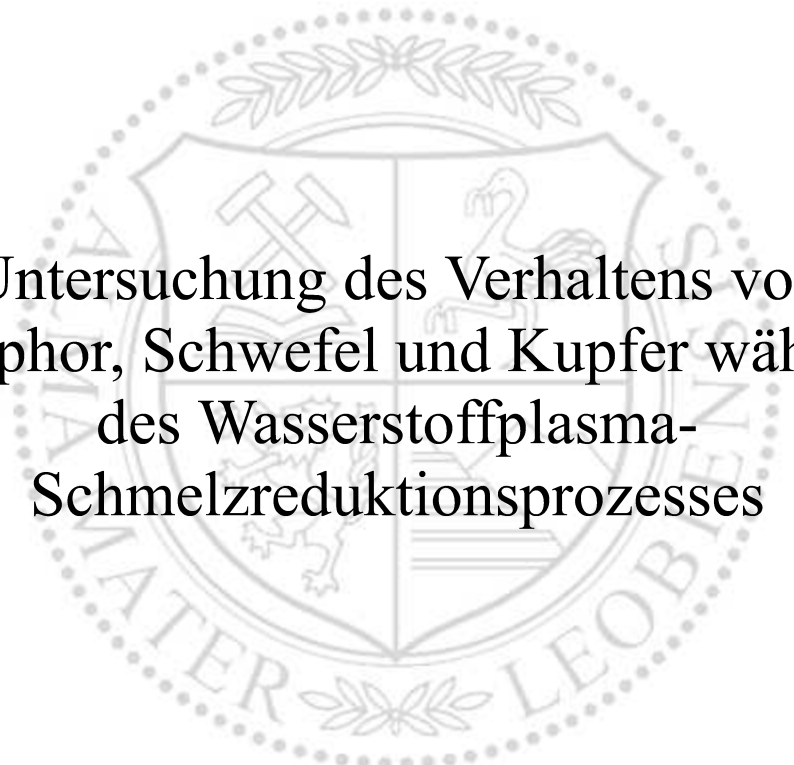




Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie

Masterarbeit



Untersuchung des Verhaltens von
Phosphor, Schwefel und Kupfer während
des Wasserstoffplasma-
Schmelzreduktionsprozesses

Bernhard Adami, BSc

Mai 2023

Kurzfassung

Die globale Stahlherstellung leistet mit ca. 7 % der gesamten CO₂-Emissionen einen deutlichen Beitrag zum Klimawandel. Um seine Auswirkungen abzuschwächen, muss auch in diesem Industriezweig eine Verringerung des CO₂-Ausstoßes erfolgen. Eine Alternative zu konventionellen Stahlerzeugungsverfahren stellt die Wasserstoffplasma-Schmelzreduktion dar. Anstelle von fossilen Energieträgern kommt dabei Wasserstoff im Plasmazustand als Reduktionsmittel zum Einsatz, welcher umweltfreundlich produziert werden kann. Um das Verhalten von Phosphor, Schwefel und Kupfer während dieses Verfahrens zu verstehen, erfolgte die Durchführung von Reduktionsversuchen mit unterschiedlichen Prozessparametern im Labormaßstab. Dabei reichten die Schlackenbasizitäten von $B_4 = 0,23$ bis 2,0, die Tiegel bestanden aus Stahl sowie Graphit und der Wasserstoffgehalt im Plasmagas betrug entweder 20 vol.% oder 40 vol.%. Als Einsatzstoff fand ein mit Ferrophosphor und Kupfersulfat angereichertes ägyptisches Eisenerz Verwendung. Nach dem Reduktionsprozess erfolgte die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des erschmolzenen Metalls, der Schlacke sowie zweier Staubfraktionen. Die statistische Auswertung zeigt, dass mit zunehmendem Calciumoxidgehalt der Schlacke die Phosphorkonzentration im Metall aufgrund der vermehrten Bildung von Tricalciumphosphat absinkt. Stärker reduzierende Bedingungen führen zu ansteigender Phosphorverdampfung, da die thermische Stabilität des Tricalciumphosphats dies ansonsten vermindert. Höhere Wasserstoffgehalte im Plasmagas sowie zunehmende Schlackenbasizitäten führen zu besserer Entschwefelung des Metalls. Dieses Begleitelement verlässt die Schmelze während der Reduktionsphase sowohl als Schwefelwasserstoff als auch in Form von verdampften Sulfiden. Hierbei gilt es besonders die Bildung von Kupfersulfid zu erwähnen, welche nur aufgrund der starken thermodynamischen Ungleichgewichtsbedingungen in der Schmelze stattfindet. Damit lässt sich auch das Verhalten von Kupfer erklären. Mit zunehmender Schlackenbasizität sinken seine Anteile im Metall, stärker reduzierende Bedingungen besitzen den entgegengesetzten Einfluss.

Abstract

The global steel production is responsible for approximately 7 % of the total CO₂ emissions. In order to counteract climate change, a reduction of CO₂ emissions must also be achieved in this industry sector. An alternative to conventional steel production methods is the hydrogen plasma smelting reduction process. Instead of fossil fuels, hydrogen in plasma form is used as a reducing agent, which can be produced environmentally friendly. Argon acts as a stabilizer for the plasma. This process has been in development at the Chair of Ferrous Metallurgy at the University of Leoben since 1992. To understand the behavior of phosphorus, sulfur and copper during this process, reduction experiments were conducted with different parameters on a laboratory reactor. Thereby, the slag basicities ranged from $B_4 = 0.23$ to 2.0, the crucibles were made of steel and graphite and the hydrogen content in the plasma gas was either 20 vol.% or 40 vol.%. An Egyptian iron ore enriched with ferrophosphorus and copper sulfate was used as input material. After the reduction process, the chemical compositions of the obtained metal, the slag and two dust fractions were determined. The statistical analysis shows that with increasing calcium oxide content in the slag, the phosphorus concentration in the metal decreases due to the rising formation of tricalcium phosphate. Stronger reducing conditions lead to more phosphorus evaporation, as the thermal stability of tricalcium phosphate otherwise counteracts this phenomenon. Higher hydrogen content in the plasma gas and increasing slag basicities lead to better metal desulfurization. This element leaves the melt during the reduction phase both as hydrogen sulfide and in the form of evaporated metal sulfides. It is important to mention the formation of copper sulfide, which only occurs due to the strong thermodynamic imbalance in the melt. This can also explain the behavior of copper. As the slag basicity increases, its concentration in the metal decreases. Stronger reducing conditions have the opposite effect.



EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 19.05.2023

Unterschrift Verfasser/in
Bernhard Adami

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	II
Eidesstattliche Erklärung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
1 Einleitung	1
2 Ausgewählte Eigenschaften und thermodynamische Grundlagen	3
2.1 Phosphor.....	3
2.2 Schwefel.....	8
2.3 Kupfer	11
2.4 Eisen.....	14
3 Problematik von Phosphor, Schwefel und Kupfer in Stahlprodukten	15
3.1 Auswirkungen von Phosphor	15
3.2 Auswirkungen von Schwefel	17
3.3 Auswirkungen von Kupfer	18
4 Verfahren zur Entfernung von Phosphor, Schwefel und Kupfer	20
4.1 Verfahren zur Entphosphorung.....	21
4.1.1 Thermodynamische und kinetische Grundlagen der Entphosphorung.....	21
4.1.2 Entphosphorung im Konverter.....	28
4.1.3 Entphosphorung in der Roheisenvorbehandlung.....	30

4.1.4	Entphosphorung in der Sekundärmetallurgie.....	31
4.2	Verfahren zur Entschwefelung.....	31
4.2.1	Thermodynamische und kinetische Grundlagen der Schlackenreaktionsentschwefelung.....	32
4.2.2	Thermodynamische und kinetische Grundlagen der Einblasentschwefelung.....	37
4.2.3	Entschwefelung in der Roheisenvorbehandlung.....	39
4.2.4	Entschwefelung in der Sekundärmetallurgie.....	41
4.3	Verfahren zur Entkupferung	43
5	Verhalten der Elemente bei der Wasserstoffplasma-Schmelzreduktion....	49
6	Experimenteller Aufbau.....	54
7	Versuchsdurchführung.....	61
8	Ergebnisse und Diskussion.....	68
8.1	Erkenntnisse aus der visuellen Plasmabeobachtung	68
8.2	Auswertung der Massenbilanz	70
8.3	Untersuchung der Spannungs- und Stromstärkeverläufe.....	74
8.4	Untersuchung der Abgaszusammensetzung	78
8.5	Analyse der Reguli, Schlacken sowie der Heißgasfilter- und Kühlfingerstäube	83
8.5.1	Verhalten von Phosphor während dem Prozess	90
8.5.2	Verhalten von Schwefel während dem Prozess	92
8.5.3	Verhalten von Kupfer während dem Prozess	94
9	Zusammenfassung und Ausblick	97
	Literaturverzeichnis	101
A	Anhang.....	A-1

1 Einleitung

Die Stahlherstellung verursacht weltweit etwa 7% und auf EU-Ebene ungefähr 5% der gesamten CO₂-Emissionen. Um dem Klimawandel entgegenzuwirken, hat sich die Europäische Union als Ziel gesetzt, der erste klimaneutrale Wirtschaftsraum bis 2050 zu werden. Dazu ist es auch notwendig, im Stahlsektor die CO₂-Emissionen zu reduzieren. Die konventionellen Verfahren zur primären Stahlerzeugung sind prozessbedingt von fossilen Energieträgern abhängig und produzieren daher inhärent CO₂. Infolgedessen muss eine Transformation dieses Industriezweiges hin zu alternativen, klimafreundlichen Produktionsmethoden erfolgen. [1]

Ein mögliches Verfahren hierzu stellt die Wasserstoffplasma-Schmelzreduktion dar. Dabei gelingt die Gewinnung von flüssigem Rohstahl direkt aus feinkörnigen Eisenerzen. Als Reduktionsmittel dient dabei molekularer, atomarer sowie ionisierter Wasserstoff, wobei besonders die beiden letztgenannten Spezies ein äußerst hohes Reduktionspotenzial aufweisen. Das Plasma brennt dabei zwischen einer Hohlkathode, über welche die Gaszufuhr erfolgt, und der Schmelze. [2]

Am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie der Montanuniversität Leoben existieren seit dem Jahre 1992 Forschungsbemühungen auf dem Gebiet der Wasserstoffplasma-Schmelzreduktion von Eisenerzen [3], wobei die Fertigstellung einer Versuchsanlage im Labormaßstab 1998 erfolgte [2]. Für hochqualitativen Stahl ist es erforderlich, die Gehalte von Phosphor, Schwefel und Kupfer zu minimieren, am optimalsten direkt im Reduktionsschritt. Bislang gibt es allerdings nur begrenzte Erkenntnisse zum Verhalten dieser Elemente im Reaktor. Daher ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, diese Wissenslücken zu schließen, um den Prozess besser verstehen zu können. Die Ermittlung von Zusammenhängen verschiedener Betriebsparameter mit der Analyse des erschmolzenen Rohstahls unterstützt in weiterer Folge auch die industrielle Implementierung des Verfahrens durch die Möglichkeit der frühzeitigen

Erkennung erforderlicher sekundärmetallurgischer Maßnahmen. Nach einer ausführlichen Literaturrecherche werden dazu Reduktionsversuche mit einem an Phosphor, Schwefel und Kupfer angereicherten Feinerz unter variierenden Betriebsbedingungen durchgeführt. Die Basizitäten B_4 reichen dabei von 0,23 bis 2,0, die Wasserstoffgehalte im Plasmagas betragen entweder 20 vol.% oder 40 vol.% und als Tiegelmateriale steht Stahl sowie Graphit zur Verfügung. Es erfolgt unter anderem die Auswertung der Elementgehalte in den erschmolzenen Reguli, den Schlacken sowie den angefallenen Stäuben. Wichtige Korrelationen dieser Werte zu den eingestellten Prozessparametern sollen sich mithilfe einer softwaregestützten, statistischen Versuchsauswertung erkennen lassen.

2 Ausgewählte Eigenschaften und thermodynamische Grundlagen

Dieses Kapitel soll einige Eigenschaften sowie die erforderlichen thermodynamischen Grundlagen der Elemente Phosphor, Schwefel und Kupfer anführen. Da Eisen den Hauptbestandteil von Stahl darstellt, ist ihm auch ein kurzer Abschnitt gewidmet. Diese Ausführungen sind natürlich nicht vollständig, sondern gerade so tiefgreifend dargebracht, soweit sie für das Verständnis der späteren Kapitel benötigt werden.

2.1 Phosphor

Aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität kommt Phosphor in der Natur nur gebunden in Form von Derivaten der Phosphorsäure vor. Seine mittlere Konzentration in der Erdhülle beträgt 0,1 wt.%, ausgiebige Phosphatlagerstätten befinden sich auf allen Kontinenten. Phosphor ist ein essenzielles Spurenelement für alle Lebewesen. Als Reinstoff besitzt er mehrere allotrope Formen, den weißen (kubischen), violetten (monoklinen), faserigen (triklinen), schwarzen (orthorhombischen) und roten (amorphen) Phosphor. Bei Raumtemperatur und Normaldruck thermodynamisch stabil ist nur die schwarze Variante, aufgrund behinderter Umwandlungskinetik existieren allerdings auch die metastabilen Gitter unter diesen Bedingungen. Das weiße P_4 -Molekül besitzt eine Dichte von $1,82 \text{ g/cm}^3$, schmilzt bei $44,25^\circ\text{C}$ und verdampft bei $280,5^\circ\text{C}$. Durch Druck- und/oder Temperaturbehandlungen entstehen daraus die anderen P_n -Modifikationen. Die Depolymerisationstemperatur der P_n -Ketten beträgt 620°C , mit ansteigender Temperatur zerfallen die daraus entstandenen, gasförmigen P_4 -Moleküle weiter zu einzelnen P-Atomen. Die Dissoziationsenergie von 1 mol P_4 zu 2 mol P_2 ist 280 kJ, jene von 1 mol P_2

zu 2 mol P 490 kJ. Im Periodensystem gehört das Nichtmetall zur Stickstoffgruppe, weitere Eigenschaften sowie Vergleiche mit den anderen in diesem Kapitel behandelten Elementen sind in **Tabelle 2-I** dargestellt. In Verbindungen kann er alle Oxidationszahlen von -III bis +IV annehmen. [4]

Tabelle 2-I: Ausgewählte Eigenschaften relevanter Elemente, zusammengefasst aus [4], [5]^A (Wert für H₂), [6]^B und [7]^C

Element	P	S	Cu	Fe	H	Ar
Ordnungszahl	15	16	29	26	1	18
molare Masse [g/mol]	30,974	32,066	63,546	55,847	1,0079	39,948
Dichte R: Raumtemp. [g/cm ³] N: Normalbed. [g/dm ³]	1,82 ^R	2,06 ^R	8,92 ^R	7,87 ^R	0,0899 ^{A,N}	1,78 ^{B,N}
Schmelzpunkt [°C]	44,25	119,6	1.083	1.536 ^C	-259,2	-189,4
Siedepunkt [°C]	280,5	444,6	2.595	3.070	-252,8	-185,9
Dissoziations-E. [kJ/mol X₂]	425	490	194	87	436	4,73
1. Ionisierungsenergie [eV]	10,49	10,36	7,73	7,87	13,60	15,76
2. Ionisierungsenergie [eV]	19,72	23,33	20,29	15,64	–	27,62
3. Ionisierungsenergie [eV]	34,83	30,18	36,84	30,65	–	40,71

In **Abbildung 2-1** ist die Eisenseite des Zweistoffsystems Eisen-Phosphor dargestellt. Als Ferritbildner schnürt Phosphor den Austenitbereich ab [8]. Wie im Phasendiagramm zu sehen, vermindert das Nichtmetall den Schmelzpunkt des Reineisens sehr stark, die Eutektikale mit Fe₃P liegt bei 1.048 °C. Der Phosphorgehalt im invarianten Punkt beträgt 10,1 wt.%. Aufgrund des ausgedehnten Zweiphasengebietes Schmelze- α -Fe neigt Phosphor erheblich zu seigern [9]. Durch seine verhältnismäßig geringe Diffusivität lassen sich diese Seigerungen nur äußerst schwierig vermindern [10]. Eine gewisse Löslichkeit im Eisen besteht auch bei Raumtemperatur. [11]

In den Stoffkreislauf des Stahls tritt Phosphor sowohl über die Eisenerze [12] als auch durch den Koks [13] ein. Dabei stammt ein Großteil, etwa 70 %, von den Erzen [14]. Der Phosphorgehalt in den Erzen ist abhängig von der Art sowie der Entstehungsgeschichte der Lagerstätte und befindet sich durchschnittlich im Bereich um 0,1 wt.% [15]. Ein grundsätzlicher Zusammenhang zwischen Eisen- und Phosphorgehalt liegt nicht vor [16]. Durch die Anwesenheit gewisser Mineralphasen, z.B. Goethit, kann letzterer jedoch auf ein Vielfaches ansteigen [15, 17].

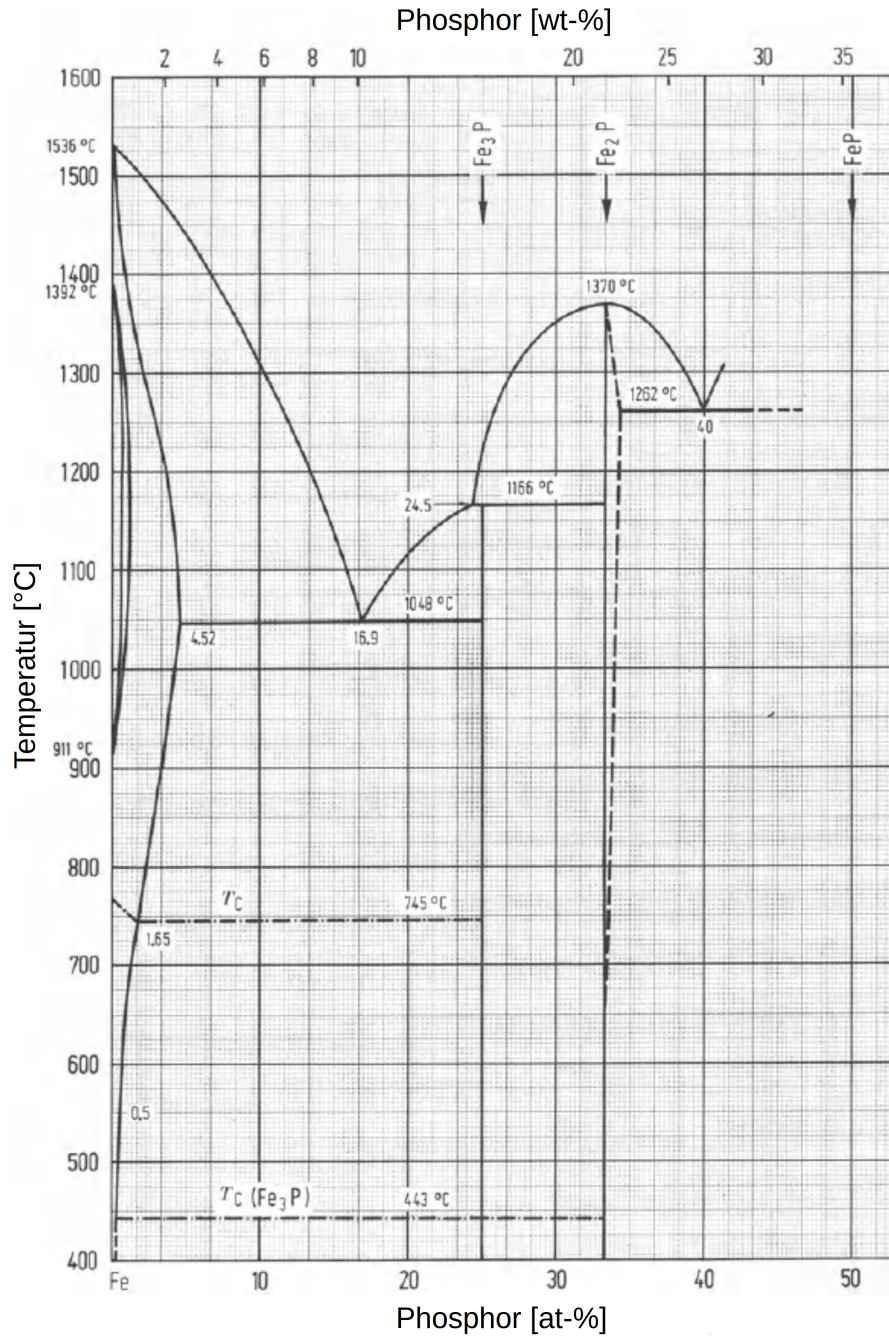


Abbildung 2-1: Zweistoffsystem Eisen-Phosphor, adaptiert von [11]

Die Mechanismen, welche bestimmen, wie Phosphor in den Eisenerzen vorliegt, sind vielfältig und noch nicht vollständig untersucht. Er liegt hauptsächlich als Phosphat an der Oberfläche adsorbiert sowie im Poreninneren vor. Dies erklärt die meist höheren Phosphorgehalte von limonitischen Erzen, aufgrund der höheren Porosität, im Vergleich zu hämatitischen. Das Hauptmineral ist Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$), zusätzlich sind je nach geologischen Voraussetzungen Verbindungen mit Eisen, Aluminium, Mangan und Kupfer möglich. Das Eisenoxidgitter löst auch einen geringen Teil des Phosphors unter Mischkristallbildung. Aufgrund der negativen Auswirkungen dieses Elements auf die Stahleigenschaften (siehe Kapitel 3.1) und um die Entphosphorung (siehe Kapitel 4.1) zu entlasten, gibt es eine Vielzahl an potentiellen Verfahren zur Erzaufbereitung. Diese reichen von physikalischen Methoden (z.B. Flotation) über chemische (z.B. Laugung) bis hin zu thermischen (z.B. Sintern). Durch die vorhergesagte abnehmende Erzqualität könnten diese Prozesse in Zukunft an Bedeutung gewinnen. [18]

Kohlen enthalten im weltweiten Durchschnitt etwa 0,05 wt.% P [13]. Eine Abscheidung während des Kokereiprozesses findet nicht statt, nahezu der gesamte Phosphor verbleibt im Koks. Der in den Lagerstätten befindliche Phosphor stammt nicht zur Gänze aus der abgestorbenen Biomasse, sondern auch aus externen Quellen wie z.B. Vulkanasche. Wie in den Erzen liegt er auch hier hauptsächlich als Apatit in Mikroporen vor. Die Größe der Minerale beträgt üblicherweise weniger als 20 μm , was aufbereitungstechnische Maßnahmen zur Abtrennung verkompliziert. [19, 20]

Im Hochofen erfolgt die Reduktion der eingebrachten Phosphorverbindungen, wobei es aufgrund des ähnlichen Sauerstoffpotenzials verglichen mit den Eisenoxiden zu einem sehr hohen Eintrag des Nichtmetalls in das Roheisen kommt. Übliche Gehalte darin betragen etwa 0,05–0,1 wt.% [14], die Ausbringungsraten von Phosphor durch diesen Prozess liegen bei über 90 %. [21]

Um die Affinität von Phosphor zu Sauerstoff zu charakterisieren, zeigt **Abbildung 2-2** das Ellingham-Richardson-Diagramm für Oxide. Es stellt die freie Gibbs'sche Enthalpie ΔG in Abhängigkeit der Temperatur für Reaktionen der Form „ $a \text{ Me} + \text{O}_2 \rightleftharpoons b \text{ Me}_c\text{O}_d$ “ bei Atmosphärendruck dar, bezogen auf 1 mol O_2 . Die Aktivität der Feststoffe wird in den Berechnungen als 1 angenommen. Negativere Werte bedeuten eine stärkere thermodynamische Triebkraft für den Ablauf der jeweiligen Reaktion [4]. Dies bedeutet, dass weiter unten eingetragene Verbindungen eine höhere Stabilität aufweisen und diese Metalle darüberliegende Oxide reduzieren können. Aus der Grafik lässt sich durch ihre nahe beieinanderliegenden Linien ein ähnliches Sauerstoffpotenzial von Phosphor und Eisen ablesen. Bei niedrigeren Temperaturen ist das erstgenannte Element etwas stabiler, bei höheren, also bei den Bedingungen der Roheisen- sowie der Stahlherstellung, das letztgenannte. [22, 23]

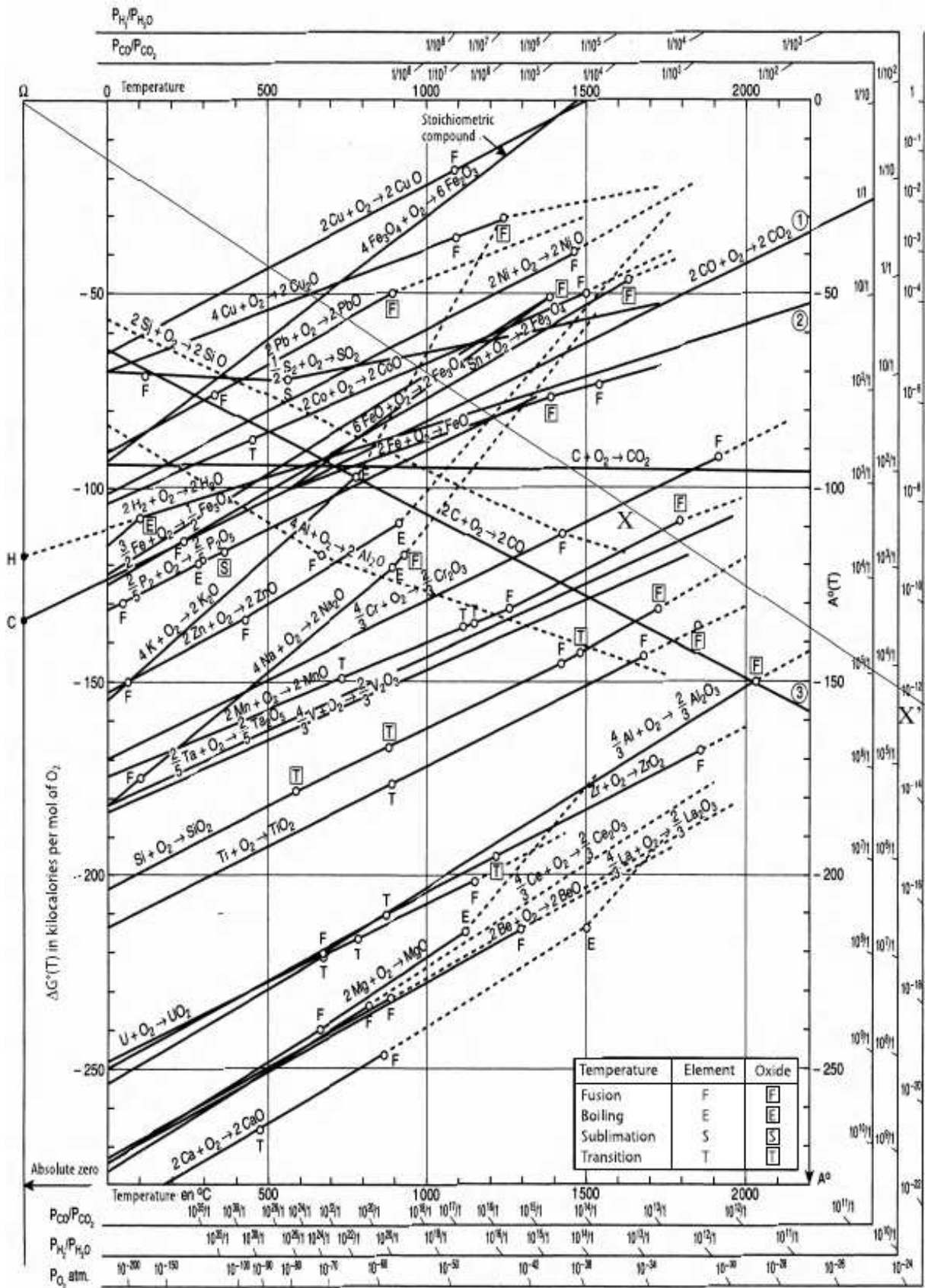


Abbildung 2-2: Ellingham-Richardson-Diagramm für Oxide [22]

2.2 Schwefel

In der Natur kommt Schwefel sowohl elementar als auch gebunden vor, der mittlere Gehalt der Erdhülle beträgt 0,03 wt.%. Viele Lagerstätten der Nichteisenmetalle (z.B. Kupfer, Blei, Zink) sind sulfidisch, darin liegt dann im Normalfall auch vergesellschaftetes Eisen als Pyrit (FeS_2) vor. Als Bestandteil von Eiweißstoffen enthalten Lebewesen und Pflanzen organisch gebundenen Schwefel. Dies ist der Grund für den Schwefelgehalt in fossilen Brennstoffen. Bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil ist das hellgelbe Element als Feststoff mit rhombischer Gitterstruktur, α -Schwefel genannt. Die S_8 -Verbindung wandelt bei $95,6^\circ\text{C}$ in ebenfalls hellgelben, monoklinen β -Schwefel um, der dann bei $119,6^\circ\text{C}$ schmilzt. Bei weiterem Erhitzen verfärbt sich die Flüssigkeit dunkelrotbraun, bis sie bei $444,6^\circ\text{C}$ siedet. Schwefel besitzt selbst bei Raumtemperatur und Normaldruck viele Allotrope, beim Erwärmen werden die Molekülketten immer kürzer. Über 1.800°C beginnen sich schließlich einzelne S-Atome zu bilden. Im Periodensystem gehört er zur Gruppe der Chalkogene, seine Elektronegativität beträgt 2,4. Weitere Eigenschaften sind in **Tabelle 2-I** angegeben. In ionischen bzw. kovalenten Verbindungen mit elektropositiveren Elementen nimmt er üblicherweise die Oxidationsstufe -II an. Die Oxidationszahlen von +I bis +VI weist er in kovalenten Molekülen mit elektronegativeren Reaktionspartnern auf. [4]

In **Abbildung 2-3** ist das Phasendiagramm des Zweistoffsystems Eisen-Schwefel dargestellt. Wie auch Phosphor senkt Schwefel sehr stark die Liquidustemperatur ab. Das Eutektikum mit FeS besitzt eine Temperatur von 988°C und tritt bei einem Schwefelgehalt von 31,6 wt.% auf. Ebenso seigert er aufgrund des breiten Zweiphasenfeldes zwischen Liquidus- und Soliduslinie auf der Eisenseite sehr stark [9]. Unter allen Begleitelementen führt Schwefel zu den ausgeprägtesten Seigerungen [10]. Bei Raumtemperatur kann nur zu einem sehr geringen Teil eine Mischkristallbildung mit Eisen erfolgen, schon bei niedrigen Schwefelgehalten bildet sich FeS. Die maximale Schwefellöslichkeit in Eisen beträgt bei 927°C 0,019 wt.% (α -Fe) und bei 1.365°C 0,052 wt.% (γ -Fe) sowie 0,14 wt.% (δ -Fe). [11]

Schwefel wird aufgrund seiner negativen Auswirkungen auf die Produktqualität (siehe Kapitel 3.2) im Allgemeinen als Stahlschädling angesehen [10]. Bezüglich des Eintretens in den Stoffkreislauf des Stahls verhält er sich umgekehrt zum Phosphor, etwa 90 % stammen hierbei vom Koks und nur ein geringer Teil von den Eisenerzen [14]. Während des Kokereiprozesses findet zwar eine Verflüchtigung von etwa 40 % des in den Kohlen enthaltenen Schwefels statt, allerdings sind im Koks immer noch rund 0,5 wt.% enthalten [24]. Er liegt hauptsächlich als Pyrit, aber auch in organischen Verbindungen, als Sulfat (z.B. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaSO_4) sowie elementar vor. Das Kornspektrum der Mineralphasen erstreckt sich von einigen Millimetern bis

in den Nanometerbereich. [25]

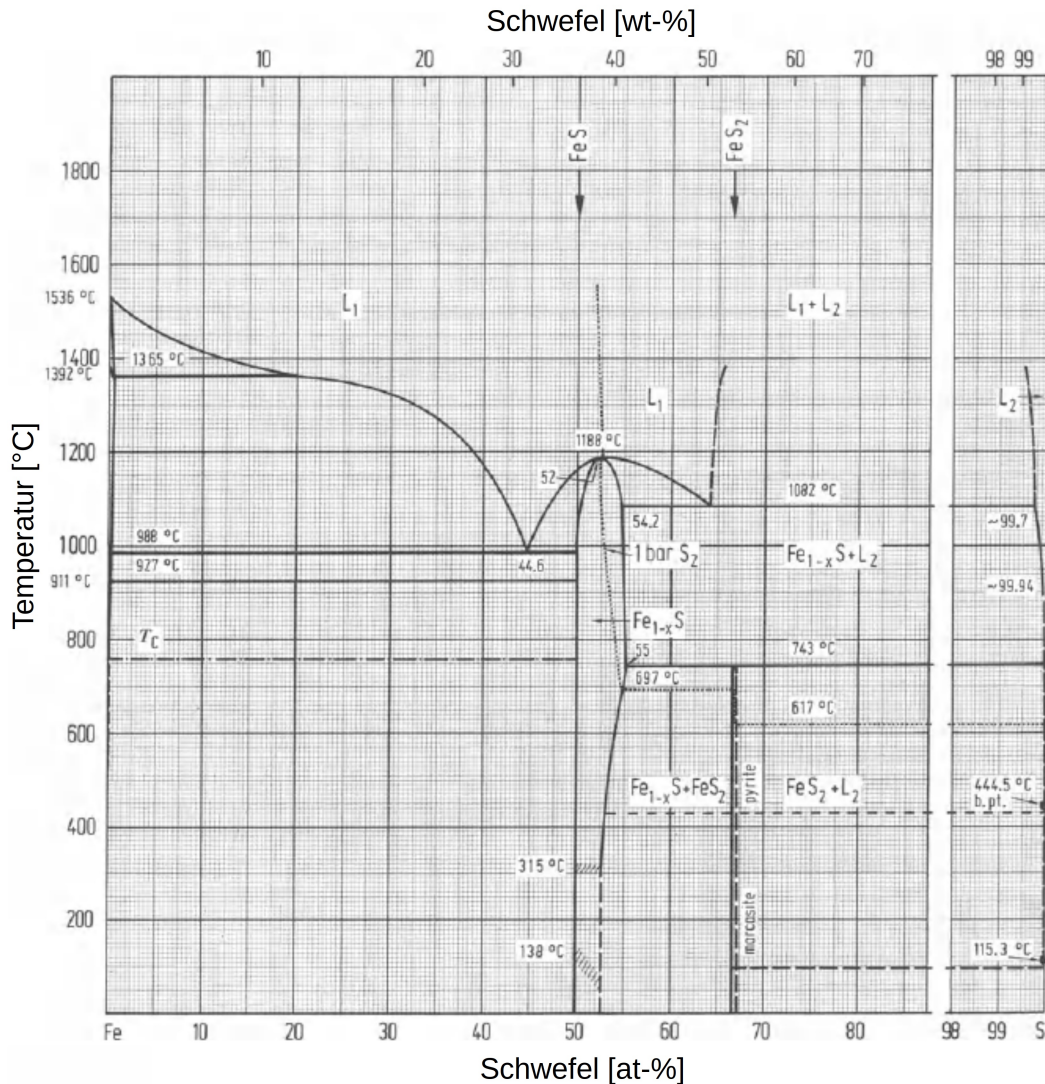


Abbildung 2-3: Zweistoffsystem Eisen-Schwefel, adaptiert von [11]

In den Eisenerzen liegt Schwefel als Sulfid vor, hauptsächlich in Verbindungen mit Eisen (FeS_2 , FeS), aber auch mit Kupfer (Cu_2S , CuS , $CuFeS_2$), Silber (Ag_2S), Zink (ZnS), Molybdän (MoS_2), Blei (PbS), Arsen ($FeAsS$, As_2S_3), Antimon (Sb_2S_3) und Quecksilber (HgS). Der Schwefelgehalt beträgt üblicherweise 0,01 wt.% [14], bei einigen Erzen kann er allerdings auch bis in den einstelligen Prozentbereich ragen [26, 27]. Aufbereitungstechnische Maßnahmen zur Schwefelabscheidung existieren bereits, einige sind auch in betrieblicher Verwendung, z.B. Magnetscheidung und Flotation. Durch die abnehmende Qualität der Lagerstätten ist von einer zunehmenden Relevanz dieser Verfahren in Zukunft auszugehen. Bei der Erzvorbereitung am Sinterband oder beim Pelletbrennen erfolgt eine Schwefelabscheidung von bis zu 90 % [28], allerdings mit dem Nachteil von SO_2 -Emissionen. [27]

Durch Zusätze von Kalkstein oder Branntkalk können in Kombination mit den reduzierenden Bedingungen beim Hochofenprozess erhebliche Mengen des Schwefels in der Schlacke gebunden werden. Übliche Roheisengehalte liegen im Bereich von 0,03–0,05 wt.% S, das Schwefel ausbringen beträgt nur etwa 10 % der eingebrachten Menge. [21]

Im Ellingham-Richardson-Diagramm für Oxide (siehe **Abbildung 2-2**) ist das Sauerstoffpotenzial von Schwefel als S_2 grafisch dargestellt. Es liegt über den Linien von Eisen und Phosphor allerdings unter jener von Kupfer, was auf eine mittlere Stabilität der entstehenden Oxidverbindung hinweist. [22]

Das Ellingham-Richardson-Diagramm für Sulfide (siehe **Abbildung 2-4**) gibt Aufschluss über die Schwefelaffinität der dargestellten Elemente. Es wird analog zu jenem für Oxide berechnet, nur sind die Reaktionen auf 1 mol S_2 bezogen. Kupfer weist ab etwa 600 °C eine höhere Affinität für Schwefel als Eisen auf. [22]

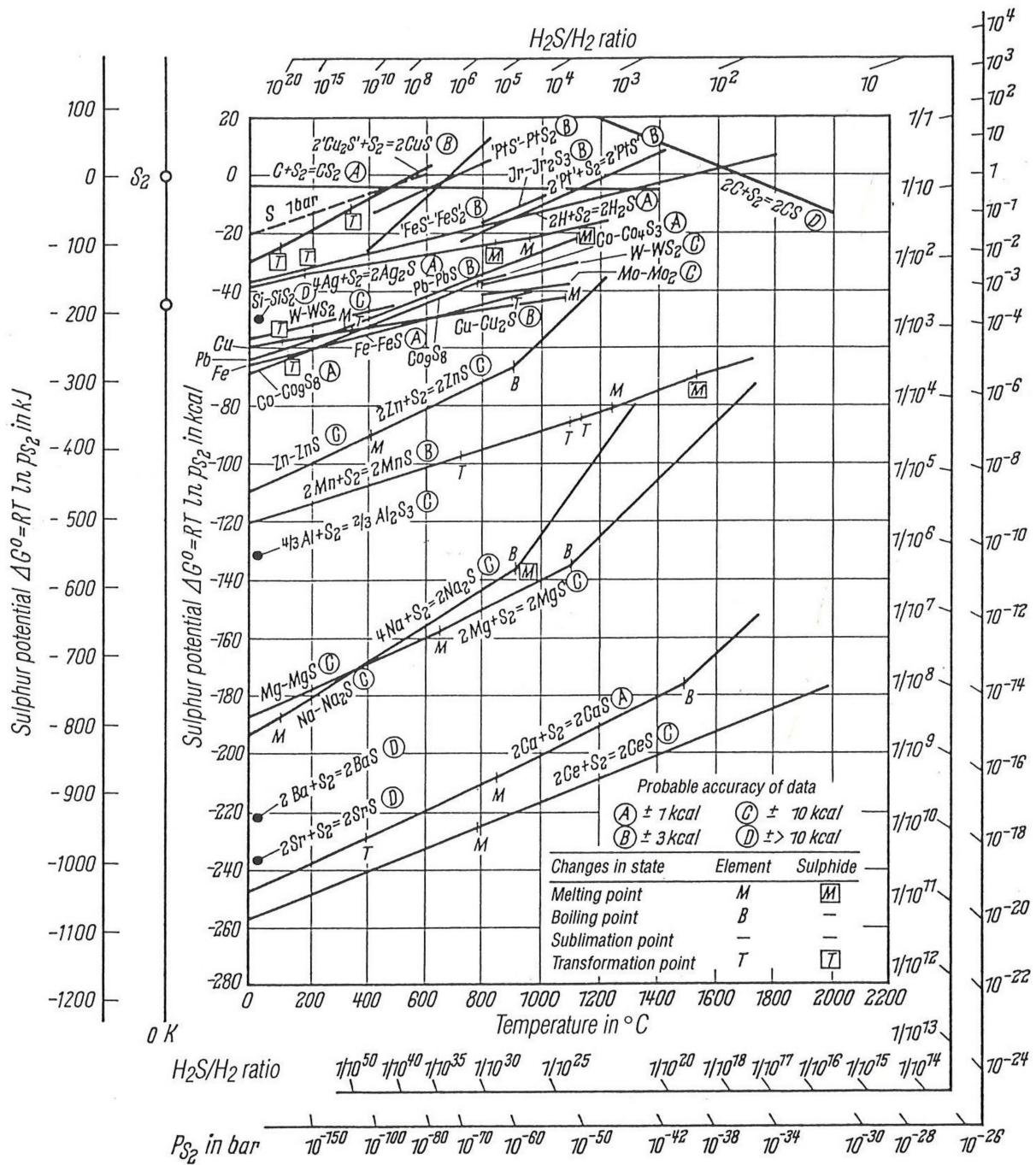


Abbildung 2-4: Ellingham-Richardson-Diagramm für Sulfide [29]

2.3 Kupfer

Mit einem Normalpotential von +0,337 V ist Kupfer ein relativ edles Metall und kommt daher in geringen Mengen auch gediegen vor. Hauptsächlich tritt es aber in Verbindung mit Schwefel,

Sauerstoff und Karbonaten auf. Der mittlere Gehalt der Erdhülle beträgt 0,005 wt.%, die größten Vorkommen befinden sich in Nordamerika, Russland, Chile und im Kongo. Für den Menschen und zahlreiche Tiere sowie Pflanzen dient das Metall als essenzielles Spurenelement, bei fast allen niederen Organismen, wie z.B. Bakterien und Pilze, wirkt es toxisch. Kupfer liegt bei Raumtemperatur als hellroter, kubisch-flächenzentrierter Feststoff vor, der bei 1.083 °C schmilzt und bei 2.595 °C verdampft. Der Kupferdampf besteht zum Teil aus Cu_2 -Verbindungen, deren Dissoziationsenergie 194 kJ/mol beträgt. Im Periodensystem ist das Metall namensgebend für die Kupfergruppe, einige wichtige Eigenschaften sind in **Tabelle 2-I** aufgelistet. In Verbindungen sind die Oxidationsstufen +I und vor allem +II am häufigsten anzutreffen, allerdings können auch 0, +III und +IV existieren. [4]

Kupfer ist aufgrund negativer Auswirkungen auf die Produktqualität in den meisten Stahlsorten unerwünscht [10], wie Kapitel 3.3 detailliert beschreibt. Die Hauptquelle dieses Metalls stellen Altschrotte dar, welche durch unzureichende Sortierung noch Kupferanteile aufweisen [30]. Der Gehalt in diesen Schrotten beträgt im globalen Mittel etwa 0,2 wt.%, während sich in den Eisenerzen im Durchschnitt nur etwa 0,01 wt.% Kupfer befinden [31]. Noch geringere Anteile weisen die Kohlen auf, ihr weltweiter Mittelwert liegt bei etwa 0,001 wt.%. Darin liegt das Metall üblicherweise als Chalkopyrit (CuFeS_2) sowie in Alumosilikaten vor. [32]

Abbildung 2-5 zeigt das Phasendiagramm des Zweistoffsystems Eisen-Kupfer. Als Austenitbildner erweitert Kupfer diesen Phasenbereich [9]. Dieses Element senkt ebenso wie Phosphor und Schwefel den Schmelzpunkt des Reineisens ab, ein Peritektikum liegt bei einer Temperatur von 1.094 °C und einem Kupfergehalt von 95,8 wt.%. Aus denselben Gründen wie bei den anderen bereits beschriebenen Elementen seigert auch Kupfer aufgrund des breiten Zweiphasenfeldes. Die maximale Löslichkeit von 12,8 wt.% Cu liegt bei 1.400 °C, bei Raumtemperatur ist die Mischkristallbildung begrenzt möglich. [11]

Kupfer ist ein relativ edles Metall, es weist eine geringe Reaktivität auf [33]. Dies kann sowohl im Ellingham-Richardson-Diagramm für Oxide (siehe **Abbildung 2-2**) als auch in jenem für Sulfide (siehe **Abbildung 2-4**) beobachtet werden. Von den in diesem Kapitel behandelten Elementen weist Kupfer die betragsmäßig geringste freie Gibbs'sche Enthalpie für die Reaktion zum Oxid auf. Allerdings ist die Schwefelaffinität von Eisen über etwa 600 °C geringer als jene von Kupfer. [22]

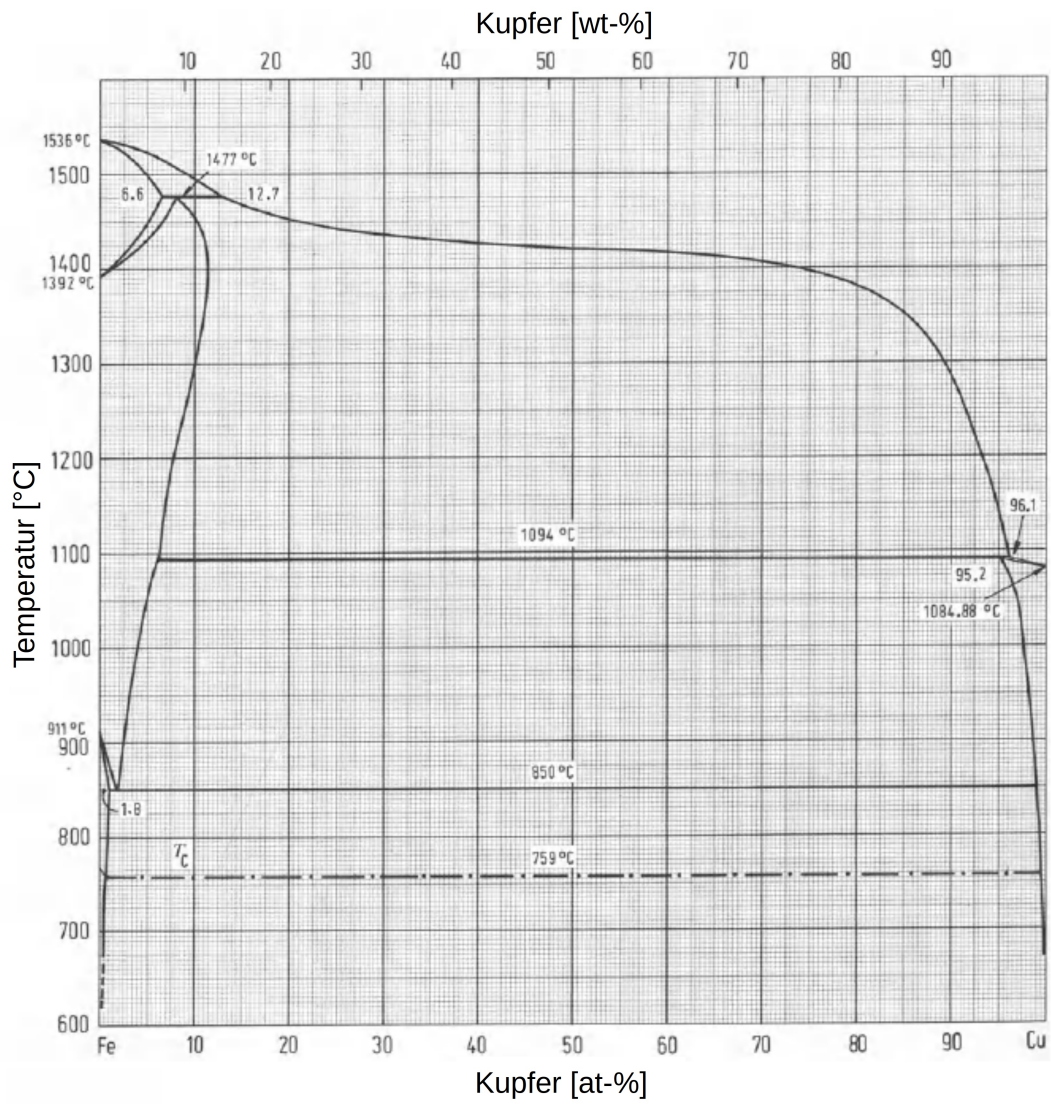


Abbildung 2-5: Zweistoffsystem Eisen-Kupfer, adaptiert von [11]

2.4 Eisen

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften befindet sich in **Tabelle 2-I**. Aufgrund seines unedlen Charakters (Normalpotential $-0,440\text{ V}$) kommt Eisen in der Natur gebunden in Form von Oxiden, Sulfiden und Karbonaten vor. Es ist mit 4,7 wt.% das vierthäufigste Element in der Erdhülle und essenziell für alle Lebewesen. Ausgedehnte Vorkommen abbauwürdiger Eisenerze befinden sich sowohl in Nord- und Südamerika als auch in Asien, Australien, Afrika und Europa. Bei Raumtemperatur besitzt Eisen ein kubisch-raumzentriertes Gitter ($\alpha\text{-Fe}$), das bei 911 °C in eine kubisch-flächenzentrierte Modifikation ($\gamma\text{-Fe}$) umwandelt und über 1.392 °C wieder kubisch-raumzentriert ($\delta\text{-Fe}$) vorliegt, bis es bei 1.536 °C schmilzt [7] und schließlich bei 3.070 °C verdampft. Im Periodensystem ist das Element namensgebend für die Eisengruppe. Grundsätzlich kann das Metall alle Oxidationsstufen zwischen -II und +VI besitzen, am häufigsten sind allerdings Verbindungen mit der Wertigkeit +II, +III und +VI. [4]

Die heutzutage üblicherweise verwendeten Eisenerze sind oxidisch auf Basis Hämatit (Fe_2O_3) oder Magnetit (Fe_3O_4). Der Abbau von sideritischen (FeCO_3) und limonitischen (Mischung aus FeOOH und weiteren Hydroxiden) Lagerstätten stellt eine Seltenheit dar. Bei den ersteren übersteigt der Eisengehalt im Normalfall 62 wt.%, geringerhaltige Erze gelten als „low-grade“. [21]

Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, dass Kohlen im globalen Mittel etwa 0,5 wt.% Eisen enthalten. Dieses liegt darin sulfidisch vor. [32]

Wie bereits im Abschnitt zu Phosphor (siehe Kapitel 2.1) beschrieben, ist das Sauerstoffpotenzial dieses Nichtmetalls ähnlich dem von Eisen. Im Ellingham-Richardson-Diagramm für Oxide, zu sehen in **Abbildung 2-2**, kann auch die niedrigere Stabilität der Kupferoxide festgestellt werden. Die Auftragung für Sulfide (**Abbildung 2-4**) zeigt die niedrigere Schwefelaffinität des Eisens gegenüber Kupfer bei Temperaturen über ca. 600 °C . [22]

3 Problematik von Phosphor, Schwefel und Kupfer in Stahlprodukten

Dieses Kapitel beschreibt die Problematik von Phosphor, Schwefel und Kupfer bei der Stahlerzeugung sowie im fertigen Produkt. Es soll einen Überblick geben, warum im Allgemeinen eine Minimierung dieser Elementgehalte angestrebt wird bzw. wieso manche Stahlsorten dennoch erhöhte Beimengungen dieser Elemente aufweisen [10]. Welche metallurgischen Verfahren bei der Absenkung deren Konzentrationen Anwendung finden, erläutert anschließend Kapitel 4.

