Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeiten von typischen FeNi-Schlacken unter Berücksichtigung der Einflüsse auf das elektrische System und die Dimensionierung von Elektroreduktionsöfen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Roland König

aus

Duisburg

Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Rüdiger Deike
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2020

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand nebenberuflich am Lehrstuhl für die Metallurgie der Eisen- und Stahlerzeugung, Institut für Technologien der Metalle, an der Universität Duisburg-Essen unter Nutzung der Laboreinrichtungen des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V. mit Genehmigung und Unterstützung der SMS group GmbH, Düsseldorf.

Mein Dank gilt insbesondere Herrn Universitätsprofessor Dr.-Ing. Rüdiger Deike für die Möglichkeit, dass ich diese Arbeit an seinem Lehrstuhl anfertigen durfte und für das entgegengebrachte Vertrauen. Er hatte stets ein offenes Ohr, gab wichtige Impulse, motivierte an kritischen Punkten und ermöglichte weitergehende Untersuchungen an den Institutseinrichtungen. Die sehr wertvollen Diskussionen trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herrn Universitätsprofessor Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer, Institut für Metallurgie an der TU Clausthal, danke ich herzlich für das Interesse an meiner Arbeit und für die Übernahme des Koreferats.

Danke sage ich auch dem früheren Abteilungsleiter für Sekundärrohstoffe und Schlackenmetallurgie am FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V. und heutigen Geschäftsführer der Max Aicher Umwelt GmbH, Herrn Dr.-Ing. Dirk Mudersbach, für die Initialzündung zu dieser Arbeit, und seinem Nachfolger am FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., Herrn David Algermissen, sowie seinem Team im Schmelzlabor, insbesondere Herrn Gerhard Kindler und Herrn Rolf Kobs, in besonderem Maße für das Mitgehen auch unkonventioneller Wege bei den Versuchsreihen.

Für die Ermöglichung und Unterstützung meiner Arbeit bedanke ich mich bei meinem damaligen Vorgesetzten bei der SMS group GmbH, Herrn Dr. Jochen Wans, heute Vice President Continuous Casting bei der SMS group GmbH, und dem damaligen zuständigen Geschäftsbereichsleiter Herrn Christian Geerkens, heute Executive Vice President Electrics/Automation bei der SMS group GmbH.

Eine bedeutende Rolle hatte auch mein Vater, Heribert König. Er lehrte mich sehr früh die Faszination der Elektrometallurgie, führte mich in die Technik des Elektroreduktionsofens ein und überließ mir bei allem den Raum für eigene Entwicklungen und neue technologische Ansätze. So konnte ich bei der SMS group GmbH zum Anfang des Jahres 2000 seine Nachfolge im Bereich der Dimensionierungstechnik antreten. Bei der Erstellung meiner Arbeit konnte ich mit ihm konstruktiv diskutieren. Für dies alles gilt ihm mein herzlichster Dank.

Am Ende, aber aus ganzem Herzen, danke ich meiner Ehefrau Anke Wolf: für die moralische Unterstützung in kritischen Zeiten, für motivierende Gedanken, für so manche getragene Entbehrungen gerade im letzten Drittel der Arbeit, für das kritische Hinterfragen von Zusammenhängen und Darstellungen, für das unermüdliche Korrekturlesen der für sie fachfremden Texte. Ohne sie und ihre Geduld wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen. Dafür sage ich noch einmal ausdrücklich DANKE!

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die historische Entwicklung der Dimensionierung von Elektroreduktionsöfen (SAF) unterschiedlicher Typen bis zum heutigen Stand zusammenfassend beschrieben und schwerpunktmäßig die elektrische Leitfähigkeit typischer Schlacken der Ferronickel(FeNi)-Produktion untersucht, um eine breitere Basis für die elektrische und in Folge auch mechanische Dimensionierung von FeNi-Produktionsanlagen zu legen.