3.1 Auswirkungen von Phosphor

Die Problematik mit Phosphor entsteht dadurch, dass es aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften (siehe Kapitel 2.1) dem Eisen von den Rohstoffen durch das integrierte Hüttenwerk in den Rohstahl folgt. Allerdings ist es in fertigen Produkten aufgrund negativer Eigenschaftsänderungen meist unerwünscht, weshalb es vor dem Vergießen möglichst vollständig entfernt werden muss. Allgemeine Anwendungen erfordern üblicherweise einen Phosphorgehalt von unter 0,03 wt.% [34], bei speziellen Anforderungen können auch 70 wt.ppm oder weniger notwendig sein. [35]

Je nach Festigkeitsklasse enthalten beispielsweise Druckbehälterbaustähle weniger als 0,025 wt.% P [36], während saurgasbeständige Röhrenstähle mitunter auf 0,006 wt.ppm P limitiert sind [37].

Die Bezeichnung „Stahlschädling“ hat Phosphor daher, dass er bereits bei sehr geringen

Gehalten gewisse Eigenschaften des Stahls verschlechtert [10]. Er seigert sehr stark an den Korngrenzen [38] und führt zu:

- Anlassversprödung [34],
- verminderter Schweißbarkeit [39],
- geringerer Zähigkeit [40],
- reduzierter Kerbschlagarbeit [41],
- Problemen bei der Warmumformung [42],
- verstärkter interkristalliner Korrosion bei korrosionsbeständigen Stählen [43],

Andererseits erhöht er die Festigkeit und die Korrosionsbeständigkeit unter Atmosphärenbedingungen [39].

Die Seigerungen entstehen wie im Kapitel 2.1 beschrieben durch das ausgedehnte Zweiphasengebiet zwischen Liquidus- und Soliduslinie an den Korngrenzen [9]. Außerdem weisen diese Bereiche eine höhere Löslichkeit für Verunreinigungen auf, weshalb solche Atome aus der Matrix dorthin diffundieren [40]. Dies bedingt eine lokale Absenkung der Kohäsionskräfte, was eine Versprödung des Stahls bewirkt [44]. Die Beständigkeit wetterfester Baustähle gegenüber Säuren sinkt mit zunehmendem Phosphorgehalt aufgrund der Herabsetzung der anodischen Polarisation durch eine Verminderung der Wasserstoffüberspannung [45]. Bei korrosionsbeständigen Stählen mit vermehrtem Phosphoranteil kann sich die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion in gewissen Medien, z.B. Salpetersäure, erhöhen, während sie sich in anderen Umgebungen, z.B. Schwefelsäure, nicht verändert [43]. Die Schweißbarkeit nimmt mit zunehmendem Phosphorgehalt wegen der verstärkten Neigung zur Erstarrungsrissbildung ab [39]. Es existiert ein niedrigschmelzendes ternäres Eutektikum zwischen Eisen, Kohlenstoff und Phosphor, was zu Heißrissen entlang der Korngrenzen bei der Warmumformung führen kann [46]. In austenitischen Stählen mit erhöhtem Mangangehalt bildet sich eine ähnliche Phase der Form $(\text{Fe,Mn})_3\text{P}$, wodurch ebenfalls die Warmzähigkeit vermindert wird [42].

Phosphor erhöht vor allem in Kombination mit Kupfer, durch Bildung haftender Deckschichten, die Witterungsbeständigkeit unlegierter Baustähle, welche auch 0,1 wt.% P enthalten können [39]. Bei TRIP-Stählen (transformation induced plasticity) führt Phosphor neben Mischkristallverfestigung auch zu Kornfeinung und Restaustenitstabilisierung durch Umwandlungsbeeinflussungen während der Wärmebehandlung [47]. Bei der Anwendung von kaltverfestigten, titanstabilisierten, austenitischen Stählen in Kernreaktoren führt ein erhöhter Phosphorgehalt zu einer Unterdrückung der Formänderung durch Leerstellendiffusion sowie eine Behinderung des strahlungsinduzierten Kriechens [48]. In ULC-BH-Stählen (ultra-low carbon bake hardening)

verstärkt das Nichtmetall den Aushärteeffekt durch Veränderungen der Kohlenstoffverteilung im Gefüge [49].

3.2 Auswirkungen von Schwefel

Aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften gelangt der Schwefel als Begleitelement in das Roheisen und in weiterer Folge in den Rohstahl. Da es einige Produkteigenschaften verschlechtert, muss es vor der Erstarrung weitgehend entfernt werden. Übliche Schwefelgehalte für allgemeine Anwendungen liegen unter 0,02 wt.%, für spezielle Anforderungen sind oft weniger als 50 wt.ppm oder gar 10 wt.ppm erforderlich. Letztere tragen die Bezeichnung ULS-Stähle (ultra-low sulfur). [50]

Beispielsweise enthalten wetterfeste Baustähle üblicherweise unter 0,02 wt.% S und Röhrenstähle, abhängig von der Sauerstoffbeständigkeit, weniger als 30 wt.ppm S [36]. Letztere sind teilweise sogar auf nur 6 wt.ppm S begrenzt [37].

Wie auch Phosphor wird Schwefel grundsätzlich als Stahlschädling angesehen [10], da er:

- sehr stark seigert [9],
- nichtmetallische Einschlüsse bildet [51],
- zu Problemen bei der Umformung führt [52],
- die Korrosionsbeständigkeit vermindert [53] und
- die Schweißbeignung absenkt [54].

Trotzdem enthalten Automatenstähle gewöhnlich 0,3 wt.% S, da die MnS-Ausscheidungen den Werkzeugverschleiß vermindern und spanbrechend wirken [55].

Ein großes Problem von Schwefel ist, dass es, neben Sauerstoff, zur Bildung von nichtmetallischen Einschlüssen führt, welche hauptsächlich die mechanischen Eigenschaften verschlechtern, aber auch die Korrosionsbeständigkeit reduzieren sowie die Oberflächenqualität beeinträchtigen [56]. Diese Einschlüsse sind zum größten Teil Mangansulfide (MnS), welche sich bei einer Calciumbehandlung zu Calciumsulfiden umwandeln können [57]. Es entstehen jedoch auch komplexe Einschlüsse, meist mit oxidischem Kern, welcher eine sulfidische Schicht trägt [58]. Da die Grenzschicht zwischen den Mangansulfiden und der Stahlmatrix schwächere Bindungskräfte aufweist, dienen diese Einschlüsse als Ausgangspunkt für Risse, was die Umformbarkeit verschlechtert [52]. Bei Belastung unter hohen Temperaturen entstehen durch die ausgeprägten Seigerungen Heißrisse, da die lokale Liquidustemperatur abgesenkt wird [59].

Beim Lichtbogenschweißen zweier Stähle mit unterschiedlichem Schwefelgehalt ergibt sich aufgrund des Marangoni-Effekts eine unsymmetrische Naht [60]. Dabei entstehen durch die unterschiedlichen Oberflächenspannungen der verschiedenen Schmelzen konvektive Strömungen, die das Schweißergebnis beeinflussen [61]. Dies kann zu verminderten Festigkeitskennwerten der Schweißverbindung durch unzureichende Durchschweißung führen [54]. Beim Walzen formen sich die globularen MnS-Einschlüsse in zeilige um, was in Anisotropie und damit schlechterer Resistenz gegen Rollkontaktermüdung sowie Schwingungsrisssbildung resultiert [62]. Ein erhöhter Schwefelgehalt begünstigt durch seine Anreicherung an den Korngrenzen Anlassverprödung [63]. In korrosionsbeständigen Stählen dienen oberflächliche MnS-Einschlüsse als Angriffspunkt für aggressive Medien [53]. Ist die Passivschicht schließlich unterwandert, finden die Mechanismen der Lochkorrosion Anwendung [64]. Zusätzlich erleichtert der verstärkte Angriff von Chromsulfiden interkristalline Korrosion [43]. Erhöhte Schwefelgehalte führen auch zu Spannungsrisskorrosion und wasserstoffinduzierter Rissbildung, was besondere Relevanz bei Stählen zum Pipelinebau besitzt [65].

3.3 Auswirkungen von Kupfer

Besonders über die Elektrolichtbogenofenroute erzeugte Stähle weisen aufgrund des größeren Schrotteinsatzes höhere Kupfergehalte auf [66]. Zu Problemen kommt es deshalb, weil das Münzmetall negative Auswirkungen auf gewisse Produkteigenschaften hat, sich aber durch aktuelle schmelzmetallurgische Maßnahmen nicht entfernen lässt (siehe Kapitel 4.3). Daher können gewisse hochqualitative Stähle nur unter Verwendung von jungfräulichem Eisen erzeugt werden [67]. Der Kupfergehalt ist für allgemeine Baustähle auf maximal 0,3 wt.% limitiert und darf bei spezielleren Anwendungen, z.B. Tiefziehstähle, 0,05 wt.% nicht überschreiten. [68]

Erhöhte Kupfergehalte besitzen folgende Auswirkungen auf den Stahl:

- Absenkung der Kerbschlagzähigkeit [69]
- Verminderung der Schweißbeignung [70]
- Verschlechterung der Warmumformbarkeit [71]
- Festigkeitssteigerung [69]
- Erhöhung der atmosphärischen Korrosionsbeständigkeit [72]
- Auftreten von antibakteriellen Effekten [73].

Problematisch wirken Kupferanteile im Stahl beim Schweißen, da sie die Härte der Wärmeinflusszone erhöhen. Gesteigerte Gehalte führen auch zu Oberflächenrissen beim Stranggießen sowie beim Warmumformen, da die Oxidation der Eisenmatrix zur lokalen Anreicherung von Kupfer führt [71]. Bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt der kupferhaltigen Phase kommt es dadurch bei mechanischer Belastung zur Bildung von Heißrissen [66]. Andere Spurenelemente, wie z.B. Antimon, Zinn, Arsen und Nickel, verstärken diesen Effekt. [70]

Bei Einsatztemperaturen um 300 °C und Kupfergehalten über 0,05 wt.% können sich kupferreiche Ausscheidungen bilden, die einerseits verspröden wirken, allerdings sowohl die Härte als auch die Festigkeit erhöhen [69]. Höhere Anlasstemperaturen (ca. 700 °C) bewirken größere Cluster, welche bei 1 wt.-%-kupferlegierten HSLA-Stählen (high-strength low-alloyed) neben der Festigkeit auch die Kerbschlagzähigkeit steigern [74]. Wetterfeste Baustähle sind mit etwa 0,4 wt.% Cu legiert, um ihre atmosphärische Korrosionsbeständigkeit zu verbessern [72]. Das Münzmetall unterstützt dabei die Bildung einer festhaftenden Deckschicht, bestehend hauptsächlich aus (α, γ, δ) -FeOOH [75]. In speziellen pulvermetallurgisch erzeugten Stählen führt eine Infiltrationsbehandlung mit Kupfer zu dichterem Mikrostruktur, was in besseren mechanischen Eigenschaften und einer Steigerung der Wärmeleitfähigkeit resultiert [76]. Bei Kupfergehalten von 1,5–4 wt.% wirkt das Legierungselement antibakteriell, was vor allem medizinische Einrichtungen ausnutzen [73]. Für spezielle Anwendungen, z.B. in der Kernfusionstechnik, werden Stahlbleche mit Kupfer plattiert, um die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs zu optimieren [77].

4 Verfahren zur Entfernung von Phosphor, Schwefel und Kupfer

Aufgrund der in Kapitel 3 erläuterten Auswirkungen auf die Produktqualität, ist es notwendig, in gewissen Stahlsorten die behandelten Begleitelemente auf ein Minimum zu reduzieren. Im Folgenden sind aktuelle Verfahren sowie mögliche zukünftige Entwicklungen zur Entfernung dieser Verunreinigungen aus dem Roheisen sowie dem Rohstahl beschrieben.

Zuvor erfolgt noch eine Auflistung der in diesem Kapitel verwendeten Formelzeichen und Symbole, wobei i eine chemische Spezies bezeichnet:

- x_i : Stoffmengenanteil
- w_i : Massenanteil
- a_i : Aktivität
- γ_i : Aktivitätskoeffizient bezogen auf den Stoffmengenanteil ($a_i = \gamma_i \cdot x_i$)
- f_i : Aktivitätskoeffizient bezogen auf den Massenanteil ($a_i = f_i \cdot w_i$)
- e_i^j : Wechselwirkungsparameter der Spezies j auf die Spezies i
- p_i : Partialdruck
- n_i : Stoffmenge
- j_j : Flussdichte
- β_i^j : Stoffübergangskoeffizient der Spezies i durch die Grenzschicht der Phase j
- ρ_j : Dichte der Phase j

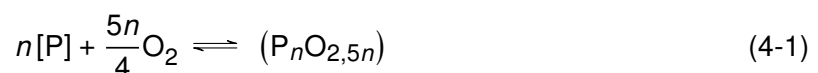
- A_j : Inhalt der Fläche j
- V_j : Volumen des Körpers j
- T : thermodynamische Temperatur
- M_j : molare Masse
- g : Erdbeschleunigung
- R : ideale Gaskonstante
- $[j]$: im Metallbad gelöst
- (j) : in der Schlacke
- $\{j\}$: in der Gasphase
- j^0 : Die Größe j bezieht sich auf den Ausgangs- oder Standardzustand.
- j^* : Die Größe j bezieht sich auf die Grenzfläche.
- j^∞ : Die Größe j bezieht sich auf das Phaseninnere.
- j^{GGW} : Die Größe j bezieht sich auf den Gleichgewichtszustand.

4.1 Verfahren zur Entphosphorung

Bevor auf die einzelnen Verfahren zur Entphosphorung eingegangen wird, erläutert der erste Teil dieses Abschnitts einige Grundlagen. Zuerst erfolgt eine Beschreibung der thermodynamischen Vorgänge, anschließend findet die Erklärung reaktionskinetischer Überlegungen statt.

4.1.1 Thermodynamische und kinetische Grundlagen der Entphosphorung

Die allgemeine Reaktion für die Entphosphorung erfolgt wie in **Gleichung 4-1** angegeben, **Gleichung 4-2** gibt ihre Gleichgewichtskonstante K_P an. Der Parameter n kann dabei die Werte 1 oder 2 annehmen, je nachdem ob der Phosphor als Monomer (PO_4^{3-}) oder Dimer ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) vorliegt. Für in der Roheisenvorbehandlung übliche Bedingungen ist ersteres vorherrschend. [78]



$$K_P = \frac{a_{(P_nO_{2,5n})}}{a_{[P]}^n \cdot p_{O_2}^{5n/4}} = \frac{f_{(P_nO_{2,5n})} \cdot w_{(P_nO_{2,5n})}}{f_{[P]}^n \cdot w_{[P]}^n \cdot p_{O_2}^{5n/4}} \quad (4-2)$$

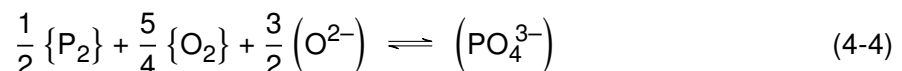
Eine niedrige (P_2O_5) -Aktivität verschiebt das Gleichgewicht in Richtung des Produkts, weshalb durch Beeinflussung der Schlackenzusammensetzung eine Minimierung dieses Wertes angestrebt wird. Dies geschieht unter anderem durch Zusätze von Branntkalk (CaO), da dieser das Reaktionsprodukt als Tricalciumphosphat ($3 CaO \cdot P_2O_5$) abbundet. [14]

Wie in **Gleichung 4-3** zu sehen, verringern Beimengungen von (BaO), (Na₂O), (CaF₂), (MgO), (MnO) und (FeO) ebenfalls den (P_2O_5) -Aktivitätskoeffizienten, während erhöhte Gehalte an (Al₂O₃) sowie (P_2O_5) diesen steigern. Außerdem nimmt er mit zunehmender Temperatur größere Werte an. [79]

$$\lg \gamma_{(P_2O_5)} = -1,02 \cdot \left(42x_{(BaO)} + 33x_{(Na_2O)} + 23x_{(CaO)} + 20x_{(CaF_2)} + 17x_{(MgO)} + 14x_{(MnO)} + 8x_{(FeO)} - 3x_{(Al_2O_3)} - 26x_{(P_2O_5)} \right) - \frac{23.000 K}{T} + 9,49 \quad (4-3)$$

In der Roheisenentphosphorung ist die Schlacke üblicherweise mit Dicalciumsilikat ($2 CaO \cdot SiO_2$) gesättigt. Dieses bildet bei den Behandlungstemperaturen über einen weiten Konzentrationsbereich Mischkristalle mit dem Tricalciumphosphat. Der Phosphor befindet sich zwischen diesen beiden Phasen zum größten Teil im Feststoff gelöst. Dadurch wird die (P_2O_5) -Aktivität weiter gesenkt, was sich günstig auf die Entphosphorungsreaktion auswirkt. [80]

Ein hohes Aufnahmevermögen der Schlacke für Phosphor stellt ebenfalls ein wichtiges Kriterium für gute Abscheidung aus dem Metallbad dar. Diese Kennzahl, Phosphatkapazität ($C_{PO_4^{3-}}$) genannt, entstammt aus der Bildungsreaktion des Phosphations (siehe **Gleichung 4-4**) und ist in **Gleichung 4-5** angegeben. Darin meint $K_{PO_4^{3-}}$ die Gleichgewichtskonstante von **Gleichung 4-4**. Mit ansteigender Temperatur nimmt der Kennwert ab, da die zugrundeliegende Phosphatbildungsreaktion exotherm abläuft. [81]



$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{w_{(PO_4^{3-})}}{p_{\{P_2\}}^{1/2} \cdot p_{\{O_2\}}^{5/4}} = \frac{K_{PO_4^{3-}} \cdot a_{(O^{2-})}^{3/2}}{f_{(PO_4^{3-})}} \quad (4-5)$$

Auch wichtig für eine gute Entphosphorung ist ein hoher Phosphorverteilungsgrad L_P [14]. Dieser stellt das Massenverhältnis des in der Schlacke gebundenen zum im Metallbad gelösten Phosphor dar. Der Quotient kann durch Umformen der Gleichgewichtskonstante der allgemeinen Entphosphorungsreaktion (siehe **Gleichung 4-2**) hergeleitet werden und ist nachstehend angegeben. [78]

$$L_P = \frac{w_{(P)}}{w_{[P]}^n} \quad (4-6)$$

Der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient nimmt mit größer werdendem Sauerstoffpartialdruck zu. Zur Temperatur verhält er sich indirekt proportional, wie **Abbildung 4-1** zeigt. Dies liegt daran, dass bei der Entphosphorungsreaktion Wärme freigesetzt wird. Das Diagramm stellt auch den Übergang des Dominanzbereichs vom Monomer zum Dimer dar, erkenntlich durch das Ansteigen der Geraden am kritischen Phosphorgehalt. Eigentlich sollte sich diese Kenngröße bei Temperaturerhöhung vermindern, aufgrund der exothermen Natur des Zerfalls von $(P_2O_7^{4-})$ mit (O^{2-}) zu $2(PO_4^{3-})$. Tatsächlich ist dies wegen der sehr kleinen Transformationswärme jedoch nicht ersichtlich. Der Wert des oben angegebenen Verhältnisses hängt auch von der Schlackenzusammensetzung ab. Für die der Grafik zugrunde liegenden Mengenverhältnisse, siehe Bildunterschrift, beträgt der kritische Phosphorgehalt der Schlacke etwa 2 wt.%. Bis dahin herrscht die (PO_4^{3-}) -Spezies vor. Bei saureren Schlacken, z.B. durch höheren (SiO_2) -Anteil, sinkt der kritische Phosphorgehalt, da $(P_2O_7^{4-})$ stabilisiert wird. Andererseits unterdrücken basische (Na_2O) -Schlacken die Existenz dieses Ions bis zur Tricalciumphosphat-sättigung bei 4 wt.%(P) nahezu vollständig. Der Schwefelgehalt hat keine Auswirkung auf den Phosphorverteilungsgrad, auch bei Gehalten über der (CaS) -Sättigung. [78]

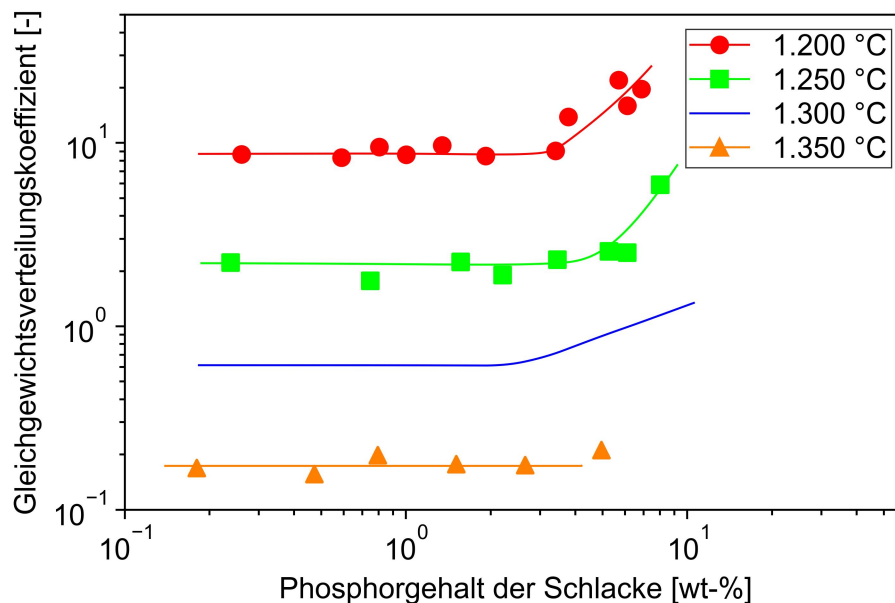


Abbildung 4-1: Gleichgewichtsverteilungskoeffizient von Phosphor in Abhängigkeit des Phosphorgehalts der Schlacke bei unterschiedlichen Temperaturen für Molverhältnisse zwischen (CaO) , (CaF_2) und (SiO_2) von 64 : 23 : 13, adaptiert von [78]

Der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient korreliert mit der Phosphatkapazität über nachstehende Formel. Darin stehen K_{P_2} bzw. K_{O_2} für die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten der Lösereaktionen von gasförmigem Phosphor (**Gleichung 4-8**) bzw. Sauerstoff (**Gleichung 4-9**) in Eisen. Bei konstanten anderen Faktoren verhalten sich die beiden Kenngrößen direkt propor-

tional zueinander. [14]

$$L_P = \frac{w_{(P)}}{w_{[P]}} = \frac{C_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot a_{[\text{O}]}^{5/2} \cdot f_{[P]} \cdot M_P}{K_{P_2} \cdot K_{\text{O}_2}^{5/2} \cdot M_{\text{PO}_4^{3-}}} \quad (4-7)$$



Für gute Entphosphorung sind basische Schlacken Voraussetzung. Daher steigt mit dem (CaO)-Anteil auch der Verteilungskoeffizient. Als Beispiel sei der Anstieg dieser Kennzahl von 0,75 auf 370 bei Zugabe von 15 wt.% (CaO) zu einer (CaO · SiO₂)-gesättigten Schlacke mit 20 wt.% (CaO) bei ca. 30 wt.% (FeO) und einer Temperatur von 1.300 °C genannt. Durch einen erhöhten (FeO)-Gehalt sinkt der Verteilungsgrad, bei konstantem (CaO)/(SiO₂)-Verhältnis.

Abbildung 4-2 gibt den Zusammenhang zwischen Phosphatkapazität und Schlackenbasizität wieder. Dabei gilt (CaO) als basisches und (SiO₂), (PO_{2,5}) sowie (FeO_{1,5}) als saure Oxide. [82]

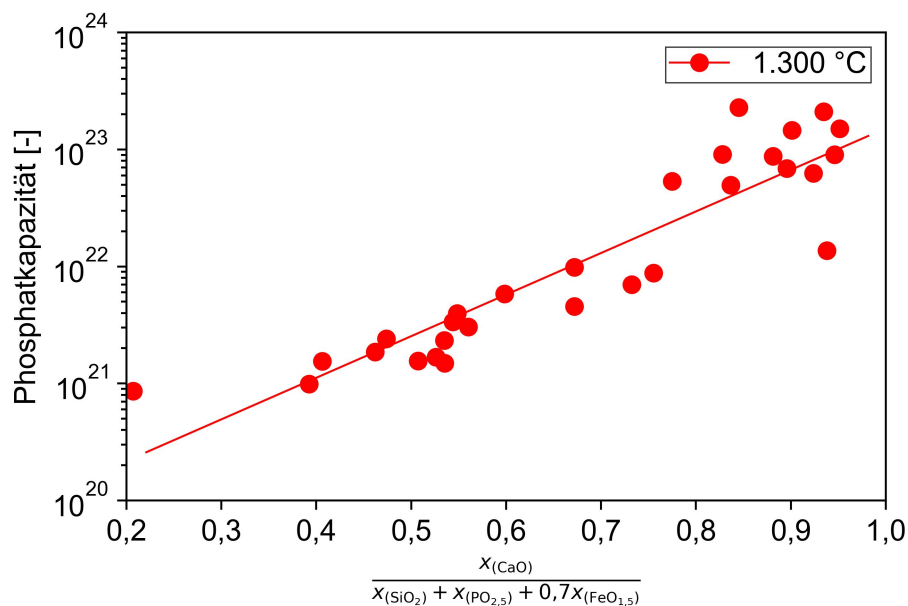


Abbildung 4-2: Zusammenhang zwischen Phosphatkapazität und Schlackenbasizität, adaptiert von [82]

Aufschluss über den Einfluss der Sauerstoffaktivität gibt **Abbildung 4-3**. In Abhängigkeit dieses Werts zeigt das Diagramm die Gleichgewichtsverteilung des Phosphors bei Variation der Temperatur sowie der Basizität. Zur Vereinfachung nimmt dabei der Phosphoraktivitätskoeffizient den Wert 1 an. Wie in der Grafik ersichtlich, steigt der Verteilungsgrad mit zunehmender Sauerstoffaktivität an. Außerdem fördern niedrigere Temperaturen sowie hohe Schlackenbasizitäten die Entphosphorungsreaktion. Der Einfluss der Temperatur stellt sich ausgeprägter dar

als jener der Basizität. Dies begünstigt die Entphosphorung bei der Roheisenvorbehandlung (Temperatur etwa 1.350 °C, niedrige Basizität), da die Phosphorverteilung bei Abstichbedingungen im LD-Konverter (Temperatur ca. 1.650 °C, dafür höhere Basizität) kleiner ist. Bei üblichen Kohlenstoffgehalten im Roheisen beträgt die Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht allerdings nur $6 \cdot 10^{-4}$, was sich als zu gering für eine effektive Entphosphorung herausstellt. [14]

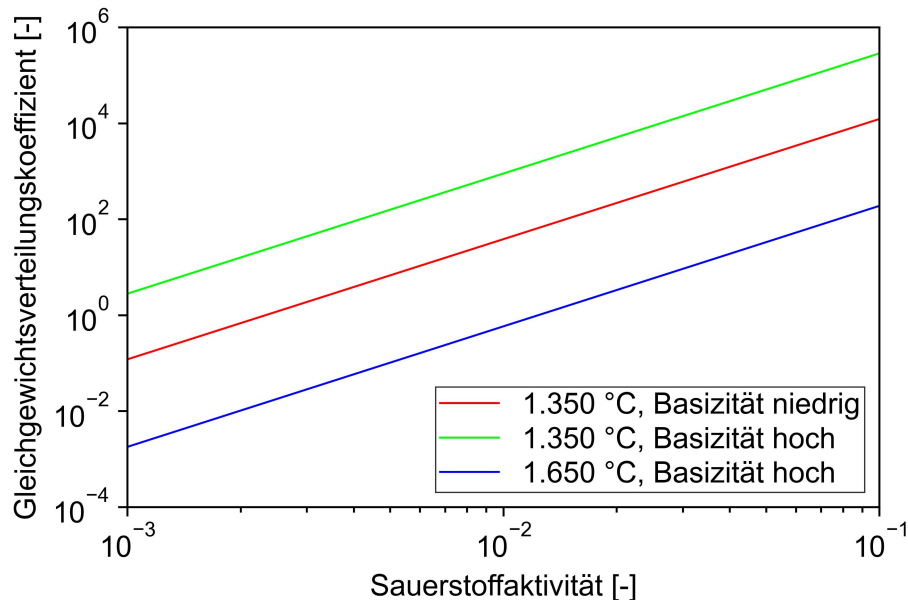


Abbildung 4-3: Abhängigkeit der Phosphorverteilung von der Sauerstoffaktivität bei unterschiedlichen Temperaturen und Basizitäten, die saurere Schlacke enthält 32,4 wt.% (CaO) und 21,6 wt.% (SiO₂), die basischere 43,2 wt.% (CaO) und 10,8 wt.% (SiO₂) bei 25 wt.% (FeO), 8 wt.% (MnO), 8 wt.% (MgO) sowie 5 wt.% (P₂O₅), adaptiert von [14]

Messungen der Sauerstoffaktivität im Metallbad und in der Schlacke liefern unterschiedliche Werte. In ersterem dominiert der gelöste Kohlenstoff diese Größe, in letzterer ihr (FeO)-Gehalt. Um eine möglichst hohe Verschlackung des Phosphors zu erzielen, sollte die Sauerstoffaktivität an der Grenzfläche möglichst hoch sein. [83]

Unter diesen Ungleichgewichtsbedingungen hängt die Verteilung weniger von thermodynamischen sondern mehr von kinetischen Vorgängen ab [84]. Die in realen Prozessen erreichten Werte liegen hierbei deutlich unter den im Gleichgewicht ermittelten [14].

Zum besseren Verständnis der kinetischen Phänomene dient das gekoppelte Reaktionsmodell. Es geht davon aus, dass sich die Elemente an der Phasengrenzfläche im Gleichgewicht befinden. Diese ist auf beiden Seiten von Grenzschichten umgeben, deren Gehalte abhängig von der Ortskoordinate variieren. Für eine allgemeine Oxidationsreaktion der Form „[Me] + n[O] \rightleftharpoons (MeO_n)“ berechnet sich die spezifische Übergangsgeschwindigkeit des Ele-

ments $[Me]$ in die Schlacke durch **Gleichung 4-10**. [85]

$$j_{[Me]} = \beta_{[Me]}^{Metall} \cdot \frac{\rho_{Metall}}{M_{Me}} \cdot (w_{[Me]}^{\infty} - w_{[Me]}^*) = \beta_{(MeO_n)}^{Schlacke} \cdot \frac{\rho_{Schlacke}}{M_{MeO_n}} \cdot (w_{(MeO_n)}^* - w_{(MeO_n)}^{\infty}) \quad (4-10)$$

Da die Entkohlungsreaktion eine Gasbildung zur Folge hat, unterscheidet sich ihre Definition von jenen der Metall-Schlacke-Übergänge. Hier steht dem Kohlenstofffluss aus dem Bad die Bildung von $\{CO\}$ gegenüber (siehe **Gleichung 4-11**), deren Kinetik die Geschwindigkeitskonstante G_{CO} als Proportionalitätsfaktor zum $\{CO\}$ -Partialdruck beschreibt. Diese gibt die pro Zeiteinheit entstandene Stoffmenge der Gasphase an, bezogen auf die Reaktionsfläche. [86]

$$j_{[C]} = \beta_{[C]}^{Metall} \cdot \frac{\rho_{Metall}}{M_C} \cdot (w_{[C]}^{\infty} - w_{[C]}^*) = G_{CO} \cdot \left(\frac{p_{\{CO\}}^*}{p^0} - 1 \right) \quad (4-11)$$

Die Aufstellung dieser Flussdichten-Formeln erfolgt für alle relevanten Reaktionen des zu analysierenden Prozesses. Für die Roheisenentphosphorung beispielsweise gilt es, Phosphor, Sauerstoff, Eisen, Kohlenstoff, Silizium, Mangan und Schwefel zu berücksichtigen. Erweiterte Untersuchungen umfassen auch Vanadium und Niob [87]. Durch diese Gleichungen sowie der Bedingung zur Ladungserhaltung lassen sich mithilfe dieses gekoppelten Reaktionsmodells die Konzentrationsänderungen aller beteiligten Elemente berechnen. [85]

Es ist auch möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit zu analysieren. Unter der Annahme, dass die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte die Diffusionen der Elemente durch die Grenzschichten darstellen, ergibt sich der in **Gleichung 4-12** angegebene Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit v_P . [14]

$$v_P = -\frac{dw_{[P]}}{dt} = \frac{A_{Grenzfläche} \cdot \beta_{[P]}^{Metall}}{V_{Metall}} \left(w_{[P]} - w_{[P]}^{GGW} \right) \quad (4-12)$$

Bei der Definition der Reaktionsgeschwindigkeit kann auch der Massentransport des Phosphats in der Schlacke als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen werden. Es ergibt sich in diesem Fall allerdings ebenso ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, das sich in das oben angegebene umrechnen lässt. [88]

Aus dem sehr hohen Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten für in der Praxis verwendete Bedingungen resultiert ein sehr geringer Gleichgewichtsposphorgehalt. Da die Transportvorgänge allerdings die Gleichgewichtseinstellung behindern, sind die in realen Prozessen erreichbaren Phosphorendgehalte um ein vielfaches höher. Daher erfolgt bei der Umformung des Geschwindigkeitsgesetzes auf die in **Gleichung 4-13** angegebene Geschwindigkeitskonstante k_P die Vernachlässigung des Phosphorgehalts im Gleichgewicht. [14]

$$k_p = \frac{A_{\text{Grenzfläche}} \cdot \beta_{[\text{P}]^{\text{Metall}}}}{V_{\text{Metall}}} = \frac{\ln\left(\frac{w_{[\text{P}]}}{w_{[\text{P}]^0}}\right)}{t} \quad (4-13)$$

In der Formel ist ersichtlich, dass eine hohe spezifische Oberfläche die Entphosphorungsreaktion durch Steigerung ihrer Geschwindigkeitskonstante fördert. Dies begründet den Einsatz von Rührern bei der Roheisenvorbehandlung, die sowohl mechanisch ausgebildet sein können oder den Impuls eines Gasstromes ausnutzen [86].

Festzuhalten gilt es auch den Einfluss von im Metallbad gelöstem Silizium auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wie in **Abbildung 4-4** zu sehen, sinkt die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmendem Siliziumgehalt im Roheisen. Die Begründung liegt im Verbrauch von Sauerstoff für die Siliziumverschlackung, weshalb zur Entphosphorung nur eine geringere Menge zur Verfügung steht. Dass die Effektivität letzterer positiv mit dem Sauerstoffangebot korreliert, wurde bereits weiter oben dargelegt. [14]

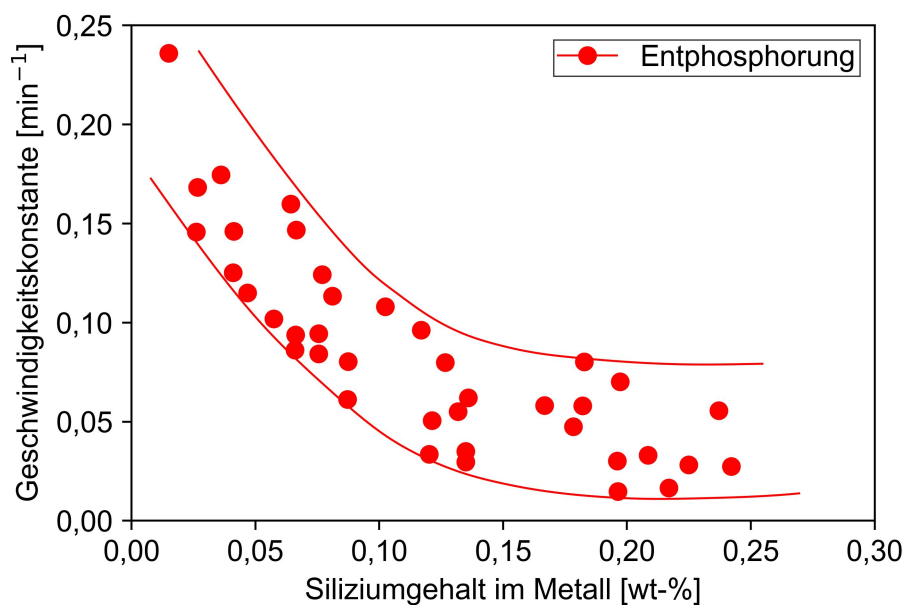


Abbildung 4-4: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Entphosphorungsreaktion vom Siliziumgehalt des Metallbads, adaptiert von [14]

Zusammengefasst seien noch einmal die wichtigsten Punkte zu den Grundlagen der Entphosphorung erwähnt:

- Die Entphosphorungsreaktion ist exotherm, weshalb niedrige Temperaturen ihren Ablauf begünstigen.
- Eine ausreichende Sauerstoffaktivität an der Phasengrenze bestimmt wesentlich die Effizienz der Entphosphorung.

- Die verwendeten basischen Schlacken müssen in der Lage sein, möglichst viel Phosphor aufzunehmen und die (P_2O_5) -Aktivität klein zu halten. Dies geschieht hauptsächlich durch die Entstehung von $(3 CaO \cdot P_2O_5)$, welches wiederum feste Mischkristalle mit $(2 CaO \cdot SiO_2)$ bildet.
- Stärkere Durchmischung der Schmelze fördert die diffusionskontrollierte Grenzflächenreaktion.

Nachdem nun ein Überblick über die thermodynamischen und kinetischen Grundlagen der Entphosphorung geschaffen wurde, folgt in den nächsten Abschnitten eine genauere Beschreibung einzelner Verfahrensabläufe.

4.1.2 Entphosphorung im Konverter

Dies stellt die klassische Verfahrensrouten dar. Im LD-Konverter (siehe **Abbildung 4-5**) erfolgt durch Sauerstoffaufblasen neben der Entkohlung auch die Entphosphorung und Entsilizierung. Übliche Gehalte beim Abstich betragen um 0,01 wt.% [P]. [89]

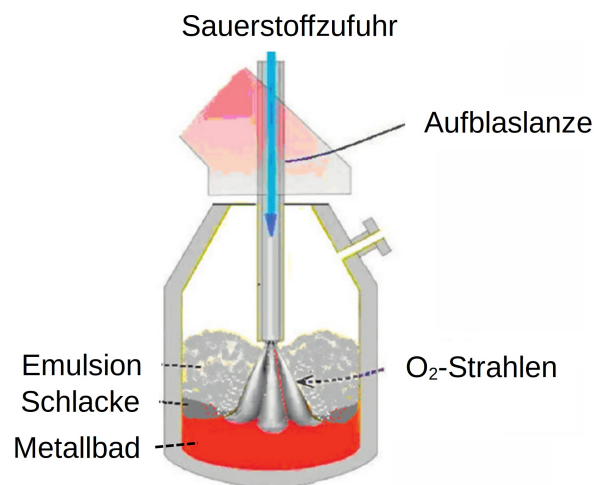


Abbildung 4-5: Schematische Skizze eines LD-Konverters, adaptiert von [90]

Bei Blasbeginn beginnt zuerst das Silizium abzubrennen und fördert dadurch die Kalkauflösung. Durch höhere Siliziumgehalte im Roheisen lassen sich größere Schlackenmengen realisieren, wodurch tiefere Phosphorgehalte erreichbar sind. Allerdings führt dies auch zu einem geringeren Rohstahlausbringen. Die noch niedrigen Temperaturen bedingen eine Beschleunigung der endothermen Entphosphorungsreaktion. Während der Hauptentkohlungsphase kommt es zu einer Rückreduktion des Phosphors aus der Schlacke aufgrund des verminderten (FeO) -Angebots. Da dieser gegen Ende des Blasprozesses bedingt durch den geringen Kohlenstoffgehalt wieder ansteigt, begünstigt dies erneut die Entphosphorung. Die Endtempe-

raturen liegen bei etwa 1.650 °C. Niedrigviskose Schlacken und gute Durchmischung führen zu besserer Entphosphorung, weshalb oft Flussmittel zugegeben werden. Der übliche Flussspat (CaF_2) hat allerdings negative Auswirkungen auf die Umwelt durch Fluoremissionen und schädigt das Feuerfestmaterial. Die Zugabe von MgO beschleunigt ebenfalls die Kalkauflösung, da es die oberflächlich gebildete Dicalciumsilikatschicht um die Kalkteilchen schwächt. **Abbildung 4-6** gibt den Gehalt ausgewählter Elemente in der Metallschmelze während des Konverterprozesses wieder. [89]

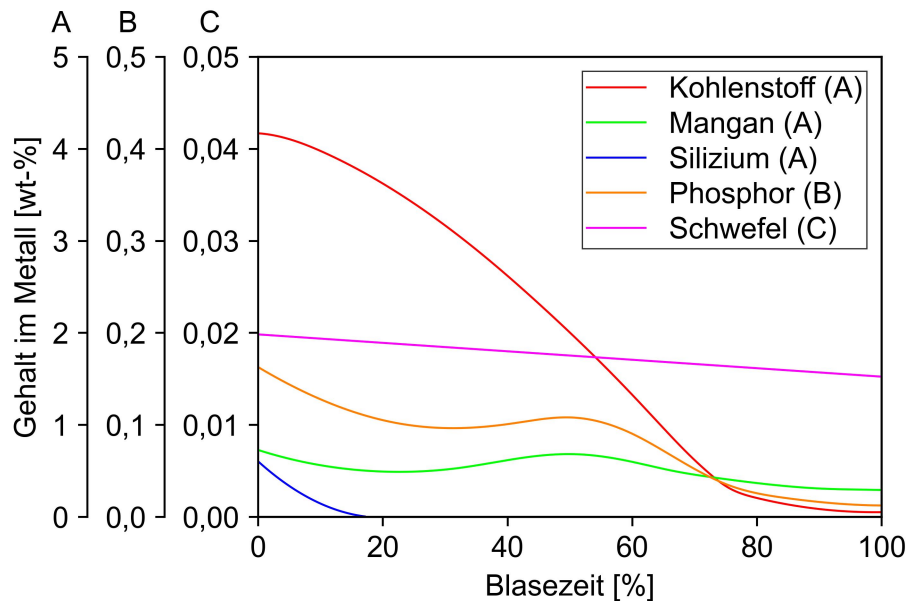


Abbildung 4-6: Verlauf einiger im Stahlbad gelösten Elemente während des Konverterprozesses, adaptiert von [89]

Durch längeres Nachblasen sind tiefere Phosphorgehalte erreichbar, allerdings auf Kosten einer erhöhten Eisenverschlackung und damit verbundenen geringeren Produktivität [35]. Mit zunehmender Abstichtemperatur sinkt die Effektivität der Entphosphorung, ebenso mit ansteigendem Kohlenstoffgehalt beim Abstich [91].

Um die Rückphosphorung aus der Schlacke während der Hauptentkohlungsphase zu verhindern, entstand die Zweischlackenfahrweise. Dabei erfolgt vor Einsetzen dieser Phase ein Abkippen der bis dahin entstandenen phosphorreichen Schlacke über den Konverterhut. Danach kommt es durch weiteres Sauerstoffaufblasen zum Kohlenstoffabbau, wo allerdings nur mehr eine geringe Schlackenmenge entsteht. Während beider Phasen werden Zuschläge wie beispielsweise Branntkalk, Dolomit und Eisenerz gesetzt. Die Entphosphorung findet überwiegend im ersten Teil des Aufblasens statt, allerdings erfordern tiefe Phosphorendgehalte auch eine ausreichende Verschlackung im zweiten. Dabei sind die Bedingungen dem thermodynamischen Gleichgewicht näher als in der ersten Phase. Nachteil dieses Verfahrens

sind verlängerte Prozesszeiten sowie ein vermindertes Rohstahlausbringen gegenüber der konventionellen Fahrweise. Dafür geschieht eine Entphosphorung auf bis zu unter 0,005 wt.% [P]. [35]

Die zweite, phosphorarme Schlacke kann nach dem Rohstahlabstich auch im Konvertergefäß verbleiben und somit in die erste Phase übergeführt werden. Außerdem ist durch den Einsatz von zwei Tiegeln möglich, die Entphosphorung und Entsilizierung nicht nur zeitlich sondern auch räumlich von der Entkohlung zu trennen. Dort kann dann die Entkohlungsschlacke in den Entphosphorungskonverter rückgeführt werden, wo sich diese weiter an (P_2O_5) anreichert und nach dem Roheisenabstich aus dem Prozess ausscheidet. [14]

4.1.3 Entphosphorung in der Roheisenvorbehandlung

Japanische Entwicklungen verlagerten aufgrund des regional höheren [P]-Gehaltes den Zeitpunkt der Entphosphorung vom LD-Konverter in die Roheisenvorbehandlung, um die dort günstigeren Bedingungen, vor allem die niedrigere Temperatur, auszunutzen. Durch Zusätze von Branntkalk und Sauerstoff erfolgt der Phosphorabbau im Roheisen. Der Sauerstoff kann über verschiedene Wege bereitgestellt werden, über Einblaslanzen gasförmig oder in Eisenoxiden gebunden. Auch Kombinationen sind möglich. Die Eisenoxide können in Erzen, Sinter oder Stäuben enthalten sein. Prinzipiell funktioniert das Verfahren einerseits durch niedrige Sauerstoffaktivität bei hoher Basizität oder umgekehrt. Da die Reaktion üblicherweise in der Torpedopfanne stattfindet (siehe **Abbildung 4-7**), ist das Schlackenvolumen limitiert. Weil niedrige Basizitäten die Schaum Schlackenbildung begünstigen, findet normalerweise erstere Verfahrensvariante Anwendung. Zusätzlich erfolgt die Entsilizierung bereits beim Roheisenabstich durch Eisenoxidzugabe mit anschließendem Abschlackvorgang. Die Entphosphorung geschieht durch Einblasen von Branntkalk und Eisenoxid in das Roheisen. Um dem großen Temperaturverlust entgegenzuwirken, kommt auch gasförmiger Sauerstoff zum Einsatz. Flussmittel dienen dazu, den hohen Schmelzpunkt der basischen Schlacken abzusenken und sie flüssig zu halten. Als Alternative zum umweltschädlichen Flussspat kommen erhöhte (FeO)-Gehalte zum Einsatz. [14]

Für ausreichende Entphosphorung kann die Basizität bei dieser Variante auch gesenkt werden, da eine hohe Sauerstoffaktivität vorherrscht. Nun gewinnt allerdings das Problem der Schaum Schlackenbildung an Relevanz, weshalb dieser Prozess aufgrund ihres höheren Reaktionsraumes in Konvertern abläuft (siehe Kapitel 4.1.2). Allerdings entfällt in diesem Fall die Roheisenentsilizierung beim Abstich, da das Silizium dann als Wärmequelle zum Schrottschmelzen dient. Bei sehr hohen [Si]-Gehalten oder um die Schlackenmenge beim Sauerstoffaufblasen zu optimieren ist dennoch ein teilweiser Abbau vor dem Konverter

möglich. [14]

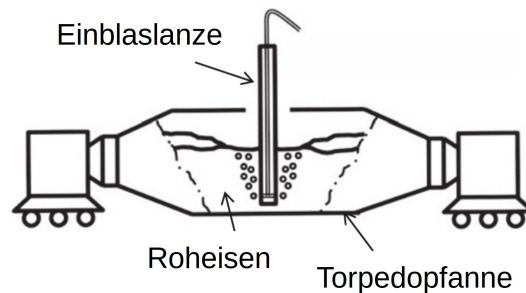


Abbildung 4-7: Schematische Darstellung der Roheisenentphosphorung in einer Torpedopfanne, adaptiert von [14]

Mit den Verfahren der Roheisenentphosphorung sind durch die optimalen Bedingungen tiefste Endgehalte möglich. Als Nachteil stellen sich die hohen Investitionskosten in die erforderlichen Anlagen heraus. [35]

4.1.4 Entphosphorung in der Sekundärmetallurgie

Die Entphosphorung ist heutzutage bereits vor dem Abstich aus dem LD-Konverter abgeschlossen. Die Mitlaufschlacke muss für tiefste Phosphorgehalte im fertigen Produkt minimiert werden. Bei der Desoxidation kommt es nämlich zur Rückreduktion des in die Pfannenschlacke übertragenen Phosphoroxids. [34]

Eine mögliche Variante zur sekundärmetallurgischen Entphosphorung stellt eine Adaptierung des früher verwendeten Perrin-Verfahrens dar. Dabei kommt es durch die kinetische Energie des Rohstahls beim Abstich aus dem LD-Konverter zur intensiven Durchmischung mit einer synthetischen Schlacke bestehend aus (CaO) , (FeO) und (CaF_2) . Durch Inertgasspülen kann die Reaktionszeit verlängert werden. Nach dem Abziehen der phosphorreichen Schlacke erfolgt die Aufgabe der Pfannenschlacke. Anschließend wird der Rohstahl desoxidiert. Nachteile dieser Prozesse liegen in ihrer schlechten Kontrollierbarkeit sowie im erhöhten Feuerfestverschleiß durch die aggressiven, (FeO) -haltigen Schlacken. [34]

4.2 Verfahren zur Entschwefelung

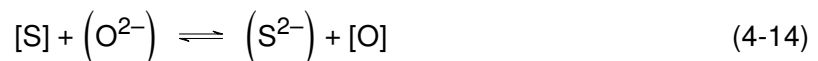
Die Entschwefelungsverfahren lassen sich anhand ihrer Reaktionsart in zwei Gruppen einteilen. Bei der einen erfolgt die Entschwefelung durch die Aufnahme des im Stahl gelösten Schwefels in einer Behandlungsschlacke. Die anderen Verfahren beruhen auf der Einblasung

schwefelaffiner Elemente in das Metallbad, welche dort direkt zur Reaktion kommen und sich anschließend als Schlacke abscheiden. [91]

Dieser Abschnitt behandelt zuerst die thermodynamischen und kinetischen Grundlagen der beiden Entschwefelungsarten, bevor es anschließend eine Beschreibung der industriell verwendeten Verfahren gibt. Begonnen wird dabei mit jenen der Roheisenvorbehandlung, danach folgen die sekundärmetallurgischen Prozesse.

4.2.1 Thermodynamische und kinetische Grundlagen der Schlackenreaktionsentschwefelung

Gleichung 4-14 gibt die Reaktionsgleichung der Entschwefelung mit einer Pfannenschlacke an. Ihre Gleichgewichtskonstante K_S ist in **Gleichung 4-15** ersichtlich. Höhere Aktivitäten von [S] und (O^{2-}) begünstigen den Reaktionsablauf, ebenso wie eine Absenkung jener von [O] und (S^{2-}) . [14]



$$K_S = \frac{a_{(S^{2-})} \cdot a_{[O]}}{a_{[S]} \cdot a_{(O^{2-})}} \quad (4-15)$$

Die Zusammensetzung der Metallschmelze beeinflusst ihre Schwefelaktivität, wie in **Gleichung 4-16** durch den Schwefelaktivitätskoeffizienten ausgedrückt. Die Elemente Kohlenstoff, Silizium und Aluminium bewirken eine Steigerung, während Sauerstoff, Titan, Schwefel, Mangan und Chrom absenkend wirken. Die Schwefelaffinität eines Roheisens mit 4,5 wt.% [C] und 0,5 wt.% [Si] beträgt daher etwa das Fünffache der von Rohstahl mit 0,1 wt.% [C] sowie 0,01 wt.% [Si]. Von diesem Gesichtspunkt aus stellt sich die Entschwefelung in der Roheisenvorbehandlung vorteilhafter dar als durch sekundärmetallurgische Maßnahmen. [14]

$$\lg f_{[S]} = \sum_{[Me]} \left(e_{[S]}^{[Me]} \cdot w_{[Me]} \right) = 11,1 w_{[C]} + 7,5 w_{[Si]} + 4,1 w_{[Al]} - 270 w_{[O]} - 180 w_{[Ti]} - \left(1,8 - \frac{12.000 \text{ K}}{T} \right) w_{[S]} - 2,6 w_{[Mn]} - \left(4,0 - \frac{9.420 \text{ K}}{T} \right) w_{[Cr]} \quad (4-16)$$

Eine Betrachtung der Sauerstoffaktivität im Metallbad liefert ein etwas anders Bild. Für gute Entschwefelung sind niedrige Werte vorteilhaft. Die Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht von Kohlenstoff mit Sauerstoff liegt allerdings höher als jene von Aluminium mit Aluminiumoxid, was auf tiefere Endschwefelgehalte in der Sekundärmetallurgie bei aluminiumdesoxidierten Stählen hindeutet. Betrachtet man allerdings auch die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit dieser Gleichgewichte, lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen an den

beiden Zeitpunkten ähnliche Gleichgewichtsaktivitäten von Sauerstoff ermitteln. Dies ist in **Abbildung 4-8** grafisch veranschaulicht. [14]

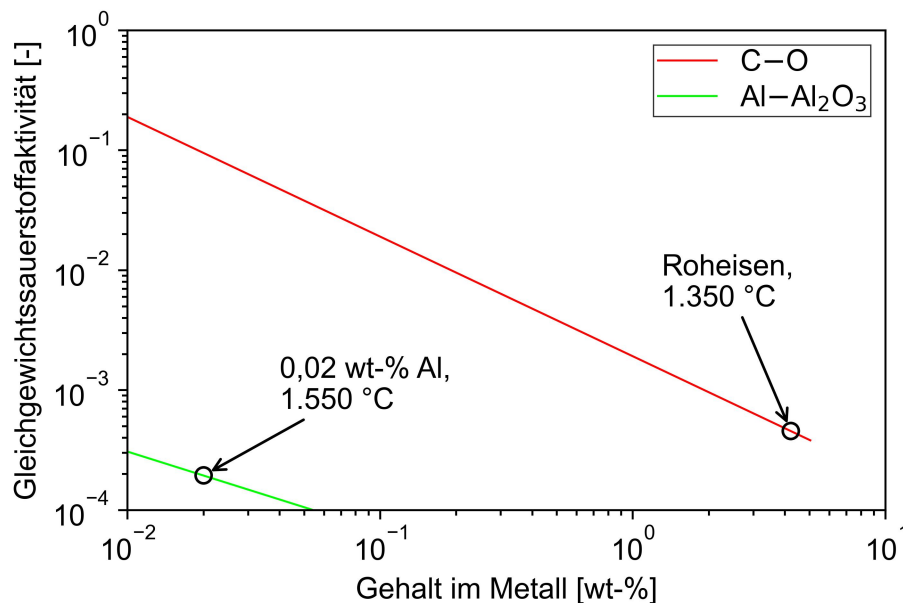
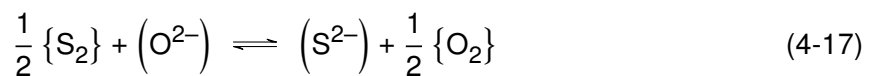


Abbildung 4-8: Vergleich der Gleichgewichtssauerstoffaktivität von Roheisen und aluminiumdesoxidiertem Rohstahl, adaptiert von [14]

Da die Aktivitäten der Schwefel- und Sauerstoffionen in der Schlacke schwierig zu ermitteln sind, dient die Schwefelkapazität $C_{S^{2-}}$ als Kennwert für den Ablauf der Entschwefelungsreaktion. Bei konstanter Temperatur ist sie spezifisch für eine bestimmte Schlackenzusammensetzung. Je höher dieser Wert, desto mehr (S^{2-}) -Ionen lassen sich in der Schlacke lösen, was tiefere Endschwefelgehalte der Metallschmelze bedeutet. Ihre Berechnung (siehe **Gleichung 4-18**) basiert auf der Gleichgewichtskonstante der in **Gleichung 4-17** angegebenen Reaktion $K_{S^{2-}}$. [92]



$$C_{S^{2-}} = \frac{w_{(S^{2-})} \cdot p_{\{O_2\}}^{1/2}}{p_{\{S_2\}}^{1/2}} = \frac{K_{S^{2-}} \cdot a_{(O^{2-})}}{f_{(S^{2-})}} \quad (4-18)$$

Für die Entschwefelung lässt sich ebenfalls ein Gleichgewichtsverteilungskoeffizient L_S definieren, wie in **Gleichung 4-19** angegeben. Er stellt das Verhältnis des in der Schlacke befindlichen Schwefels zum im Stahl gelösten Schwefel im thermodynamischen Gleichgewicht dar. Umso höhere Werte er einnimmt, desto effektivere Entschwefelung ist möglich. Eine Umrechnung vom Verteilungsgrad auf die Schwefelkapazität der Schlacke ergibt sich über die Gleichgewichtskonstanten der Lösereaktionen von gasförmigem Schwefel (K_{S_2} für

Gleichung 4-20) und Sauerstoff (K_{O_2} für **Gleichung 4-21)** in der Schmelze. [14]

$$L_S = \frac{w_{(S)}}{w_{[S]}} = \frac{C_{S^{2-}} \cdot f_{[S]} \cdot K_{O_2}}{a_{[O]} \cdot K_{S_2}} \quad (4-19)$$



Mit steigender Schlackenbasizität nimmt die Schwefelkapazität zu, ebenso mit sich erhöhender Temperatur. Selbiges gilt für den Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten, da er positiv mit ersterem Kennwert korreliert [14]. **Abbildung 4-9** zeigt diese Zusammenhänge. Als Basizitätsmaß dient dabei die optische Basizität, welche nachfolgend kurz erklärt wird. [93]

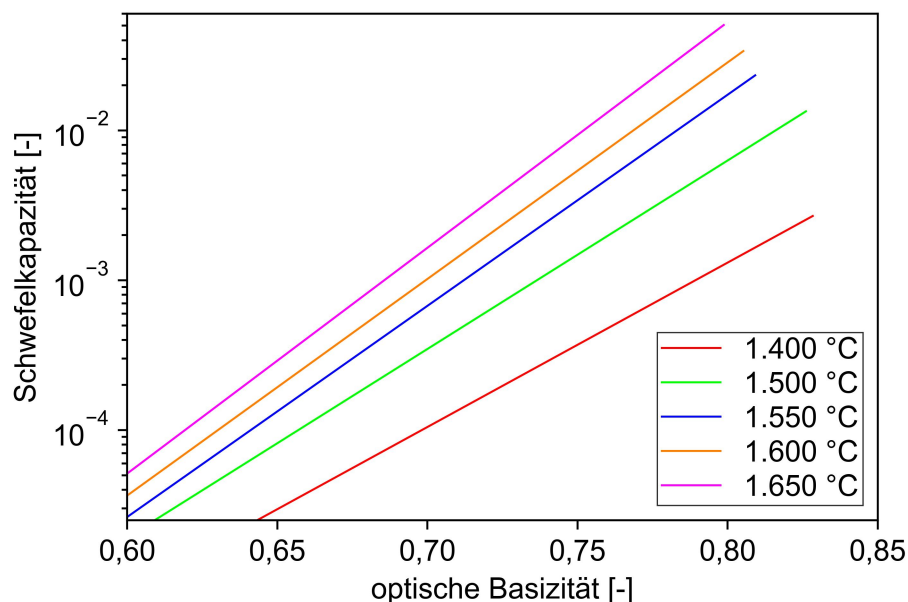


Abbildung 4-9: Abhängigkeit der Schwefelkapazität der Schlacke von der Basizität bei unterschiedlichen Temperaturen, adaptiert von [93]

Die optische Basizität Λ kann in transparenten Schmelzen über spektroskopische Methoden gemessen werden und diente ursprünglich zur Bestimmung der Lewis-Basizität von Gläsern. Sie gibt das Verhältnis der Elektronenpaardonatorstärke der Oxide zu jener der freien Sauerstoffionen an. Aufgrund ihrer Korrelation mit der Elektronegativität des Kations lässt sich die optische Basizität auch für lichtundurchlässige Schlacken anwenden. Für eine beliebige Schlackenzusammensetzung ergibt sie sich aus einer gewichteten Mittelwertbildung der optischen Basizitäten der reinen Oxide Λ_{MeO} , wie in **Gleichung 4-22** angegeben. Der Faktor X_{MeO} bezeichnet den äquivalenten Kationenanteil, entsprechend dem durch die jeweilige Kationenladung neutralisierten Anteil der Elektronen. Er kann auf unterschiedliche Weise

berechnet werden, eine mögliche stellt **Gleichung 4-23** dar. Darin gibt $N_{\text{O}}^{\text{MeO}}$ die Anzahl der Sauerstoffatome in der Verbindung MeO an. [93]

$$\Lambda = \sum_{\text{MeO}} \left(X_{\text{MeO}} \cdot \Lambda_{\text{MeO}} \right) \quad (4-22)$$

$$X_{\text{MeO}} = \frac{x_{\text{MeO}} \cdot N_{\text{O}}^{\text{MeO}}}{\sum_{\text{MeO}} (x_{\text{MeO}} \cdot N_{\text{O}}^{\text{MeO}})} \quad (4-23)$$

Bei Entschwefelung durch Reaktionen an der Metall-Schlacke-Grenzschicht bindet hauptsächlich das (CaO) den Schwefel als (CaS) [91]. Dabei sind hochbasische Schlacken nahe der (CaO)-Sättigung besonders vorteilhaft [34].

Nach der Erläuterung der thermodynamischen Grundlagen erfolgt nun die Beschreibung der Reaktionskinetik. Die Schlackenreaktionsentschwefelung basiert auf einer diffusionskontrollierten Grenzflächenreaktion und besitzt erste Ordnung in Bezug auf die Geschwindigkeitskonstante k_{S} . Daher kann die Entschwefelungsgeschwindigkeit v_{S} wie in **Gleichung 4-24** angeschrieben werden und es folgt daraus die in **Gleichung 4-25** angegebene, zur Entphosphorung (siehe Kapitel 4.1) analoge, Beziehung. [50]

$$v_{\text{S}} = -\frac{dw_{[\text{S}]}}{dt} = k_{\text{S}} \left(w_{[\text{S}]} - w_{[\text{S}]}^{\text{GGW}} \right) \quad (4-24)$$

$$k_{\text{S}} = \frac{\ln \left(\frac{w_{[\text{S}]}^0}{w_{[\text{S}]}} \right)}{t} \quad (4-25)$$

Die gebildeten Calciumsulfide bilden eine festhaftende Deckschicht um die eingeblasenen Kalkpartikel. Unter der Annahme, dass die Diffusion von Schwefel durch diese Grenzschicht ins Innere geschwindigkeitsbestimmend ist, ergibt sich der in **Gleichung 4-26** beschriebenen Ausdruck für die Entschwefelungsgeschwindigkeit. Darin bezeichnet D_{S} den Diffusionskoeffizient von Schwefel in der Reaktionsproduktschicht mit der Dicke δ . Es kann die positive Auswirkung einer Erhöhung der Phasengrenzfläche auf die Entschwefelungsreaktion festgestellt werden. [14]

$$v_{\text{S}} = \frac{A_{\text{Grenzschicht}} \cdot D_{\text{S}} \cdot w_{[\text{S}]}^*}{\delta \cdot V_{\text{Metall}}} \quad (4-26)$$

Letztere Aussage bestätigt auch ein Blick auf sekundärmetallurgische Schlackenentschwefelungsverfahren. Dort erfolgt üblicherweise eine Pfannenspülung mit Argon, um eine gute Durchmischung und damit hohe Phasengrenzfläche zwischen Rohstahl und Schlacke zu erzeugen. Als Kenngröße dient die in **Gleichung 4-27** angegebene spezifische Rührleistung $\dot{\epsilon}$, welche sich aus den auf das eingeleitete Gas wirkenden Auftriebskräften herleiten lässt. Darin steht h für die Tiefe der Gaseinbringung und P_0 für den Umgebungsdruck an der Badoberfläche. Über

die in **Gleichung 4-28** angegebene Beziehung hängt die spezifische Rührleistung mit der Geschwindigkeitskonstante der Entschwefelungsreaktion zusammen. Die Bezugsgröße $\dot{\epsilon}^0$ beträgt dabei 1 W/t. [91]

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{n}_{Gas} \cdot R \cdot T}{m_{Metall}} \ln \left(1 + \frac{\rho_{Metall} \cdot g \cdot h}{P_0} \right) \quad (4-27)$$

$$k_S = 8 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1} \cdot \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}^0} \right)^{2,1} \quad (4-28)$$

Abbildung 4-10 stellt die geschilderten Korrelationen grafisch dar. Durch Unterdruck an der Badoberfläche kann die Spülgasmenge bei gleicher spezifischer Rührleistung vermindert werden. Um eine Durchmischung zwischen Rohstahl und Schlacke zu erzielen, muss dieser Kennwert über 80 W/t liegen. Dann ist eine Geschwindigkeitskonstante von mehr als $0,08 \text{ min}^{-1}$ zu erwarten. [91]

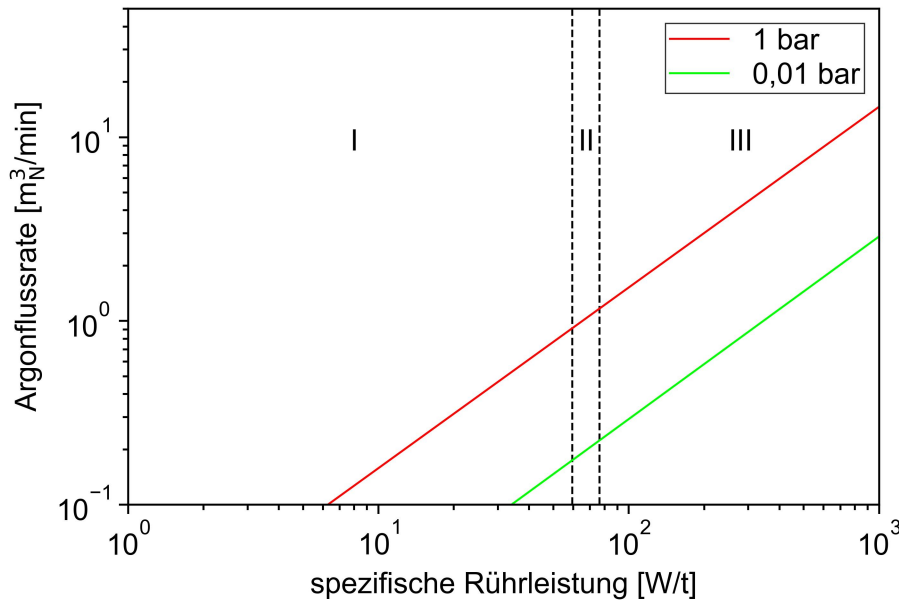


Abbildung 4-10: spezifische Rührleistung bei verschiedenen Umgebungsdrücken durch Argoneinleitung 3 m unter der Badoberfläche einer 200 t-Schmelze, Bereich I: keine Metall-Schlacke-Durchmischung, Bereich II: Übergangsregion, Bereich III: Durchmischung, adaptiert von [91]

Es ist üblich, den Branntkalk nicht nur auf das Metallbad aufzubringen, sondern auch fein verteilt über Tauchlanzen einzublasen. Die an den eingeblasenen Kalkteilchen anhaftende Reaktionsproduktschicht behindert die Entschwefelung. Daher sind kleinere und porösere Partikel von Vorteil, da sie die Grenzfläche stark erhöhen [14]. Wenn durch erhöhten Siliziumgehalt eine dichte Dicalciumsilikatschicht entsteht, reduziert dies die Entschwefelungsgeschwindigkeit stark. Bildet sich allerdings durch gelöstes Aluminium Tricalciumaluminat ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) beein-

flusst es die Reaktion nicht, da dieses Produkt die Schwefeldiffusion nicht erschwert. Zwischen dem festen Branntkalk und der Schlacke findet kein Schwefeltransfer statt. Die Entschwefelung erfolgt über die Flüssigphase, die enthaltenen Feststoffe dienen nur zur Lieferung von CaO an die Schlacke. [94]

4.2.2 Thermodynamische und kinetische Grundlagen der Einblasentschwefelung

Dabei erfolgt eine Einblasung schwefelaffiner Elemente in die Metallschmelze, wo diese dann direkt zur Reaktion kommen und das Produkt in die Schlacke wandert. Grundsätzlich finden Calciumcarbid, Magnesium und Natriumcarbonat Anwendung. Aufgrund gesteigerter Umweltschutzanforderungen besitzt letzteres überwiegend keine Bedeutung mehr [95]. Die Löslichkeit von Magnesium in der Metallschmelze ist bei tieferen Temperaturen höher, was eine bessere Magnesiumausnutzung und damit geringere Kosten zur Folge hat [89]. Das Gleichgewicht mit reinem Magnesiumdampf bei Atmosphärendruck liegt bei einer Temperatur von 1.250 °C im Bereich von 0,6–0,8 wt.% [Mg], weshalb dieses Reagenz bei der Roheisenentschwefelung zur Anwendung kommt [14]. Beim Einblasen von Calciumcarbid dissoziiert dieses zuerst und das gasförmige Calcium reagiert anschließend mit dem gelösten Schwefel. Calcium und Eisen sind unter Atmosphärendruck praktisch ineinander unlöslich, bei Partialdrücken von 14 bar beträgt die maximale Löslichkeit 0,032 wt.% [Ca] für eine Temperatur von 1.600 °C [11]. Magnesium stellt daher das stärkere Entschwefelungsmittel dar, es sind tiefere Endgehalte bei geringeren spezifischen Verbräuchen erreichbar. Diesen Sachverhalt zeigt **Abbildung 4-11**. Dabei muss angemerkt werden, dass eigentlich Calcium die höhere Schwefelaffinität besitzt (siehe **Abbildung 2-4**). Normalerweise kommen die Stoffe nicht alleine sondern in Kombinationen zum Einsatz, auch mit Kalkmehl oder Branntkalk. [91]

Nach dieser Einführung in die Thermodynamik erfolgt nun eine Beschreibung der Reaktionskinetik. Bei der Entschwefelung mit Calciumcarbid kommt es hauptsächlich während dem Aufsteigen der Gasblasen zur Reaktion von gebildetem Calciumdampf mit dem gelösten Schwefel zu Calciumsulfid. Höhere Temperaturen fördern diese Entschwefelungsart, da die Dissoziationsreaktion endotherm ist [96]. Dabei entsteht auch eine Graphitschicht. Die beiden Produkte wachsen und bilden eine Grenzschicht, durch die das gasförmige Calcium diffundieren muss, um zum Reaktionsort zu gelangen. Den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Reaktion stellt allerdings die Diffusion des Schwefels durch die Produktschicht dar. Daher verläuft auch diese Entschwefelungsreaktion diffusionskontrolliert und besitzt erste Ordnung hinsichtlich der Geschwindigkeitskonstante. [97]

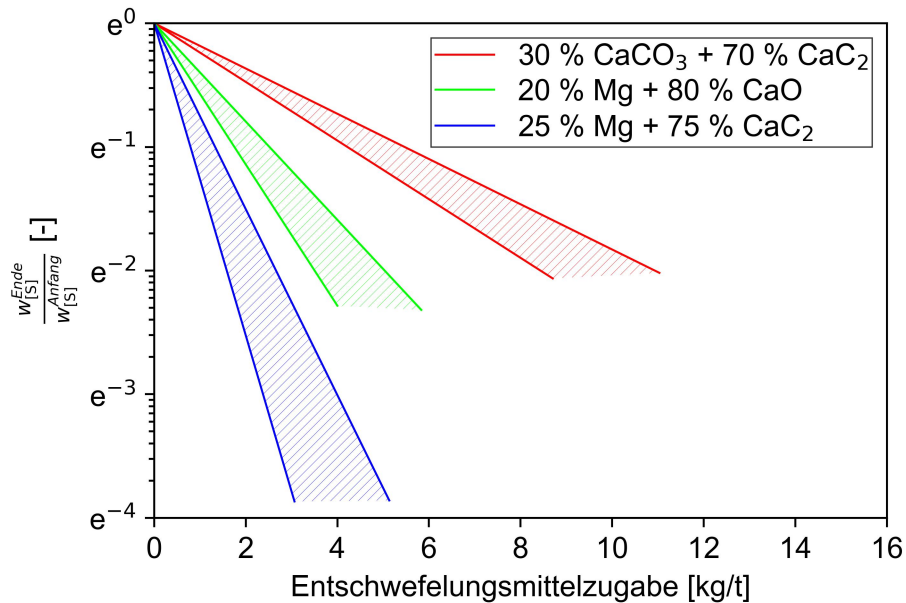


Abbildung 4-11: spezifische Verbräuche unterschiedlicher Entschwefelungsmittel bei Einblasung in der Roheisentransportpfanne, adaptiert von [91]

Bei der Entschwefelung mit Magnesium wird eine sich bildende Magnesiumsulfidschicht um die Gasblasen durch die metallostatistischen Kräfte soweit zerstört, dass sich das Entschwefelungsmittel im Metallbad auflösen kann. Die Diffusivitäten von Magnesium und Schwefel besitzen die gleiche Größenordnung ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). Ausscheidungen des Magnesiumsulfids erfolgen hauptsächlich heterogen an bereits existierenden Keimen. Dieser Reaktionsmechanismus läuft ebenfalls diffusionskontrolliert ab. [98]

Bei der kombinierten Verwendung von Calciumcarbid und Magnesium liegen an der Phasengrenze Mg, CaS, CaC_2 und MgO nebeneinander vor [99]. In üblichen, (CaO)-haltigen Entschwefelungsschlacken findet sich nach Prozessende ebenfalls kein Magnesiumsulfid mehr. Die Begründung liegt in der höheren Schwefelaffinität des Calciums (sichtbar auch in **Abbildung 2-4**), weshalb die beiden Verbindungen ihre Nichtmetallelemente austauschen. Das (CaO) wird zu (CaS) und aus (MgS) entsteht (MgO). [100]

Da die thermodynamischen und kinetischen Grundlagen beider Verfahrensvarianten nun dargelegt worden sind, erfolgt hier eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Punkte:

- Es gibt zwei unterschiedliche Reaktionsarten. Bei der einen reagieren Stahl und Schlacke, wobei der Schwefel in letztere übergeht und bei der anderen kommen schwefelaffine Elemente zum Einsatz, die sich teilweise in der Schmelze auflösen und dort Sulfide bilden.
- Beide Mechanismen sind diffusionskontrolliert. Besonders bei den Schlackenreaktions-

verfahren fördert intensive Durchmischung den Stoffübergang.

- Hohe Temperaturen begünstigen die Entschwefelungsreaktion.
- Eine geringe Sauerstoffaktivität im Metallbad ist Voraussetzung für tiefste Endschwefelgehalte.
- Je höher die Basizität der Schlacke, desto mehr Schwefel kann sie aufnehmen. Sie sollte mit (CaO) gesättigt sein, um möglichst viel Schwefel durch die Auflösung des Kalks als (CaS) abbinden zu können.

Im Konverter findet aufgrund der oxidierenden Bedingungen fast kein Schwefelabbau statt (siehe **Abbildung 4-6**), weshalb das Roheisen vorher entschwefelt wird. Damit lassen sich Gehalte von etwa 0,01 wt.%[S] erzielen. Sind an Stahlsorten höhere Anforderungen gestellt, müssen sekundärmetallurgische Behandlungen zur Tiefentschwefelung erfolgen. [50]

Die nachfolgenden Abschnitte beschreiben nun einige industriell verwendete Prozesse zur Entschwefelung. Begonnen wird mit den Verfahren der Roheisenvorbehandlung, anschließend gibt es eine Erklärung der sekundärmetallurgischen Methoden.

4.2.3 Entschwefelung in der Roheisenvorbehandlung

Häufig findet die Roheisenentschwefelung mit Calciumcarbid Anwendung. Dieses wird üblicherweise über Tauchlanzen in die Transportpfannen eingeblasen. Begonnen haben diese Verfahren zwar in Torpedopfannen, aufgrund der Nachteile, wie z.B. Verringerung des Transportvolumens durch Schlackenreste, erhöhten Feuerfestmaterialverschleiß, schlechterer Entschwefelungsmittelausnutzung und gezielter Schwefelgehaltseinstellung einzelner Chargen, verlagerte sich der Behandlungsort im Laufe der Zeit immer mehr ins Stahlwerk [89]. Zum Einsatz kommt dabei nicht reines CaC_2 , sondern kombiniert mit Kalkmehl, Branntkalk und Verbindungen, die bei Kontakt mit der Schmelze nicht-oxidierende Gase freisetzen. Diese unterstützen die Feststoffverteilung in der Schmelze, zusammen mit dem Trägergas sowie dem Kohlendioxid, welches aus dem Kalkmehl entsteht. Um die Kühlung durch die Kalkdissoziation abzuschwächen, ist dieser durch weniger endotherm reagierenden Diamidkalk (CaD) ersetzbar [89]. Die Körnung der Feststoffe muss sehr fein sein, z.B. können 85 % des Carbids eine Korngröße von unter $63\ \mu\text{m}$ besitzen. Die Nachteile dieser Verfahren sind längere Behandlungszeiten sowie höhere Schlackenmengen verglichen mit Magnesiuminjektion und damit verbunden auch höhere Eisenverluste. [101]

Die modernsten Anlagen basieren auf der Einblasung von Magnesium-Branntkalk-Gemischen über Tauchlanzen. Da die Reaktion mit gelöstem Magnesium homogen abläuft,

besitzt dieses den größten Anteil an der Entschwefelung. Weniger als 5 % des abgebauten Schwefels reagieren direkt mit dem Branntkalk. Durch ihre heterogene Natur besitzt diese Reaktion eine geringere Geschwindigkeitskonstante. Dies stellt einen wesentlichen Nachteil der Schlackenreaktionsprozesse dar, verglichen mit den schneller ablaufenden Magnesiumverfahren. In der Schlacke erfolgt dann eine Umlagerung des Schwefels vom Magnesium aufs Calcium. Die größten Kosten verursachen die Eisenverluste, welche beim Abziehen der Schlacke entstehen. Diese bestehen zum Teil aus mechanisch mitgerissenem sowie in der Schlacke eingeschlossenem Eisen. Das Absenken der Schlackenviskosität, z.B. durch Temperaturerhöhung oder Optimierung der Zusammensetzung, verringert den Metalleinschlussanteil, was in weiterer Folge die Roheisenverluste reduziert. [102]

Es gibt Bemühungen, die Lanzengeometrie hinsichtlich der in der Schmelze auftretenden Strömungsfelder zu optimieren. Durch die Verwendung einer Tauchlanze mit entgegengesetzt gekrümmten, horizontalen Auslässen (siehe **Abbildung 4-12**) konnte eine Steigerung der Geschwindigkeitskonstante um etwa 20 % erreicht werden. Die Reaktanten folgen dabei der rotierenden Strömung und steigen spiralförmig auf, was ihre Verweilzeit erhöht. [103]



Abbildung 4-12: strömungstechnisch optimierte Tauchlanze [103]

Ältere Verfahren, die Magnesium als Entschwefelungsmittel nutzen wollten, brachten es in Poren von Koks (Mag-Coke) und Branntkalk (Mag-Lime) ein, oder beschichteten es mit Salzen, um die Abdampfneigung zu vermindern [98]. Das Eintauchen in das Roheisen erfolgte mit mehreren Wiederholungen in definierten Sequenzen. Auch wenn diese Verfahren gut kontrollierbar waren, besaßen sie den Nachteil von längeren Prozesszeiten sowie höheren Kosten durch geringere Magnesiumausnutzung. [89]

Mechanische Rührer kamen früher zuerst in den Roheisenrinnen am Hochofen und später in Transportpfannen im Stahlwerk zum Einsatz [89]. Um eine gute Emulsionsbildung von Roheisen und aufgebrachtener Schlacke zu bewirken, sind hohe spezifische Rührleistungen von über 120 W/t erforderlich. **Abbildung 4-13** zeigt die unterschiedliche Durchmischung von flüssigem Paraffin in einem Wassermodell in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl [104]. Sobald mit zunehmender Drehzahl der Emulsionsbereich erreicht ist, erhöht sich die

Geschwindigkeitskonstante der Reaktion stark. Um dies zu garantieren, sollte der Badspiegel unter die Unterseite des Rührers reichen. Je tiefer letzterer allerdings positioniert ist, desto besser verteilen sich die Schlacketröpfchen in der gesamten Schmelze. Daher gilt es auch hier ein Optimum zu finden. [105]

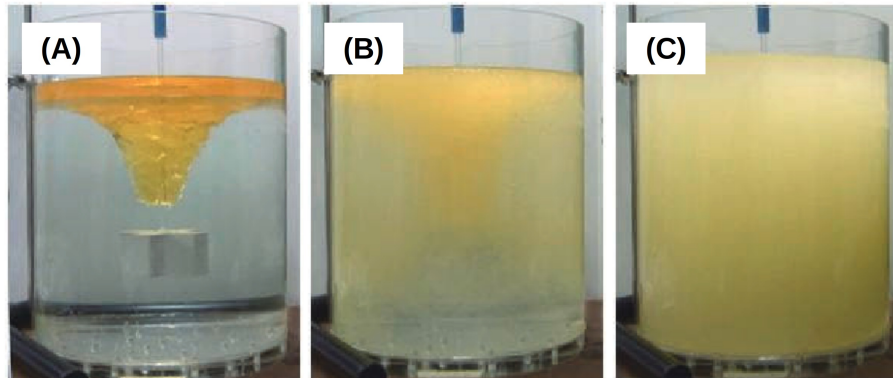


Abbildung 4-13: Einfluss der Rührerdrehzahl ((A) 137 min^{-1} , (B) 231 min^{-1} und (C) 360 min^{-1}) auf die Durchmischung von flüssigem Paraffin und Wasser in einem Modell, adaptiert von [104]

Es existieren mehrere Ausführungen von mechanischen Rührern. Der Demag-Östberg Reaction Accelerator (DORA) besteht aus einem Y-förmigen Hohlkörper, welcher aufgrund der durch die Rotation auftretenden Fliehkräfte im oberen, horizontalen Teil die Schmelze nach außen befördert. Dies bewirkt eine Ansaugung von Flüssigmetall im unteren, vertikalen Stück. Der nur teilweise in das Bad eintauchende Rheinstahl-Rührer verursacht eine turbulente Durchmischung der an der Oberfläche aufgegebenen Reaktanten mit dem Roheisen. Heutzutage hauptsächlich in Asien Anwendung findet der Kanbara-Reaktor (KR), welcher eine eintauchende Lanze mit vier Rotorblättern darstellt. Die Entschwefelungsmittelaufgabe erfolgt hierbei ebenfalls üblicherweise auf die Schmelze, allerdings ist auch eine Einblasung möglich. [106]

4.2.4 Entschwefelung in der Sekundärmetallurgie

In der Sekundärmetallurgie kommen hauptsächlich Schlackenreaktionsverfahren zum Einsatz. Da die Entschwefelung niedrige Sauerstoffaktivitäten erfordert, findet vorher eine Volldesoxidation mit Aluminium statt [89]. Das gebildete Aluminiumoxid bildet mit dem zugegebenem Branntkalk sowie weiteren Schlackenbildnern zur Viskositätsbeeinflussung die Pfannenschlacke. Für Tiefentschwefelung dürfen maximal $10 \text{ wt.}\% (\text{SiO}_2)$ sowie $0,5 \text{ wt.}\% ((\text{FeO}) + (\text{MnO}))$ enthalten sein [91]. Dies bedeutet, dass Mitlaufschlacke aus dem Primärschmelzaggregat bestmöglich zu vermindern ist. Optimale Sulfidkapazitäten liefert eine (CaO)-gesättigte, aber nicht übersättigte Schlacke. Spülen mit Argon erhöht den Reaktionsumsatz, je intensiver, desto bes-

ser. [50]

Dies geschieht entweder mit Bodenspülsteinen oder unter Verwendung einer Tauchlanze. Für hohe Argoninjektionsraten muss ein ausreichender Freibord von etwa 0,75 m eingehalten werden. Eine Abdeckung der Pfanne und Inertgasspülung der Oberfläche behindert Sauerstoffzutritt zur Schmelze. Optimal stellt sich eine Vakuumbehandlung in der VD-Anlage dar, da der Unterdruck die Durchmischung fördert (siehe **Abbildung 4-10**). [91]

Zusätzlich ermöglicht die letztere Methode den Abbau von gelöstem Stickstoff und Wasserstoff [89].

Eine Variante der Schlackenreaktionsverfahren stellt das EXOSLAG-Verfahren dar. Bei diesem verursacht eine exotherme Reaktion zwischen Aluminiumpulver und Feinerzen die Aufschmelzung des zugegebenen Branntkalks in der noch leeren Pfanne. Nach Beendigung der Reaktion erfolgt der Abstich des Primärschmelzaggregats. Durch die intensive Durchmischung kommt es zur schnellen Reaktion. Zuerst läuft die Aluminiumdesoxidation ab, anschließend die Entschwefelung. Dieser Prozess birgt einige Sicherheitsrisiken, da der flüssige Rohstahl auf die teilweise geschmolzene, synthetische Schlacke aufgebracht wird. Restfeuchtigkeitsgehalte können schwerwiegende Folgen haben. [91]

Eine Verkürzung der Entschwefelungsdauer ist durch Einblasen von Entschwefelungsmitteln in die Schmelze erzielbar. Der Thyssen-Niederrhein-Prozess (TN) sowie das Scandinavian Lancers-Verfahren (SL) stellen die ursprünglichen Entwicklungen in diesem Bereich dar. Typische Reaktanten umfassen Calcium und Branntkalk. Ersteres kommt als CaSi-Pulver zum Einsatz, um die Abdampfneigung durch Absenkung der Calciumaktivität zu reduzieren. Letzteres Reagenz gibt es üblicherweise als Mischung mit Aluminiumoxid oder Flussspat. Den Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit zu den oben beschriebenen klassischen Methoden zeigt **Abbildung 4-14**. Einen Nachteil dieser Verfahren stellt der Lanzenschleiß dar, was einen Kostennachteil mit sich bringt. [50]

Neben der Einblasung von CaSi-Pulver findet auch die Einspülung von CaSi-Fülldraht Anwendung. Letztere führt hauptsächlich zur Modifikation der Einschlüsse und trägt nur bedingt zur Entschwefelung bei. Durch Abbindung des Schwefels als Calciumsulfid sowie Transformation des Aluminiumoxids zu tiefer schmelzenden Calciumaluminaten, verbessert sich die Ver gießbarkeit beim Strangguss. Bei einigen Stahlsorten kann auch eine Steigerung der mechanischen Eigenschaften erzielt werden, bei anderen wirken sich die undeformierbaren, globularen Calciumaluminat negativ aus. Das Calciumausbringen ist bei der Drahteinspülung höher. Moderne Stahlwerke besitzen aus diesem Grund Anlagen für beide Verfahren um diese für die unterschiedlichen Zwecke einzusetzen. [50]

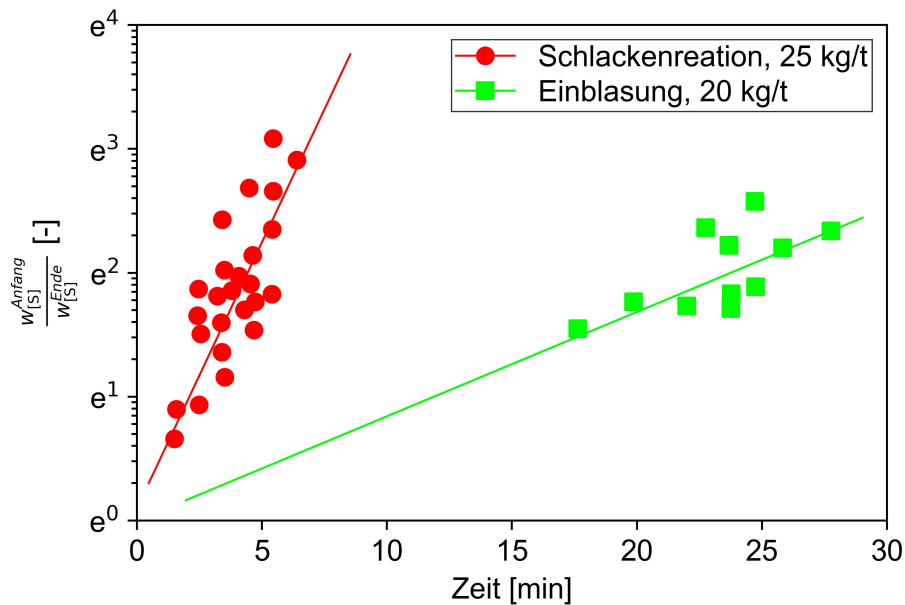


Abbildung 4-14: Abhängigkeit des Schwefelabbaus von der Behandlungszeit für verschiedene Verfahrensprinzipien, adaptiert von [50]

4.3 Verfahren zur Entkupferung

Wie auch in den beiden vorhergehenden Kapiteln, erfolgt auch hier zuerst eine Erklärung der thermodynamischen Grundlagen. Anschließend werden die reaktionskinetischen Vorgänge näher erläutert. Da aktuell keine Verfahren zur Roheisen bzw. Rohstahlentkupferung in industrieller Anwendung sind [107], entfällt die abschließende, detailliertere Beschreibung einzelner Prozesse. Dieser Abschnitt gibt mögliche Entwicklungen wieder, die zukünftig Marktreife erlangen können.