In der Vergangenheit gab es, gemessen am Gesamtfeld der Schlackenmetallurgie, nur wenige Betrachtungen zu Schlacken der Ferrolegierungsproduktion und insbesondere der modernen FeNi-Gewinnung. Mit dieser Arbeit wird zum Zwecke eines besseren Verständnisses des Energieeintrags für den elektrothermisch-metallurgischen Prozess in Hochleistungs-SAF eine Lücke geschlossen.

Zur Gewinnung belastbarer Daten der elektrischen Leitfähigkeit einer großen Bandbreite typischer FeNi-Schlacken (FeO-MgO-SiO_2) wurden mittels Vierelektrodenmessprinzip Leitfähigkeitsmessungen an 20 repräsentativen Schlackenqualitäten in einem Tammannofen durchgeführt und für einen Temperaturbereich von 1.350 °C bis 1.675 °C vergleichend ausgewertet. Die Ergebnisse werden in Ternärdiagrammen mittels Interpolation dargestellt, sodass für nahezu alle Schlackenzusammensetzungen und alle untersuchten Schlackentemperaturen Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit abgelesen werden können. Die Bandbreite der gemessenen Leitfähigkeiten liegt bei 0-4 S/cm; eine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Schlackentemperatur konnte bestätigt werden.

Desweiteren wurden die Einflüsse verschiedener Anteile von Cr_2O_3 in FeNi-Schlacken auf die Leitfähigkeit und exemplarisch die Einflüsse unterschiedlicher Schlackentemperauren und Schlackenleitfähigkeiten auf die Regelungsgüte eines SAF untersucht. In der Summe bietet diese Arbeit eine wesentliche, neue Grundlage für die Dimensionierung der aufgrund des weltweit wachsenden Bedarfs an Nickel immer größeren und leistungsstärkeren FeNi-Reduktionsöfen.

Abstract

In this thesis, the historical development of the dimensioning of submerged arc furnaces (SAF) of different types until present state is summarized and, predominantly, the electrical conductivity of typical slags of the ferronickel (FeNi) production is examined in order to lay a broader basis for the electrical and also for the mechanical design of FeNi-plants.

In the past there were, compared to the total field of slag metallurgy, only few examinations of slags of the ferro-alloy production and in particular of modern FeNi plants. This thesis fills a gap for a better understanding of the energy input for the electrothermic-metallurgical process in high-performance SAF.

In order to obtain reliable data on the electrical conductivity of a wide range of typical FeNi-slags (FeO-MgO-SiO_2), conductivity measurements on 20 representative slag qualities were carried out using a four-electrode measurement principle in a Tammann furnace and were evaluated for a temperature range from 1.350 °C to 1.675 °C. The results are presented in ternary diagrams by means of interpolation, so that values for the specific electrical conductivity can be read for almost all slag compositions and all examined slag temperatures. The range of the measured conductivity is 0-4 S/cm; a dependence of the electrical conductivity on the slag temperature could be confirmed.

Furthermore, the influences of various contents of Cr_2O_3 in FeNi-slags on the conductivity and, by way of example, the influences of different slag temperatures and slag conductivities on the quality of energy control of an SAF were examined. All in all, this work provides a significant new basis for dimensioning the ever-increasing and more powerful FeNi-SAF due to the growing demand for nickel worldwide.

Inhalt

1. Einleitung 1

2. Stand des Wissens 3

2.1 Nickelabbau und Nickelproduktion 3
2.2 Reduktions- und Schmelztechnologie 11
2.2.1 Verfahren 11
2.2.2 Produktqualitäten 17
2.2.3 Schlackenzusammensetzungen 17
2.3 Dimensionierung und Betriebsweise von Elektroreduktionsöfen (SAF) 20
2.4 Prozessführung und elektrisches System 44
2.5 Elektrische Widerstände der Schlacken 47
2.5.1 Schlacken und ihre Klassifizierung 47
2.5.2 Die Struktur von Schlacken und die Leitfähigkeit 49
2.5.3 Der Schlackenatlas – das Standardwerk für die Bestimmung von Schlackeneigenschaften 51
2.5.4 Einzelliteratur 57