Grundsätzlich sei festgehalten, dass seit etwa 1950 Bemühungen existieren, den Kupfergehalt im Stahl zu senken. Durch die starke Zunahme der Primärproduktion sowie der Verfügbarkeit von ausreichend hochwertigen Schrotten, kam es zu einer Abnahme der Forschungstätigkeiten in diesem Bereich. Wegen der sich in Zukunft verschlechternde Schrottqualität, gewinnen diese Methoden wieder an Bedeutung. Die Ansatzpunkte zur Kupferentfernung aus dem Stahlkreislauf sind vielfältig, sie reichen von verbesserter Schrottaufbereitung über Roh-eisenentkupferung bis hin zu Umschmelzverfahren der fertigen Stahlblöcke. In betrieblicher Anwendung befindet sich, neben einfachen Aufbereitungsverfahren wie z.B. Magnetscheidung sowie Vakuumumschmelzen, noch keiner dieser Prozesse. [107]

Kupfer besitzt eine niedrigere Sauerstoffaffinität als Eisen (siehe **Abbildung 2-2**), weshalb es sich durch klassische Oxidationsbehandlungen wie z.B. im LD-Konverter nicht entfernen lässt

[107]. Es weist allerdings eine höhere Schwefelaffinität auf, wie auch **Abbildung 2-4** zeigt. Die Entkupferungsreaktion unter Zuhilfenahme von Schwefelträgern kann wie in **Gleichung 4-29** dargestellt werden. Ihre Gleichgewichtskonstante K_{Cu} gibt **Gleichung 4-30** an. [108]



$$K_{\text{Cu}} = \frac{a_{(\text{CuS}_{0,5})}}{a_{[\text{Cu}]} \cdot a_{[\text{S}]}^{1/2}} \quad (4-30)$$

Den Ablauf dieser Reaktion begünstigen niedrige $(\text{CuS}_{0,5})$ - sowie hohe $[\text{Cu}]$ - und $[\text{S}]$ -Aktivitäten. Der Aktivitätskoeffizient von Kupfer in unendlich verdünnter Eisenlösung beträgt bei 1.550°C 9,6 und nimmt mit steigender Temperatur ab [109]. Eine Zunahme des Kohlenstoffgehaltes bewirkt auch einen Anstieg des Kupferaktivitätskoeffizienten. In kohlenstoffgesättigtem Eisen bei 1.400°C liegt er bei 35,5 für unendliche Verdünnung. **Abbildung 4-15** zeigt seinen Zusammenhang mit gelöstem Schwefel. Ansteigende Schwefel- und Kupfergehalte führen zu einer Absenkung dieses Werts. [108]

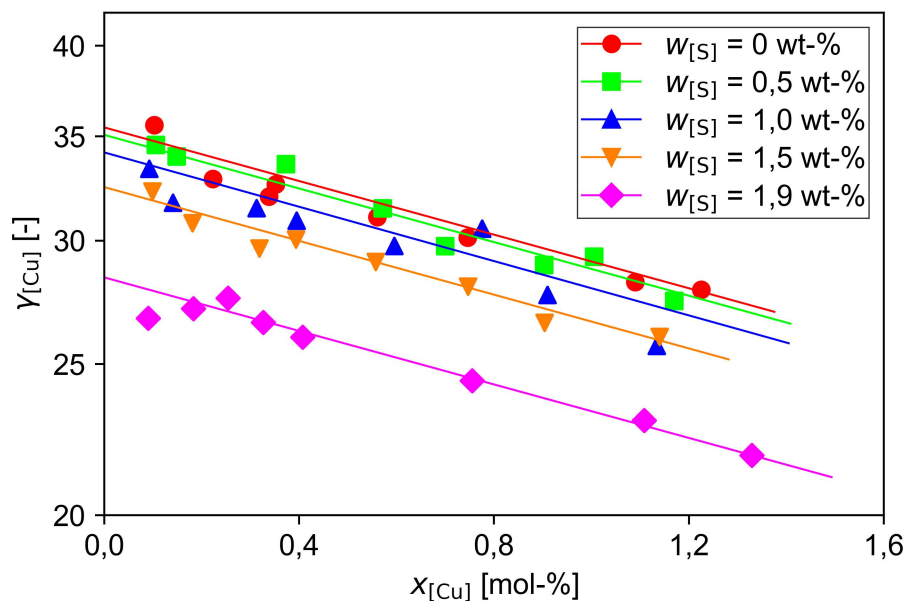


Abbildung 4-15: Abhängigkeit des Kupferaktivitätskoeffizienten von gelöstem Kupfer und Schwefel in kohlenstoffgesättigtem Eisen bei einer Temperatur von 1.400°C , adaptiert von [108]

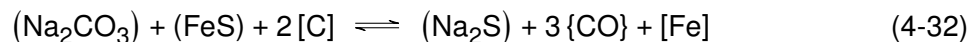
Da die Sulfidisierung von Kupfer exotherm abläuft, begünstigen niedrige Temperaturen diese Reaktion. Zusätzlich führen erhöhte Schwefelgehalte zu niedrigeren Kupferendgehalten. Das bedeutet, für die Entkupferung liegen in der Roheisenvorbehandlung optimale Bedingungen vor. [110]

Der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient von Kupfer L_{Cu} zwischen Metall und Schlacke definiert sich wie in **Gleichung 4-31** angegeben. Die Formel stellt auch die Beziehung

zur Gleichgewichtskonstante der Entkupferungsreaktion mit Schwefel (**Gleichung 4-29**) dar. Eine hohe Kupferverteilung lässt sich mit niedrigen Aktivitäten des Kupfersulfids in der Schlacke erreichen. Daher ist die Absenkung dieses Wertes äußerst wichtig für eine effektive Entkupferung. [108]

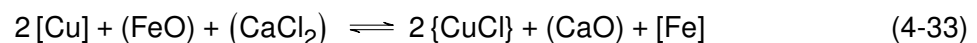
$$L_{\text{Cu}} = \frac{w_{(\text{Cu})}}{w_{[\text{Cu}]}} = \frac{K_{\text{Cu}} \cdot a_{[\text{S}]}^{1/2} \cdot f_{[\text{Cu}]} \cdot M_{\text{CuS}_{0,5}}}{f_{(\text{CuS}_{0,5})} \cdot M_{\text{Cu}}} \quad (4-31)$$

Zur Bildung der sulfidischen Schlacken dient (Na_2S) und (FeS). Ersteres kann auch als Natriumcarbonat zugegeben werden, denn es wandelt sich nach **Gleichung 4-32** in das Sulfid um. [110]

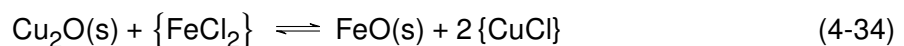


Die Verwendung von Al_2S_3 anstelle des Natriumsulfids ist auch möglich. Es vermindert die Aktivität des Kupfersulfids, was in höheren Verteilungskoeffizienten resultiert. Bei optimaler Schlackenzusammensetzung ergeben sich Werte um 30. Der Hauptnachteil aller Sulfidierungsverfahren besteht im Schwefeleintrag in das Metallbad, woraus er anschließend wieder entfernt werden muss. [111]

Neben der selektiven Verbindungsbildung mit Schwefel kann auch jene mit Chlor angestrebt werden. Dies geschieht über eine Schlackenphase auf Basis FeO , SiO_2 und CaCl_2 . Dabei erfolgt die Oxidation von Kupfer an der Phasengrenzfläche und seine Aufnahme in die Schlacke. Dort reagiert das gebildete Kupferoxid mit Calciumchlorid zu gasförmigem Kupferchlorid, welches auf der Badoberfläche als grüner Rauch sichtbar ist. Die Summenreaktion dieses Prozesses gibt **Gleichung 4-33** an. [112]



Dieses Verfahren funktioniert, obwohl die Affinität von Kupfer zu Chlor geringer ist als jene von Eisen [22]. Die Schlüsselrolle kommt der Abstimmung vom Sauerstoffpartialdruck auf den Chlorpartialdruck zu. **Abbildung 4-16** zeigt das berechnete Prädominanzdiagramm der beiden Metalle sowie Calcium in unterschiedlichen Zusammensetzungen der genannten Atmosphäre. Der Molenbruch von Kupfer und Calcium beträgt dabei jeweils 0,2, die Aktivitäten von (CuCl) und (CaCl_2) wurden mit 1 angenommen. Es ist die höhere Stabilität der Eisenoxide im Verhältnis zu den Kupferoxiden sichtbar. Dies drückt auch **Gleichung 4-34** aus. Dort nimmt die freie Gibbs'sche Energie unter Berücksichtigung der Dampfdrücke der Chloride für alle Temperaturen negative Werte an. [113]



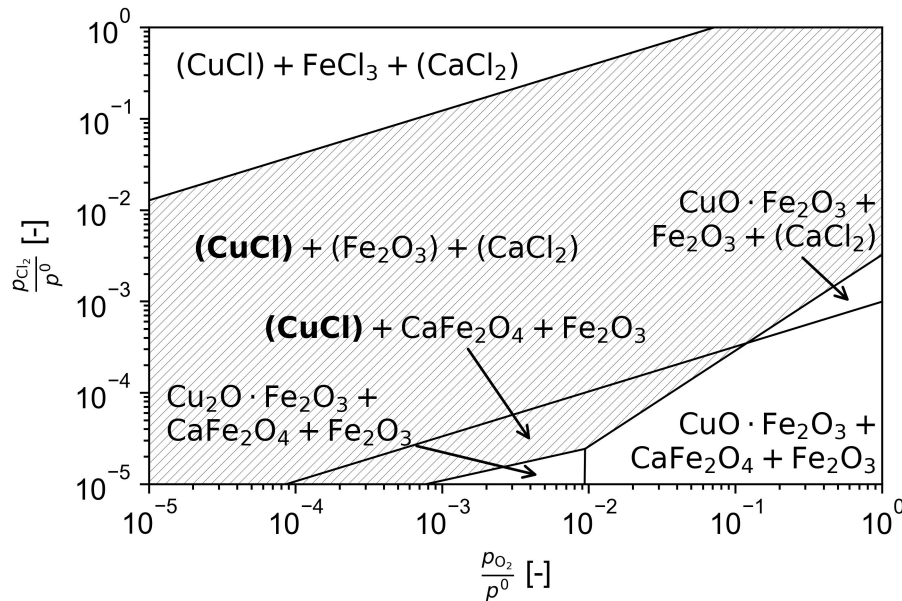


Abbildung 4-16: Prädominanzdiagramm des Systems Fe–Cu–Ca–O–Cl bei einer Temperatur von 1.000 °C, adaptiert von [113]

Die Reaktionskinetik der Sulfidierungs- und Chlorierungsmethoden wird durch den Stoffübergang zwischen dem Metallbad und der Schlacke bestimmt. Daher beschleunigt eine gute Durchmischung die Grenzflächenreaktionen. Diese sind erster Ordnung hinsichtlich ihrer Geschwindigkeitskonstante. [107]

Die Überführung von gelöstem Kupfer in eine gasförmige Verbindung durch Ammoniak (NH_3) unter verminderten Drücken ist auch möglich. Das Kupfer verflüchtigt sich dabei als $\{\text{Cu}(\text{N}_3)_2\}$ und $\{\text{CuH}_3\}$. Andere Untersuchungen haben ergeben, dass die Gaszusammensetzung keine signifikanten Änderungen der Entkupferungsrate zur Folge hat, was auf die hauptsächliche Entfernung des Kupfers als $\{\text{Cu}\}$ hindeutet [114]. Nachteile dieser Verfahren sind die Aufnahme von gelöstem Stickstoff in der Schmelze, was eine anschließende Vakuumbehandlung zur Reduktion der Gasgehalte erfordert. [107]

Die selektive Verflüchtigung als Metaldampf beruht auf den unterschiedlichen Dampfdrücken von Eisen und Kupfer. Als Kennzahl existiert der Volatilitätskoeffizient ϕ_j . Dieser gibt an, ob und wie leicht sich eine Verunreinigung aus einer Metallschmelze bei einer gewissen Temperatur entfernen lässt. Seine Berechnung für Eisen als Lösungsmittel zeigt **Gleichung 4-35**. Darin bedeutet P_i^{rein} den Dampfdruck der reinen Spezies i und P_{Fe} jenen von Eisen. Eine Abscheidung ist bei Werten über 1 möglich. Für das System Eisen-Kupfer bei einer Temperatur von 1.650 °C beträgt er 170. Unter diesen Bedingungen können auch Zink ($\phi_{\text{Zn}} = 1,8 \cdot 10^7$), Magnesium ($4,0 \cdot 10^5$), Bismut ($5,1 \cdot 10^3$), Blei ($3,6 \cdot 10^3$), Mangan ($1,2 \cdot 10^3$), Zinn (44), Chrom (6,22) und Aluminium (4,37) abdestilliert werden. Eine Entfernung von Cobalt (0,72), Nickel

(0,41) Titan ($5,9 \cdot 10^{-3}$) und Silizium ($3,3 \cdot 10^{-4}$) ist nicht möglich. Höhere Temperaturen sowie niedrigere Umgebungsdrücke begünstigen die Verdampfung. [115]

$$\phi_i = \frac{\gamma_i \cdot P_i^{\text{rein}} \cdot M_i^{1/2}}{P_{\text{Fe}} \cdot M_{\text{Fe}}^{1/2}} \quad (4-35)$$

Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Verfahren zur selektiven Verdampfung sind die Diffusion der Verunreinigung an die Badoberfläche, ihre Verdampfung sowie ihr Abtransport in der Gasphase. Eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Schmelze und das Einbringen einer Strömung in die Dampfphase beschleunigt die ablaufenden Reaktionen. Letzteres erfolgt durch Inertgasspülung. [115]

Allerdings nehmen bei den Vakuumdestillationsverfahren die Wärmeverluste mit größer werdender Metalloberfläche zu, da die Wärmestrahlung proportional zur letzterer ist. [107]

Andere Methoden basieren auf der unterschiedlichen Löslichkeit von Kupfer in verschiedenen Metallen. Beispielsweise löst es sich in Blei und Silber in höherem Ausmaß als in kohlenstoffgesättigtem Eisen, welche des weiteren bei Behandlungstemperaturen eine Mischungslücke mit letzterem aufweisen. Dieser Effekt kann durch legieren mit gewissen Elementen, wie z.B. Bor, verstärkt werden [116]. Der Hauptnachteil dieser Konzepte liegt im hohen Energieverbrauch, bedingt durch die Herstellung und Reinigung der verwendeten Metalle. [107]

Die oberflächliche Adsorption von Kupfer an speziellen Filtermaterialien wie z.B. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ führt auch zur Entkupferung der Metallschmelze. Dadurch können allerdings nur Gehalte von etwa 0,28 wt.% Cu erreicht werden. Außerdem ist der Eintrag von nichtmetallischen Einschlüssen aus dem Filter möglich. [107]

Zusammenfassend gilt es festzuhalten, dass für die Entkupferung in der Roheisenvorbehandlung optimale Bedingungen herrschen, die eine selektive Verbindungsbildung mit Schwefel oder Chlor ermöglichen. Sekundärmetallurgische Verfahren beschränken sich auf die selektive Verdampfung durch Verwendung hoher Temperaturen sowie niedrigen Umgebungsdrücken. Es kann auch eine Reaktivgasbehandlung, z.B. mit Ammoniak, erfolgen. Aufgrund der Schwierigkeiten sowie des hohen Energieverbrauches bei der Entfernung von Kupfer aus der Schmelze existieren Ansätze, den Kupfergehalt der Schrotte zu vermindern. Diese Verfahren würden den Energieverbrauch der Elektrolichtbogenofenroute um etwa 5–20 % erhöhen, was nur einen Bruchteil von jenem der Schmelzebehandlungsmethoden darstellt. **Abbildung 4-17** gibt einen Überblick über den Energieverbrauch und die Endkupfergehalte unterschiedlicher Prozesse. Darin ist auch das große Potenzial in den Verfahren der Schrottaufbereitung ersichtlich. Es geschieht an dieser Stelle nur eine Auflistung der prinzipiellen Methoden, für genaue Beschreibungen existiert der Verweis auf die angeführte Literatur. [107]

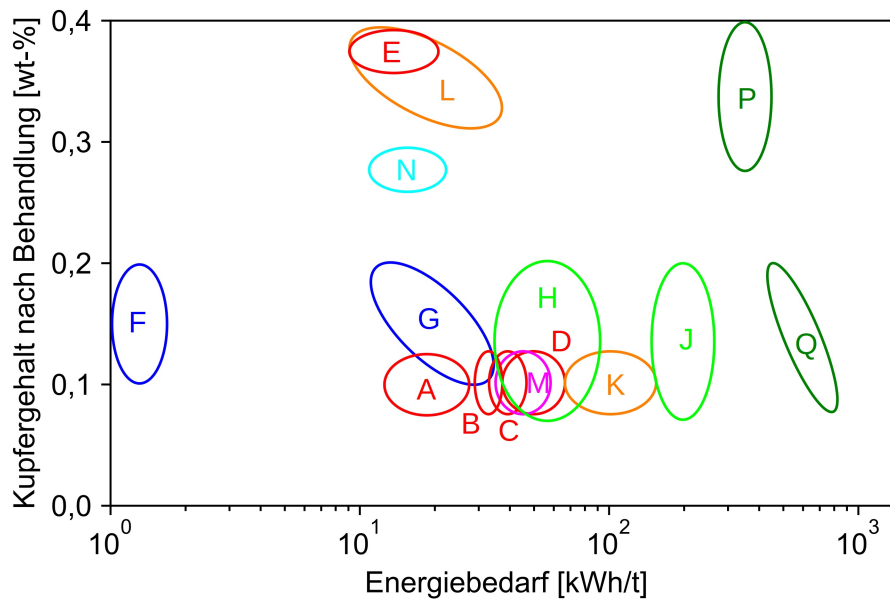


Abbildung 4-17: erforderlicher Energieverbrauch unterschiedlicher Verfahren

(rot: Hochtemperatur, dunkelblau: mechanische Aufbereitung, hellgrün: Laugung, orange: Vakuum, pink: Schlackenbehandlung, hellblau: Filtration, dunkelgrün: Erstarrungsseigerung) für die Absenkung des Kupfergehalts von 0,4 wt.% auf die jeweils erreichten Endwerte, A: Steinbildung, B: Reaktivgasbehandlung (O_2/Cl_2), C: Solventextraktion (Al), D: Oxidationsversprödung, E: selektive Aufschmelzung, F: Siebklassierung, G: Magnetscheidung, H: ammoniakalische Laugung, J: Laugung nach Hochtemperaturoxidation, K: Vakuumdestillation, L: Vakuumentgasung, M: Schlackenreaktion, N: Schmelzenfiltrierung, P: gerichtete Erstarrung, Q: Vakuumlichtbogenumschmelzung, adaptiert von [107]

5 Verhalten der Elemente bei der Wasserstoff-plasma-Schmelzreduktion

Bevor das Verhalten von Phosphor, Schwefel und Kupfer während der Wasserstoffplasma-Schmelzreduktion beschrieben wird, folgt eine kurze Einführung in den Prozess. Ziel dieses noch in der Entwicklung befindlichen Verfahrens ist es, Eisenerze durch ionisierten Wasserstoff zu reduzieren und direkt flüssigen Rohstahl herzustellen. Der Vorteil dieser Methode verglichen mit anderen Alternativen zum klassischen Hochofen, welche molekularen Wasserstoff nutzen, liegt vor allem in den besseren thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften der Reduktionsmittel. Diese sind insbesondere atomarer, angeregter und ionisierter Wasserstoff, welche eine weitaus höhere Sauerstoffaffinität als die Molekülverbindung aufweisen. Viele Forschungsarbeiten schlagen die Richtung einer kontinuierlichen Reaktion der pulverförmigen Erze in einem übertragenen Argon-Wasserstoff-Plasma ein, da ein hohes Potenzial für industrielle Realisierung besteht. Das Plasma brennt dabei zwischen der anodisch geschalteten Schmelze und einer darüber angeordneten Kathode. Der Wasserstoff dient als Reduktionsmittel und das Argon zur gezielten Beeinflussung gewisser Plasmaeigenschaften, wie z.B. seiner spezifischen Enthalpie sowie der räumlichen Ausdehnung. Wichtig ist vor allem die Stabilisierung des Plasmas durch die geringere Ionisierungsenergie von Argon, verglichen mit jener von molekularem Wasserstoff [117]. Es existieren unterschiedliche Ausführungen von Reaktoren, **Abbildung 5-1** zeigt eine mögliche. Die Feinerz Aufgabe geschieht direkt in das Plasma, damit dort bereits durch die ausgezeichneten kinetischen Bedingungen während des Fluges eine teilweise Reaktion der Partikel stattfinden kann. An der Badoberfläche erfolgt dann die Ausreduktion der verbliebenen Erzteilchen. [118]

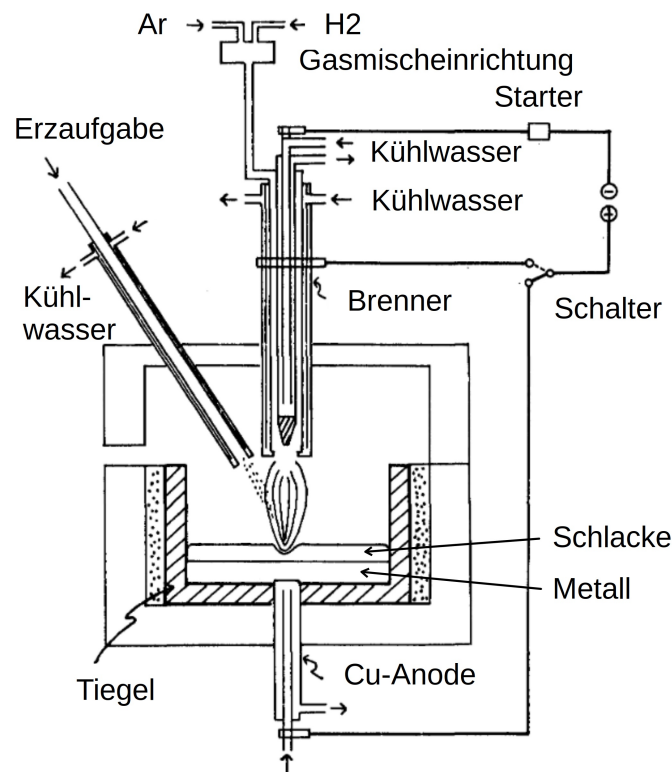


Abbildung 5-1: schematischer Aufbau eines Versuchsreaktors zur kontinuierlichen Wasserstoffplasma-Schmelzreduktion, adaptiert von [119]

Diskontinuierliche Versuche mit einmaligem Chargieren von 500 g Eisenerz haben eine gasförmige Abscheidung des in den Einsatzstoffen enthaltenen Phosphors festgestellt. Die Gaszusammensetzung besitzt keinen Einfluss auf dieses Verhalten, ausschlaggebend ist der während des Experiments insgesamt zugegebene Wasserstoffgehalt. Höhere Werte führen zu kleineren Phosphorendgehalten in der Schmelze, wie **Abbildung 5-2** zeigt. Bei einem Reduktionsgrad der Eisenoxide von 70 % sind bereits 90 % des ursprünglich enthaltenen Phosphors in die Gasphase übergegangen. Mit zunehmendem (CaO)-Anteil der Schlacke erhöht sich ihr Phosphorgehalt bei gleichzeitiger Verminderung der Verdampfungsverluste. Der insgesamt Phosphoreintrag in das Metallbad sinkt jedoch trotzdem von 3–5 % ohne separate Branntkalkzugabe auf 0,5 % bei Beimengung von 10 wt.% (CaO). Unter den letztgenannten Bedingungen fällt der Anteil an verdampftem Phosphor auf 12,3 % ab. Variationen in der Plasmazusammensetzung ergaben einen signifikanten Einfluss der Reduktion mit Wasserstoff auf die Verdampfungsneigung von Phosphor. Dieser liegt in der Gasphase hauptsächlich als {P₂} vor. [120]

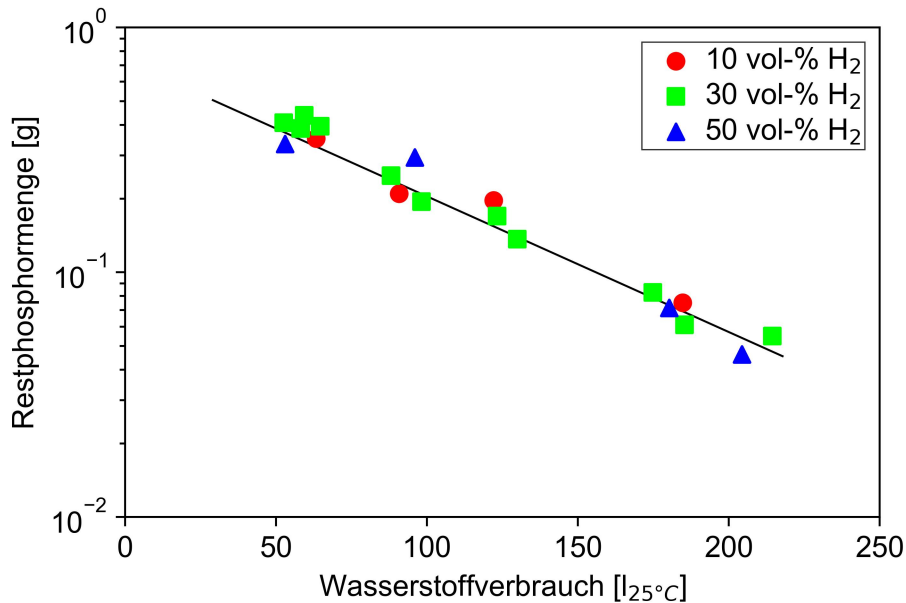


Abbildung 5-2: Abhängigkeit des in Metall und Schlacke verbleibenden Phosphors von der zur Reduktion von 500 g Erz verwendeten Wasserstoffmenge bei einer Gasflussrate von $10 l_{25^\circ C}/min$, adaptiert von [120]

Andere Untersuchungen bestätigen den Übergang von Phosphor in die Gasphase während des Wasserstoffplasma-Schmelzreduktionsprozesses. Dabei wurden 9 g hämatitisches Erz in einen wassergekühlten Kupfertiegel gegeben und in einem Lichtbogenofen einem Argon-Wasserstoff-Plasma ausgesetzt. Hierbei findet zu Beginn der größte Teil der Entphosphorung statt, nach Verfahrensende enthält das Metall weniger als 20 wt.ppm P. Dieser Verlauf ist in **Abbildung 5-3** wiedergegeben. [121]

Allerdings erzielten andere Forschungen mit 100 g Feinerzen in einem Plasmareaktor verschiedene Ergebnisse [122, 123]. Nach dem dargelegten Mechanismus erfolgt an der Badoberfläche die Bildung von (PO_4^{3-}) , welches in der Schlacke aufgenommen wird und schwerer zu reduzieren ist. Dieses treibt aufgrund der Strömungsverhältnisse an den Rand der Schmelze, wo es sich wegen der niedrigeren Temperaturen noch inaktiver verhält. Gegen Ende des Prozesses kommt es dennoch zur vermehrten Reduktion von Phosphor. Der in die Schmelze übergehende Anteil kann dabei bis zu 60 % betragen. [122]

Untersuchungen zum Verhalten von Schwefel während der Reduktion von Eisenerzen in einem Wasserstoffplasma kommen zu der Schlussfolgerung, dass dieses Element bereits zu Beginn des Prozesses weitgehend verdampft und daher der Austrag über den Abgasstrom erfolgt [122]. Auch relativ hohe Schwefelgehalte im Erz führen nur zu geringen Anteilen im Metallbad [123]. In **Abbildung 5-3** ist der große Schwefelübergang in die Gasphase zu

Reaktionsbeginn ersichtlich. Es lassen sich Anteile in der Metallphase von unter 20 wt.ppm S erreichen. [121]

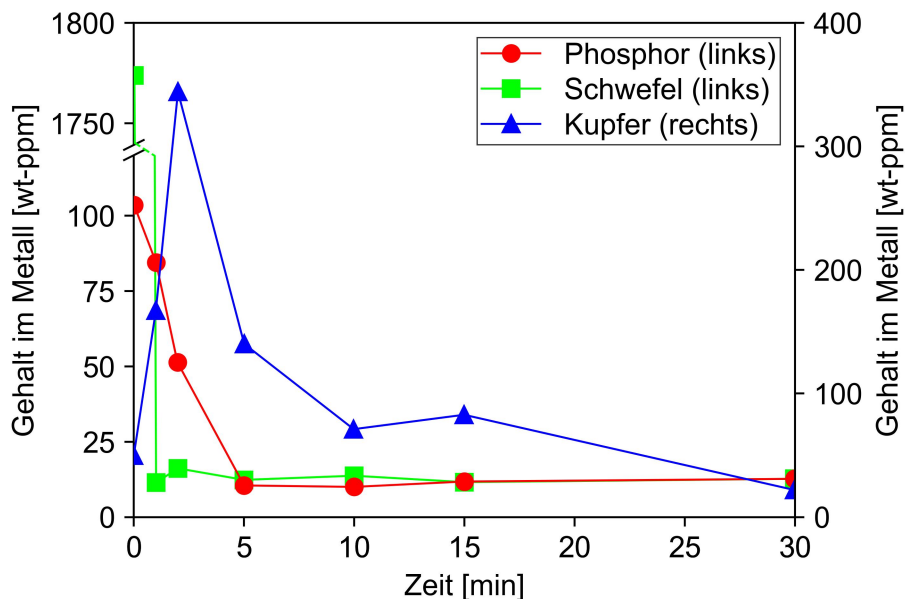


Abbildung 5-3: Verlauf des Phosphor-, Schwefel- und Kupfergehalts der Metallphase während der Reduktion durch ein Wasserstoffplasma, adaptiert von [121]

Abbildung 5-3 zeigt auch den Verlauf des Kupfergehalts der Metallphase während des Reduktionsversuchs von 9 g hämatitischem Erz durch ein Wasserstoffplasma. Am Beginn der Messungen kommt es durch teilweises Aufschmelzen des Kupfertiegels zu einem Konzentrationsanstieg dieses Elements in der Probe. Anschließend erfolgt ein stetiger Abbau auf einen Endgehalt von 20 wt.ppm. Dieser liegt trotz der anfänglichen Kupferaufnahme unter jenen des eingesetzten Eisenerzes. Es gelang eine Abscheidung von 60% des im Rohstoff vorhandenen Kupfers. [121]

Grundsätzlich lassen sich nun zusammenfassend folgende Punkte festhalten:

- Während der Wasserstoffplasma-Schmelzreduktion findet eine Abscheidung von Verunreinigungen, wie z.B. Phosphor, Schwefel und Kupfer, statt. Bei den Eisenbegleitern liegt die Begründung in ihren höheren Dampfdrücken verglichen mit Eisen bei den vorherrschenden Temperaturen [121].
- Einigkeit hinsichtlich der Entfernungsmethode besteht in den oben diskutierten Forschungsarbeiten nur bei Schwefel, welcher bereits relativ leicht verdampft.
- Zum Verhalten von Kupfer konnte nur die oben beschriebene Publikation recherchiert werden, welche auf den Abscheidungsmechanismus allerdings nicht näher eingeht. Da Verdampfungsverfahren als potenzielle Verfahren zur Entkupferung einer Stahl-

schmelze zur Verfügung stehen (siehe Kapitel 4.3) und in Umschmelzverfahren dieser Mechanismus auch praktische Anwendung findet [124], liegt hierbei auch der Übergang in die Gasphase nahe.

- Beim Phosphor werden in der erläuterten Literatur unterschiedliche Verdampfungsanteile angegeben. Genauere Vergleiche der Versuchsbedingungen lassen die Begründung dafür im Einfluss der kathodischen Stromdichte vermuten. Dieser Wert korreliert nämlich positiv mit der Plasmatemperatur [125]. Damit erhöht sich in weiterer Folge auch die Verdampfungsneigung der Elemente [126]. Weiters nimmt mit steigender Temperatur das Reduktionspotenzial des Plasmas ebenfalls zu [118]. Die Versuche mit höherer Stromdichte ergaben eine stärkere Phosphorabscheidung als jene mit niedrigerer. Experimenten mit etwa 25 A/mm^2 [121] bzw. rund 15 A/mm^2 [120] stehen Messreihen mit nur ca. $0,4 \text{ A/mm}^2$ [122, 123] gegenüber. Zur Berechnung der letztgenannten Größe dienten Werte aus [117]. Die anderen experimentellen Parameter erlauben keine offensichtliche Ableitung eines Zusammenhangs zur Entphosphorung. Eine Beeinflussung des Messergebnisses der in [122, 123] durchgeführten Untersuchungen ergibt sich, wie in den angegebenen Literaturstellen beschrieben, auch durch eine Vermischung der Schmelze mit einem Zündstift sowie Aufschmelzungen aus dem Stahltiegel. Daher erfordert der Verdacht auf einen Zusammenhang zwischen kathodischer Elektronenflussdichte und Phosphorverdampfung weitere Versuche. Abschließend gilt es noch den Einfluss des in der Schlacke befindlichen Branntkalks zu erwähnen. Erhöhte Gehalte unterstützen die Entphosphorung des Metallbads und reduzieren seinen Verdampfungsanteil, wie auch [127] bestätigt. Gesteigertes Reduktionspotenzial des Plasmagases führt ebenfalls zu tieferen Phosphorgehalten im Rohstahl.

6 Experimenteller Aufbau

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Durchführung von Reduktionsversuchen eines modifizierten Eisenerzes mit einem Argon-Wasserstoffplasma zur Bestimmung des Verhaltens der Elemente Phosphor, Schwefel und Kupfer während des Prozesses. Der verwendete Reaktor wurde ursprünglich am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie der Montanuniversität Leoben im Jahre 1998 entwickelt [2] und seither im Zuge weiterer Forschungstätigkeiten einige Male adaptiert und erweitert.

Ein Aggregatüberblick ist in **Abbildung 6-1** dargestellt. Die Anlage besteht im Wesentlichen aus einem feuerfest zugestelltem Reaktorgefäß (1), einer Stromversorgungseinheit (nicht abgebildet), der Gasmischeinrichtung (2) sowie der Abgasbehandlungssektion (3). Zusätzlich sind das Massenspektrometer (4) zur Abgasanalyse, die Kühlwasserregelung (5) und der Kran (6) zur Anlagenmanipulation ersichtlich.

Als Gleichstromversorgungseinheit dient jene eines Plasmaschneidgerätes, namentlich der „PC-Plasmette“ von „Messer Gießheim GmbH“, Frankfurt am Main, Deutschland. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Transformator und einem nachgeschalteten Gleichrichter, die maximale Ausgangsleistung beträgt 16 kW. Die Einstellung der Leistung erfolgt über einen Wahlschalter in zwei Stufen, zusätzlich kann sie über einen Thyristor geregelt werden. Als Aufzeichnungsgerät der Spannungs- und Stromverläufe während eines Versuches dient der „HOBO UX120-006M“ von „Onset Computer Corp.“, Bourne, USA.

Der Gasdurchfluss sowie seine Zusammensetzung wird über zwei „EL-FLOW PRESTIGE F-201C“-Massendurchflussregler von „Bronkhorst High-Tech B.V.“, Ruurlo, Niederlande, eingestellt. Pro Gerät besitzen diese einen maximal erreichbaren Volumenstrom von 10 l_N/min. Jeweils einer befindet sich auf der Argon- sowie Wasserstoffzuleitung kurz vor der Zusammenführung der Rohre zur Sammelleitung, welche mit der Kathode verbunden ist. Über einen

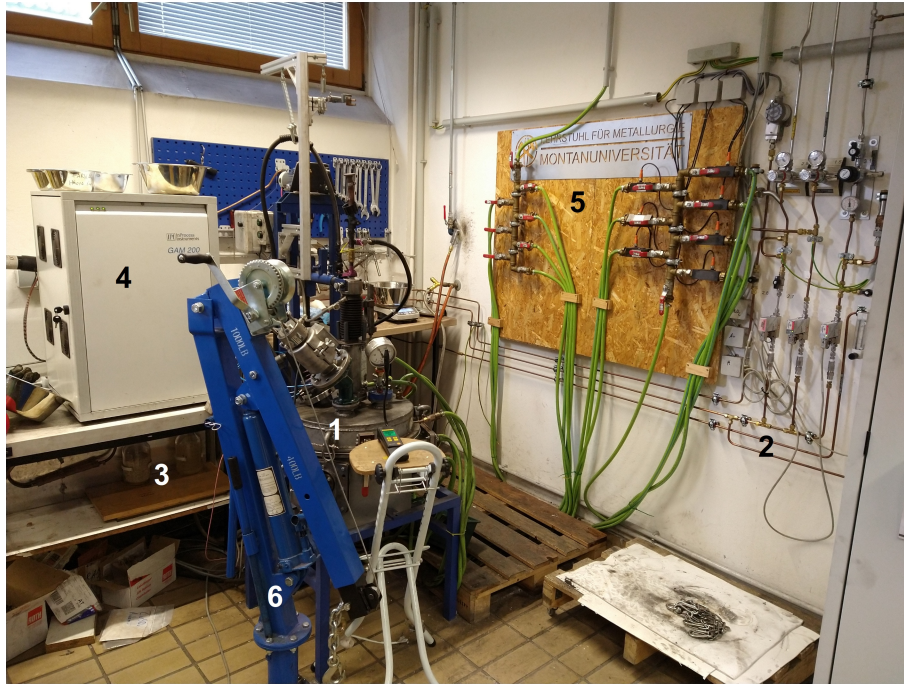


Abbildung 6-1: Überblick über die Versuchsanlage, 1: Reaktorgefäß, 2: Gasmischeinrichtung, 3: Abgasbehandlungssektion, 4: Massenspektrometer, 5: Kühlwasserregelung, 6: Manipulationskran

dritten Regler derselben Baureihe, allerdings mit 20 l_N/min maximalem Durchfluss, erfolgt die Einstellung der Stickstoffmenge zur Schauglasspülung.

Der eigentliche Reaktor besteht aus einem Untergefäß, einem Deckel und der Kathodeneinheit. Die aus Stahl gefertigten Baugruppen sind mit einer Doppelmantelwasserkühlung versehen und die ersteren beiden überdies feuerfest zugestellt. **Abbildung 6-2** gibt sowohl einen Überblick über den Kern der Versuchsanlage als auch den Aufbau des Reaktorgefäßes schematisch wieder.

Das stationäre Untergefäß (Ø 510 mm x 310 mm) ist über drei Klemmen mit dem abnehmbaren Deckel (Ø 510 mm x 90 mm) verbunden. Zur Abdichtung dieser Hauptflanschverbindung kommen zwei Nuten mit jeweils einem darin befindlichen Gummi-O-Ring zum Einsatz. Für die elektrische Isolation sorgen drei Teflon-Scheiben. Über den stählernen Reaktorboden erfolgt die Rückführung des Stromes zum Transformator. Zum Schutz der Bodenanode bei Tiegeldurchbrüchen liegt auf ihr ein Stahlzylinder (Ø 120 mm, wahlweise 13 mm oder 25 mm hoch). Darauf ruht der Tiegel, welchen ein feuerfester Ring umgibt, um die Zustellung des Untergefäßes zu schonen sowie ebenfalls bei Durchbrüchen einen Schmelzenfluss zur Bodenanode zu verhindern. In der durchgeführten Versuchsreihe kamen zwei verschiedene Tiegelarten zum Einsatz, stählerne (Analyse siehe **Tabelle 6-1**) sowie kohlenstoffbasierte. Ihre Geometrie ist in **Abbildung 6-3** dargestellt. Die Lebensdauer der Stahltiegel betrug nur ein Experiment, da die

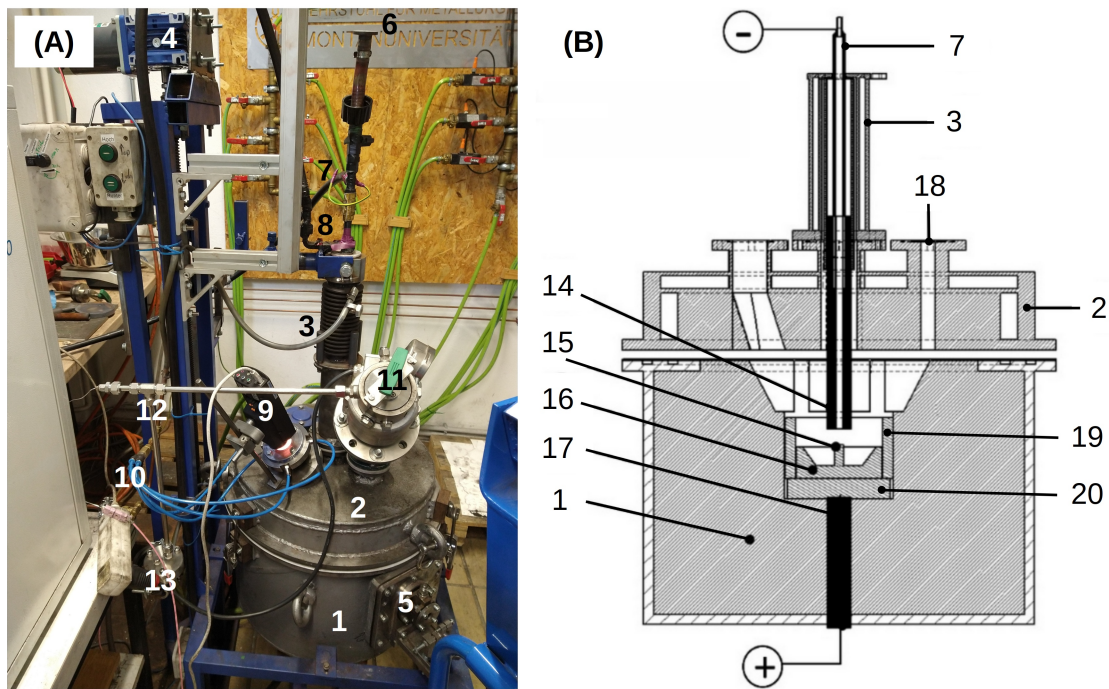


Abbildung 6-2: (A) Überblick über den Versuchsreaktor und (B) schematischer Aufbau des Reaktorgefäßes (adaptiert von [128]), 1: Untergefäß, 2: Deckel, 3: Kathodeneinheit, 4: Kathodenhubvorrichtung, 5: Anschluss für optisches Spektrometer, 6: Anschluss für Vorrichtung zur kontinuierlichen Chargierung, 7: Plasmagaszufuhr, 8: Stromzufuhr, 9: Kamera, 10: Spülgaszufuhr zum Schauglas, 11: Heißgasfilter mit Heizmanschette, 12: Abgasrohr, 13: Feinfiltergehäuse, 14: Kathode, 15: Zündstift, 16: Tiegel, 17: Bodenanode, 18: vier Flanschanschlüsse am Umfang verteilt, 19: Feuerfestring, 20: Anodenschutzplatte

Flüssigphase mit dem Tiegelmateriale teilweise verschmilzt. Andererseits kam derselbe Graphittiegel bei allen damit geplanten Versuchen zur Anwendung, weil sich der Regulus relativ leicht abtrennen ließ. Dieser Tiegel unterlag natürlich leichten Verschleißerscheinungen während dem wiederholten Betrieb.

Tabelle 6-I: Analyse des Stahltiegels, des Zündstiftes sowie des Zündblechs

Element	Fe [wt.%]	C [wt.%]	P [wt.%]	S [wt.%]	Cu [wt.%]
Stahltiegel	99,7	0,0071	0,0095	0,0015	0,131
Zündstift	98,9	0,0636	0,0114	0,0186	0,108
Zündblech	99,5	0,0674	0,0163	0,0083	0,013

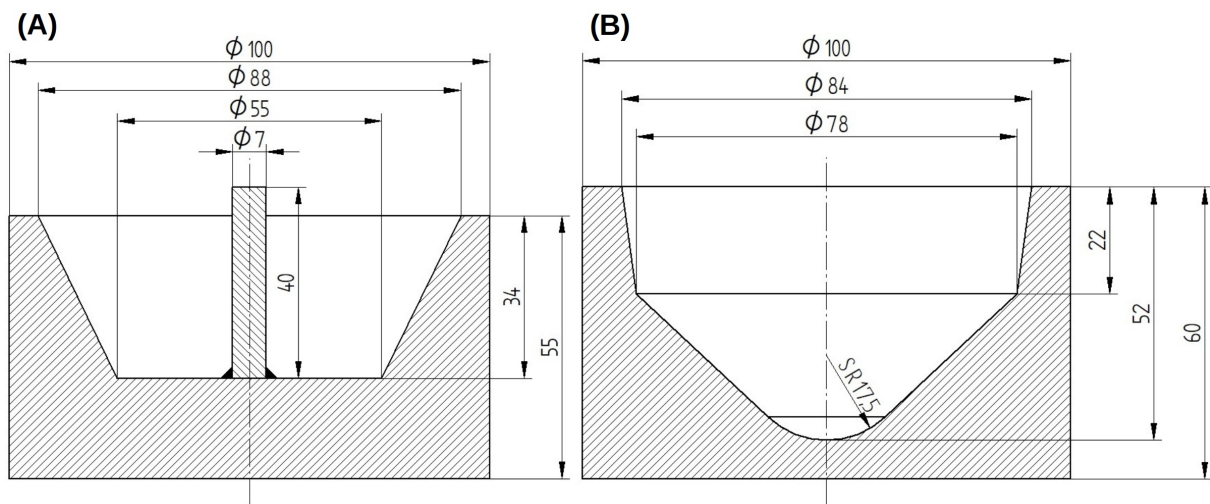


Abbildung 6-3: (A) Geometrie des Stahltiegels mit angeschweißtem Zündstift und (B) des Graphittiegels

Zur Zündung des Plasmas besitzen die Stahltiegel einen zentrisch angeschweißten Stahlstift (Analyse siehe **Tabelle 6-I**), während das Zündsystem der Graphittiegel mehreren Änderungen unterlief. Der erste Entwurf bestand im Auflegen eines stählernen Zünddeckels, dessen Analyse ebenfalls **Tabelle 6-I** angibt, auf den Tiegelrand. Um einen geringeren Fremdmaterialeintrag zu erzielen ging dieser anschließend in ein Zündblech über. In der nächsten Version kam es zur direkten Auflage des Zündblechs auf das Einsatzmaterial. Nachdem alle diese Methoden Probleme bei der Zündung bereiteten, erfolgte als letzte Maßnahme die Einformung eines Zündstiftes in das Aufgabegut. Dieser besteht aus demselben Material wie die der Stahltiegel, sein Durchmesser beträgt 7 mm und seine Länge 50 mm. Damit lassen sich vergleichbare Zündeigenschaften zu den Stahltiegeln erreichen, auch Nachzündungen nach einem Plasmazusammenbruch sind möglich. **Abbildung 6-4** gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Zündsysteme. Nachdem das bloße Andrücken der Schüttung im Tiegel bei den ersten Versuchen zu erheblicher Staubentwicklung und damit hohen Materialverlusten führte, erfolgte bei den weiteren Experimenten ein festes einstampfen des Feinerzpulvers in den Tiegel, um die Oberfläche zu verdichten. Als Nebeneffekt stabilisiert diese Vorgangsweise auch den Zündstift bei den Graphittiegeln.

Seitlich am Unterteil befindet sich eine mit einem Schauglas verschlossene Flanschkonstruktion, die den Anbau eines optischen Spektrometers ermöglicht. Letzteres dient zur Untersuchung des Plasmas, wie z.B. in den Arbeiten [129] sowie [130] gezeigt und war für die gegenständlich durchgeführten Versuche nicht in Verwendung. Abgedichtet wird dieser Anbau über Gummidichtungen.

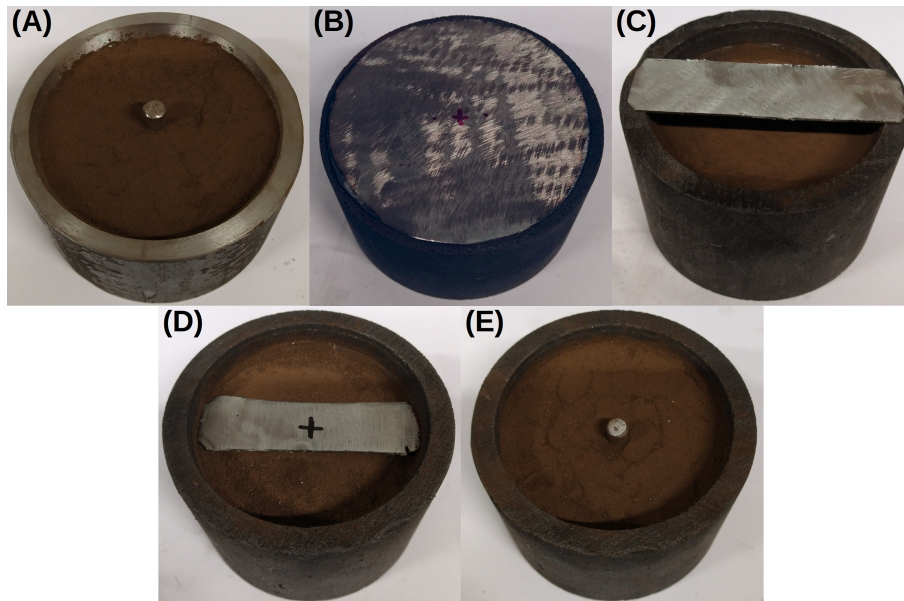


Abbildung 6-4: Überblick über die verschiedenen Zündsysteme inklusive Erzvorlage:
 (A) Stahliegel mit angeschweißtem Zündstift, (B) Graphittiegel mit aufgelegtem Zünddeckel,
 (C) Graphittiegel mit aufgelegtem Zündblech, (D) Graphittiegel mit eingepresstem Zündblech und
 (E) Graphittiegel mit eingeformtem Zündstift

Der Deckel besitzt insgesamt fünf mit einem Flansch versehene Öffnungen. An diesen sorgen ebenso vertiefte O-Ringe aus Gummi für Gasdichtheit sowie Teflon-Einbauten für die elektrische Isolation, wo erforderlich. Der erste Flansch wurde für zukünftige Erweiterungen vorgesehen und in der Zwischenzeit mit einer zylindrischen Abdeckplatte verschlossen. Ein Manometer zur Kontrolle des Überdruckes im Reaktor befindet sich am zweiten Flansch. Der dritte Flansch ist als Beobachtungsöffnung ausgeführt. Die darüber positionierte Kamera „Axis-Q1775“ von „Axis Communications AB“, Lund, Schweden, ermöglicht über ein Schauglas einen Blick in den Reaktorraum. Um ein Beschlagen sowie Staubablagerungen während eines Versuches zu verhindern, erfolgt eine Spülung dieses Schauglases mit Stickstoff (ca. 2 l_N/min).

Das Abgas entweicht über einen weiteren Flansch aus dem Ofenraum und gelangt über den Heißgasfilter der Bauart „FE2“ von „ABB Ltd.“, Zürich, Schweiz, in die Abgasleitung. Eine Heizmanschette verhindert die Kondensation von Wasserdampf vor dem Heißgasfilter. Anschließend an ein weiteres, optionales Filtersystem („XX4404700“ von „Merck KGaA“, Darmstadt, Deutschland), das bei den durchgeführten Versuchen nicht in Verwendung war, erfolgt eine Waschung des Abgases in einer Gummiarabikum-Lösung um durch eine Herabsetzung des Benetzungswinkels die verbleibenden, äußerst feinen Kohlenstoffpartikel möglichst vollständig abzuscheiden. Als Nächstes kommt es durch die Adsorption von Wasserdampf zuerst an einem Molekularsieb sowie nachfolgend an Silicagel zur Entfeuchtung.

Ein Teil dieses aufbereiteten Gases wird nun im Quadrupol-Massenspektrometer „GAM 200“ von „InProcess Instruments Gesellschaft für Prozessanalytik mbH“, Bremen, Deutschland, analysiert.

Die zentrische Deckelöffnung ist für die Kathodeneinheit vorgesehen. Ein neben dem Reaktor befindlicher Antrieb ermöglicht die vertikale Bewegung des gesamten Kathodenaufbaus gasdicht und ohne Stromunterbrechung. Das Herzstück dieser Baugruppe stellt die an einer durchbohrten Gewindestange angeschraubte Hohlkathode aus Graphit dar, durch welche das Plasmagas von der Sammelleitung in den Reaktionsraum gelangt. **Abbildung 6-5** gibt ihre grundsätzlichen Abmessungen wieder. Da die Kathode während des Prozesses teilweise abbrennt, unterliegt ihre Gesamtlänge ständigen Änderungen. Dies erfordert auch einen Austausch bei zu geringen Dimensionen. Während der durchgeführten Versuchsreihe kamen insgesamt drei verschiedene Elektroden zum Einsatz, welche sich allerdings nur in ihren Absatzabmessungen unterschieden. Der Stromanschluss erfolgt über eine Klemme seitlich am Aufbau, welche eine leitende Verbindung zur Kathode besitzt. Zum Schutz der Feuerfestauskleidung des Deckels ist sie von einem Keramikrohr umgeben. Optional lässt sich die gesamte Einheit um ein System zur kontinuierlichen Erzchargierung erweitern, wie beispielsweise in [131] beschrieben. Dieses war allerdings bei den gegenständlichen Versuchen nicht montiert, da das Einsatzmaterial bereits im Tiegel vorgelegt wurde.

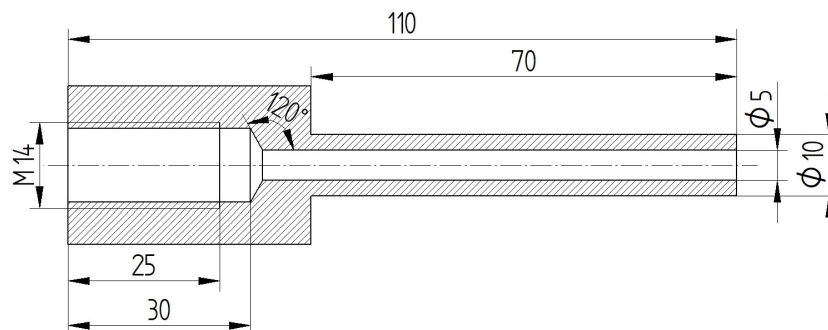


Abbildung 6-5: grundsätzliche Abmessungen der Hohlkathode

An der Unterseite des Deckels wurden im Rahmen dieser Arbeit vier Ausnehmungen im Feuerfestmaterial installiert, in welchen sich jeweils ein sogenannter Kühlfinger befindet, wie **Abbildung 6-6** zeigt. Deren Aufnahme ist mit dem Deckelkühlsystem verbunden, was eine Wärmeabfuhr ermöglicht. Ein Kühlfinger besteht im Wesentlichen aus einer Schraube (M8 x 50), an der drei kleine Stahlbleche (Länge 40 mm, Breite 20 mm, Dicke 1 mm) mit Distanzhülsen montiert sind. Daran scheidet sich bedingt durch die lokal geringeren Temperaturen während eines Versuchs feiner Staub ab.

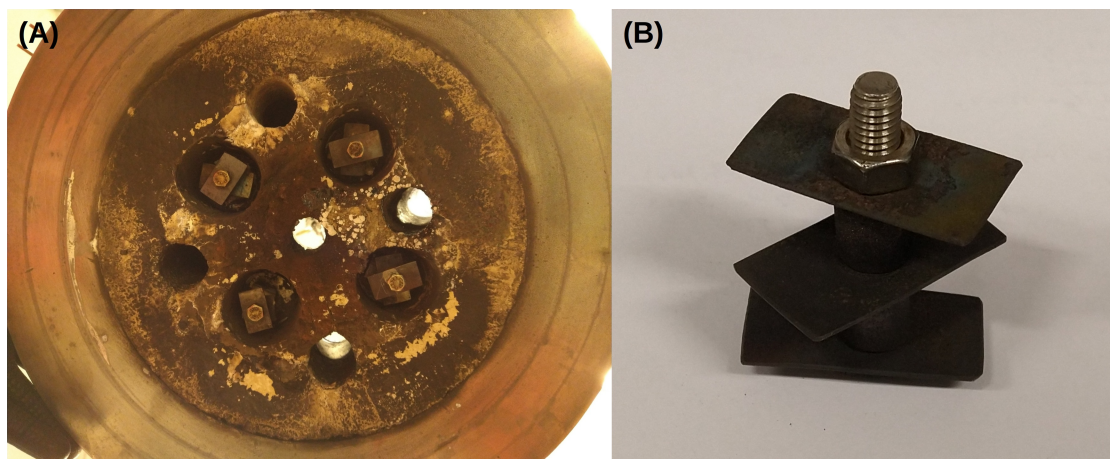


Abbildung 6-6: (A) Anordnung der vier Kühlfinger sowie (B) ein Kühlfinger

7 Versuchsdurchführung

Alle Versuche liefen nach demselben Schema ab. Zuerst erfolgte die Vorbereitung des Tiegels sowie die Gewichtsbestimmung relevanter Bauteile, danach der Zusammenbau des Aggregats, gefolgt von der Durchführung des eigentlichen Versuches. Nach Prozessende geschah die Demontage der Anlage bis zum Ausgangszustand, was das Gegenwiegen der verschiedenen Anlagenteile und die Entnahme der Probe ermöglichte. Anschließend an die Reinigung der verschmutzten Baugruppen konnte der nächste Versuch beginnen. Diese Ablaufreihenfolge ist in **Abbildung 7-1** grafisch wiedergegeben. Eine detailliertere Beschreibung der Prozessschritte erfolgt später in diesem Kapitel.

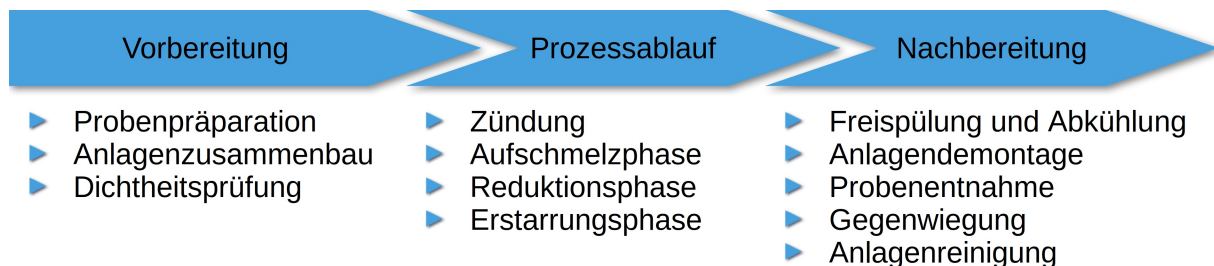


Abbildung 7-1: Fließschema des Versuchsablaufs

Um den Einfluss des Tiegelmaterials, der Schlackenbasizität sowie der Plasmagaszusammensetzung auf das Verhalten der Elemente Phosphor, Schwefel und Kupfer untersuchen zu können, wurde ein statistischer Versuchsplan mithilfe der Software „MODDE Pro 13“ von „Sartorius AG“, Göttingen, Deutschland, erstellt. Dieser sieht die Durchführung der in **Tabelle 7-1** angegebenen Versuche vor.

Als Ausgangsmaterial diente ein ägyptisches Erz, da es bereits einen erhöhten Phosphorgehalt aufweist. Um den Gehalt der zu untersuchenden Elemente zu steigern, erfolgte die Zugabe von Ferrophosphor und Kupfersulfat. Die Analyse dieser synthetischen Erzmischung zeigt

Tabelle 7-I: Parameter der durchgeführten Versuche

Nr.	Basizität B_4	Tiegelmaterial	Plasmagasanteil	
			Ar [vol.%]	H ₂ [vol.%]
1	0,23	Stahl	60	40
2	0,23	Stahl	80	20
3	0,23	Graphit	80	20
4	0,23	Stahl	80	20
5	0,23	Graphit	60	40
6	0,23	Graphit	60	40
7	2,0	Graphit	80	20
8	2,0	Stahl	60	40
9	2,0	Graphit	60	40
10	2,0	Stahl	80	20
11	0,92	Graphit	60	40
12	0,92	Stahl	80	20
13	0,92	Graphit	80	20
14	0,92	Stahl	60	40
15	0,92	Stahl	60	40
16	0,92	Graphit	80	20

Tabelle 7-II. Nach Umrechnung der angegebenen Verbindungen auf Elementgehalte befinden sich im Erz 0,707 wt.% P, 1,34 wt.% S und 3,06 wt.% Cu. Zu Beachten ist, dass die Summe der angegebenen Elemente nur 72,41 wt.% ergibt. Auch der hohe Glühverlust, der niedrige Eisengehalt sowie der hohe Kohlenstoffanteil fällt auf. In Kombination mit dem Verhältnis vom Fe₂O₃- zum FeO-Gehalt lässt sich auf ein weitgehend limonitisches Erz rückschließen. Zur Beurteilung der Basizität kommt die Kennzahl B_4 [132] zum Einsatz. Sie setzt den Massenanteil der basischen Oxide (CaO und MgO) zu jenem der sauren (SiO₂ und Al₂O₃) ins Verhältnis, wie **Gleichung 7-1** zeigt [133]. Die Basizität dieses Einsatzstoffes beträgt 0,23. Bei den Versuchen mit höherer Basizität wurde der Eisenträger mit Branntkalk fein vermischt, welcher einen CaO-Gehalt von 96,5 wt.% besitzt.

$$B_4 = \frac{w_{\text{CaO}} + w_{\text{MgO}}}{w_{\text{SiO}_2} + w_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (7-1)$$

Tabelle 7-II: Analyse der synthetischen Erzmischung

Element	Fe _{gesamt}	Fe _{metallisch}	FeO	Fe ₂ O ₃	C	S	TiO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅
Anteil [wt.%]	35,7	3,5	8,4	36,8	0,32	1,34	0,09	4,91	1,62

Element	Mn	MgO	Cr ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CuO	Glühverlust
Anteil [wt.%]	4,45	0,8	0,06	1,47	4,82	3,83	9,01

Zur Charakterisierung des Verhaltens der Schlacke während der Ausreduktion sollte ein Schnitt bei konstanten Al₂O₃-Gehalten durch das Vierstoffsystem CaO–SiO₂–FeO–Al₂O₃ dienen, weil MgO nur zu etwa 3 wt.% enthalten ist. Da dieses in der Literatur nicht auffindbar war, sollten thermodynamische Berechnungen mit der Software „FactSage 7.3“ vom „Centre for Research in Computational Thermochemistry“, Montreal, Kanada, sowie von „GTT Gesellschaft für Technische Thermochemie und -physik mbH“, Herzogenrath, Deutschland, erfolgen. Allerdings dauerte die Berechnung aufgrund der Komplexität des Systems viel zu lange. Als Alternative kommt eine Reihe von Schnitten bei FeO-Konzentrationen zwischen 5 wt.% und 30 wt.% zum Einsatz, wie **Abbildung 7-2** zeigt. Die SiO₂-Gehalte sind bei der Zusammensetzung mit der höchsten Basizität zu niedrig, um in den Diagrammbereichen dargestellt zu werden, da diese erst ab 20 wt.% bzw. 25 wt.% Siliziumoxid beginnen. Daher sind Aussagen für diesen Punkt nur bedingt möglich. Ebenfalls existieren nur Diagramme bis 30 wt.% FeO, weshalb eine Einzeichnung der unreduzierten Schlacke bei $B_4 = 0,23$ mit ca. 43 wt.% FeO nicht erfolgen kann. Grundsätzlich gilt es auch zu beachten, dass für die Abbildung eine Umrechnung des vorhandenen dreiwertigen ins zweiwertige Eisen geschah. Mit ansteigendem Reduktionsgrad entspricht dies jedoch immer mehr den tatsächlichen Gegebenheiten. Die ersten Versuche liefen nur mit den im Erz enthaltenen Gangartbestandteilen und der daraus resultierenden Basizität ab. Der Schmelzpunkt dieser Zusammensetzung beträgt zu Prozessbeginn etwa 1.400 °C und liegt im FeO·Al₂O₃-Gebiet. Er bewegt sich mit fortschreitender Versuchsdauer über das Dominanzfeld von Al₂O₃ in jenes von 3 Al₂O₃·2 SiO₂, wobei sein Schmelzpunkt auf bis zu über 1.600 °C ansteigt, abhängig vom tatsächlich erreichten Reduktionsgrad. Als obere Grenze dient $B_4 = 2,0$, da sich dieser Punkt auch bei fortschreitender Reduktion der Eisenoxide im höherschmelzenden Dicalciumsilikat-Bereich befindet. Seine Schmelzpunkte liegen dabei immer deutlich über 1.700 °C. Die Auswahl des letzten Basizitätswerts erfolgte derart, um eine niedrigschmelzende Phase auch bei zunehmender Ausreduktion der Schlacke zu erzielen. Der Punkt mit $B_4 = 0,92$ liegt ständig

im Stabilitätsbereich von $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Sein Schmelzpunkt beträgt knapp 1.400°C zu Versuchsbeginn und steigt mit zunehmender Prozessdauer nur leicht auf etwas über 1.500°C an. Damit ergibt sich für diese Zusammensetzung auch die niedrigste Schlackenviskosität der untersuchten Basizitäten [134].

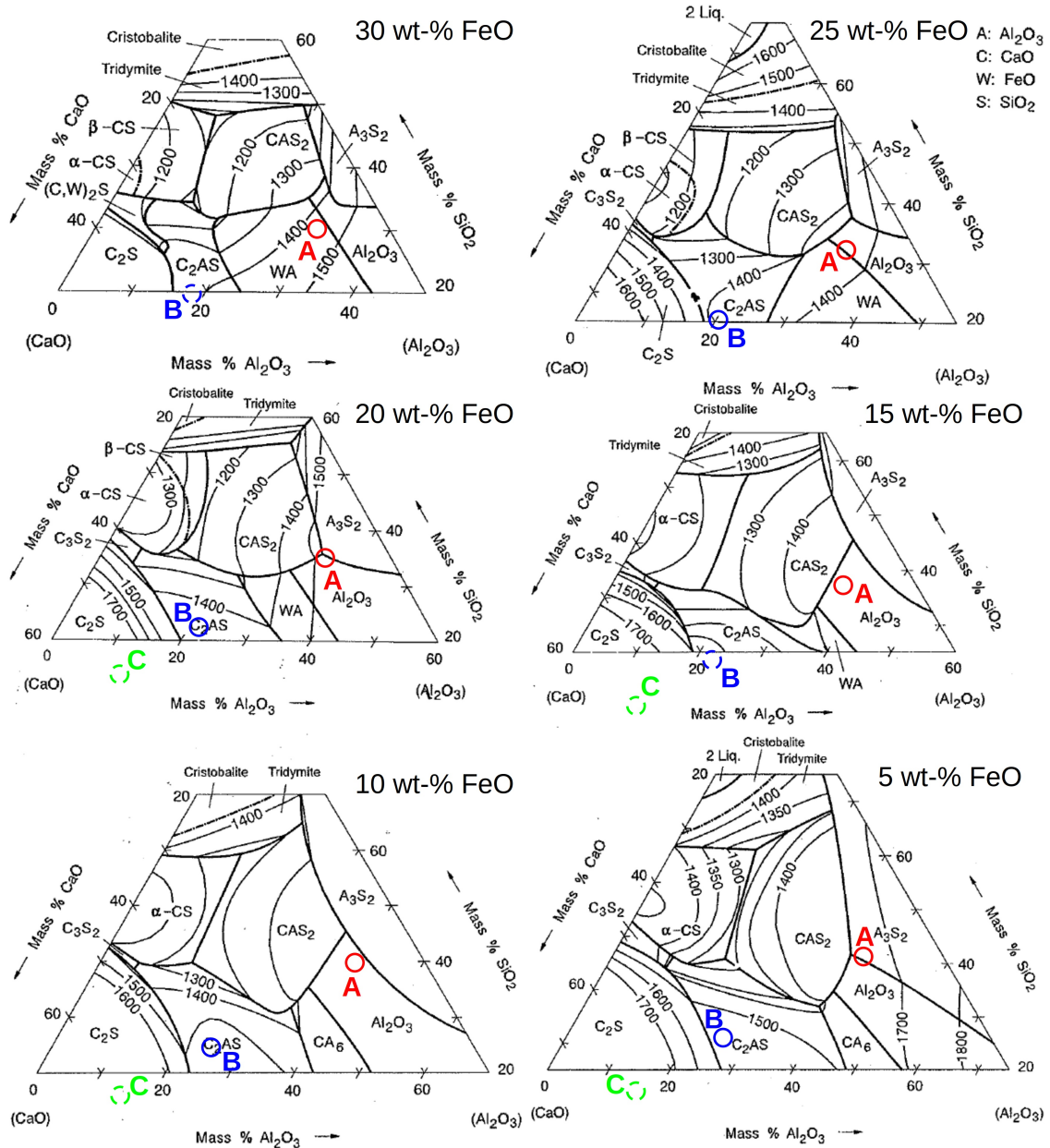


Abbildung 7-2: Schnitte bei verschiedenen FeO-Gehalten durch das Phasendiagramm des Vierstoffsystems $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$, adaptiert von [134]. Die eingezeichneten Punkte geben die Zusammensetzung der Erzmischung bei einer Basizität B_4 von 0,23 (A), 0,92 (B) und 2,0 (C) an.

Bei jedem Versuch kamen 150,0 g synthetisches Erz zum Einsatz. Jenen Experimenten mit einer Basizität von 0,92 wurde 10,6 g Branntkalk zugesetzt, die Chargen mit einem Basizitätswert von 2,0 erhielten einen Kalkzuschlag von 27,5 g. Die Gesamtmasse des Rohstoffeinsatzes betrug somit in der Reihenfolge der ansteigenden Basizität 150,0 g, 160,6 g und 177,5 g. Diese Masse wurde, außer bei den ersten Versuchen, in den jeweiligen Tiegel mitsamt dem Zündsystem fest eingestampft, um durch die verdichtete Oberfläche eine geringere Staubentwicklung zu erzielen. Detailliertere Erklärungen dazu befinden sich bereits im letzten Kapitel.

Nach jedem Zusammenbau des Aggregats folgte eine Dichtheitsprüfung. Im Inneren des Reaktors wurde dabei eine Wasserstoffatmosphäre erzeugt und der gesamte Gasweg von außen mit einem Wasserstoffmessgerät kontrolliert. Nach Abschluss dieses Vorgangs geschah das Freispülen der Anlage mit Argon, bis ein Restwasserstoffgehalt im Abgas von etwa 1 vol.% erreicht war. Während dieser Schritte befand sich die Kathode stets über 60 mm von der Erzoberfläche entfernt, um ein Verblasen der Feinerzpartikel zu verhindern. Zum Zünden erfolgte ein Absenken der Kathode unter ausgeschalteter Gaszufuhr, bis eine elektrisch leitende Verbindung zwischen ihr und dem Zündstift bzw. -blech bestand. Zur Überprüfung diente ein Multimeter, mit welchem sich der Durchgang zwischen der äußeren Kathoden- und Anodenanschlussklemme feststellen lässt. Nun startete der eigentliche Versuch mit dem einschalten des Stromes auf Leistungsstufe 2 und 100 % Thyristorstellung. Gleichzeitig fuhr die Kathode etwa 10 mm in die Höhe, um in Kombination mit dem sofort zugeschalteten Gasstrom den Plasmalichtbogen aufzuziehen. Zum Aufschmelzen unter Inertgas wurden 3 l_N/min Argon verwendet. Nach 8 min kam es zum Beginn der Reduktionsphase durch Einstellen der vordefinierten {Ar}/{H₂}-Verhältnisse. Abhängig davon fanden dabei entweder 3 l_N/min Argon und 2 l_N/min Wasserstoff oder 4 l_N/min {Ar} und 1 l_N/min {H₂} Verwendung. In jedem Fall betrug die gesamte Gasflussrate somit 5 l/min. Wenn der mit dem Massenspektrometer ermittelte Argongehalt des Abgases unter jenem des zugeführten Plasmagases lag, galt die Reduktion als abgeschlossen und der Abbruchvorgang begann mit dem Ziel, die Schmelze als möglichst großen Regulus erstarren zu lassen. Dies erfolgte durch eine graduelle Rücknahme der eingebrachten Leistung, was prinzipiell eine gerichtete Erstarrung zum Zentrum hin ermöglicht. Zuerst kam es zu einer Vergrößerung der Spannung durch ein Anheben der Kathode um etwa 10 mm. Gleichzeitig wurde die Plasmagaszusammensetzung auf reines Argon mit einer Durchflussrate zwischen 3 l_N/min und 5 l_N/min umgestellt. Nachfolgend geschah eine kontinuierliche Absenkung der Stromstärke über den Thyristor, bis das Plasma zusammenbrach. Übliche Thyristorendeinstellungen lagen im Bereich von 65 %.

Da der Transformator sich durch längeren Betrieb bei 100 % Leistung zu stark erwärmen und ein Temperaturwächter daraufhin den Stromfluss unterbrechen würde, erfolgte eine Reduktion

des Thyristorstroms nach erstmaligem Erreichen eines stabilen Plasmazustandes auf etwa 80 %. Um dem Spannungsanstieg durch den größeren Elektrodenabstand als Folge des Kathodenabbrands unter Kontrolle zu halten, kam es während des Prozesses immer wieder zu Absenkungen der Kathode in Schritten von jeweils ca. 5 mm. Durch diese beiden Parameter, „Thyristorstellung“ und „Elektrodenabstand“, geschah die Regelung des Prozesses und die Einstellung eines stabilen Plasmalichtbogens über die gesamte Versuchsdauer.

Während des Prozesses erfolgte kontinuierlich die Aufzeichnung der angelegten Spannung sowie der resultierenden Stromstärke mit einer Messfrequenz von jeweils einem Messwert pro Sekunde. Zusätzlich wurde der Verlauf des $\{H_2\}$ -, $\{Ar\}$ -, $\{CO\}$ - und $\{CO_2\}$ -Gehaltes im Abgas festgehalten. Das Zeitintervall zwischen zwei darauffolgenden Messwertausgaben einer Spezies beträgt hierbei etwa 4,5 s.

Nach dem Zerlegen der Anlage sowie dem Gegenwiegen der relevanten Bauteile ließen sich Proben vom Heißgasfilter und den Kühlfingern unter Zuhilfenahme eines Gummiabstreifers gewinnen. Die Untersuchung dieser Stäube geschah mittels Rasterelektronenmikroskopie. Verwendung fand dabei das „Quanta 200“ von „FEI Company“, Hillsboro, USA. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung kam das energiedispersive Röntgenspektrometer „X-Max^N“ von „Oxford Instruments plc“, Abingdon, UK, mit einer Detektorgröße von 80 mm² inklusive der zugehörigen Mess- und Datenverarbeitungssoftware „AZtec 4.2“ zur Anwendung. Die Pulver wurde mit elektrisch leitfähigen Kohlenstoffklebepads auf Stahlstempeln befestigt, um sie im Probenhalter des Rasterelektronenmikroskops fixieren zu können. Bei allen Proben diente das globale Spektrum der Aufnahme der Elementverteilung zur Ermittlung der chemischen Analyse. Der Messbereich besaß dabei eine Länge von ca. 3 mm und eine Breite von etwa 2,5 mm.

Abbildung 7-3 zeigt einige Aufnahmen verschiedener Tiegel nach einem Versuch sowie die Analysevorbereitung der erhaltenen Proben. Die über dem Metall befindliche Schlacke wurde aus den Tiegeln entfernt und mit einer Scheibenschwingmühle zerkleinert. Diese Schlackepulver gelangten ebenfalls zur rasterelektronenmikroskopischen Analyse. Die Untersuchung der metallischen Reguli erfolgte mithilfe des „SPECTROMAX“-Funkenspektrometers der Firma „AMETEK, Inc.“, Berwyn, USA, wozu eine plane Oberfläche erforderlich ist. Da die Schmelze während des Versuches teilweise mit den Stahlriegeln verschweißte, wurden diese mittels einer Bandsäge in kleinere Stücke zerteilt, um anschließend gemeinsam mit den Proben des Graphittiegels ein Anschleifen zu ermöglichen. Letztere ließen sich relativ leicht aus dem Tiegel stürzen und von anhaftenden Schlackenteilen befreien. Manche Versuche lieferten keinen großen Regulus, sondern viele in der Schlacke verteilte Metalltropfen unterschiedlicher Größe. Die Metall-Schlacke-Trennung erfolgte hierbei im Anschluss an die Schwingmühle visuell.

Um auch diese Teile funkenspektrometrisch analysieren zu können, erfolgte ein Warmeinbetten der größeren in graphitierter Bakelit-Masse. Dies stellte eine ausreichende Oberfläche zur Abdeckung der Kathodenöffnung des Spektrometers sicher und gewährleistete gleichzeitig die notwendige elektrische Leitfähigkeit der Probe.

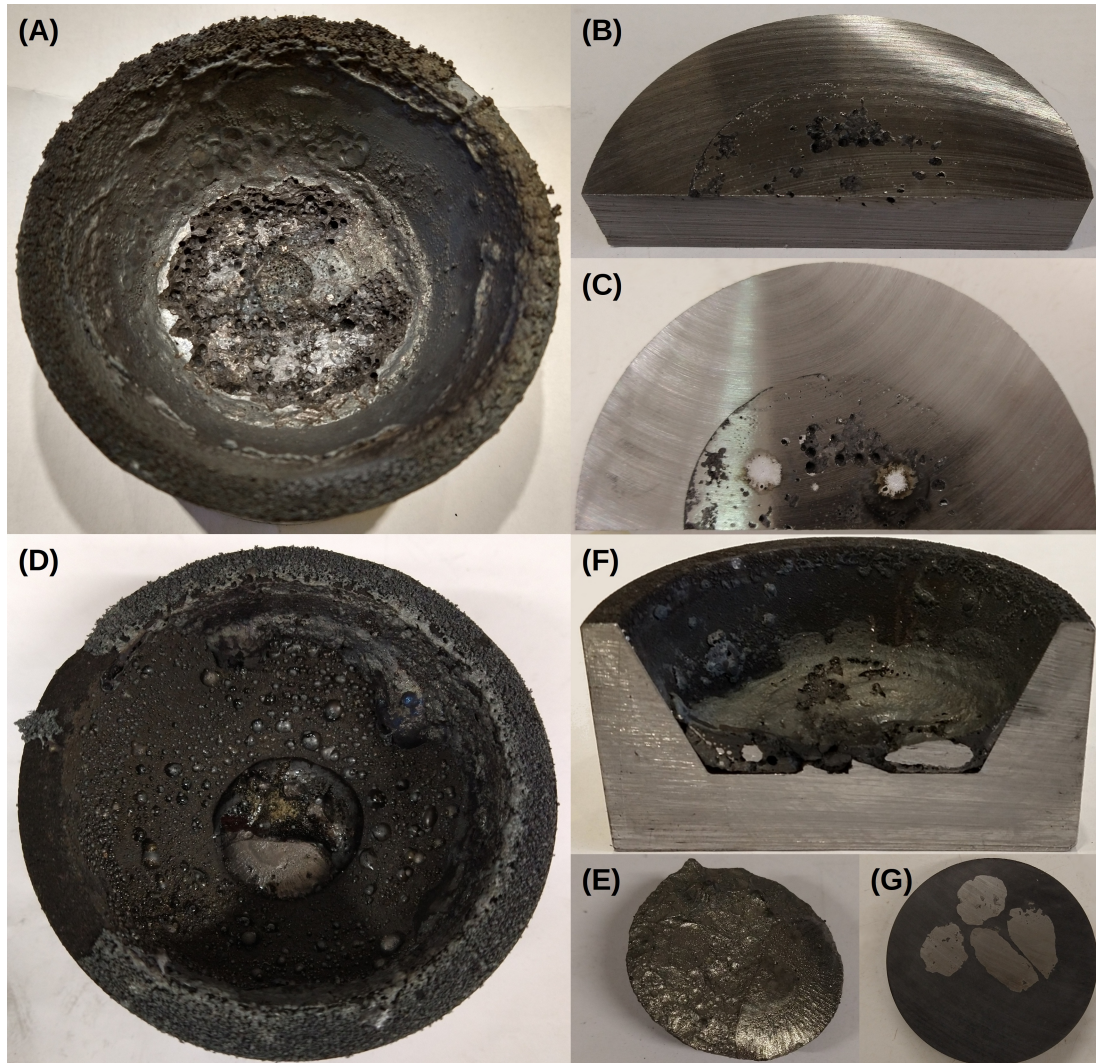


Abbildung 7-3: (A) Stahltiegel und (B) halber Tiegelboden vor sowie (C) nach der funkenspektrometrischen Analyse von Versuch 2, (D) Graphittiegel und (E) Regulus nach Versuch 5 sowie (F) Tiegelhälfte und (G) eingebettete Metallstücke nach Versuch 10

8 Ergebnisse und Diskussion

Das folgende Kapitel listet die erhaltenen Ergebnisse der durchgeführten Versuche auf und diskutiert diese. Als kontinuierlich aufgezeichnete Prozessparameter stehen neben den Plasmavideos die Messungen des Spannungs- und Stromverlaufs sowie der Abgaszusammensetzung zur Verfügung. Zusätzlich dient die funkenspektrometrisch ermittelte Analyse der Reguli und die Charakterisierung der angefallenen Stäube sowie der Schlacke im Rasterelektronenmikroskop als Kriterium zur Beurteilung des Verhaltens von Phosphor, Schwefel und Kupfer während den Experimenten.

8.1 Erkenntnisse aus der visuellen Plasmabeobachtung

In **Abbildung 8-1** sind einige Aufnahmen der Plasmakamera zu interessanten Zeitpunkten des ersten Versuchs dargestellt. Das erste Teilbild stammt direkt von der Zündung. Die bläuliche Farbe des Lichtbogens entsteht dabei aufgrund der stärkeren spektralen Emission des Eisens, aus welchem der Zündstift besteht, in diesem Wellenlängenbereich [135]. Durch den Impuls des Plasmas kommt es anschließend zur Bildung einer Staubwolke aus den Feinerzpartikeln im Reaktor. Von außen lässt sich durch die stärkere Abschirmung der Strahlung nur ein gelbliches Leuchten erkennen. Wenn die Staubentwicklung zu stark ist, wie bei diesem Versuch, kann sie unter anderem das Plasma soweit destabilisieren, dass die elektrisch leitfähige Verbindung in der Gasphase zwischen der Hohlkathode und dem Einsatzmaterial abbricht. In diesem Fall muss ein erneuter Zündvorgang erfolgen. Da das verstaubte Pulver für die Reduktion nicht mehr zur Verfügung steht, soll die Verstaubungsneigung so niedrig wie möglich gehalten werden. Dies geschieht bei den weiteren Versuchen durch möglichst intensives Verdichten des Feinerzes, wie bereits in Kapitel 6 beschrieben. Nach 178 s treten bei Experiment 1 die

ersten erkennbaren Schmelzphasen auf. Darin sind über die gesamte Prozessdauer hinweg immer wieder Blasen an der Oberfläche zu sehen. Das Plasma ist während dem Aufschmelzen unter Inertgasatmosphäre eher gelblich gefärbt. Der Beginn der Reduktionsphase lässt sich klar durch eine Farbänderung ins Rötliche durch die Umstellung der Plasmagaszusammensetzung erkennen. Bei Versuchen mit optimal abgestimmten Prozessparametern wandert das Plasma während dieser Phase ständig leicht nach außen brennend im Kreis. Teilweise, besonders gegen Prozessende, fällt eine leichte Blaufärbung des Brennflecks auf. Dieses Phänomen begründet sich in der kurzzeitig verstärkten Eisenanregung, wenn die Schmelze an unter den vorherrschenden Bedingungen reduzierbaren Bestandteilen verarmt und ihr Metallgehalt zunimmt. Wahrnehmbar zeigt sich auch das Absinken der Anodenoberfläche mit zunehmender Versuchsdauer. Unter anderem durch das geringere Volumen der Schmelze im Vergleich zum eingesetzten Pulver muss die Kathode nachgesetzt werden, um die Spannung niedrig zu halten. Somit lässt sich immer mehr von ihr visuell beobachten, je länger der Prozess dauert. Nach Rücknahme der zugeführten Gasmenge sowie der eingebrachten Leistung nach Beendigung der Reduktionsphase verliert das Plasma an Intensität und beginnt instabiler zu werden und sich zusammenzuziehen, bis es schließlich abreißt. Die stark rötliche Färbung des Plasmas lässt auch darauf schließen, dass bis zu diesem Zeitpunkt noch erhebliche Wasserstoffgehalte in der Reaktoratmosphäre vorhanden sind. Abschließend gilt es festzuhalten, dass die Schauglasspülung zwar die Beschlagungsneigung dieses vermindert, sich jedoch trotzdem leichte Niederschläge bilden, welche die Qualität der Plasmaaufnahmen herabsetzen.

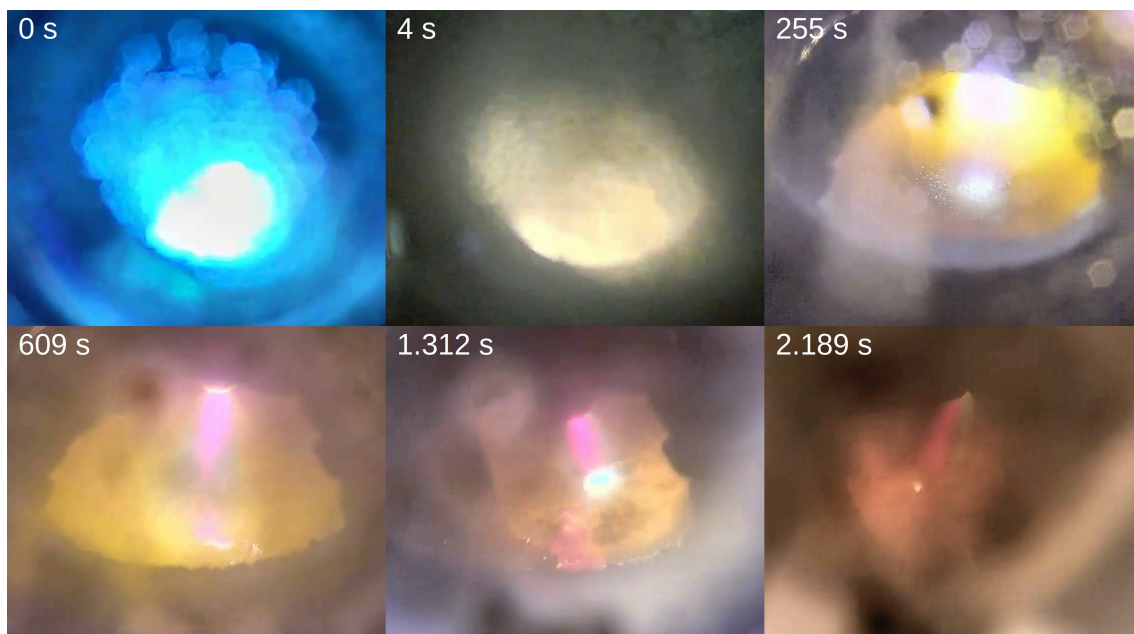


Abbildung 8-1: Auszüge aus der Videoaufnahme des Plasmas von Versuch 1 zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Zündung

8.2 Auswertung der Massenbilanz

Eine vollständige Massenbilanz über den Reaktor in der verwendeten Konfiguration zu erstellen, gestaltet sich als äußerst schwierig. Einerseits lassen sich die Staub- und Verdampfungsverluste nicht exakt bestimmen, da diese direkt bzw. rekondensiert im gesamten Reaktor angefundener werden. Sie quantitativ vom Feuerfestmaterial zu trennen, ohne die Einwaage durch zu viele Fremdpartikel zu verfälschen, ist nicht praktikabel. Andererseits stellt die Bestimmung der Metall- und Schlackenmasse eine Schwierigkeit dar, weil das Schmelzgut teilweise mit dem Tiegel verschweißt bzw. diesen an der gesamten Innenseite mit einer dünnen Schicht überzieht. Ebenso können diese beiden Phasen sehr stark ineinander dispergiert sein, was eine Trennung verkompliziert. Außerdem entstehen während des gesamten Versuchs durch den Impuls des Plasmas Schmelzenspritzer, die sich entweder an der Tiegelfwand sowie der Kathode ansetzen oder im Reaktor verteilen. Zusätzlich finden sich Feuerfestpartikel im gesamten Reaktorinnenraum wieder, auch im Tiegel lose über der erstarrten Schlackenoberfläche liegend, welche hauptsächlich vom Reaktordeckel stammen. Eine Sortierung dieser Teilchen von den bei der Demontage abgefallenen Anbackungen der Elektrode ist aufwändig. Wegen der dargelegten Schwierigkeiten beim Erstellen einer exakten Massenbilanz über den Prozess wird bei der Versuchsdurchführung dieser Arbeit darauf verzichtet. Die Planung der Versuche erfolgte derart, dass nur die relativen Gehalte der Elemente in der jeweiligen Phase und nicht ihre absolute Menge für die Auswertung relevant sind. Trotzdem kommt es zur Bestimmung der Massenabnahme des Tiegelinhalts, der anfallenden Menge an Heißgasfilter- und Kühlfingerstaub sowie des Kathodenabbrands. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt **Tabelle 8-I**. Da sich die im Tiegel eingesetzte Rohstoffmasse mit der Basizität ändert, gibt die Tabelle relative Werte für die ersteren Größen an.

Tabelle 8-I: Auflistung der relativen Massenabnahme des Tiegelinhalts und der angefallenen Stäube bezogen auf die Ausgangsmasse des Tiegelinhalts sowie der Kathodenabbrand bei den durchgeführten Versuchen

Nr.	Massenabnahme [wt.%]	Staubanteil [wt.%]		Kathodenabbrand [g]
		Heißgasfilter	Kühlfinger	
1	55,13	0,93	0,47	2,0
2	54,27	0,87	0,80	1,7
3	32,12	0,32	0,64	0,5
4	44,80	1,00	0,33	2,3
5	59,53	1,81	1,00	1,5
6	43,64	0,97	0,30	0,7
7	41,57	0,30	0,30	1,7
8	46,14	1,80	0,73	2,6
9	41,56	0,61	0,71	2,0
10	42,54	0,39	0,79	2,7
11	45,59	1,45	0,78	1,3
12	50,87	0,75	0,87	1,2
13	47,97	0,56	0,44	0,4
14	49,00	2,30	0,50	3,1
15	54,79	3,05	1,06	1,3
16	47,94	1,00	0,39	1,1

Um die Einflüsse der Prozessparameter Basizität, Wasserstoffgehalt im Plasmagas und Tiegelmaterial erkennen zu können, erfolgte die Durchführung einer softwaregestützten Auswertung. Als mögliche Abhängigkeiten wurden neben linearen und quadratischen Zusammenhängen auch lineare Kombinationen zweier Betriebsgrößen bei der Modellermittlung zugelassen. Die Software berechnet davon ausgehend den Einfluss eines jeden Parameters unter bestmöglicher Anpassung des simulierten Ergebnisses mit den bereitgestellten Messdaten. Als Kennwerte zur Beurteilung des ermittelten Modells stehen R^2 , Q^2 und die Reproduzierbarkeit zur Verfügung. Dabei bezeichnet R^2 das Bestimmtheitsmaß, welches Werte zwischen 0 und 1 an-

nehmen kann und anzeigt, wie gut die Messwerte zur verwendeten Regression passen [136]. Bei linearer Regression entspricht es gleichzeitig dem Anteil der Stichprobenstreuung an der gesamten Varianz, der durch das Modell erklärt wird [137]. Q^2 (Wertebereich <1) gibt Aufschluss über die Vorhersagekraft des Modells, also die Qualität des Umgangs mit neuen Daten [138]. Im Folgenden sind immer nur Abhängigkeiten zwischen denjenigen Größen angegeben, welche die Software als signifikant ansieht. Zwischen nicht angeführten Parametern besteht also laut den Messwerten dieser Arbeit kein statistischer Zusammenhang. Dies bedeutet nicht unbedingt, dass die Faktoren tatsächlich unabhängig voneinander sind, denn Schwankungen in den Messergebnissen können bei der Auswertung zu anderen Modellen führen. Um das Modell beurteilen zu können, existiert auch ein Reproduzierbarkeitskennwert. Je näher dieser bei 1 liegt, desto geringer sind die Abweichungen einer Modellgröße im Verhältnis zur gesamten Abweichung des Modells [138]. Abschließend gilt es noch den Verweis auf den Anhang für eine Darstellung aller beschriebenen Diagramme festzuhalten. Einfache Korrelationen sind nämlich im Textteil dieser Arbeit zu dessen Entlastung nicht grafisch abgebildet, sondern nur kurz erklärt. Ebenso befinden sich eine vollständige Auflistung der jeweiligen Einflussfaktoren auf die modellierten Größen sowie eine Übersicht der relevanten statistischen Kennwerte im Anhang.

Die beschriebene Auswertung ergibt einen quadratischen Verlauf des Kathodenabbrands mit ansteigender Basizität. **Abbildung 8-2** zeigt dieses Verhalten. Sein Minimum liegt bei etwa $B_4 = 0,65$. Für den Heißgasfilterstaubanteil sowie die Summe der beiden angefallenen Stäube lassen sich Maxima bei ca. 0,85 bzw. 0,75 feststellen.

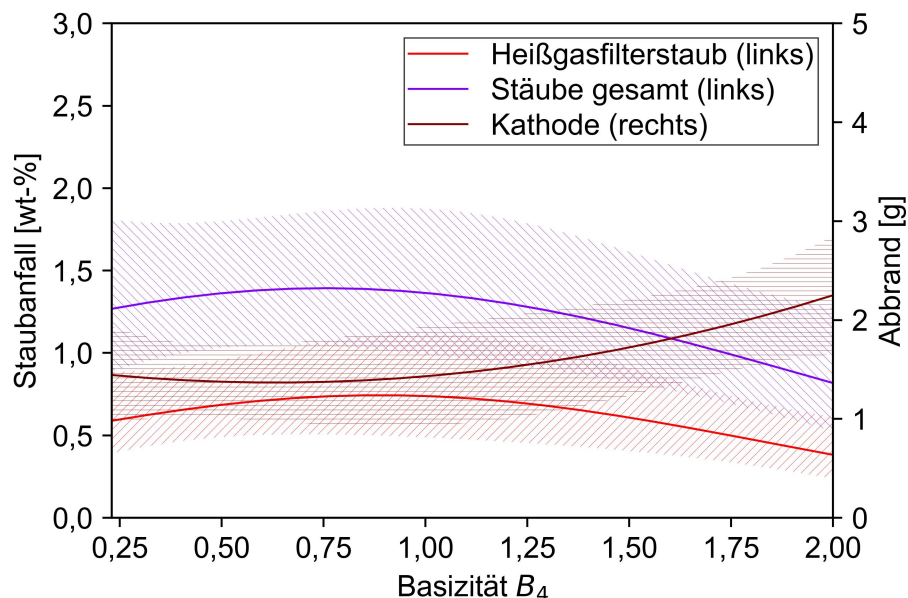
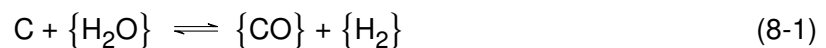


Abbildung 8-2: Einfluss der Basizität auf den Staubanfall sowie den Kathodenabbrand (die 95 %-Konfidenzintervalle sind markiert)

Zunehmender Wasserstoffgehalt im Plasmagas führt zu einem gesteigerten Staubaufkommen. Berechnungen geben an, dass durch die erhöhte spezifische Enthalpie des Plasmagases bei vermehrten Wasserstoffanteilen die Temperatur der Schmelze zunimmt [125]. Dies bestätigen auch praktische Messungen [139]. Daher können die Elemente verstärkt verdampfen und an kälteren Stellen wieder kondensieren sowie in weiterer Folge erstarren, bevor sie sich schließlich am Heißgasfilter oder an den Kühlfingern abscheiden. Generell ist der Anteil des abgesetzten Staubes am Heißgasfilter vermutlich aufgrund seiner Ausführung als Filter anstelle einer Kühlrippe im Mittel über alle Versuche annähernd doppelt so hoch. Angemerkt sei allerdings die etwas geringere Oberfläche des Heißgasfilters mit 212 cm^2 im Vergleich zu den ungefähr 240 cm^2 der Kühlfinger. Größere Erzpartikel mit einem Durchmesser von über ca. $0,5 \text{ mm}$ befinden sich nach einem Versuch hauptsächlich am Boden des Reaktors, da bei ihrer größeren Masse der Gasstrom nicht ausreicht, um sie weit zu transportieren. Die Kühlfingerstäube weisen deshalb auch eine gröbere Körnung auf als jene der Heißgasfilter.

Bei den Stahlriegeln treten leicht höhere Staubmengen auf als bei den Graphitriegeln, der Elektrodenverbrauch steigt allerdings auf ungefähr das Doppelte an. Vermutlich wird dies dadurch verursacht, dass bei letzterem Werkstoff auch der Tiegel selbst reagiert, was den Gehalt an Wasserdampf in der Reaktoratmosphäre herabsetzt und dadurch die Kathode vor Oxidation nach **Gleichung 8-1** schützt [123].



Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Einsatzstoffes sowie seiner Massenabnahme sollte theoretisch eine ungefähre Berechnung des Reduktionsgrads sowie des Metallisierungsgrads (Definitionen siehe Kapitel 8.4) der Eisenoxide erlauben. Eine Einschränkung stellt dabei die Tatsache dar, dass der abgebaute Sauerstoff nicht nur an Eisen sondern auch an andere Elemente mit reduzierbaren Oxiden gebunden ist. Außerdem stammt der Massenverlust neben dem Staubanfall nicht nur vom Sauerstoffabbau, sondern auch von der Verdampfung einiger Elemente sowie der thermischen Dissoziation von Verbindungen unter Freisetzung gasförmiger Komponenten, z.B. Carbonate. Unter der Annahme, dass nach dem Ellingham-Richardson-Diagramm (siehe **Abbildung 2-2**) FeO , Fe_2O_3 , P_2O_5 und CuO vollständig reagieren, beträgt der reduzierbare Sauerstoffgehalt des Aufgabeguts $15 \text{ wt.}\%$. Sogar diesen fast als Maximum ansehbaren Wert übersteigen allerdings alle gemessenen Massenverluste deutlich, im Durchschnitt um das Dreifache. Dadurch lassen sich keine sinnvollen Ergebnisse für Reduktions- und Metallisierungsgrade aus der Tiegelinhaltsmassenabnahme errechnen. Der Einflüsse des Staubanfalls sowie der anderen oben angeführten Gründe auf diese Kennzahlen sind bei dieser Berechnungsweise zu stark.