3. Besonderheiten beim Betrieb von SAF mit Lichtbogen 69

3.1 Komplexität des elektrischen Systems 69
3.2 Temperaturführung 71

4. Versuchsaufbau und -planung 72

4.1 Messverfahren 72
4.2 Anforderungen 74
4.3 Aufbau der Messapparatur 75
4.3.1 Prinzip 75
4.3.2 Komponenten der Messapparatur 77

5. Versuchsdurchführung 82

5.1 Erprobung und Abgleich der Leitfähigkeitsmessung an Kupferschlacken 82
5.2 Messungen an realen FeNi-Schlacken 85
5.3 Auswahl der Messfenster nach realen Betriebspunkten 88
5.4 Beschreibung der Messungen 90
5.4.1 Messungen im Kernbereich 91
5.4.2 Messungen mit einer Referenzschlacke und veränderlichem Cr_2O_3-Gehalt 119
5.4.3 Nachmessungen im Kernbereich und zugehörige Modifikationen 127
5.4.4 Abgleich mit einer realen FeNi-Betriebsschlacke 140
5.4.5 Messung mit einer synthetisch hergestellten weiteren Ferrolegierungsschlacke 142

6. Versuchsergebnisse 145

6.1 Neues Leitfähigkeitsdiagramm für FeNi – Schlacken 145

6.1.1 Reaktionsmodell MgO 145

6.1.2 Datenauswertung 148

6.2 Elektrische Leitfähigkeiten bei verschiedenen Schlackentemperaturen für MgO-SiO_2-FeO-Schlacken mit 3 % Al_2O_3 150

6.3 Auswirkung von Variationen (Cr_2O_3) 174

7. Diskussion 177

7.1 Vergleich der Ergebnisse 177

7.2 Abgleich der Ergebnisse mit Betriebsbeobachtungen 182

7.3 Analogie zwischen einem FeNi- und einem anderen Ferrolegierungs-Hochleistungsprozess 186

8. Ausblick 196

8.1 Konsequenzen für die Auslegung künftiger Anlagen 196

8.2 Mögliche Verbesserungen und Folgeuntersuchungen 197

9. Zusammenfassung 198

A Anhang: Versuchsergebnisse in Tabellenform 200

Literaturverzeichnis 203

Verzeichnis der Abbildungen 211

Verzeichnis der Tabellen 223

Verzeichnis der Gleichungen 225

Verzeichnis der wesentlichen Formelzeichen 226

1. Einleitung

Schlacken in der Metallurgie sind als „Abfallprodukt“ vom Prinzip her schon immer nur zweitrangig von Interesse. In den Fokus geraten sie vor allem dann, wenn es um die noch darin enthaltenen wertvollen Metalle, die Weiterverwertung der Schlacken als Wertstoff oder um ein möglichst kostengünstiges Deponieren geht. Als Nebenprodukt der Metallgewinnung ist die Zusammensetzung der Schlacke aber auch ein Kennzeichen für den Prozessverlauf. Prozesstechnik und Schlackenzusammensetzung beeinflussen sich gegenseitig. In diesem Zusammenhang sind neben der Analytik die sich daraus ergebenden Positionen in den ternären Schlackendiagrammen zu betrachten, in denen Veränderungen bezüglich der Viskosität und der thermischen Leitfähigkeit dargestellt werden können.

Die Schwerpunkte auf dem Gebiet der Schlackenforschung zielen darauf ab, metallurgische Prozesse energie- und ressourceneffizienter zu betreiben, Schlacken im Rahmen eines Open-Loop-Recyclings als Baustoffe oder in anderer Form als Wertstoffe verwenden zu können oder deren Deponieeigenschaften zu verbessern.