Abschließend gilt es die angegebenen Massen generell kritisch zu hinterfragen. Einerseits

aufgrund der bereits dargelegten Schwierigkeiten mit Spritzern und Stäuben, andererseits allerdings auch wegen der relativ hohen Ungenauigkeit bei der Messung von geringen Mengen. Die Messwerte der Kühlfingerstaubmassen lagen zwischen 0,5 g und 1,7 g, beim Heißgasfilter reichte der Bereich von 0,6 g bis 4,9 g. Angemerkt sei hierzu auch, dass die verwendete Waage („PCB“ von „KERN & SOHN GmbH“, Balingen-Frommern, Deutschland) eine Anzeige mit nur einer Dezimalstelle besaß. Daher kommt es auch zu dem Effekt, dass die Unsicherheit mancher daraus berechneten Größen zu hoch für eine sinnvolle Interpretation der Zusammenhänge ist. Beispielsweise korreliert der Kühlfingerstaubanfall laut der Statistiksoftware nur mit dem Tiegelmaterial, obwohl die Summe zwischen Kühlfinger- und Heißgasfilterstaub von allen drei Einflussgrößen abhängt. Dies lässt sich auch in der negativen Reproduzierbarkeit der erstgenannten Größe erkennen. Die Tiegelmassenabnahme weist ebenfalls nur eine Reproduzierbarkeit von $-0,04$ auf. Allerdings beträgt diese beim Heißgasfilterstaubanteil 0,78, was darauf hindeutet, dass dieser Staubanfall weniger von zufälligen Effekten beim Prozess beeinflusst wird. Offenbar schlagen sich betriebsbedingte Schwankungen verstärkt in Massenschwankungen der direkt im Reaktor befindlichen Elemente nieder. Denn auch die Reproduzierbarkeit des Kathodenabbrands weist nur den Wert 0,05 auf.

8.3 Untersuchung der Spannungs- und Stromstärkeverläufe

Bei der Auftragung der während eines Versuchs gemessenen Spannung sowie der Stromstärke über die Prozessdauer lassen sich einige interessante Punkte erkennen. **Abbildung 8-3** zeigt diese zeitabhängigen Größen beispielsweise für Versuch 4. Es folgt nun eine Beschreibung der wesentlichen Zusammenhänge zu den eingestellten Prozessparametern dieses Experiments, die Buchstaben beziehen sich auf die in der genannten Grafik angegebenen Stellen. Wie bereits in Kapitel 7 erläutert, gliedert sich der Prozessablauf in drei Phasen. Bereich I kennzeichnet die Aufschmelzphase mit einem Plasmagasstrom von $3 \text{ l}_N/\text{min}$ Argon, Bereich II die eigentliche Reduktionsphase (Plasmagasmischung bei Versuch 4: $4 \text{ l}_N/\text{min}$ {Ar} und $1 \text{ l}/\text{min}$ {H₂}) und Bereich III die Erstarrungsphase, beginnend mit dem Einleiten von $5 \text{ l}_N/\text{min}$ {Ar}. Durch das Anheben der Kathode beim Zünden steigt die Spannung an, wobei der Elektrodenabstand ca. 10 mm erreicht. Dies lässt aufgrund der begrenzten Ausgangsleistung des Transformators gleichzeitig die Stromstärke von ihrem Maximalwert im Kurzschluss absinken (Punkt A). An den mit „B“ gekennzeichneten Zeiten findet eine Reduzierung der Trafoleistung statt. Zuerst auf 80 %, danach auf 78 % und zuletzt wieder auf 80 %, da kurz vor dem Zuführen der Reduktionsgasmischung eine Leistungserhöhung auf 82 % (Punkt C) stattfindet. Diese Regelungen führen fast

ausschließlich zu einer Veränderung der Stromstärke, da sich die Spannung bei konstanter Gaszusammensetzung hauptsächlich in Abhängigkeit des Elektrodenabstands einstellt. Durch den Wasserstoffgehalt im Plasmagas steigt die Spannung an [140], wodurch gleichzeitig die Stromstärke wieder absinkt (Punkt D). Der gegensätzliche Effekt lässt sich beim Wegnehmen des Wasserstoffs im Plasmagas beobachten, durch „E“ gekennzeichnet. Da es aufgrund des Kathodenabbrands während dem Prozess zu einer Abstandsvergrößerung und somit zu einer Spannungserhöhung kommt, was wiederum die Stromstärke vermindert, muss die Kathode in gewissen Zeitabständen nachgesetzt werden, jeweils um 5 mm (Punkte F). Um den Leistungseintrag beim kontrollierten Abbruch zu senken und ein zur Tiegelmittle gerichtetes Erstarren der Schmelze zu ermöglichen, fährt die Kathode beim Zeitpunkt G 10 mm auf. Die entstehende Spannungserhöhung vermindert den durch das Plasma gelangenden Elektronenstrom. Um das Plasma weiter zu destabilisieren, geschieht beim Punkt H eine Rücknahme des Plasmagasstroms auf $3 \text{ l}_N/\text{min} \{Ar\}$, wodurch die Stromstärke weiter abfällt. Zum Schluss erfolgt eine Trafoleistungsverminderung bis zum Plasmazusammenbruch bei 60%.

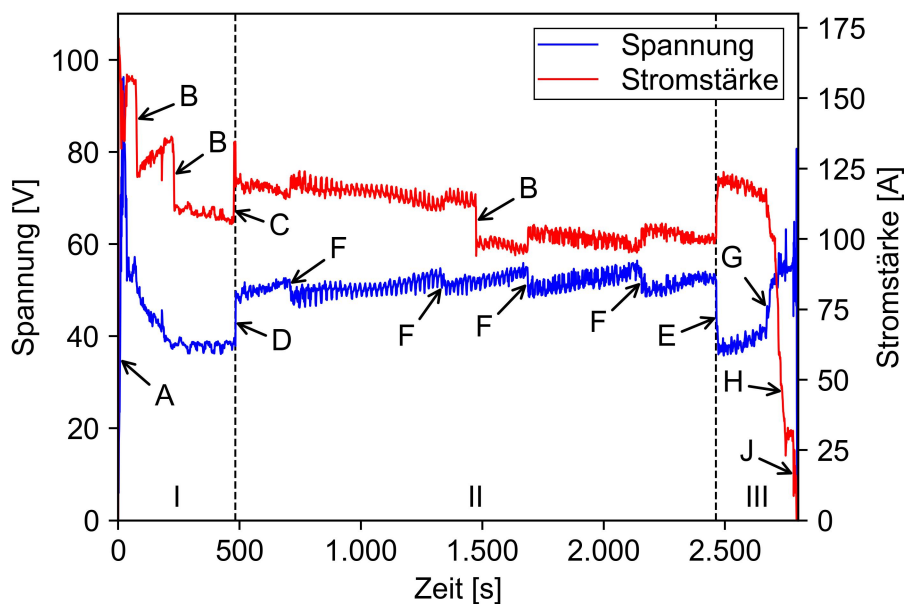


Abbildung 8-3: Verlauf der Spannung und der Stromstärke während Versuch 4, Bereich I: Aufschmelzphase, Bereich II: Reduktionsphase, Bereich III: Erstarrungsphase, A: Anhebung der Kathode beim Zünden, B: Leistungsreduktion, C: Leistungssteigerung, D: Einstellung der Reduktionsgasmischung, E: Wasserstoffentfernung aus dem Gasgemisch, F: Absenkung der Kathode, G: Anhebung der Kathode, H: Verminderung der Gasmenge, J: Leistungsreduktion bis zum Plasmazusammenbruch

Auffällig ist bei allen Versuchen, dass sich die Spannung zu Beginn nach Etablierung des

Schmelzbads relativ konstant verhält und erst während der Reduktionsphase langsam anzusteigen beginnt. Dies lässt darauf schließen, dass der Kathodenabbrand fast ausschließlich in dieser Phase erfolgt. Das bedeutet, dass die Elektrode praktisch nur durch die Oxidation mit entstehendem Wasserdampf laut **Gleichung 8-1** verbraucht wird und etwaige andere Phänomene keine große Rolle spielen. Der Effekt des Spannungsanstiegs durch die abbrennende Kathode überlagert sich allerdings mit jenem aufgrund der Absenkung des Badspiegels in Folge des Sauerstoffabbaus. Da dies auch verstärkt in der Reduktionsphase erfolgt, kann der Haupteinflussfaktor für das beobachtete Verhalten nicht ohne einschlägige Analysen bestimmt werden.

Die Untersuchung der Spannungs- und Stromstärkekurven ermöglicht eine einfache Bestimmung der gesamten Versuchsdauer sowie jene der einzelnen Phasen. Die Versuchsdauer definiert sich als jene Zeit, in der das Plasma brennt, also eine messbare Stromstärke vorliegt. Zur Bestimmung des Beginns sowie der Beendigung der Reduktionsphase dienen die aus der Plasmagasumstellung resultierenden Spannungsänderungen. **Tabelle 8-II** gibt einen Überblick über die Dauer der jeweiligen Phasen der durchgeführten Versuche. Zusätzlich ist auch die während eines Prozesses verbrauchte elektrische Energie $E_{elektrisch}$ angegeben, welche sich nach **Gleichung 8-2** berechnet [141]. Darin stehen $p(t)$, $u(t)$ und $i(t)$ jeweils für die Momentanwerte von Leistung, Spannung und Stromstärke zum Zeitpunkt t . Die Versuchsdauer wird durch $t_{Versuch}$ bezeichnet.

$$E_{elektrisch} = \int_0^{t_{Versuch}} p(t) dt = \int_0^{t_{Versuch}} (u(t) \cdot i(t)) dt \quad (8-2)$$

Durchschnittlich verbraucht ein Versuch etwa 3,2 kWh an elektrischer Energie während der Plasmabrenndauer. Die Werte reichen von 2,0 kWh bis 4,3 kWh, wobei diese annähernd linear von der Versuchsdauer abhängen. Der Korrelationskoeffizient R zwischen diesen beiden Größen beträgt 0,92. Er nimmt Werte zwischen -1 und 1 an, wobei ersteres für perfekt inverse, 0 für absolut keine und 1 für total positive Korrelation steht [136]. Dies liegt daran, dass die Spannungen und Stromstärken bei allen Experimenten ähnlich sind, weshalb die Zeit als lineare Einflussgröße dominiert, wie in der soeben genannten Formel angegeben.

Die Aufschmelzdauer soll bei allen Versuchen 480 s betragen. Bei einigen Experimenten kam es bis etwa 30 s nach dem Zünden zum Abriss des Plasmas, bevor sich ein stabiler Zustand erreichen ließ. Nach einer erneuten Zündung verlängert sich die Aufschmelzdauer, um trotzdem ein vollständig flüssiges Bad für den Reduktionsvorgang zu erhalten. Einen Ausreißer stellt Versuch 15 dar, bei welchem das Plasma aus einem scheinbar stabilen Zustand nach 469 s plötzlich zusammenbrach. Dies resultiert in einer Aufschmelzdauer von 610 s, der höchsten aller durchgeführten Experimente. Bei Versuch 5 zündete das Plasma zwar wie üblich an der Spitze der Kathode, allerdings wanderte es sofort nach oben an den Absatz, von dessen

Tabelle 8-II: aus der Untersuchung der Leistungsdaten ermittelte Dauer der einzelnen Phasen bei den durchgeführten Versuchen sowie ihr Gesamtenergiebedarf

Nr.	Dauer des Vorgangs [s]			Energieverbrauch [kWh]
	Aufschmelzen	Reduzieren	Erstarren	
1	493	1.592	59	3,4
2	505	2.223	228	4,0
3	483	1.377	0	2,7
4	486	1.978	328	4,1
5	592	996	415	3,1
6	522	963	233	2,0
7	486	1.448	189	3,0
8	511	1.921	217	3,7
9	488	1.324	169	2,9
10	488	2.264	195	4,3
11	466	1.325	191	2,7
12	484	1.802	242	3,3
13	501	1.076	240	2,3
14	488	1.795	369	3,7
15	610	1.944	277	3,5
16	485	1.493	236	2,9

Kante aus es direkt an die Graphitiegelwand brannte, ohne das Einsatzmaterial wesentlich aufzuschmelzen. Daher erfolgte nach 83 s eine Wegnahme des Stroms. Nach einer erneuten Zündung ließ sich der Versuch mit einer gesamten Aufschmelzdauer von 592 s fortsetzen. Angemerkt werden muss auch, dass bei Versuch 3 keine kontrollierte Erstarrung erfolgte, da sich bereits der Tiegelboden durch das Schauglas beobachten ließ, woraufhin zum Schutze dieses eine sofortige Unterbrechung der Stromzufuhr geschah.

Bei den Graphittiegeln sind die Reduktionsphasen der Versuche um etwa 30 % kürzer als bei jenen aus Stahl. Das lässt darauf schließen, dass der Kohlenstoff im Tiegelmaterial auch zur Reduktion der Einsatzstoffe beiträgt.

Festzuhalten gilt es auch die nur um ca. 15 % kürzere Reduktionsdauer bei der Gasmischung mit dem doppelten Wasserstoffgehalt. Begründet werden kann dies durch die geringere Wasserstoffausnutzung bei höherem $\{H_2\}$ -Anteil im Plasmagas, wie auch in [123] beschrieben.

Die Versuche mit der höchsten Basizität weisen um etwa 15 % längere Reduktionsphasen auf als jene mit $B_4 = 0,23$. Dies liegt vermutlich in der höheren Viskosität der Schmelze unter den erstgenannten Bedingungen [134], wodurch sich die Reaktionskinetik verschlechtert.

8.4 Untersuchung der Abgaszusammensetzung

Aus der Abgasanalyse lassen sich unter anderem die Reduktionsdauer sowie der Reduktions- und der Metallisierungsgrad ermitteln. **Abbildung 8-4** stellt beispielsweise die Volumenanteile der Stoffe $\{H_2\}$, $\{CO\}$ und $\{CO_2\}$ im Abgasstrom während Versuch 4 dar, der Argongehalt ergibt sich komplementär und ist zwecks besserer Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Zur Veranschaulichung erfolgt eine Markierung der wesentlichen Punkte. Der Beginn des Prozesses zeigt sich durch einen starken Anstieg des $\{CO\}$ - und $\{CO_2\}$ -Gehalts (Punkt A). Dies führt zu einer Abnahme der Argonkonzentration, welche etwa 99 vol.% nach dem Freispülen beträgt. Durch die beim Zünden eingebrachte Energie können im Einsatzmaterial enthaltene Carbonate dissoziieren, auch eventuell vorhandene organische Substanzen pyrolysieren im Brennfleck des Plasmas sofort. Gleichzeitig steigt auch der Wasserstoffgehalt an, da die Feuchtigkeit des Aufgabeguts verdampft und teilweise mit der Kathode nach **Gleichung 8-1** reagiert. Auch die Abscheidung des Kristallwassers kann stattfinden. Dass die $\{CO\}$ - und $\{CO_2\}$ -Bildung mit der Menge an verdampfendem Wasser in der Probe zusammenhängt indiziert auch der Abgaszusammensetzungsverlauf von Versuch 5. Obwohl das Plasma, wie zuvor beschrieben, zwischen zwei Graphitelektroden brannte, kam es erst nach der Neuzündung und dem eigentlichen Aufschmelzbeginn des Einsatzmaterials zur wesentlichen $\{CO\}$ - und $\{CO_2\}$ -Freisetzung. Aufgrund des begrenzten Wasser- und Carbonatangebots nehmen Wasserstoff-, Kohlenmono- sowie -dioxidanteil im Abgas beim weiteren Aufheizen wieder ab. Durch diese Effekte erreicht der Argongehalt in der restlichen Aufschmelzphase bei Versuch 4 allerdings nur Werte um ca. 90 vol.%, obwohl ausschließlich dieses Gas dem Plasma zugeführt wird. Der Umschaltzeitpunkt zur Reduktionsgasmischung (Punkt B) zeigt sich durch einen starken Anstieg im Wasserstoffgehalt, sowie damit verbunden Abfällen bei den übrigen Stoffen. Auffällig ist die Verschiebung des $\{CO\}/\{CO_2\}$ -Verhältnisses zu höherem Kohlenmonoxidanteil. Dies liegt höchstwahrscheinlich in der vermehrten Wasserstoffkonzentration, wodurch die Reduktion von $\{CO\}$ (siehe **Gleichung 8-3** [123]) verstärkt abläuft [4]. Während der Reduktionsphase steigt der Wasserstoffgehalt

kontinuierlich an, da immer weniger Oxide zur Reaktion zur Verfügung stehen. Erreicht der Wasserstoffanteil im Abgas schließlich die Eingangskonzentration (in diesem Fall 20 vol.%, Punkt C), gilt der Versuch als abgeschlossen, da bis zu diesem Zeitpunkt alle reduzierbaren Verbindungen metallisiert wurden. Treten höhere {CO} und {CO₂}-Gehalte auf kann es unmöglich sein, diesen Wert zu erreichen. In diesen Situationen gilt es auch auf den Argongehalt zu achten, um das Reduktionsende zu erkennen. Durch die folgende Umstellung der Plasmagasmischung auf 100 vol.% Argon beginnt dessen Anteil stark zuzunehmen und gleichzeitig der Wasserstoffgehalt sehr schnell abzufallen. Eine Verstärkung dieses Effektes lässt sich durch gesteigerte Durchflussmengen erzielen. Zuletzt erfolgt zur Verminderung des Energieeintrags eine Reduktion des Plasmagasflusses von 5 l_N/min auf 3 l_N/min (Punkt D). Das Prozessende, definiert durch das Zusammenbrechen des Plasmas, ist aus den Abgaszusammensetzungsdiagrammen nicht ermittelbar. Durch das erforderliche Freispülen des Reaktors vor der Demontage nimmt der Argongehalt anschließend weiter zu, bei gleichzeitiger Verminderung der übrigen Gasanteile.

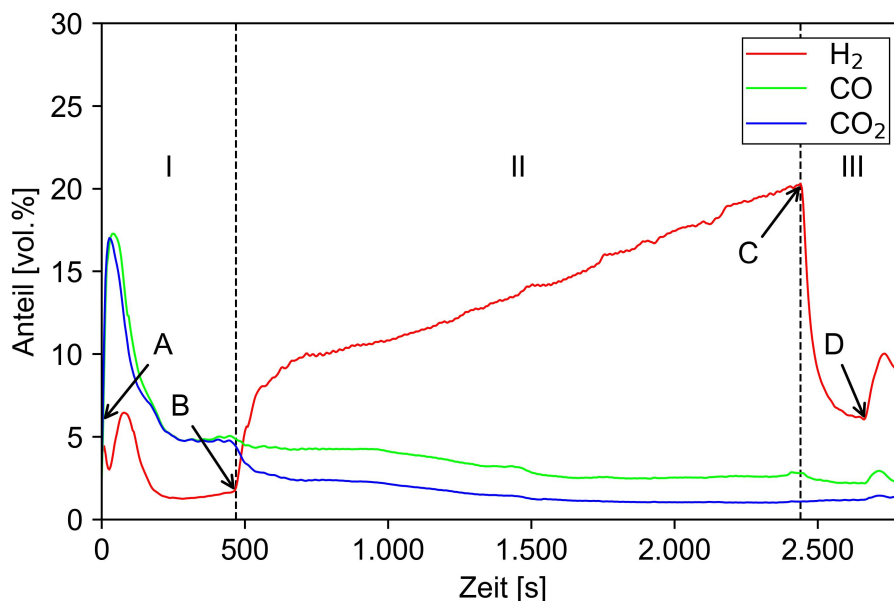
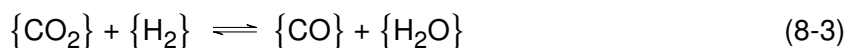


Abbildung 8-4: Verlauf der Abgaszusammensetzung während Versuch 4 (Argon komplementär), Bereich I: Aufschmelzphase, Bereich II: Reduktionsphase, Bereich III: Erstarrungsphase, A: Zündung, B: Einstellung der Reduktionsgasmischung, C: Wasserstoffentfernung aus dem Gasgemisch, D: Verminderung der Gasmenge

Tabelle 8-III gibt unter anderem die aus der Abgasanalyse ermittelte Reduktionsdauer für die Versuche 1–13 an. Die Abweichung zu den aus der Leistungsanalyse ermittelten Werten

liegt bei allen Experimenten unter 2,0 %, bei den meisten sogar unter 0,5 %. Eine Bestimmung der Aufschmelzphasendauer kann aus der Abgasanalyse nicht für alle Versuche erfolgen, da sich der Plasmaabbriss vor durchgeführten Neuzündungen nicht deutlich erkennbar zeigt. Daher fehlen in der Tabelle die Aufschmelzzeiten jener Versuche, die mehrmals gezündet werden mussten. Der Vergleich der angegebenen Werte zu den aus den Spannungs- und Stromstärkemessungen abgeleiteten liefert relative Abweichungen von unter 1,0 %. Die beiden Ermittlungsmethoden kommen also zu fast identischen Ergebnissen. Es lässt sich allerdings auch der Plasmaabbriss in der Erstarrungsphase nicht aus der Abgaszusammensetzung feststellen, weshalb die Länge dieses Prozessschritts daraus nicht ermittelbar ist, wie bereits oben angeführt. Ebenso entfällt die Auswertung der Versuche 14–16, da aufgrund eines Defektes im Massenspektrometer keine Abgasanalysen vorhanden sind.

Tabelle 8-III: mittels Abgasanalyse ermittelte Phasendauern sowie Reduktions- und Metallisierungsgrade der Versuche 1–13

Nr.	Dauer des Vorgangs [s]		Reduktionsgrad [%]	Metallisierungsgrad [%]
	Aufschmelzen	Reduzieren		
1	–	1.616	85,4	79,6
2	–	2.211	72,4	67,5
3	465	1.385	67,5	63,0
4	456	1.979	85,6	79,9
5	–	1.011	90,7	84,6
6	–	957	62,6	58,3
7	469	1.443	44,6	41,6
8	487	1.922	89,4	83,4
9	464	1.308	80,9	75,4
10	474	2.260	60,2	56,2
11	–	1.313	79,9	74,5
12	465	1.795	59,1	55,1
13	483	1.074	41,3	38,5

Im Folgenden sollen die Reduktions- und Metallisierungsgrade für die Versuche 1–13 aus der Abgasanalyse berechnet werden. Der Reduktionsgrad RD definiert sich wie in

Gleichung 8-4 angegeben als die von Eisenoxiden reduzierte Sauerstoffmenge $\Delta n_{O\ an\ Fe}$ relativ zur ursprünglich vorhandenen [142]. $n_{O\ an\ Fe}$ bezeichnet dabei die Stoffmenge des an Eisen gebundenen Sauerstoffs, der Bezugszustand ist im Exponenten angegeben.

$$RD = \left(\frac{\Delta n_{O\ an\ Fe}}{n_{O\ an\ Fe}^{Anfang}} \right) \cdot 100\% \quad (8-4)$$

Die Ausgangssauerstoffmenge ergibt sich über die Erzanalyse nach **Gleichung 8-5**, der Sauerstoffabbau lässt sich unter gewissen Annahmen aus dem Verlauf der Abgaszusammensetzung ermitteln. Die wichtigste ist, dass der im Abgas vorhandene Sauerstoff ausschließlich von der Reduktion der Eisenerze stammt. Zusätzlich erfolgt die Behandlung aller Gase als ideal. Die letzte Annahme beschränkt die Reduktion auf die Reduktionsphase, d.h. während dem Aufschmelzen sowie in der Abbruchphase findet keine Reduktion der Eisenoxide statt. Dies bildet allerdings nicht die Realität ab, da bereits in der Aufschmelzphase die thermische Dissoziation von Sauerstoffverbindungen abläuft. In die Berechnungen miteinbeziehen lässt sich dieser Effekt allerdings nur schwierig. Wegen dem hohen Kohlenstoffgehalt, der Feuchtigkeit sowie dem Kristallwassergehalt der Einsatzstoffe ergäben sich unter Berücksichtigung der ersten Prozessphase teilweise Reduktionsgrade über 100 %. Unter den angegebenen Bedingungen berechnet sich der Sauerstoffabbau während der Reduktionsphase als die im Abgasstrom vorhandene Sauerstoffmenge, wie in **Gleichung 8-6** angegeben. Dabei lässt sich der an den Wasserdampf gebundene Sauerstoff aus der Wasserstoffbilanz ermitteln. Die Bezugszustände der jeweiligen Größen sind in ihren Indizes angezeigt, wobei „RB“ für Reduktionsphasenbeginn, „RE“ für Reduktionsphasenende, „AG“ für Abgas und „PG“ für Plasmagas steht.

$$n_{O\ an\ Fe}^{Anfang} = n_{FeO}^{Anfang} \cdot \frac{M_{O}}{M_{FeO}} + n_{Fe_2O_3}^{Anfang} \cdot \frac{3M_{O}}{M_{Fe_2O_3}} \quad (8-5)$$

$$\Delta n_{O\ an\ Fe} = \int_{t_{RB}}^{t_{RE}} \left(\dot{n}_{AG} \cdot x_{\{CO\}}^{AG} + 2\dot{n}_{AG} \cdot x_{\{CO_2\}}^{AG} + \dot{n}_{PG} \cdot x_{\{H_2\}}^{PG} - \dot{n}_{AG} \cdot x_{\{H_2\}}^{AG} \right) dt \quad (8-6)$$

Der Stoffmengenstrom des Plasmagases ergibt sich über die Umrechnung der Durchflussmenge mit dem Molvolumen $V_m = 22,414\ \text{l}_N/\text{mol}$ eines idealen Gases [143], wie in **Gleichung 8-7** angegeben. Zur Bestimmung des Abgasstroms dient eine Stoffmengenbilanz über Argon, da dieses während des Prozesses keine Verbindungen bildet [144]. Seine Berechnungsformel zeigt **Gleichung 8-8**.

$$\dot{n}_{PG} = \frac{\dot{V}_{PG}}{V_m} \quad (8-7)$$

$$\dot{n}_{AG} = \frac{\dot{n}_{PG} \cdot x_{\{Ar\}}^{PG}}{x_{\{Ar\}}^{AG}} \quad (8-8)$$

Die Berechnung des Metallisierungsgrads MD als Verhältnis vom metallischen zum gesamten Eisengehalt zeigt **Gleichung 8-9** [145].

$$MD = \frac{w_{Fe_{metallisch}}}{w_{Fe_{gesamt}}} \cdot 100 \% \quad (8-9)$$

Während sich der Gesamteisengehalt aus der Erzanalyse ergibt, muss der Anteil an metallisiertem Eisen berechnet werden. Dies erfolgt unter denselben Annahmen wie bei der Reduktionsgradberechnung. Daher leitet sich die Menge des metallisierten Eisens aus dem Sauerstoffabbau während der Reduktionsphase her, welcher laut obiger Definition rein aus den Eisenoxiden stammt. **Gleichung 8-10** gibt diesen Wert unter Berücksichtigung des bereits vorhandenen metallischen Eisens im Erz $m_{Fe_{metallisch}}^{Erz}$ an.

$$m_{Fe_{metallisch}} = m_{Fe_{metallisch}}^{Erz} + \Delta n_{O \text{ an Fe}} \cdot \frac{2M_{Fe}}{3} \quad (8-10)$$

Die berechneten Kennwerte sind ebenfalls in **Tabelle 8-III** angegeben. Im Mittel lassen sich Reduktionsgrade von 70,7% erreichen, die einzelnen Versuche liegen zwischen 41,3% und 90,7%. Eine vollständige Ausreduktion der Eisenerze kommt demnach nicht vor. Dies kann auch visuell bestätigt werden, da nach den Prozessen teilweise erhebliche Schlackenmengen vorliegen. Eine Quantifizierung dieser ist allerdings aus bereits dargelegten Gründen äußerst schwierig. Der durchschnittliche Metallisierungsgrad beträgt 66,0%, mit einer Streuung der einzelnen Versuche im Bereich von 38,5% bis 84,6%. Eine Validierung dieser Ergebnisse gestaltet sich ebenfalls aufgrund früher erläuteter Tatsachen kompliziert.

Aus der statistischen Auswertung ergibt sich ein positiver Zusammenhang zwischen dem Reduktionsgrad und dem Wasserstoffgehalt im Plasmagas. Dies lässt sich auf das erhöhte Wasserstoffangebot für die Reduktion zurückführen. Zu beachten ist allerdings auch die geringere Wasserstoffausnutzung bei diesen Bedingungen, wie bereits weiter oben beschrieben.

Mit ansteigender Basizität sinkt der Reduktionsgrad linear ab. Dies liegt vermutlich an der Viskositätserhöhung mit zunehmendem (CaO)-Gehalt, was die Durchmischung der Schmelze behindert [134]. Daher können sich nur teilweise reduzierte Oxide in kühleren Zonen am Rand absetzen.

Die Reguli der Stahliegel weisen einen etwas höheren Reduktionsgrad auf als die des graphitbasierten. Dies entspricht nicht den Erwartungen, da die zusätzliche Anwesenheit von Kohlenstoff bei der letzteren Variante an der Reduktion teilnehmen sollte. Ein Blick auf den {CO}- und {CO₂}-Gehalt des Abgases zu Reduktionsphasenende bringt Aufklärung. Während ihre durchschnittlichen Anteile bei den Stahliegelversuchen 2,2 vol.% bzw. 0,8 vol.%

betragen, weisen jene der Graphittiegel im Mittel jeweils 5,1 vol.% sowie 1,3 vol.% auf. Bei letzterem Tiegelmateriale wird sogar der Versuch 5, bei dem die starke Aufkohlung des Regulis stattfand, nicht berücksichtigt. Seine {CO}-Konzentration am Ende der Reduktionsphase liegt bei 13,8 vol.%. Trotzdem ist der Anteil der Kohlenstoffoxide im Abgas bei den Graphittiegeln um 131 % bzw. 60 % höher als bei jenen aus Stahl. Dies macht die Erkennung der Ausreduktion der Einsatzstoffe schwierig, da die Argonkonzentration im Abgas stärker von ihrem zugeführten Gehalt abweicht. Deswegen sind die Unterschiede im Reduktionsgrad vermutlich auf die Variation in den Reduktionszeiten zurückzuführen. Bessere Ergebnisse wären erzielbar, wenn die Annäherung der Abgaszusammensetzung hinsichtlich dem Argon- und Wasserstoffgehalt an jene des zugeführten Plasmagases als Kriterium zur Prozessbeendigung herangezogen wird. Während bei den Stahltiegeln der Kennwert $\frac{x_{\{H_2\}}}{x_{\{H_2\}} + x_{\{Ar\}}}$ am Ende der Reduktionsphase je nach Plasmagaszusammensetzung im Mittel bei 20,3 vol.% und 40,4 vol.% liegt, beträgt er bei den Graphittiegelversuchen 20,0 vol.% sowie 36,8 vol.%. Das bedeutet, dass es bei den Experimenten mit dem letztgenannten Tiegelmateriale und 40 vol.% Wasserstoffgehalt zum Prozessabbruch vor der vollständigen Ausreduktion kam.

Für den Metallisierungsgrad ergeben sich dieselben Abhängigkeiten, da er nach der in diesem Abschnitt angegebenen Berechnungsweise lediglich eine lineare Umrechnung des Reduktionsgrads darstellt.

8.5 Analyse der Reguli, Schlacken sowie der Heißgasfilter- und Kühlfingerstäube

Tabelle 8-IV zeigt die funkenspektrometrisch ermittelten Analysen der erschmolzenen Metallproben. Die angegebenen Konzentrationen stellen den Mittelwert aus jeweils 3–6 Einzelmessungen pro Versuch dar.

Der Kohlenstoffgehalt liegt üblicherweise unter 0,1 wt.%, bei den meisten sogar unter 0,05 wt.%. Bei vier Proben befindet er sich mit <0,0015 wt.% unter der Bestimmungsgrenze des Funkenspektrometers. Auffällig zeigt sich allerdings Versuch 5, bei dem eine Aufkohlung des Metalls bis zur Kohlenstoffsättigung bei 4,3 wt.% auftrat [146]. Bei diesem Experiment ließen sich sowohl im Abgas erhöhte CO-Gehalte feststellen als auch mehrmals während der Reduktionsphase eine starke Staubentwicklung beobachten, welche die visuelle Beobachtung des Plasmas verhinderte. Während dieser Zeiten brannte es wahrscheinlich direkt auf die Tiegelmateriale, wobei die damit einhergehende Temperaturerhöhung eine gesteigerte Reaktivität des Kohlenstoffs verursacht. In weiterer Folge würde dies seine Auflösung im Metallbad erleichtern.

Grundsätzlich erfolgt während des Wasserstoffplasma-Schmelzreduktionsprozesses allerdings eine gute Entkohlung, da höchstwahrscheinlich der vorhandene Kohlenstoff die Oxidschmelze reduziert.

Tabelle 8-IV: Analysen der erschmolzenen Metallproben

Nr.	Fe [wt.%]	C [wt.%]	P [wt.%]	S [wt.%]	Cu [wt.%]
1	97,7	0,0269	0,707	0,303	0,932
2	97,3	0,0720	0,651	0,335	1,28
3	93,9	0,0855	0,423	0,369	4,71
4	97,2	0,224	0,665	0,349	1,21
5	91,5	4,24	1,00	0,188	2,62
6	96,6	<0,0015	0,354	0,0596	2,79
7	98,5	<0,0015	0,0233	0,130	0,975
8	96,9	0,0150	0,0418	0,157	2,41
9	96,8	0,0161	0,0159	0,156	2,74
10	96,2	0,123	0,0112	0,229	2,94
11	95,6	<0,0015	0,119	0,141	3,76
12	98,1	0,0088	0,214	0,420	0,699
13	95,5	0,0015	0,420	0,217	3,45
14	97,5	0,0407	0,0830	0,250	1,82
15	97,7	0,0290	0,0764	0,144	1,76
16	97,3	<0,0015	0,0787	0,136	2,21

Die Analyse der Schlacken gibt **Tabelle 8-V** an, **Tabelle 8-VI** zeigt die chemische Zusammensetzung der Heißgasfilterstäube und **Tabelle 8-VII** jene der Kühlfingerstäube.

Tabelle 8-V: Analysen der Schlacken

Nr.	Fe [wt.%]	O [wt.%]	P [wt.%]	S [wt.%]	Cu [wt.%]
1	32,3	25,5	0,5	0,2	0,4
2	34,3	25,3	0,4	0,6	0,3
3	46,2	24,3	1,0	0,6	0,4
4	38,5	27,6	1,0	0,9	0,6
5	18,1	29,0	0,4	0,1	0,3
6	49,0	22,3	0,4	0,1	0,2
7	37,5	26,8	1,8	0,5	0,4
8	27,7	28,4	1,5	0,4	0,3
9	28,6	29,8	1,8	0,4	0,3
10	34,9	26,7	2,0	0,8	0,7
11	29,6	28,4	0,8	0,1	0,1
12	35,0	25,3	2,3	0,8	0,4
13	41,9	26,4	2,1	0,3	0,4
14	29,7	27,1	1,2	0,4	0,2
15	21,0	39,8	0,8	0,3	0,5
16	34,9	27,9	1,3	0,2	0,1

Tabelle 8-VI: Analysen der Heißgasfilterstäube

Nr.	Fe [wt.%]	O [wt.%]	P [wt.%]	S [wt.%]	Cu [wt.%]
1	19,0	43,9	8,4	1,1	4,4
2	18,1	48,7	6,3	2,1	4,8
3	19,2	37,8	8,8	1,4	4,5
4	21,1	43,2	7,5	1,4	4,7
5	25,5	34,8	8,8	1,7	5,8
6	19,6	49,9	8,0	0,6	2,6
7	25,6	25,8	3,6	3,4	6,7
8	36,7	33,4	3,3	2,1	3,8
9	30,6	29,4	4,0	2,1	5,3
10	21,1	22,7	3,0	3,5	8,0
11	23,4	42,4	5,1	1,5	4,5
12	23,1	40,6	4,1	2,2	5,1
13	23,4	34,4	6,8	1,4	7,1
14	25,5	35,6	5,8	1,6	4,1
15	26,8	48,8	4,1	1,0	1,6
16	24,5	39,7	5,1	2,0	4,9

Tabelle 8-VII: Analysen der Kühlfingerstäube

Nr.	Fe [wt.%]	O [wt.%]	P [wt.%]	S [wt.%]	Cu [wt.%]
1	48,0	24,0	3,8	1,4	3,7
2	43,4	25,0	4,8	1,8	4,0
3	36,7	28,8	8,9	1,6	3,3
4	36,8	33,9	5,0	2,0	4,0
5	33,1	32,8	7,4	1,7	3,8
6	44,9	26,5	4,9	1,9	3,6
7	44,0	20,3	2,8	3,6	5,2
8	39,8	30,5	2,9	3,9	3,6
9	42,2	21,3	3,2	4,1	4,8
10	36,7	21,4	1,8	4,0	6,6
11	41,9	32,3	3,8	2,3	2,9
12	46,0	23,4	2,2	2,6	4,2
13	43,2	23,8	3,8	2,3	5,0
14	41,2	26,2	5,0	2,5	3,0
15	42,4	23,8	4,9	3,0	2,1
16	47,0	21,9	3,7	2,4	4,5

Ihre Bestimmung erfolgt im Rasterelektronenmikroskop unter Verwendung eines energiedispersiven Röntgenspektrometers. Deswegen gelingt keine Messung des Kohlenstoffgehaltes, da die Probe mittels elektrisch leitfähigen Kohlenstoffklebepads an Stahlstempeln angebracht wird, um sie am Probenhalter fixieren zu können. Der Heißgasfilterstaub besitzt bei Versuchen mit dem Graphittiegel üblicherweise eine etwas dunklere Farbe als bei der Verwendung von Stahliegeln, wie **Abbildung 8-5** beispielsweise zeigt. Dies lässt auf einen höheren Kohlenstoffgehalt bei den ersteren Bedingungen schließen. Er gelangt hauptsächlich über die umgekehrte Boudouard-Reaktion (siehe **Gleichung 8-11**) in Regionen mit niedrigerer Temperatur in die Stäube [123]. Ein Indiz dafür stellt auch der im Vergleich zu den Stahliegelversuchen um 60 % höhere {CO₂}-Gehalt im Abgas am Ende der Reduktionsphase der Experimente mit dem Graphittiegel dar.



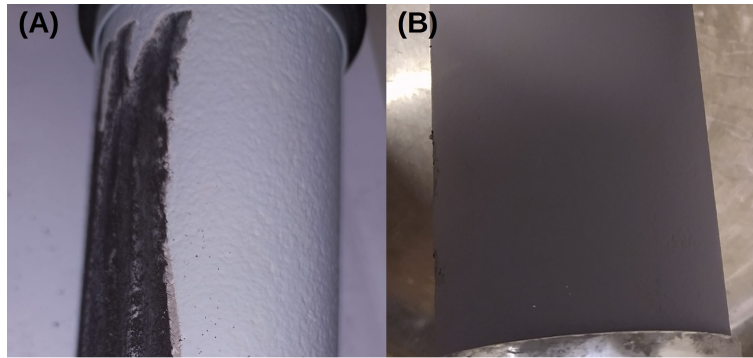


Abbildung 8-5: (A) teilweise abgeschabter Heißgasfilter nach Versuch 4 (Stahltiegel) und
(B) Heißgasfilter nach Versuch 7 (Graphittiegel)

Den gemessenen Sauerstoffgehalt gilt es auch mit Vorsicht zu behandeln, da dieser einem starken Einfluss durch Matrixwechselwirkungen und Oberflächeneffekten ausgesetzt ist [147]. Im Mittel beträgt er bei den Heißgasfilterstäuben 38,2 wt.%, bei den Kühlfingerstäuben 26,0 wt.% und in der Schlacke 27,5 wt.%. Während der Gehalt in der Schlacke als erstarrte Oxidschmelze Sinn ergibt, ist es auf den ersten Blick unerwartet, dass die Stäube ebenfalls erhöhte Sauerstoffkonzentrationen aufweisen. Da im Abgas noch erhebliche Gehalte an Wasserstoff vorhanden sind, hätten auf den ersten Blick vor allem die Oxide im Heißgasfilter noch reduziert werden müssen, weil er besonders günstig im Abgasstrom liegt. Die Begründung für das beobachtete Verhalten zeigt sich allerdings unter Berücksichtigung der lokalen Temperatur des Gases erkennbar. Diese beträgt beispielsweise beim Heißgasfilter vermutlich nur etwas über 100 °C, da in diesem Bereich eine externe Heizung zur Verhinderung der Kondensation von Wasserdampf erforderlich ist. Das Ellingham-Richardson-Diagramm (siehe **Abbildung 2-2**) bringt nun die Ergebnisse, dass bei Temperaturen unter etwa 400 °C neben den schwer reduzierbaren Oxiden wie CaO, MgO, SiO₂ und Al₂O₃ auch FeO, Fe₃O₄, P₂O₅, Na₂O, K₂O sowie ZnO thermodynamisch stabiler sind als H₂O. Demnach können im Plasmabrennfleck verdampfte Elemente an kühleren Stellen wieder kondensieren, sich dort aus der Gasphase abscheiden und Sauerstoff aus dem Abgas aufnehmen. Dies wäre auch ein Indiz für den höheren Sauerstoffgehalt der Heißgasfilterstäube im Verhältnis zu jenen der Kühlfinger, aufgrund der günstigeren Position ersterer. Jedoch stellt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von Eisen mit Wasserdampf als relativ gering heraus, sie läuft sogar langsamer ab, als wenn reiner Sauerstoff Anwendung fände [148]. Da die Stäube allerdings sehr feine Körnungen aufweisen, besonders der des Heißgasfilters, besitzen diese eine hohe reaktionsfähige Oberfläche, was die Konzentrationszunahme beschleunigt. **Abbildung 8-6** zeigt jeweils eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der beiden Staubarten desselben Versuchs zum Vergleich.

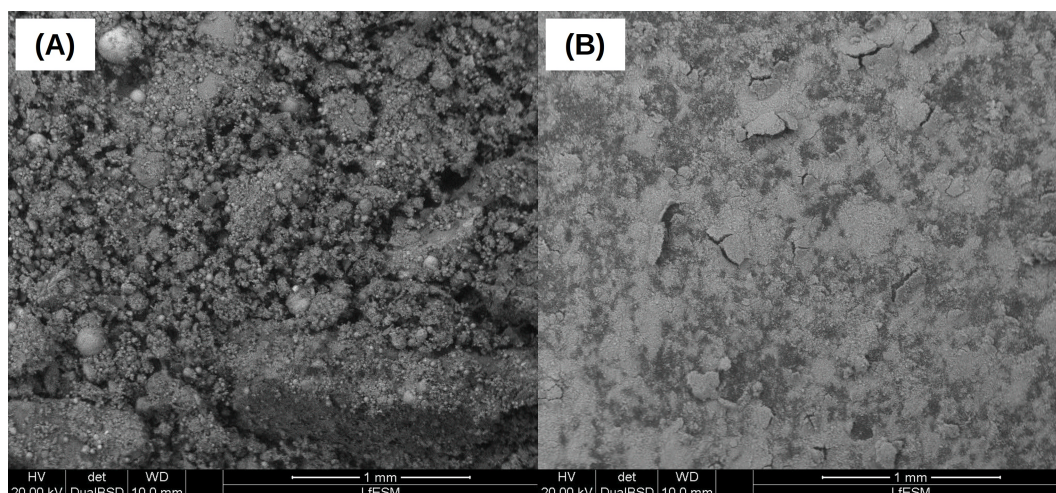


Abbildung 8-6: (A) Kühlfinger- und (B) Hei gfilterstaub von Versuch 3

Die Schlacken weisen Eisengehalte von durchschnittlich 33,7 wt.% auf. Zum Vergleich enthalten die Hei gfilterst ube im Mittel 23,9 wt.% Eisen, jene der Kühlfinger 41,7 wt.%. Nach dem Aufmahlen sollte ursprünglich eine Trennung von den eingeschlossenen Metalltr pfchen über die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften erfolgen. Allerdings ist das Schlackengrundpulver selbst auch ferromagnetisch, weshalb der genannte Aufbereitungsschritt visuell durchgeführt wurde. Dies kann auf einen hohen Anteil an Fe_3O_4 hindeuten [149], eventuell auch in Kombination mit äußerst kleinen und fein verteilten Eisenpartikeln [150]. Üblicherweise besitzt die Schlacke eine schwarze Farbe. Eine Besonderheit stellt allerdings Versuch 5 dar, bei welchem die starke Aufkohlung des Metallst cks geschah. Das hellere Erscheinen dieser Schlacke (siehe **Abbildung 8-7**) hängt vermutlich mit dem niedrigeren Eisengehalt zusammen, der in Kombination mit dem relativ hohen Reduktionsgrad auf geringere Fe_3O_4 -Konzentrationen hinweist [149].

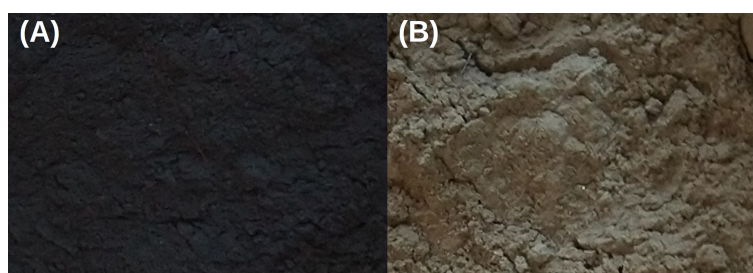


Abbildung 8-7: (A) Schlackenpulver mit der üblichen Farbe (beispielsweise von Versuch 6 abgebildet) und (B) Schlackenpulver von Versuch 5 (Regulus aufgekohlt)

Während die Stäube sowohl makro- als auch mikroskopisch sehr homogen in ihrer Zusammensetzung sind, lassen sich bei den Schlacken bei ausreichender Vergr o erung einzelne Mineralphasen erkennen. **Abbildung 8-8** zeigt die relative Verteilung ausgewählter

Elemente in einigen Schlackenpartikel von Versuch 13. Deutlich erkennbar ist der schichtartige Aufbau der zwei größeren Partikel, die sich links und mittig in der Aufnahme befinden. In ihnen wechseln sich calciumangereicherte Bereiche mit Aluminiumsilikaten ab. Zusätzlich liegen sowohl Regionen mit oxidischem als auch mit metallischem Eisen vor. Bemerkenswert stellt sich das Vorkommen von Phosphor in Kombination mit Calcium dar. Dies bestätigt nämlich die zu erwartende Bildung von Tricalciumphosphat in der Schlacke. Bei den weiteren Elementen, wie beispielsweise Schwefel, Kupfer, Magnesium und Mangan, konnte keine Konzentrationserhöhung in bestimmten Sektionen beobachtet werden. Ihre Gehalte sind, zumindest bis zu den untersuchten Vergrößerungen, über die gesamte Probe gleichmäßig verteilt.

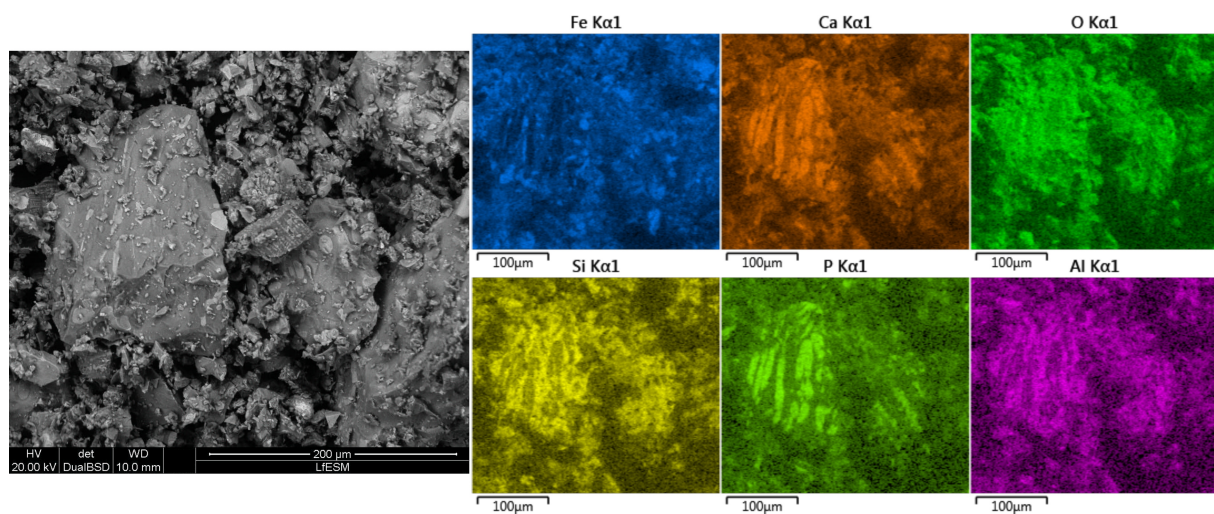


Abbildung 8-8: Konzentrationsverteilung ausgewählter Elemente in einigen Schlackenpartikeln von Versuch 13

8.5.1 Verhalten von Phosphor während dem Prozess

Die Phosphorgehalte in den Metallproben liegen zwischen 0,0112 wt.% und 1,00 wt.%. In den Schlacken reichen sie von 0,4 wt.% bis 2,3 wt.%. Die minimalen Gehalte in den Heißgasfilter- und Kühlfingerstäuben sind 3,0 wt.% bzw. 1,8 wt.%, die maximalen 8,8 wt.% sowie 8,9 wt.%.

Die statistische Auswertung (**Abbildung 8-9**) zeigt, dass hohe Basizitäten den Phosphorabbau aus dem Metall begünstigen. Gleichzeitig sinkt der Phosphorgehalt der Kühlfinger- sowie der Heißgasfilterstäube, seine Konzentration in der Schlacke steigt allerdings. Das bedeutet, dass der Phosphor unter diesen Bedingungen verstärkt in der letztgenannten Phase aufgenommen wird. Der Grund liegt an ihrem höheren Vermögen, mit ansteigendem CaO-Anteil Phosphor als Tricalciumphosphat abzubinden. Das Vorkommen dieser Phase kann auch über

rasterelektronenmikroskopische Methoden bestätigt werden. Aus der durchgeführten Literaturstudie war genau dieses observierte Verhalten zu erwarten.

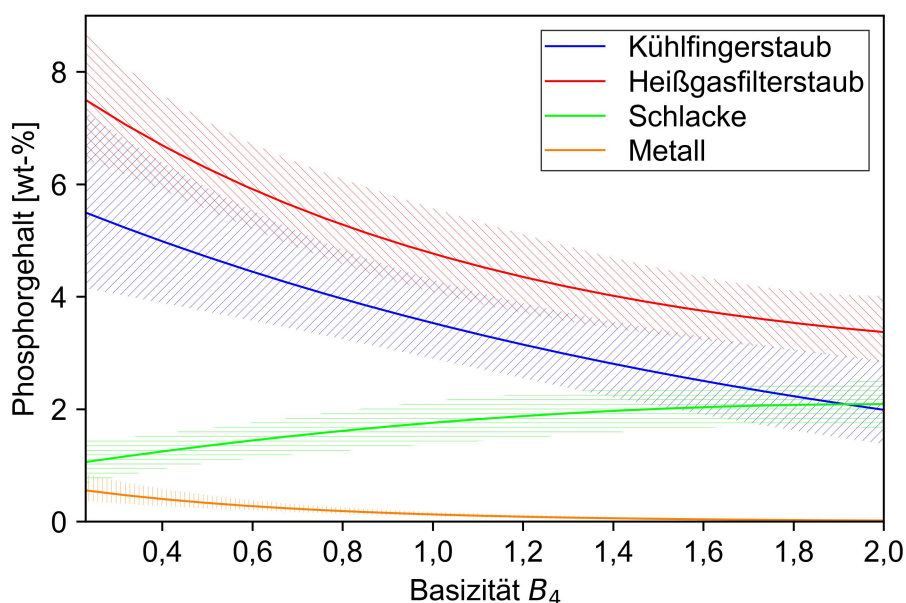


Abbildung 8-9: Abhängigkeit des Phosphorgehalts verschiedener Phasen von der Basizität (die 95 %-Konfidenzintervalle sind markiert)

Mit ansteigendem Wasserstoffgehalt im Plasmagas nimmt der Phosphorgehalt in der Schlacke ab. Dies lässt sich einerseits vermutlich auf die höheren Temperaturen sowie andererseits auf die stärkere Reduktionskraft solcher Gasmischungen zurückführen, was ein vermehrtes Abdampfen der reduzierten Spezies ermöglicht. „FactSage“-Berechnungen haben gezeigt, dass $3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ keinen Siedepunkt besitzt, sondern am Schmelzpunkt bei ca. 1.800°C dissoziiert. Die entstehende Flüssigphase besitzt allerdings nur eine sehr geringe P_2O_5 -Aktivität. Dadurch vermindert sich die Abdampfneigung dieser Verbindung, obwohl der Siedepunkt von P_2O_5 bereits bei 605°C liegt [151]. Eine Verflüssigung der im Eisenerz enthaltenen Apatite findet auch erst bei Temperaturen um $1.608\text{--}1.622^\circ\text{C}$ statt [152]. Auf das beschriebene Verhalten deutet auch der leichte Anstieg der Phosphorkonzentration in den Stäuben unter diesen Bedingungen hin.

Vom Tiegelmaterial zeigen sich die Phosphoranteile im Kühlfinger- und Heißgasfilterstaub beeinflusst. Die Graphittiegel führen dabei zu mehr Phosphor in den Stäuben. Begründet werden kann dies mit der zusätzlichen Reduktion und darauffolgenden Verdampfung von Phosphorverbindungen durch den Kohlenstoff des Tiegels.

8.5.2 Verhalten von Schwefel während dem Prozess

In den Reguli liegen die Schwefelgehalte zwischen 0,0596 wt.% und 0,42 wt.%, in den Schlacken ergeben sich Konzentrationen von 0,1 wt.% bis 0,9 wt.%. Die Anteile von Schwefel an den Heißgasfilterstäuben betragen 0,6–3,5 wt.%, bei den Kühlfingerstäuben treten Werte im Bereich von 1,4 wt.% bis 4,1 wt.% auf.

Mit zunehmendem Wasserstoffanteil im Plasmagas sinkt der Schwefelgehalt des Metalls, der Schlacke sowie des Heißgasfilterstaubs, jener des Kühlfingerstaubs steigt leicht an (siehe **Abbildung 8-10**). Dies liegt vermutlich daran, dass der größte Teil des im Einsatzstoff enthaltenen Schwefels bereits während dem Aufschmelzen in die Gasphase übergeht. Thermodynamische Berechnungen zum Aufheizen von Kupfersulfat in Inertgasatmosphäre mit „FactSage“ unter Verwendung der Datenbanken „FactPS“ und „FToxid“ zeigen ab etwa 800 °C die Zersetzung in CuO, {SO₂} und {O₂}. In geringen Mengen entsteht auch {SO} sowie {SO₃}, das Kupfer(II)-oxid wandelt sich ab ca. 1.050 °C in Cu₂O unter Freisetzung von weiterem Sauerstoff um. Dies kann zum Teil die Oxidierung der im Erz enthaltenen Sulfide unter weiteren {SO₂}-Emissionen ermöglichen [153]. Da das Schwefeldioxid einen Siedepunkt von –10 °C aufweist [151], verlässt es den Reaktor ohne Kondensation am Heißgasfilter. Der übriggebliebene Schwefel wird in der Reduktionsphase abgeschieden. Dabei kommt es zur Bildung von Schwefelwasserstoff, welches über –60 °C gasförmig vorliegt [151] und daher ebenfalls nicht in die Stäube transferiert. Die Bildung dieses Gases ließ sich bei einem abgebrochenen Versuch aufgrund von leichter Undichtigkeit des Abgassystems sogar über ein Gaswarngerät sowie den markanten Geruch nachweisen [154]. Der Hauptmechanismus, wie der Schwefel von den Einsatzstoffen in die Heißgasfilter- und Kühlfingerstäube übergeht, ist wahrscheinlich die Verdampfung von Sulfiden durch die hohen Temperaturen im Plasmabrennfleck. Während FeS laut „FactSage“-Berechnungen erst bei etwa 3.000 °C dissoziiert, liegt der ebenfalls berechnete Siedepunkt von CuS bereits bei ca. 1.900 °C und die gemessenen von ZnS sowie PbS bei nur 1.665 °C bzw. 1.336 °C [155]. Dies sind nur wenige Beispiele für Verdampfungstemperaturen von in Eisenerzen häufig vorkommenden Sulfiden (siehe Kapitel 2.2). Weitere thermodynamische Berechnungen zum Erwärmen von CuSO₄ und FeO unter Argon-Wasserstoffatmosphäre haben gezeigt, dass sich im Gleichgewichtszustand allerdings keine Sulfide bilden können. Jedoch trifft diese Annahme auf den Prozess im Versuchsreaktor nicht zu. Wahrscheinlich lassen sich durch kinetische Effekte die Phasenübergänge der Elemente dahingehend beeinflussen, dass die Bildung einer Sulfidschmelze, Stein genannt [155], erfolgt. Dies würde das Verhalten der Schwefelgehalte bei höheren Wasserstoffanteilen im Plasmagas erklären. Aufgrund der stärkeren Reduktionskraft findet unter den letztgenannten Bedingungen vermehrt die Reduktion

der Schwefelverbindungen statt. Dadurch sinkt der Schwefelgehalt der Schmelze unter $\{H_2S\}$ -Entstehung, was gleichzeitig in geringeren Schwefelkonzentrationen der Stäube resultiert.

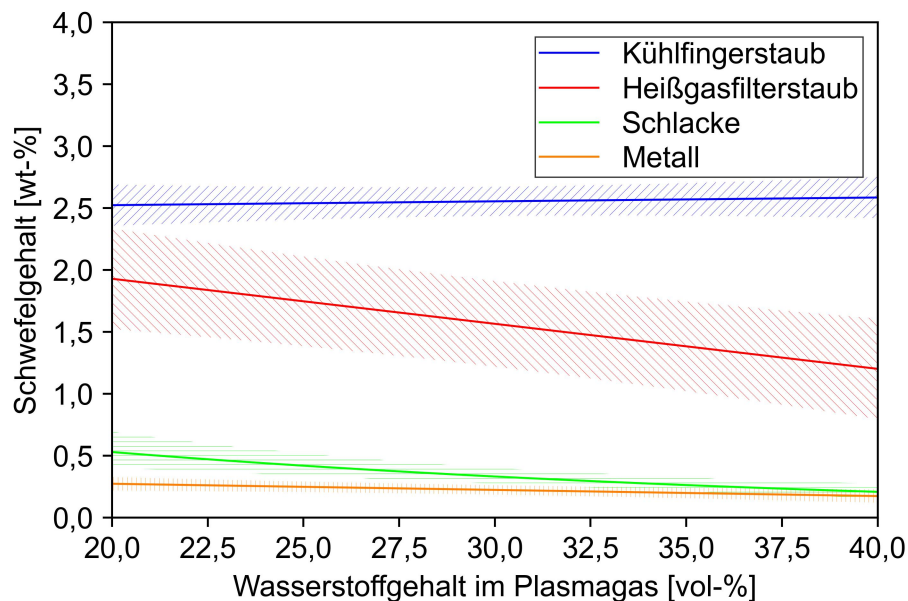


Abbildung 8-10: Abhängigkeit des Schwefelgehalts verschiedener Phasen vom Wasserstoffgehalt des Plasmagases (die 95 %-Konfidenzintervalle sind markiert)

Das dargelegte Verhalten kann auch begründen, warum die Stahltiegel höhere Schwefelkonzentrationen im Regulus sowie in der Schlacke aufweisen. Durch die stärker reduzierenden Bedingungen bei der Verwendung vom Graphittiegel wird die Reduktion der Sulfide erleichtert.

Wie beim Phosphor begünstigen auch hier hohe Basizitäten den Schwefelabbau aus dem Metall (siehe **Abbildung 8-11**). Die Schwefelkonzentration in der Schlacke steigt allerdings nur leicht an. Das bedeutet, dass bei zu geringen (CaO)-Konzentrationen nur eine bedingte Abbindung des Schwefels in der Schlacke erfolgt. Auch bei höheren Calciumoxidgehalten geschieht keine starke Bildung von (CaS), wie auf den ersten Blick zu erwarten gewesen wäre. Die Stoffsenke stellen hauptsächlich die Stäube dar, deren Schwefelgehalte sich beim Basizitätsanstieg von 0,23 auf 2,0 etwa verdoppeln. Durch die größeren Schlackenmengen sowie ihre gesteigerte Viskosität behindern vermutlich höhere Basizitäten zusätzlich die Reaktionskinetik und den Elementübergang zwischen den vorliegenden Schmelzphasen. Dies würde ein vermehrtes Abdampfen der nach dem oben beschriebenen Mechanismus entstehenden Sulfide ermöglichen.

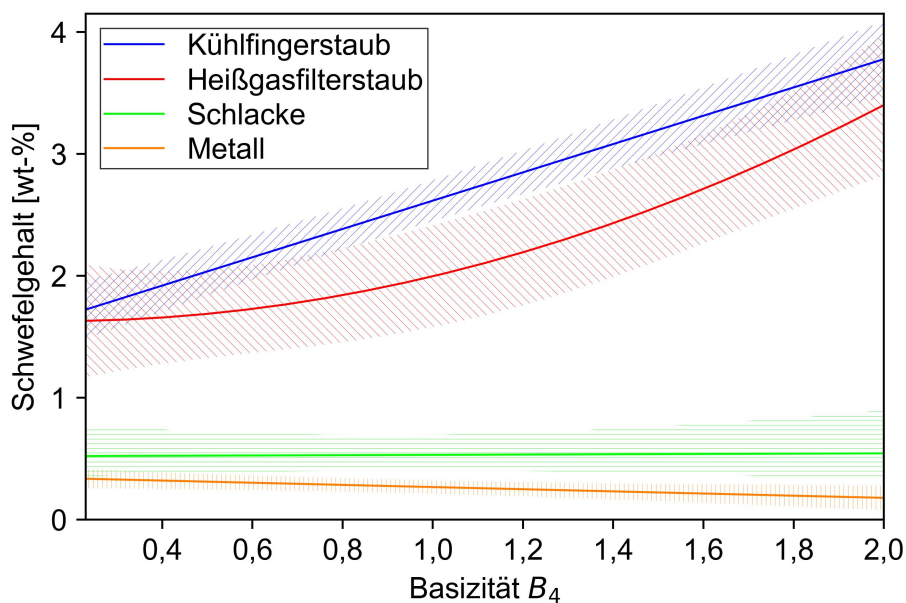


Abbildung 8-11: Abhängigkeit des Schwefelgehalts verschiedener Phasen von der Basizität (die 95 %-Konfidenzintervalle sind markiert)

8.5.3 Verhalten von Kupfer während dem Prozess

Die Kupfergehalte in den Reguli liegen zwischen 0,699 wt.% und 4,71 wt.%. Kupferkonzentrationen im Bereich von 0,1 wt.% bis 0,7 wt.% weisen die Schlacken auf. Die Heißgasfilterstäube enthalten 1,6–8,0 wt.% Kupfer, die Kühlfingerstäube 2,1–6,6 wt.%.

Die Reguli des Graphittiegels weisen einen höheren Anteil von Kupfer auf als bei der stählernen Variante, dafür sinkt der Gehalt dieses Elements in der Schlacke sowie im Kühlfingerstaub. Durch die stärker reduzierenden Bedingungen ersterer kommt es vermehrt zur Reduktion des oxidischen Kupfers der Schlacke, was seine Konzentration im Metall steigert. Da dieses metallische Kupfer schwerer verdampft als das Sulfid, sollte dies auch den Kupfergehalt der Stäube absenken. Der Kühlfingerstaub verhält sich in dieser Weise, den Heißgasfilterstaub behandelt das Modell jedoch als vom Tiegelmateriale unabhängig. Allerdings ist bei letzterem die Reproduzierbarkeit mit $-0,07$ sehr niedrig, sodass seine berechneten Zusammenhänge nicht überbewertet werden dürfen.

Höhere Wasserstoffgehalte im Plasmagas führen zu geringeren Kupfergehalten in der Schlacke sowie in den Stäuben (siehe **Abbildung 8-12**). Dafür erhöht sich sein Anteil im Regulus. Dies hängt wahrscheinlich mit dem stärkeren Reduktionspotenzial sowie den höheren Temperaturen des Plasmas unter diesen Bedingungen zusammen. Kupfer(II)-oxid dissoziiert bei $1.030\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu Sauerstoff und Kupfer(I)-oxid, welches bei $1.800\text{ }^{\circ}\text{C}$ selbst zerfällt [156].

Während dem Aufheizen entstandenes (CuO) und (Cu_2O) dissoziieren oder werden durch Wasserstoff reduziert, was jedenfalls die Kupferkonzentration im Metall steigert und jene in der Schlacke absenkt. Bei den höheren Wasserstoffgehalten geht daher mehr Kupfer aus der Schlacke in die Metallphase über. Da gleichzeitig die Kupferanteile im Staub absinken, kann das Kupfer nicht einfach verdampfen und sich nach Kondensierung sowie Erstarrung im Heißgasfilter bzw. an den Kühlfingern niederschlagen. Die höhere Kupferkonzentration der Stäube bei geringeren Wasserstoffgehalten lässt darauf schließen, dass der Übergang des Kupfers in die Gasphase aus der Schlacke heraus erfolgt. Nachdem die Oxide dissoziieren, liegt die Vermutung nahe, dass unter Berücksichtigung der im Erz enthaltenen Elemente eine Verflüchtigung des Kupfers als Sulfid erfolgt. Da allerdings im Gleichgewicht nach oben erläuteter Berechnung kein (CuS) vorliegt, bekräftigt dies die bereits getroffene Annahme der Hemmung des Elementübergangs an den Phasengrenzen. Dies ließe die Bildung von (CuS) lokal zu, welches anschließend verdampfen kann. Ein stärkeres Reduktionspotenzial des Plasmas würde die Schwefelverbindungen vermehrt reduzieren und dadurch den Schwefelgehalt der Schmelze absenken. Das entstehende Kupfer kann dann allerdings nicht mehr über leichter flüchtige Verbindungen ausgetragen werden [157], was seinen Gehalt in den Stäuben vermindert. Der Einfluss der Reduktionskraft des Plasmas überwiegt also die Auswirkungen der gegenläufigen Temperatur. Dabei käme es nämlich bei höheren Wasserstoffgehalten zu verstärktem Verdampfen von Kupfer und damit auch gesteigerten Anteilen in den Stäuben, was allerdings nicht den experimentellen Tatsachen entspricht.

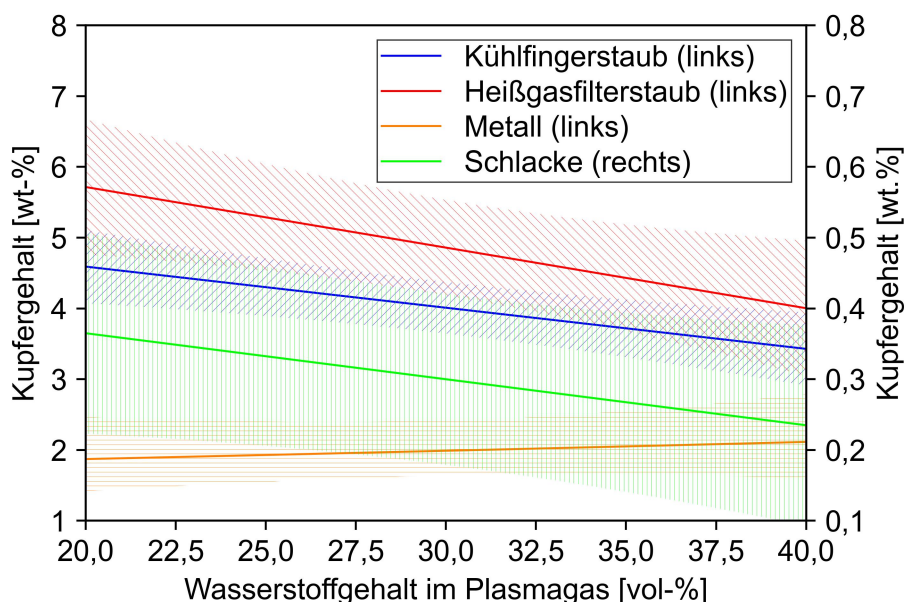


Abbildung 8-12: Abhängigkeit des Kupfergehalts verschiedener Phasen vom Wasserstoffgehalt des Plasmagases (die 95 %-Konfidenzintervalle sind markiert)

Mit ansteigender Basizität nehmen die Kupfergehalte in den Heißgasfilter- und Kühlfingerstäuben zu, jene im Metall allerdings ab (siehe **Abbildung 8-13**). Dies liegt vermutlich vorrangig an der viskoserer Schmelze, was die Reduktion der Kupferoxide kinetisch hemmt. Dadurch verbleibt ein erhöhter Anteil in der Schlacke, was zur Bildung von leichter flüchtigem Kupfersulfid beitragen kann, wodurch der Kupfergehalt in den Stäuben ansteigt. Dies ist derselbe Effekt, mit dem sich unter anderem das Verhalten von Kupfer in Abhängigkeit des Wasserstoffgehalts im Plasmagas beschreiben lässt. Es würde auch zum Verlauf der Kupferkonzentration in der Schlacke passen. Diese verhält sich quadratisch mit einem Minimum bei einer Basizität von ungefähr 0,95. Durch die soeben dargelegten Vorgänge gelingt eine Beschreibung der rechten Parabelhälfte. Unter Berücksichtigung der Unsicherheit im Modell erfolgt die Erklärung des Verhaltens bei niedrigen Basizitäten. Wenn nämlich entweder der Kurvenbeginn zu hoch oder der Scheitelpunkt zu niedrig liegen würde, ließe sich ein konstantes oder ansteigendes Verhalten beobachten. Dies wäre noch immer im Rahmen des 95 %-Konfidenzintervalls. Da die Reproduzierbarkeit des Kupfergehalts in der Schlacke mit $-0,2$ sogar negativ ist, darf generell keine Überbewertung in Aussagen aus dem Verhalten dieser Größe erfolgen.

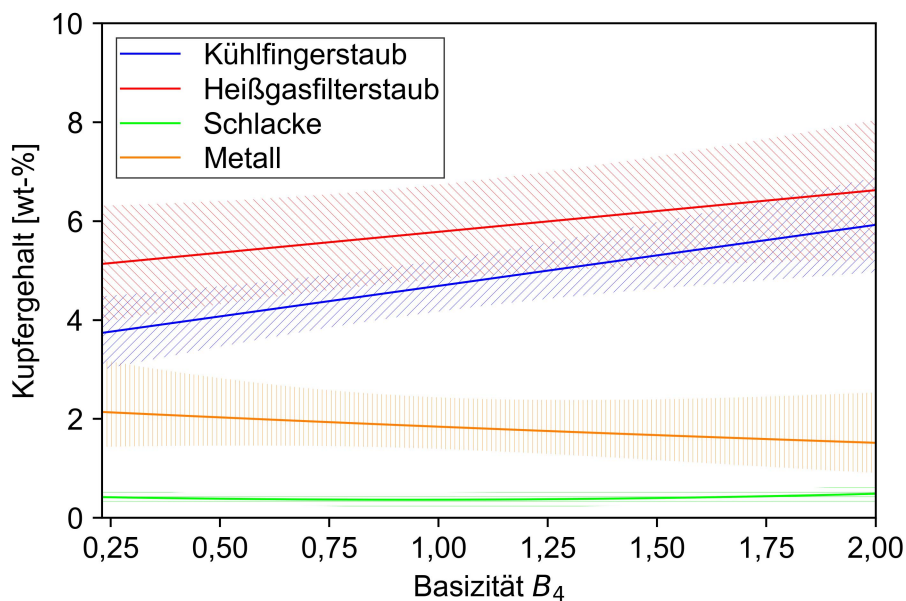


Abbildung 8-13: Abhängigkeit des Kupfergehalts verschiedener Phasen von der Basizität (die 95 %-Konfidenzintervalle sind markiert)

9 Zusammenfassung und Ausblick

Um das Verhalten der Elemente Phosphor, Schwefel und Kupfer während des Wasserstoffplasma-Schmelzreduktionsprozesses beschreiben zu können, erfolgte nach eingehender Literaturrecherche die Durchführung von 16 Experimenten an einem Versuchsreaktor. Die daraus ermittelten Messdaten wurden softwaregestützt ausgewertet und auf statistisch signifikante Zusammenhänge mit den variierten Betriebsparametern Schlackenbasizität, Wasserstoffgehalt im Plasmagas und Tiegelmateriale untersucht. Dabei ließen sich folgende Erkenntnisse gewinnen:

- Um die Staubentwicklung und damit den Materialverlust niedrig zu halten, ist eine ausreichende Verdichtung des Einsatzmaterials im Tiegel erforderlich.
- Das beste Zündsystem für den Graphittiegel stellt der eingeformte Zündstift dar, weil dieser bei allen durchgeführten Versuchen auch Nachzündungen nach etwaigen Plasmaabbrissen ermöglichte.
- Das Plasma brennt bei stabilen Prozessparametern leicht radial nach Außen gerichtet, während es sich langsam um die Kathodenhauptachse dreht.
- Der Beginn der Reduktionsphase lässt sich visuell feststellen, da sich das Plasma bei der Zugabe von Wasserstoff zum Argon von gelblich in Richtung rot verfärbt.
- Es können während des gesamten Prozesses Blasen in der Schmelze beobachtet werden. Auch die erstarrten Reguli besitzen eine gewisse Porosität, was auf einen hohen Anteil an in der Flüssigphase gelösten Gasen hindeutet.
- Korrelationen zu den auf Massenbestimmung angewiesenen Größen herzustellen gestaltet sich als schwierig, da diese einerseits starken prozessbedingten Schwankungen ausgesetzt sind, andererseits auch die relative Unsicherheit bei der Bestimmung klei-

ner Mengen mit den zur Verfügung stehenden Methoden ansteigt.

- Aus der Untersuchung der Spannungs- und Stromstärkeverläufe lässt sich sehr gut die Dauer der einzelnen Prozessphasen erkennen. Die Reduktionsphasendauern sind bei Versuchen mit dem Graphittiegel um etwa 30 % kürzer als bei jenen mit stählernen. Dies ist vermutlich eine Kombination von zwei Hauptfaktoren. Einerseits kann sich der Kohlenstoff des Tiegelmaterials an der Reduktion beteiligen, andererseits erfolgten allerdings aufgrund ungünstig gewählter Parameter zur Erkennung der Ausreduktion der Einsatzstoffe verfrühte Prozessabbrüche. Bei den Versuchen mit doppeltem Wasserstoffgehalt im Plasmagas sinken die Dauern der Reduktionsphasen nur ca. 15 % ab im Vergleich zu jenen mit 20 vol.% H₂, was eine schlechtere Wasserstoffausnutzung unter den erstgenannten Bedingungen bedeutet.
- Der Elektrodenabbrand erfolgt hauptsächlich durch eine Oxidationsreaktion mit Wasserdampf während der Reduktionsphase.
- Bei den Graphittiegelversuchen entsteht ein höherer Anteil an {CO} und {CO₂} im Abgas, aufgrund der zusätzlichen Oxidation von Tiegelkohlenstoff mit Wasserdampf.
- Die Berechnung des Reduktions- und Metallisierungsgrads über die Abgasanalyse scheint auch bei diesen Zusammensetzungen des Einsatzmaterials brauchbare Anhaltswerte zu liefern. Eine Validierung dieser Kennwerte konnte nicht erfolgen, da die Reguli teilweise mit den Stahliegeln verschmolzen sind. Zusätzlich waren auch trotz der Bemühungen in der Abbruchphase, die Schmelze zusammenfließen zu lassen, immer Metalleinschlüsse in der Schlacke vorhanden. Metallverluste über Spritzer ließen sich auch nicht verhindern. Höhere Basizitäten und geringere Wasserstoffgehalte führen zu niedrigeren Reduktionsgraden. Dies liegt an der langsameren Reaktionskinetik in der viskoserer Schmelze sowie dem verminderten Wasserstoffangebot für die Reduktion.
- Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Reguli mit dem Funkenspektrometer gestaltet sich teilweise aufgrund des geringen Eisengehalts des Erzes und der damit einhergehenden niedrigen Metallmengen schwierig. Auch Poren aufgrund von in der Schmelze gelösten Gasen verkomplizieren die Messung.
- Es findet während dem Prozess eine gute Entkohlung der Schmelze statt, vermutlich durch Reaktion mit Oxiden.
- Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der Schlacken und der Stäube war nicht möglich, da für die Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop elektrisch leitfähige Kohlenstoffklebepads zur Anwendung kamen. Durch die gewählte Analyseweise gilt es

auch den Sauerstoffgehalt dieser Proben mit Vorsicht zu betrachten. Prinzipiell würde die Durchführung einer chemischen Analyse über andere Methoden, z.B. Massenspektrometrie, genauere Zusammensetzungen liefern. Da die Messwerte allerdings brauchbare Zusammenhänge lieferten wurde auf aufwändigere Analyseverfahren verzichtet.

- Der Heißgasfilterstaub besitzt aufgrund seiner besseren Position im Abgasstrom eine feinere Körnung als jener der Kühlfinger.
- Die Schlacken sind schwarz und ferromagnetisch, was auf hohe Fe_3O_4 -Konzentrationen hinweist.
- Die Stäube besitzen eine sehr homogene Zusammensetzung, selbst auf mikroskopischer Ebene. Im Vergleich dazu lassen sich bei den Schlackepulvern fein verwachsene Phasen identifizieren. Es erfolgte die Beobachtung von oxidischem und metallischem Eisen, Tricalciumphosphat sowie Aluminiumsilikaten.
- Hohe Basizitäten begünstigen die Phosphoraufnahme in der Schlacke durch die verstärkte Bildung von Tricalciumphosphat. Durch stärker reduzierende Bedingungen sinkt der Phosphorgehalte der Schlacke und jener im Kühlfingerstaub nimmt zu, was auf eine vermehrte Verdampfung des Phosphors hindeutet. Dies wird durch die hohe thermische Stabilität von $(3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$ ansonsten verhindert.
- Das Verhalten von Schwefel stellt sich komplexer heraus. Höhere Wasserstoffgehalte sowie gesteigerte Schlackenbasizitäten führen zu geringeren Schwefelgehalten im Metall. Ein Teil des Sulfats dissoziiert bereits während der Aufheizphase unter $\{\text{SO}_2\}$ -Freisetzung. Der übriggebliebene Schwefel kann in der Reduktionsphase mit Wasserstoff zu $\{\text{H}_2\text{S}\}$ reagieren. Da diese Stoffe auch bei niedrigen Temperaturen gasförmig sind, würde sich demnach allerdings kein Schwefel in den Stäuben nachweisen lassen, was allerdings den Beobachtungen widerspricht. Dies bedeutet, dass der Schwefel in gebundener Form verdampfen und anschließend wieder kondensieren muss. Die naheliegendste Vermutung stellt die Bildung von Sulfiden dar, insbesondere CuS aufgrund der hohen Kupfergehalte des Einsatzmaterials. Im Gleichgewicht kann die Bildung dieser Phase laut thermodynamischer Berechnungen allerdings nicht erfolgen. Da der Prozess aber unter starken Ungleichgewichtsbedingungen abläuft, könnten kinetische Effekte das Entstehen eines Steins ermöglichen. Diese Theorie erklärt das observierte Verhalten von Schwefel sowie jenes von Kupfer. Zur Überprüfung sind jedoch noch weitere Untersuchungen erforderlich. Die Installierung einer Messanlage für Schwefeldioxid sowie -wasserstoff im Abgasstrom würde auch zum besseren Verständnis des Schwefelverhaltens bei zukünftigen Experimenten beitragen.

- Das Verhalten von Kupfer lässt sich durch ähnliche Effekte wie beim Schwefel erklären. Stärker reduzierende Bedingungen führen zu höheren Kupfergehalten in den Reguli. Es überwiegt das Reduktionspotenzial des Plasmas seinen Temperatureinfluss, welcher gegenläufiges Verhalten herbeiführen würde. Höhere Basizitäten senken die Kupferanteile des Metalls. Die Hypothese, welche das beobachtete Verhalten beschreiben kann, basiert wie jene vom Schwefel auf der Bildung einer Steinphase aufgrund lokaler Konzentrationsveränderungen wegen behinderter Reaktionskinetik. Anschließend kommt es zur Verdampfung des leichter flüchtigen Sulfids im Verhältnis zum metallischen Kupfer. Zur Bestätigung dieser Theorie sind, wie bereits erwähnt, allerdings noch weitere Untersuchungen erforderlich. Da das Verhalten von Kupfer und Schwefel stark zusammenhängen, wäre auch eine getrennte Behandlung dieser Elemente interessant.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Somers, Technologies to decarbonise the EU steel industry. JRC127468, Joint Research Centre, European Commission, Luxembourg, Belgium (2022).
- [2] E. Bäck, Schmelzreduktion von Eisenoxiden mit Argon-Wasserstoff-Plasma. Dissertation, Leoben, Austria (1998).
- [3] E. Bäck, K. Badr, J. F. Plaul and A. Sormann, Überblick über die Entwicklung der Wasserstoff-Schmelzreduktion am Lehrstuhl für Metallurgie. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 154 (2009), 1, pp. 6–9. doi: 10.1007/s00501-008-0431-0
- [4] A. F. Hollemann and N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage, Berlin, Germany (2007), Walter de Gruyter.
- [5] GESTIS-Stoffdatenbank, Wasserstoff. <https://gestis.dguv.de/data?name=007010>, Accessed: 23.12.2022
- [6] GESTIS-Stoffdatenbank, Argon. <https://gestis.dguv.de/data?name=007180>, Accessed: 23.12.2022
- [7] M. Degner, R. Fandrich, G. Endemann, J. T. Ghenda, K. Letz, H. B. Lungen, I. Steller, H.-J. Wieland, A. Winkhold, R. Bartos and R. Winkelgrund, Stahlfibel, Düsseldorf, Germany (2011), Verlag Stahleisen.
- [8] M. Bernhard, P. Presoly, N. Fuchs, C. Bernhard and Y.-B. Kang, Experimental study of high temperature phase equilibria in the iron-rich part of the Fe-P and Fe-C-P systems. Metallurgical and Materials Transactions A 51 (2020), pp. 5351–5364. doi: 10.1007/s11661-020-05912-z
- [9] W. Weißbach, Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung. 16. Auflage, Wiesbaden, Germany (2007), Friedr. Vieweg & Sohn Verlag.

- [10] C. Wegst and M. Wegst, *Stahlschlüssel – Taschenbuch*. 23. Auflage, Marbach am Neckar, Germany (2013), Verlag Stahlschlüssel Wegst.
- [11] O. Kubaschewski-von Goldbeck, *Iron – Binary Phase Diagrams*. 1. Auflage, Berlin, Germany (1982), Springer-Verlag.
- [12] Y. Jin, T. Jiang, Y. Yang, Q. Li, G. Li and Y. Guo, Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching. *Journal of Central South University of Technology* 13 (2006), 6, pp. 673–677. doi: 10.1007/s11771-006-0003-y
- [13] D. A. Grieve, *Phosphorus in British Columbia coking coals*. 1992-20, Ministry of Energy, Mines und Petroleum Resources, British Columbia, Canada (1992).
- [14] S. Kitamura, *Hot Metal Pretreatment*. *Treatise on Process Metallurgy – Industrial Processes*, pp. 177–221, Oxford, UK (2014), Elsevier.
- [15] M. I. Pownceby, S. Hapugoda, J. Manuel, N. A. S. Webster and C. M. MacRae, Characterisation of phosphorus and other impurities in goethite-rich iron ores – Possible P incorporation mechanisms. *Minerals Engineering* 143 (2019), 106022. doi: 10.1016/j.mineng.2019.106022
- [16] H. M. Baioumy, Iron-phosphorus relationship in the iron and phosphorite ores of Egypt. *Chemie der Erde* 67 (2007), 3, pp. 229–239. doi: 10.1016/j.chemer.2004.10.002
- [17] R. K. Upadhyay, S. Asokan and A. S. Venkatesh, Mode of occurrence of phosphorus in iron ores of eastern limb, Bonai Synclinorium, eastern India. *Journal of the Geological Society of India* 77 (2011), 6, pp. 549–556. doi: 10.1007/s12594-011-0054-z
- [18] A. C. Pereira and R. M. Papini, Processes for phosphorus removal from iron ore – a review. *Revista Escola de Minas* 68 (2015), 3, pp. 331–335. doi: 10.1590/0370-44672014680202
- [19] C. R. Ward, J. F. Corcoran, J. D. Saxby and H. W. Read, Occurrence of phosphorus minerals in Australian coal seams. *International Journal of Coal Geology* 30 (1996), 3, pp. 185–210. doi: 10.1016/0166-5162(95)00055-0
- [20] B. Davis, J. Esterle and S. Rodrigues, Towards understanding phosphorus distribution in coal: A case study from the Bowen Basin. *ASEG Extended Abstracts 2018* (2018), 1. doi: 10.1071/aseg2018abm3_3a
- [21] Y. Yang, K. Raipala and L. Holappa, *Ironmaking*. *Treatise on Process Metallurgy – Industrial Processes*, pp. 2–88, Oxford, UK (2014), Elsevier.
- [22] A. Vignes, *Extractive Metallurgy 1: Basic Thermodynamics and Kinetics*. 1. Auflage, London, UK (2011), ISTE.
- [23] M. Hasegawa, *Ellingham Diagram*. *Treatise on Process Metallurgy – Process Fundamentals*, pp. 507–516, Oxford, UK (2014), Elsevier.

- [24] F. N. H. Schrama, E. M. Beunder, B. Van den Berg, Y. Yang and R. Boom, Sulphur removal in ironmaking and oxygen steelmaking. *Ironmaking & Steelmaking* 44 (2017), 5, pp. 333–343. doi: 10.1080/03019233.2017.1303914
- [25] C.-L. Chou, Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins. *International Journal of Coal Geology* 100 (2012), pp. 1–13. doi: 10.1016/j.coal.2012.05.009
- [26] H. Rezvanipour, A. Mostafavi, T. Shamspur, G. Ebadipour and A. H. Z. Omran, Removal of sulfur and phosphorous from iron ore concentrate by leaching. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 52 (2016), 2, pp. 845–854. doi: 10.5277/PPMP160226
- [27] H. Rezvanipour, A. Mostafavi, A. Ahmadi, M. Karimimobarakabadi and M. Khezri, Desulfurization of Iron Ores: Processes and Challenges. *Steel Research International* 89 (2018), 1700568. doi: 10.1002/srin.201700568
- [28] C. Hu, C. Zhang, X. Han and R. Yin, Sulfur Flow Analysis for New Generation Steel Manufacturing Process. *Journal of Iron and Steel Research International* 15 (2008), 4, pp. 12–15. doi: 10.1016/s1006-706x(08)60136-3
- [29] F. Oeters, *The Metallurgy of Steelmaking*, Düsseldorf, Germany (1994), Verlag Stahleisen.
- [30] K. E. Daehn, A. C. Serrenho and J. M. Allwood, How Will Copper Contamination Constrain Future Global Steel Recycling? *Environmental Science & Technology* 51 (2017), 11, pp. 6599–6606. doi: 10.1021/acs.est.7b00997
- [31] K. E. Daehn, A. C. Serrenho and J. M. Allwood, How Will Copper Contamination Constrain Future Global Steel Recycling? – Supplementary Information. https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.est.7b00997/suppl_file/es7b00997_si_001.pdf, Accessed: 28.12.2022
- [32] J. Wang, O. Yamada, T. Nakazato, Z.-G. Zhang, Y. Suzuki and K. Sakanishi, Statistical analysis of the concentrations of trace elements in a wide diversity of coals and its implications for understanding elemental modes of occurrence. *Fuel* 87 (2008), 10–11, pp. 2211–2222. doi: 10.1016/j.fuel.2007.10.012
- [33] C. E. Mortimer and U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. 13. Auflage, Stuttgart, Germany (2020), Georg Thieme Verlag.
- [34] L. Holappa, *Secondary Steelmaking. Treatise on Process Metallurgy – Industrial Processes*, pp. 301–345, Oxford, UK (2014), Elsevier.
- [35] X. Yang, F. Sun, J. Yang, F. Liu, K. Cheng and J. Wang, Optimization of Low Phosphorus Steel Production With Double Slag Process in BOF. *Journal of Iron and Steel Research International* 20 (2013), 8, pp. 41–47. doi: 10.1016/s1006-706x(13)60139-9

- [36] D. T. Llewellyn and R. C. Hudd, *Steels: Metallurgy and Applications*. 3. Auflage, Oxford, UK (1998), Butterworth-Heinemann.
- [37] A. Jungreithmeier and R. Grill, *Metallurgie und Walztechnik zur Erzeugung sauergasbeständiger Röhrenbleche bei Voestalpine Stahl GmbH in Linz*. *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 148 (2003), 11, pp. 440–449.
- [38] F. Christien, R. Le Gall and G. Saindrenan, Phosphorus grain boundary segregation in steel 17-4PH. *Scripta Materialia* 48 (2003), 1, pp. 11–16. doi: 10.1016/s1359-6462(02)00309-3
- [39] T. Kawakubo, T. Nagira, K. Ushioda and H. Fujii, Friction Stir Welding of High Phosphorus Weathering Steel — Weldabilities, Microstructural Evolution and Mechanical Properties. *ISIJ International* 61 (2021), 7, pp. 2150–2158. doi: 10.2355/isijinternational.isijint-2021-007
- [40] Q. Li, L. Li, E. Liu, D. Liu and X. Cui, Temper embrittlement dynamics induced by non-equilibrium segregation of phosphorus in steel 12Cr1MoV. *Scripta Materialia* 53 (2005), 3, pp. 309–313. doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.04.011
- [41] M. J. Kim, S. H. Lee, J. G. Kim and J. B. Yoon, Effect of Phosphorus on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in Sulfuric Acid. *Corrosion* 66 (2010), 125005. doi: 10.5006/1.3524835
- [42] B. Lv, F. C. Zhang, M. Li, R. J. Hou, L. H. Qian and T. S. Wang, Effects of phosphorus and sulfur on the thermoplasticity of high manganese austenitic steel. *Materials Science and Engineering: A* 527 (2010), 21-22, pp. 5648–5653. doi: 10.1016/j.msea.2010.05.023
- [43] C. L. Briant, The Effects of Sulfur and Phosphorus on the Intergranular Corrosion of 304 Stainless Steel. *Corrosion* 36 (1980), 9, pp. 497–509. doi: 10.5006/0010-9312-36.9.497
- [44] A. V. Nikolaeva, Y. A. Nikolaev and Y. R. Kevorkyan, Grain-boundary segregation of phosphorus in low-alloy steel. *Atomic Energy* 91 (2001), 1, pp. 534–542. doi: 10.1023/a:1012482419952
- [45] W. R. Revie and H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. 4. Auflage, Hoboken, USA (2008), John Wiley & Sons.
- [46] D. A. Melford, The influence of residual and trace elements on hot shortness and high temperature embrittlement. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 295 (1980), 1413, pp. 89–103. doi: 10.1098/rsta.1980.0078
- [47] H. C. Chen, H. Era and M. Shimizu, Effect of Phosphorus on the Formation of Retained Austenite and Mechanical Properties in Si-Containing Low-Carbon Steel Sheet. *Metallurgical Transactions A* 20 (1989), 3, pp. 437–445. doi: 10.1007/bf02653923
- [48] P. Dubuisson, A. Maillard, C. Delalande, D. Gilbon and J. L. Seran, The effect of phosphorus on the radiation induced microstructure of stabilized austenitic stainless steels. CEA-CONF-10294, Nashville, USA (1990).

- [49] X. Zhang, H. Hou, T. Liu, Q. Zhou, H. Liu, Y. Zhang, H. Cui and Z. Lv, Effect of annealing time and phosphorus addition on bake hardening behavior of ultra-low carbon bake hardening steel. *Journal of Iron and Steel Research International* 25 (2018), 12, pp. 1287–1295. doi: 10.1007/s42243-018-0189-x
- [50] A. Ghosh, *Secondary Steelmaking: Principles and Applications*. 1. Auflage, Florida, USA (2001), CRC Press.
- [51] W. V. Bielefeldt and A. C. F. Vilela, Study of Inclusions in High Sulfur, Al-Killed Ca-Treated Steel via Experiments and Thermodynamic Calculations. *Steel Research International* 86 (2015), 4, pp. 375–385. doi: 10.1002/srin.201400112
- [52] F. Qayyum, S. Guk, R. Kawalla and U. Prah, Experimental Investigations and Multiscale Modeling to Study the Effect of Sulfur Content on Formability of 16MnCr5 Alloy Steel. *Steel Research International* 90 (2018), 1800369. doi: 10.1002/srin.201800369
- [53] S. S. M. Tavares, J. M. Pardal, T. R. B. Martins and M. R. Silva, Influence of Sulfur Content on the Corrosion Resistance of 17-4PH Stainless Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance* 26 (2017), 6, pp. 2512–2519. doi: 10.1007/s11665-017-2693-8
- [54] S. Mishra, T. J. Lienert, M. Q. Johnson and T. DebRoy, An experimental and theoretical study of gas tungsten arc welding of stainless steel plates with different sulfur concentrations. *Acta Materialia* 56 (2008), 9, pp. 2133–2146. doi: 10.1016/j.actamat.2008.01.028
- [55] D. M. Krahmer, S. Hameed, A. J. S. Egea, D. Pérez, J. Canales and L. N. L. Lacalle, Wear and MnS Layer Adhesion in Uncoated Cutting Tools When Dry and Wet Turning Free-Cutting Steels. *Metals* 9 (2019), 556. doi: 10.3390/met9050556
- [56] L. Holappa and O. Wijk, Inclusion Engineering. *Treatise on Process Metallurgy – Industrial Processes*, pp. 347–372, Oxford, UK (2014), Elsevier.
- [57] J. H. Shin and J. H. Park, Formation Mechanism of Oxide-Sulfide Complex Inclusions in High-Sulfur-Containing Steel Melts. *Metallurgical and Materials Transactions B* 49 (2017), 1, pp. 311–324. doi: 10.1007/s11663-017-1152-0
- [58] J. Zeng, C. Zhu, W. Wang and X. Li, *In Situ* Observation of the MnS Precipitation Behavior in High-Sulfur Microalloyed Steel Under Different Cooling Rates. *Metallurgical and Materials Transactions B* 51 (2020), 6, pp. 2522–2531. doi: 10.1007/s11663-020-01946-1
- [59] L. Xing, Z. Zhang and Y. Bao, Hot ductility behavior of medium carbon sulfur-containing alloy steel. *Journal of Materials Research and Technology* 19 (2022), pp. 1367–1378. doi: 10.1016/j.jmrt.2022.05.143

- [60] H. L. Wei, S. Pal, V. Manvatkar, T. J. Lienert and T. DebRoy, Asymmetry in steel welds with dissimilar amounts of sulfur. *Scripta Materialia* 108 (2015), pp. 88–91. doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.06.024
- [61] N. Baroud, Marangoni Convection. *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, New York, USA (2013), Springer Science und Business Media.
- [62] C. Yang, Y. Luan, D. Li and Y. Li, Very high cycle fatigue properties of bearing steel with different aluminum and sulfur content. *International Journal of Fatigue* 116 (2018), pp. 396–408. doi: 10.1016/j.ijfatigue.2018.06.047
- [63] C. L. Briant and S. K. Banerji, Tempered Martensite Embrittlement and Intergranular Fracture in an Ultra-High Strength Sulfur Doped Steel. *Metallurgical Transactions A* 12 (1981), 2, pp. 309–319. doi: 10.1007/bf02655204
- [64] A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara, Pit Initiation Mechanism at MnS Inclusions in Stainless Steel: Synergistic Effect of Elemental Sulfur and Chloride Ions. *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013), 10, pp. C511–C520. doi: 10.1149/2.081310jes
- [65] Z. Fan, X. Hu, J. Liu, H. Li and J. Fu, Stress corrosion cracking of L360NS pipeline steel in sulfur environment. *Petroleum* 3 (2017), 3, pp. 377–383. doi: 10.1016/j.petlm.2017.03.006
- [66] I. Daigo and Y. Goto, Comparison of Tramp Element Contents of Steel Bars from Japan and China. *ISIJ International* 55 (2015), 9, pp. 2027–2032. doi: 10.2355/isijinternational.isijint-2015-166
- [67] K. Noro, M. Takeuchi and Y. Mizukami, Necessity of Scrap Reclamation Technologies and Present Conditions of Technical Development. *ISIJ International* 37 (1997), 3, pp. 198–206. doi: 10.2355/isijinternational.37.198
- [68] J. K. S. Tee and D. J. Fray, Separation of copper from steel. *Ironmaking and Steelmaking* 33 (2006), 1, pp. 19–23. doi: 10.1179/174328106x80028
- [69] J. E. Zelenty, Understanding thermally induced embrittlement in low copper RPV steels utilising atom probe tomography. *Materials Science and Technology* 31 (2015), 8, pp. 981–988. doi: 10.1179/1743284714y.0000000718
- [70] C. Marique, Scrap recycling and production of high quality steel grades in Europe. *La Revue de Métallurgie* 93 (1996), 11, pp. 1377–1385. doi: <https://doi.org/10.1051/metal/199693111377>
- [71] R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen, Copper Enrichment Behaviours of Copper-containing Steels In Simulated Thin-slab Casting Processes. *ISIJ International* 45 (2005), 6, pp. 807–816. doi: 10.2355/isijinternational.45.807
- [72] H. E. Townsend, Effects of Alloying Elements on the Corrosion of Steel in Industrial Atmospheres. *Corrosion Science* 57 (2001), 6, pp. 497–501. doi: 10.5006/1.3290374

- [73] H. Liu, Y. Teng, J. Guo, N. Li, J. Wang, Z. Zhou and S. Li, Corrosion resistance and corrosion behavior of high-copper-bearing steel in marine environments. *Materials and Corrosion* 72 (2020), 5, pp. 816–828. doi: 10.1002/maco.202012111
- [74] S. K. Dhua, A. Ray and D. S. Sarma, Effect of tempering temperatures on the mechanical properties and microstructures of HSLA-100 type copper-bearing steels. *Materials Science and Engineering: A* 318 (2001), 1–2, pp. 197–210. doi: 10.1016/s0921-5093(01)01259-x
- [75] H. Cano, D. Neff, M. Morcillo, P. Dillmann, I. Diaz and D. Fuente, Characterization of corrosion products formed on Ni 2.4 wt%–Cu 0.5 wt%–Cr 0.5 wt% weathering steel exposed in marine atmospheres. *Corrosion Science* 87 (2014), pp. 438–451. doi: 10.1016/j.corsci.2014.07.011
- [76] S. Klein, S. Weber and W. Theisen, Effect of heat treatment on phase structure and thermal conductivity of a copper-infiltrated steel. *Journal of Materials Science* 50 (2015), 10, pp. 3586–3596. doi: 10.1007/s10853-015-8919-y
- [77] Y. Wang, X. Li, X. Wang and H. Yan, Fabrication of a thick copper-stainless steel clad plate for nuclear fusion equipment by explosive welding. *Fusion Engineering and Design* 137 (2018), pp. 91–96. doi: 10.1016/j.fusengdes.2018.08.017
- [78] A. Tagaya, H. Chiba, F. Tsukihashi and N. Sano, Thermodynamic behavior of phosphorus in CaO–CaF₂–SiO₂ and CaO–Na₂O–SiO₂ systems. *Metallurgical Transactions B* 22 (1991), 4, pp. 499–502. doi: 10.1007/bf02654288
- [79] H. Suito and R. Inoue, Thermodynamic Assessment of Hot Metal and Steel Dephosphorization with MnO-containing BOF Slags. *ISIJ International* 35 (1995), 3, pp. 258–265. doi: 10.2355/isijinternational.35.258
- [80] F. Pahlevani, S. Kitamura, H. Shibata and N. Maruoka, Distribution of P₂O₅ between Solid Solution of 2CaO–SiO₂–3CaO–P₂O₅ and Liquid Phase. *ISIJ International* 50 (2010), 6, pp. 822–829. doi: 10.2355/isijinternational.50.822
- [81] Y. Kobayashi, N. Yoshida and K. Nagai, Thermodynamics of Phosphorus in the MnO–SiO₂–Fe_tO System. *ISIJ International* 44 (2004), 1, pp. 21–26. doi: 10.2355/isijinternational.44.21
- [82] J. Im, K. Morita and N. Sano, Phosphorus Distribution Ratios between CaO–SiO₂–Fe_tO Slags and Carbon-saturated Iron at 1573 K. *ISIJ International* 36 (1996), 5, pp. 517–521. doi: 10.2355/isijinternational.36.517
- [83] S. Kitamura, Analysis of steelmaking reactions by coupled reaction model. *Celebrating the Megascale*, pp. 317–324, San Diego, USA (2014), The Minerals, Metals & Materials Society.
- [84] C. V. Silva, F. C. Broseghini, E. Junca, F. F. Grillo and J. R. Oliveira, Use of computational thermodynamics software to determine the influence of CaO, FeO and SiO₂ on hot metal

- dephosphorization efficiency. *Journal of Materials Research and Technology* 9 (2020), 5, pp. 10529–10536. doi: 10.1016/j.jmrt.2020.07.036
- [85] S. Kitamura, H. Shibata and N. Maruoka, Simulation model of dephosphorization by liquid and solid coexisting slag. *SCANMET III*, Luleå, Sweden (2008), MEFOS.
- [86] S. Mukawa and Y. Mizukami, Effect of Stirring Energy and Rate of Oxygen Supply on the Rate of Hot Metal Dephosphorization. *ISIJ International* 35 (1995), 11, pp. 1374–1380. doi: 10.2355/isijinternational.35.1374
- [87] F. Pahlevani, H. Shibata, N. Marouka, S. Kitamura and R. Inoue, Behavior of Vanadium and Niobium during Hot Metal Dephosphorization by CaO–SiO₂–Fe_tO Slag. *ISIJ International* 51 (2011), 10, pp. 1624–1630. doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.51.1624>
- [88] B. J. Monaghan, R. J. Pomfret and K. S. Coley, The kinetics of dephosphorization of carbon-saturated iron using an oxidizing slag. *Metallurgical and Materials Transactions B* 29 (1998), 1, pp. 111–118. doi: 10.1007/s11663-998-0013-2
- [89] R. J. Fruehan, *The Making, Shaping and Treating of Steel: Steelmaking and Refining Volume*. 11. Auflage, Pittsburgh, USA (1998), The AISE Steel Foundation.
- [90] H. Jalkanen and L. Holappa, Converter Steelmaking. *Treatise on Process Metallurgy - Industrial Processes*, pp. 223–270, Oxford, UK (2014), Elsevier.
- [91] E. T. Turkdogan, *Fundamentals of steelmaking*. 1. Auflage, London, UK (1996), The Institute of Materials.
- [92] I. P. Rachev, F. Tsukihashi and N. Sano, The thermodynamic behavior of sulfur in BaO–BaF₂ slags. *Metallurgical Transactions B* 22 (1991), 3, pp. 333–338. doi: 10.1007/bf02651232
- [93] D. J. Sosinsky and I. D. Sommerville, The Composition and Temperature Dependence of the Sulfide Capacity of Metallurgical Slags. *Metallurgical Transactions B* 17 (1986), 2, pp. 331–337. doi: 10.1007/bf02655080
- [94] K. Takahashi, K. Utagawa, H. Shibata, S. Kitamura, N. Kikuchi and Y. Kishimoto, Influence of Solid CaO and Liquid Slag on Hot Metal Desulfurization. *ISIJ International* 52 (2012), 1, pp. 10–17. doi: 10.2355/isijinternational.52.10
- [95] A. Vignes, *Extractive Metallurgy 3: Processing Operations and Routes*. 1. Auflage, London, UK (2011), ISTE.
- [96] A. F. T. Condo, D. Lindström, N. Kojola and D. Sichen, Study on the Effect of Aging on the Ability of Calcium Carbide for Hot Metal Desulfurization. *Steel Research International* 87 (2015), 9, pp. 1137–1143. doi: 10.1002/srin.201500278

- [97] J. M. Coudure and G. A. Irons, The Effect of Calcium Carbide Particle Size Distribution on the Kinetics of Hot Metal Desulphurization. *ISIJ International* 34 (1994), 2, pp. 155–163. doi: 10.2355/isijinternational.34.155
- [98] G. A. Irons and R. I. L. Guthrie, The Role of an Interfacial Product Layer in Magnesium Desulphurization of Molten Iron. *Canadian Metallurgical Quarterly* 21 (1982), 4, pp. 429–443. doi: 10.1179/cm.1982.21.4.429
- [99] H.-J. Visser and R. Boom, Advanced Process Modelling of Hot Metal Desulphurisation by Injection of Mg and CaO. *ISIJ International* 46 (2006), 12, pp. 1771–1777. doi: 10.2355/isijinternational.46.1771
- [100] A. Ender, H. Boom, H. Kwast and H.-U. Lindenberg, Metallurgical Development in Steel-plant-internal Multi-injection Hot Metal Desulphurisation. *Steel Research International* 76 (2005), 8, pp. 562–572. doi: 10.1002/srin.200506057
- [101] D. S. Vinoo, D. Mazumdar and S. S. Gupta, Optimisation and prediction model of hot metal desulphurisation reagent consumption. *Ironmaking & Steelmaking* 34 (2007), 6, pp. 471–476. doi: 10.1179/174328107x165717
- [102] F. N. H. Schrama, E. M. Beunder, S. K. Panda, H.-J. Visser, E. Moosavi-Khoonsari, J. Sietsma, R. Boom and Y. Yang, Optimal hot metal desulphurisation slag considering iron loss and sulphur removal capacity part I: fundamentals. *Ironmaking & Steelmaking* 48 (2021), 1, pp. 1–13. doi: 10.1080/03019233.2021.1882647
- [103] P. Tripathi, D. S. Kumar, R. Sah and V. R. Sekhar, An improved lance design for hot metal de-sulphurisation. *Ironmaking & Steelmaking* 44 (2016), 6, pp. 421–429. doi: 10.1080/03019233.2016.1214379
- [104] S. Horiuchi, M. A. Uddin, Y. Kato and N. Kikuchi, Liquid/liquid Mixing Pattern in a Mechanically-stirred Vessel. *ISIJ International* 54 (2014), 1, pp. 82–86. doi: 10.2355/isijinternational.54.82
- [105] Y. Nakai, I. Sumi, H. Matsuno, N. Kikuchi and Y. Kishimoto, Effect of Flux Dispersion Behavior on Desulfurization of Hot Metal. *ISIJ International* 50 (2010), 3, pp. 403–410. doi: 10.2355/isijinternational.50.403
- [106] V.-V. Visuri, T. Vuolio, T. Haas and T. Fabritius, A Review of Modeling Hot Metal Desulfurization. *Steel Research International* 91 (2020), 1900454. doi: 10.1002/srin.201900454
- [107] K. E. Daehn, A. C. Serrenho and J. Allwood, Finding the Most Efficient Way to Remove Residual Copper from Steel Scrap. *Metallurgical and Materials Transactions B* 50 (2019), 3, pp. 1225–1240. doi: 10.1007/s11663-019-01537-9

- [108] C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-Ya, Copper Distribution between Molten FeS-NaS_{0,5} Flux and Carbon Saturated Iron Melt. *ISIJ International* 31 (1991), 11, pp. 1300–1308. doi: 10.2355/isijinternational.31.1300
- [109] A. I. Zaitsev, N. E. Shelkova, A. D. Litvina, E. K. Shakhpazov and B. M. Mogutnov, An Investigation of Evaporation of Liquid Alloys of Iron with Copper. *High Temperature* 39 (2001), 3, pp. 388–394. doi: 10.1023/a:1017554408124
- [110] Y. U. Uchida, A. Matsui, Y. Kishimoto and Y. Miki, Removal of Copper from Molten Iron with Na₂CO₃-FeS Fluxes. *ISIJ International* 55 (2015), 8, pp. 1549–1557. doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2014-776
- [111] A. Cohen and M. Blander, Removal of copper from carbon-saturated iron with an aluminum sulfide/ferrous sulfide flux. *Metallurgical and Materials Transactions B* 29 (1998), 2, pp. 493–495. doi: 10.1007/s11663-998-0129-4
- [112] X. Hu, Z. Yan, P. Jiang, L. Zhu, K. Chou, H. Matsuura and F. Tsukihashi, Removal of Copper from Molten Steel using FeO-SiO₂-CaCl₂ Flux. *ISIJ International* 53 (2013), 5, pp. 920–922. doi: 10.2355/isijinternational.53.920
- [113] X. Hu, P. Jiang, Z. Yan, L. Zhu, K.-C. Chou, H. Matsuura and F. Tsukihashi, Selective Chlorination Reaction of Cu₂O and FeO Mixture by CaCl₂. *ISIJ International* 53 (2013), 3, pp. 541–543. doi: 10.2355/isijinternational.53.541
- [114] S.-H. Jung, Y.-B. Kang and H.-G. Lee, Cu Evaporation Kinetics in Liquid Steel. *High Temperature Processing Symposium*, pp. 46–49, Hawthorn, Australia (2014), Swinburne University of Technology.
- [115] R. Harris, Numerical Simulation of Vacuum Refining of Liquid Metal. *Canadian Metallurgical Quarterly* 27 (1988), 3, pp. 169–178. doi: 10.1179/cm.1988.27.3.169
- [116] K. Yamaguchi, H. Ono and T. Usui, The Equilibrium Relation of Immiscibility in an Fe-Cu-B System at 1873 K. *Materials Transactions* 51 (2010), 7, pp. 1222–1226. doi: 10.2320/mater-trans.m2009415
- [117] J. F. Plaul, Schmelzreduktion von hämatitischen Feinerzen im Wasserstoff-Argon-Plasma. Dissertation, Leoben, Austria (2005).
- [118] K. C. Sabat and A. B. Murphy, Hydrogen Plasma Processing of Iron Ore. *Metallurgical and Materials Transactions B* 48 (2017), 3, pp. 1561–1594. doi: 10.1007/s11663-017-0957-1
- [119] K. Kamiya, N. Kitahara, I. Morinaka, K. Sakuraya, M. Ozawa and M. Tanaka, Reduction of Molten Iron Oxide and FeO Bearing Slags by H₂-Ar Plasma. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 24 (1984), 1, pp. 7–16. doi: 10.2355/isijinternational1966.24.7

- [120] Y. Nakamura, M. Ito and H. Ishikawa, Reduction and dephosphorization of molten iron oxide with hydrogen-argon plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 1 (1981), 2, pp. 149–160. doi: 10.1007/bf00564577
- [121] I. R. Souza Filho, Y. Ma, M. Kulse, D. Ponge, B. Gault, H. Springer and D. Raabe, Sustainable steel through hydrogen plasma reduction of iron ore: Process, kinetics, microstructure, chemistry. *Acta Materialia* 213 (2021), 116971. doi: 10.1016/j.actamat.2021.116971
- [122] H. Hiebler and J. F. Plaul, Hydrogen plasma smelting reduction - an option for steelmaking in the future. *Metalurgija* 43 (2004), 3, pp. 155–162.
- [123] J. F. Plaul, W. Krieger and E. Bäck, Reduction of Fine Ores in Argon-Hydrogen Plasma. *Steel Research International* 76 (2005), 8, pp. 548–554. doi: 10.1002/srin.200506055
- [124] E. Karimi-Sibaki, M. Peyha, A. Vakhrushev, M. Wu, A. Ludwig, J. Bohacek, B. Preiss and A. Kharicha, Experimental and numerical investigations of arc plasma expansion in an industrial vacuum arc remelting (VAR) process. *Scientific Reports* 12 (2022), 20405. doi: 10.1038/s41598-022-24595-7
- [125] A. B. Murphy, M. Tanaka, S. Tashiro, T. Sato and J. J. Lowke, A computational investigation of the effectiveness of different shielding gas mixtures for arc welding. *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009), 115205. doi: 10.1088/0022-3727/42/11/115205
- [126] F. Lago, J. J. Gonzalez, P. Freton and A. Gleizes, A numerical modelling of an electric arc and its interaction with the anode: Part I. The two-dimensional model. *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 (2004), 6, pp. 883–897. doi: 10.1088/0022-3727/37/6/013
- [127] K. Badr, Smelting of iron Oxides Using Hydrogen Based Plasmas. Dissertation, Leoben, Austria (2007).
- [128] M. Naseri Seftejani and J. Schenk, Thermodynamic of Liquid Iron Ore Reduction by Hydrogen Thermal Plasma. *Metals* 8 (2018), 1051. doi: 10.3390/met8121051
- [129] M. Naseri Seftejani, Reduction of hematite using hydrogen plasma smelting reduction. Dissertation, Leoben, Austria (2020).
- [130] H. Pauna, D. Ernst, M. Zarl, M. Aula, J. Schenk, M. Huttula and T. Fabritius, Hydrogen plasma smelting reduction process monitoring with optical emission spectroscopy – Establishing the basis for the method. *Journal of Cleaner Production* 372 (2022), 133755. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.133755
- [131] M. Naseri Seftejani, J. Schenk and M. A. Zarl, Reduction of Haematite Using Hydrogen Thermal Plasma. *Materials* 12 (2019), 1608. doi: 10.3390/ma12101608

- [132] C. Sipahioğlu, Ü. Gebenli, A. Beşkardeş, R. Yaraşır, H. Şahin, S. Balaban, G. Baki and B. S. Atan, The control of blast furnace slag basicity by level 2 mathematical model. 19th International Metallurgy and Materials Congress, Istanbul, Turkey (2019).
- [133] A. Shankar, M. Görnerup, A. K. Lahiri and S. Seetharaman, Experimental Investigation of the Viscosities in CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ and CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂ Slags. Metallurgical and Materials Transactions B 38 (2007), 6, pp. 911–915. doi: 10.1007/s11663-007-9087-5
- [134] Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Slag Atlas. 2. Auflage, Düsseldorf, Germany (1995), Verlag Stahleisen.
- [135] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.10): Fe I. https://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl?spectra=Fe+I&limits_type=0&low_w=&upp_w=&unit=1&submit=Retrieve+Data&de=0&l_scale_type=1&format=0&line_out=0&en_unit=0&output=0&bibrefs=1&page_size=15&show_obs_wl=1&show_calc_wl=1&unc_out=1&order_out=0&max_low_enrg=&show_av=2&max_upp_enrg=&tsb_value=0&min_str=&A_out=0&intens_out=on&max_str=&allowed_out=1&forbid_out=1&min_accur=&min_intens=100000&conf_out=on&term_out=on&enrg_out=on&J_out=on, Accessed: 4.4.2023
- [136] L. Fahrmeir, C. Heumann, R. Künstler, I. Pigeot and G. Tutz, Statistik: Der Weg zur Datenanalyse. 8. Auflage, Berlin, Germany (2016), Springer-Verlag.
- [137] T. Schäfer, Methodenlehre und Statistik: Einführung in Datenerhebung, deskriptive Statistik und Inferenzstatistik. 1. Auflage, Wiesbaden (2016), Springer Fachmedien.
- [138] Sartorius Stedim Data Analytics AB, MODDE® 12 User Guide, Umeå, Sweden (2017), Sartorius Stedim Data Analytics.
- [139] A. K. Mandal, R. K. Dishwar and O. P. Sinha, Behavior of an indigenously fabricated transferred arc plasma furnace for smelting studies. Plasma Science and Technology 20 (2018), 035506. doi: 10.1088/2058-6272/aa9cde
- [140] A. B. Murphy, M. Tanaka, K. Yamamoto, S. Tashiro, T. Sato and J. J. Lowke, Modelling of thermal plasmas for arc welding: the role of the shielding gas properties and of metal vapour. Journal of Physics D: Applied Physics 42 (2009), 194006. doi: 10.1088/0022-3727/42/19/194006
- [141] L. Stiny, Grundwissen Elektrotechnik und Elektronik: Eine leicht verständliche Einführung. 7. Auflage, Wiesbaden, Germany (2018), Springer Fachmedien.
- [142] Y. S. Lee, D. W. Ri, S. H. Yi and I. Sohn, Relationship between the Reduction Degree and Strength of DRI Pellets Produced from Iron and Carbon Bearing Wastes Using an RHF Simulator. ISIJ International 52 (2012), 8, pp. 1454–1462. doi: 10.2355/isijinternational.52.1454

- [143] National Institute of Standards and Technology, The NIST Reference on Constants, Units and Uncertainty. <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?mvolstd>, Accessed: 18.4.2023
- [144] M. A. Zarl, D. Ernst, J. Cejka and J. Schenk, A New Methodological Approach to the Characterization of Optimal Charging Rates at the Hydrogen Plasma Smelting Reduction Process Part 1: Method. *Materials* 15 (2022), 4767. doi: 10.3390/ma15144767
- [145] A. Abdelghany, D.-Q. Fan and S. Sohn, Novel Flash Ironmaking Technology Based on Iron Ore Concentrate and Partial Combustion of Natural Gas: A CFD Study. *Metallurgical and Materials Transactions B* 51 (2020), 5, pp. 2046–2056. doi: 10.1007/s11663-020-01909-6
- [146] H.-J. Bargel and G. Schulze, *Werkstoffkunde*. 11. Auflage, Berlin, Germany (2012), Springer-Verlag.
- [147] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3. Auflage, New York, USA (2003), Springer Science + Business Media.
- [148] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe and N. S. McIntyre, Studies of the oxidation of iron by water vapour using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES™. *Surface Science* 572 (2004), 2–3, pp. 217–227. doi: 10.1016/j.susc.2004.08.035
- [149] American Chemical Society, Magnetite. <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/m/magnetite.html>, Accessed: 23.4.2023
- [150] F. Oeters, M. Ottow, H. Meiler, H. B. Lungen, M. Koltermann, A. Buhr, J.-I. Yagi, L. Formanek, F. Rose, J. Flickenschild, R. Hauk, R. Steffen, R. Skroch, G. Mayer-Schwinning, H.-L. Bünnagel and H.-G. Hoff, *Iron*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, pp. 13132–13308, Germany (2005), Wiley-VCH.
- [151] W. M. Haynes, D. R. Lide and T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97. Auflage, Boca Raton, USA (2017), CRC Press.
- [152] T. Sun, M. W. Kennedy, L. Yurramendi, J. L. Aldana, C. Del Rio, S. Arnout, G. Tranell and R. E. Aune, Pyrometallurgical Treatment of Apatite Concentrate with the Objective of Rare Earth Element Extraction: Part I. *Journal of Sustainable Metallurgy* 3 (2017), 4, pp. 829–845. doi: 10.1007/s40831-017-0140-6
- [153] A. Vignes, *Extractive Metallurgy 2: Metallurgical Reaction Processes*. 1. Auflage, London, UK (2011), ISTE.
- [154] GESTIS-Stoffdatenbank, Schwefelwasserstoff. <https://gestis.dguv.de/data?name=001130>, Accessed: 27.4.2023
- [155] F. Pawlek, *Metallhüttenkunde*. 1. Auflage, Berlin, Germany (1983), Walter de Gruyter.

- [156] H. W. Richardson, Copper Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, pp. 6339–6368, Weinheim, Germany (2005), Wiley-VCH.
- [157] S.-H. Jung and Y.-B. Kang, Evaporation Mechanism of Cu from Liquid Fe Containing C and S. Metallurgical and Materials Transactions B 47 (2016), 4, pp. 2164–2176. doi: 10.1007/s11663-016-0601-5

A Anhang

In den **Abbildungen A-1** bis **A-9** sind die Auswirkungen der jeweiligen Einflussfaktoren auf die gemessenen Größen ersichtlich. Ihre vom Modell erkannten Zusammenhänge mit den Prozessparametern listet **Tabelle A-I** auf. **Abbildung A-10** gibt die relevanten statistischen Kennwerte dazu an.

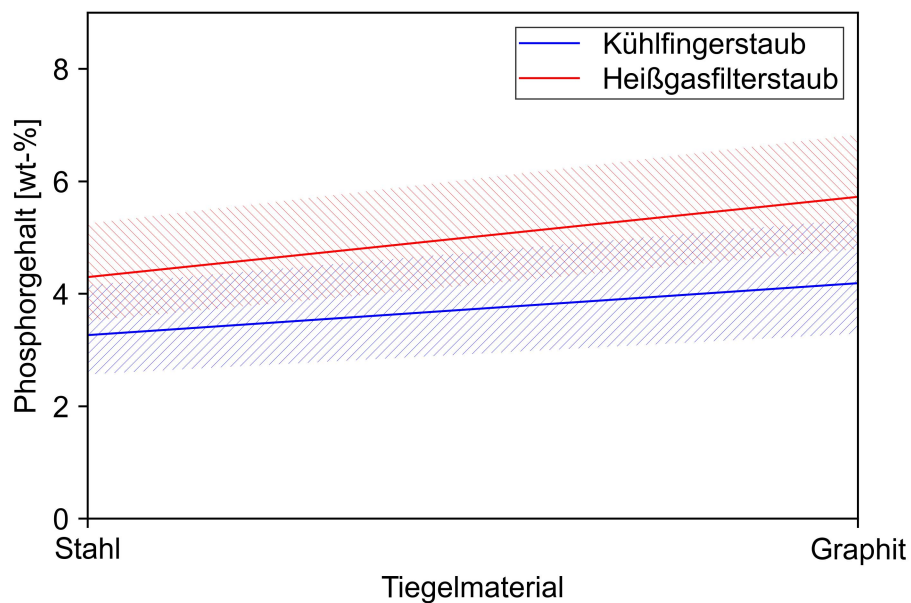


Abbildung A-1: Abhängigkeit des Phosphorgehalts verschiedener Phasen vom Tiegelmaterial
(die 95%-Konfidenzintervalle sind markiert)

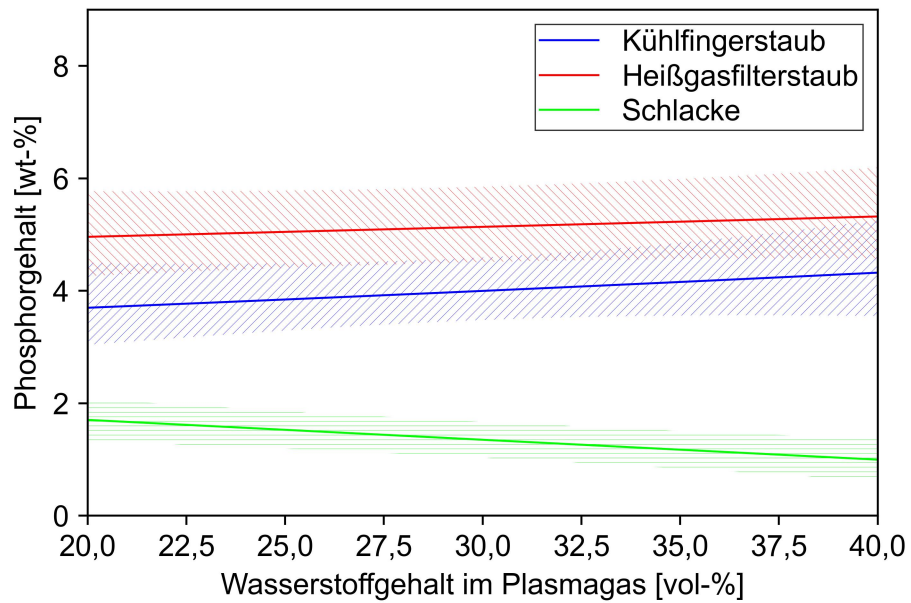


Abbildung A-2: Abhängigkeit des Phosphorgehalts verschiedener Phasen vom Wasserstoffgehalt des Plasmagases (die 95%-Konfidenzintervalle sind markiert)

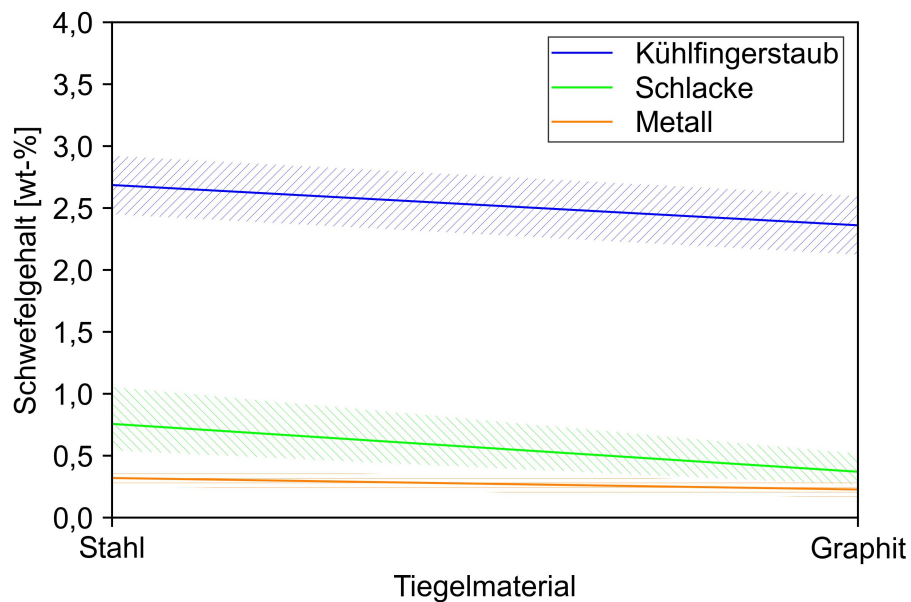


Abbildung A-3: Abhängigkeit des Schwefelgehalts verschiedener Phasen vom Tiegelmateriale (die 95 %-Konfidenzintervalle sind markiert)

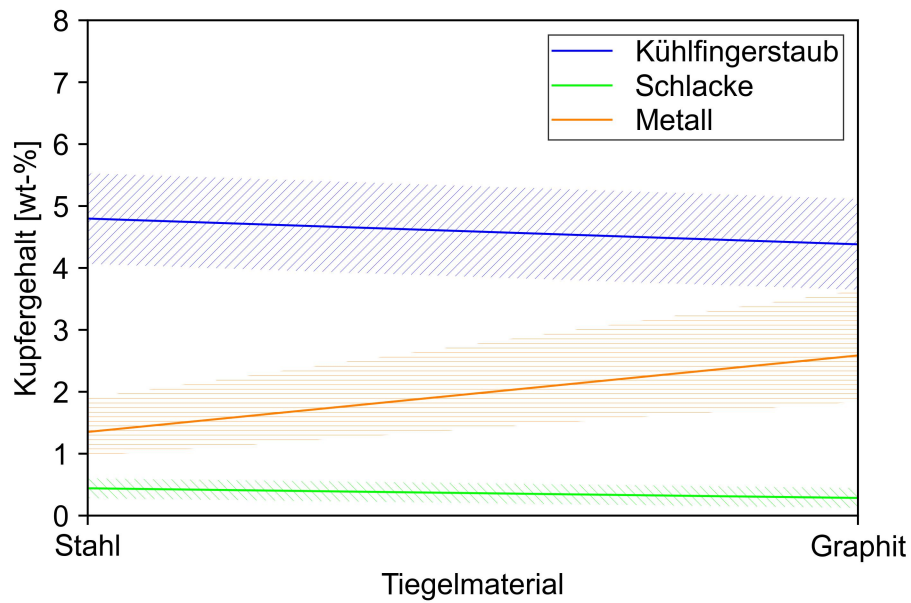


Abbildung A-4: Abhängigkeit des Kupfergehalts verschiedener Phasen vom Tiegelmateriale (die 95 %-Konfidenzintervalle sind markiert)

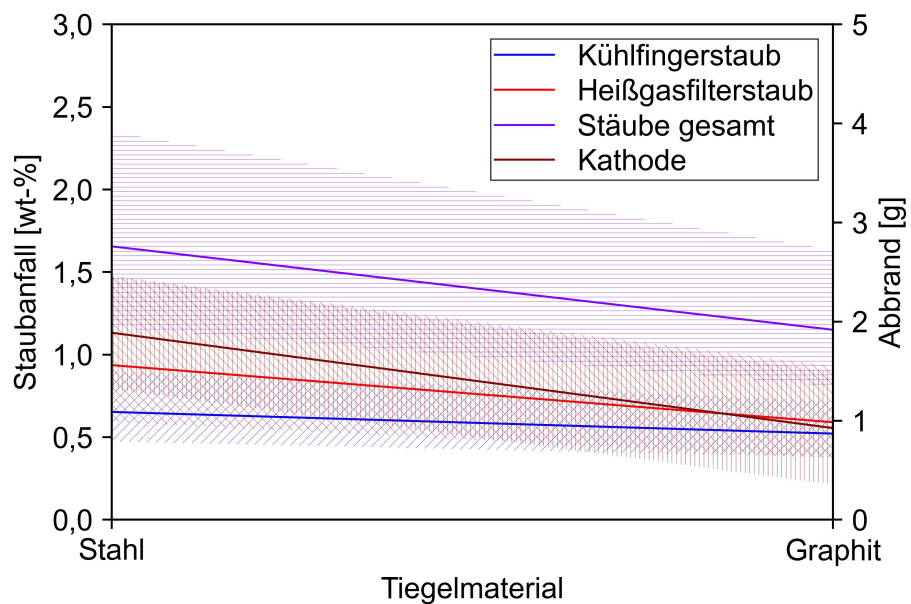


Abbildung A-5: Einfluss des Tiegelmateriale auf den Staubanfall sowie den Kathodenabbrand (die 95 %-Konfidenzintervalle sind markiert)

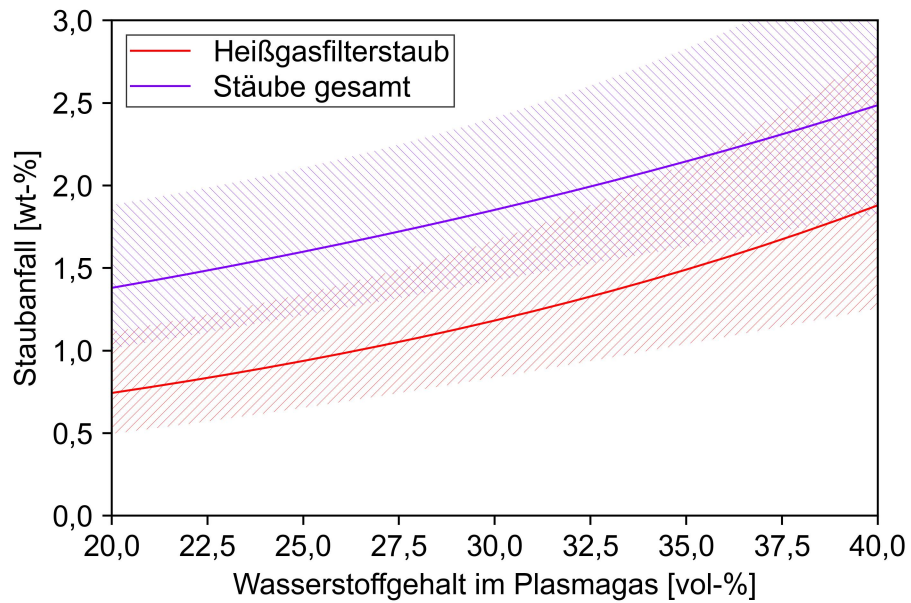


Abbildung A-6: Einfluss des Wasserstoffgehalts im Plasmagas auf den Staubanfall (die 95 %-Konfidenzintervalle sind markiert)

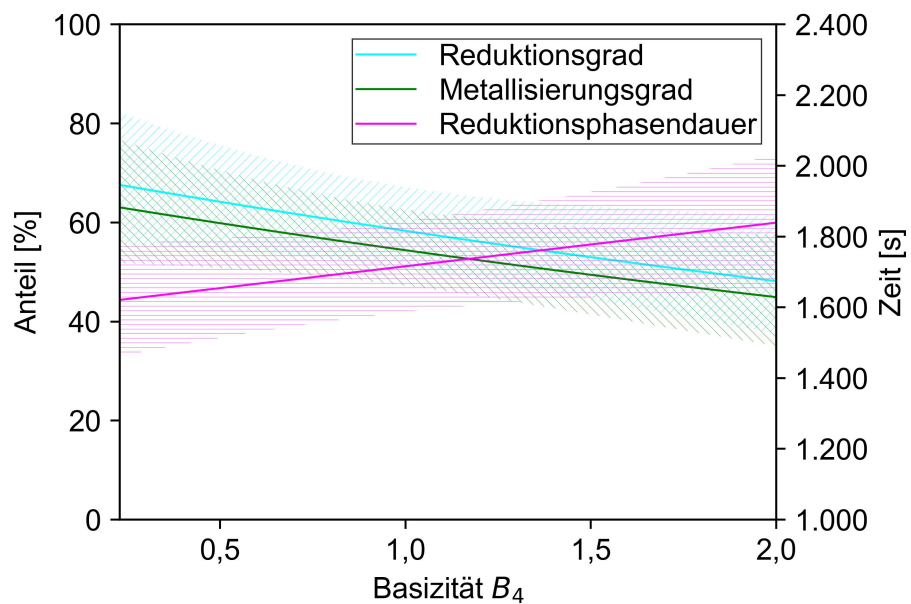


Abbildung A-7: Einfluss der Basizität auf den Reduktions- und Metallisierungsgrad sowie die Reduktionsphasendauer (die 95 %-Konfidenzintervalle sind markiert)

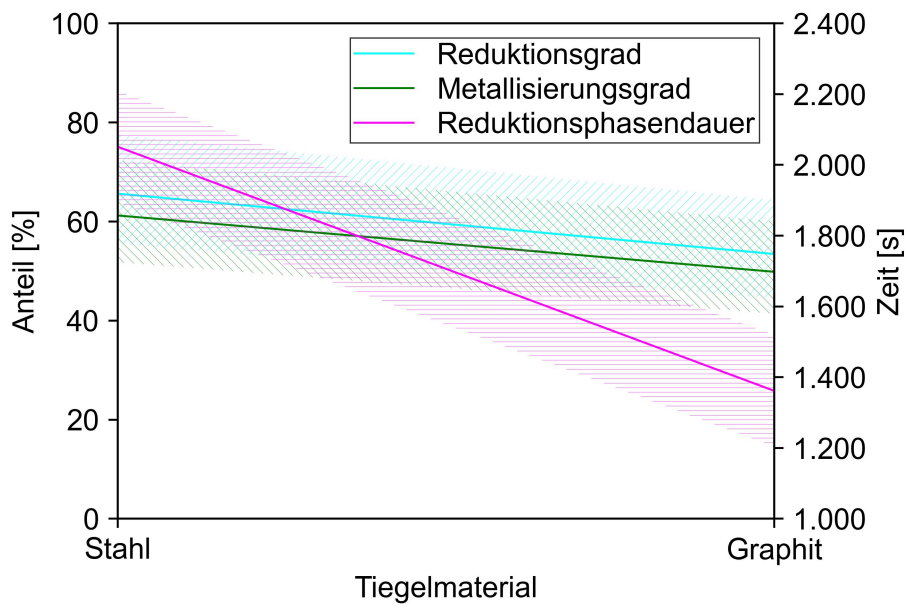


Abbildung A-8: Einfluss des Tiegelmaterials auf den Reduktions- und Metallisierungsgrad sowie die Reduktionsphasendauer (die 95 %-Konfidenzintervalle sind markiert)

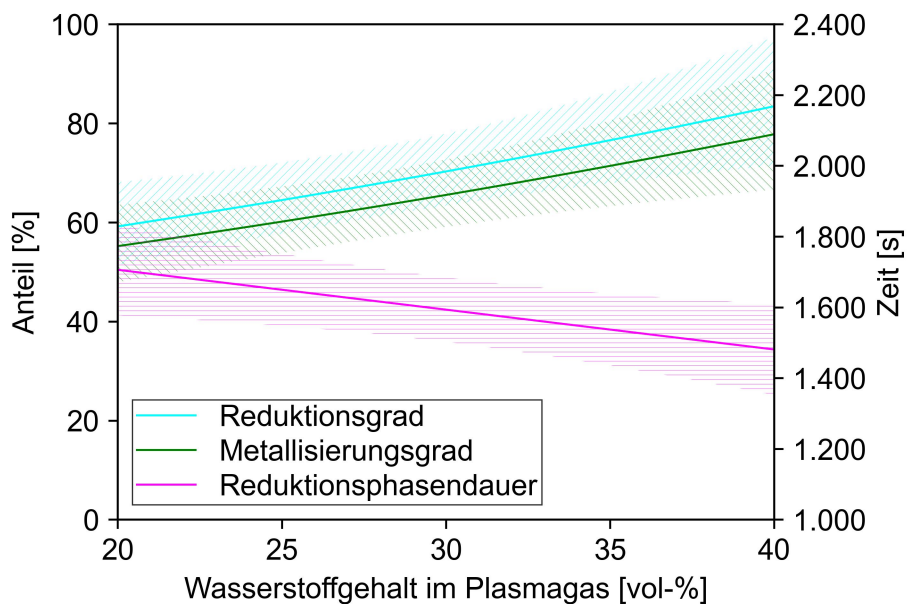


Abbildung A-9: Einfluss des Wasserstoffgehalts im Plasmagas auf den Reduktions- und Metallisierungsgrad sowie die Reduktionsphasendauer (die 95 %-Konfidenzintervalle sind markiert)

Tabelle A-I: Im Modell hinterlegte Zusammenhänge der Prozessparameter Basizität, Tiegelmateriale (*TM*) und Wasserstoffgehalt im Plasmagas auf die gemessenen Größen.

Messgröße	Einflussfaktoren
Phosphorgehalt der Kühlfingerstäube	$B_4, TM, x_{\{H_2\}}^{PG}, B_4 \cdot x_{\{H_2\}}^{PG}$
Schwefelgehalt der Kühlfingerstäube	$B_4, TM, x_{\{H_2\}}^{PG}, B_4 \cdot x_{\{H_2\}}^{PG}, TM \cdot x_{\{H_2\}}^{PG}$
Kupfergehalt der Kühlfingerstäube	$B_4, TM, x_{\{H_2\}}^{PG}, B_4 \cdot x_{\{H_2\}}^{PG}, TM \cdot x_{\{H_2\}}^{PG}$
Phosphorgehalt der Heißgasfilterstäube	$B_4, TM, x_{\{H_2\}}^{PG}, B_4 \cdot B_4, TM \cdot x_{\{H_2\}}^{PG}$
Schwefelgehalt der Heißgasfilterstäube	$B_4, x_{\{H_2\}}^{PG}, B_4 \cdot B_4, B_4 \cdot x_{\{H_2\}}^{PG}$
Kupfergehalt der Heißgasfilterstäube	$B_4, x_{\{H_2\}}^{PG}$
Phosphorgehalt der Schlacken	$B_4, x_{\{H_2\}}^{PG}, B_4 \cdot B_4$
Schwefelgehalt der Schlacken	$B_4, TM, x_{\{H_2\}}^{PG}, B_4 \cdot x_{\{H_2\}}^{PG}$
Kupfergehalt der Schlacken	$B_4, TM, x_{\{H_2\}}^{PG}, B_4 \cdot B_4$
Phosphorgehalt der Reguli	B_4
Schwefelgehalt der Reguli	$B_4, TM, x_{\{H_2\}}^{PG}, B_4 \cdot x_{\{H_2\}}^{PG}$
Kupfergehalt der Reguli	$B_4, TM, x_{\{H_2\}}^{PG}, B_4 \cdot TM, B_4 \cdot x_{\{H_2\}}^{PG}$
Tiegelinhaltsmassenabnahme	TM
Kühlfingerstaubanfall	TM
Heißgasfilterstaubanfall	$B_4, TM, x_{\{H_2\}}^{PG}, B_4 \cdot B_4$
Staubanfall gesamt	$B_4, TM, x_{\{H_2\}}^{PG}, B_4 \cdot B_4, B_4 \cdot x_{\{H_2\}}^{PG}, TM \cdot x_{\{H_2\}}^{PG}$
Kathodenabbrand	$B_4, TM, B_4 \cdot B_4$
Reduktionsphasendauer	$B_4, TM, x_{\{H_2\}}^{PG}$
Reduktionsgrad	$B_4, TM, x_{\{H_2\}}^{PG}, B_4 \cdot x_{\{H_2\}}^{PG}$
Metallisierungsgrad	$B_4, TM, x_{\{H_2\}}^{PG}, B_4 \cdot x_{\{H_2\}}^{PG}$

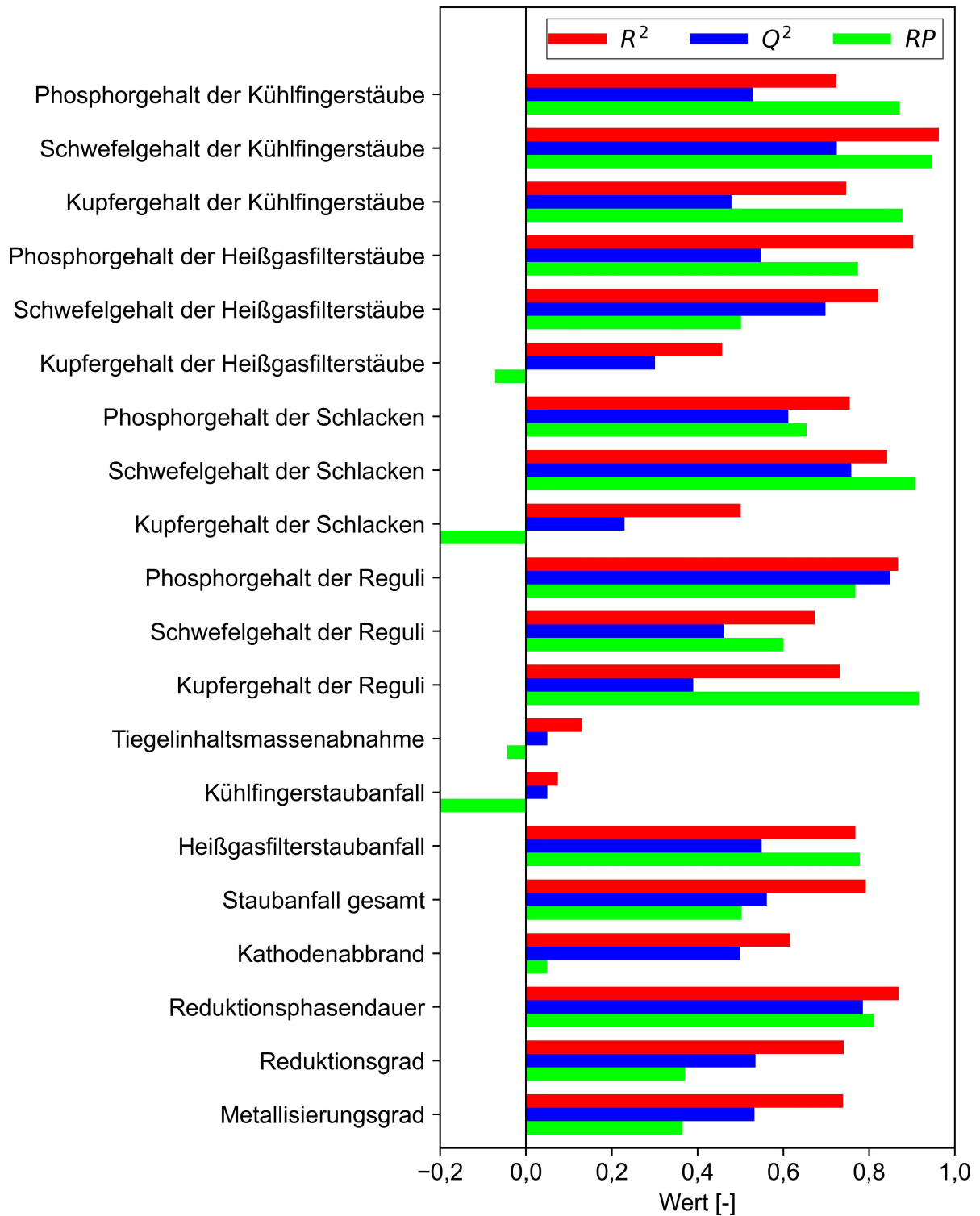


Abbildung A-10: statistische Kennwerte R^2 , Q^2 und Reproduzierbarkeit (RP) der modellierten Größen