In Prozessen bzw. Prozessstufen, in denen metallurgische Arbeit durch das Einbringen von elektrischer Energie erfolgt, spielt außerdem der elektrische Widerstand der Schlacke eine große Rolle. Dies betrifft insbesondere die Elektrostahlerzeugung und die Herstellung von Ferrolegierungen in Elektroreduktionsöfen. Die Technik des Lichtbogenofens hängt dabei vor allem von Effekten wie der Schaumschlacke ab, bei der die elektrischen Eigenschaften nicht zuletzt durch physikalische Eigenschaftsänderungen der Schlacke hervorgerufen werden. Bei Reduktionsprozessen, die sehr konstant ablaufen, stehen im Gegensatz zum Lichtbogenofen vor allem konstante Eigenschaften der Schlacke im Vordergrund, da für den Energieeintrag die elektrischen Eigenschaften, wie z. B. der spezifische elektrische Widerstand sowie seine Umkehrgröße, die spezifische elektrische Leitfähigkeit, von größter Bedeutung sind.

Die Prozesse der Herstellung von Ferrolegierungen finden im Wesentlichen über den „Heizwiderstand“ der Schlacken statt. Die Elektroden tauchen bei diesen Verfahrensrouten meist ganz oder teilweise in das Schlackenbad ein. Die Schlacken bilden den metallurgischen Prozessraum und das Heizelement, bzw. das Schmelzelement, so dass je nach Eigenart der Schlacke und je nach Ofengeometrie unterschiedliche Heizleistungen existieren. Der spezifische elektrische Widerstand der Schlacke beeinflusst entscheidend das Energieeinbringen in den Ofen. Je höher der elektrische Widerstand, umso höher ist bei gleichen Elektrodenströmen die Leistung oder desto geringer kann bei gleicher Leistung der Elektrodenstrom durch die Schlacke sein.

In den letzten 20 Jahren sind langsame, aber stetige Veränderungen in der Prozessführung zu beobachten. Dies ist zum einen dem Streben nach größeren Ofeneinheiten und somit höheren Leistungen geschuldet, zum anderen Veränderungen in den Qualitäten der eingesetzten Rohstoffe.

Einer der Haupttreiber dieser Veränderungen ist die Ferronickel (FeNi)-Produktion, bei der es sich um einen schlackenreichen Prozess handelt. Der Betrieb im Wechselstrombetrieb (AC-Mode) ist die klassische Produktionsweise; dabei sind traditionell die Elektroden in das Schlackenbad eingetaucht.

Allerdings sind hier Änderungen in der Technologie zu erkennen, da es einen deutlichen Trend gibt, einen Lichtbogen „zu ziehen“, d.h. die Elektroden „kommen aus dem Schlackenbad“ heraus. Dadurch soll der elektrische Widerstand größer werden und die Strahlungsenergie des Lichtbogens für den Prozess mit genutzt werden können. Der Energieeintrag erfolgt z.T. über den Widerstand des Schlackenbades, z.T. über den Widerstand des darüber liegenden Lichtbogens, womit steigende Temperaturen der Schlacke einhergehen.

Um dieses komplexe System berechnen zu können, bedarf es belastbarer physikalischer Daten, insbesondere der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten, auch bei höheren betrieblichen Schlackentemperaturen, die eine Folge des Lichtbogeneinflusses und höherer Liquidustemperaturen der Schlacke sind.

Da es zu diesem Themenkomplex in der Literatur wenig Angaben gibt, sollen im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit grundlegende Untersuchungen für typische Zusammensetzungen und Temperaturen dieser FeNi-Schlacken vorgestellt werden. Dabei werden auch die Grundlagen der Anlagenauslegung und der Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit der Schlacken auf die Dimensionierung betrachtet.

2. Stand des Wissens

2.1 Nickelabbau und Nickelproduktion

Nickel ist ein eher seltenes Element, dessen durchschnittlicher Anteil in der Erdkruste nur bei 0,008 % liegt [Rutherford 2019]. Es kommt somit 100-mal häufiger als Silber, aber auch 500-mal seltener als Eisen vor. Im Erdkern ist der Anteil nach den derzeit vorliegenden Erkenntnissen mit 5,29 % deutlich höher [McDonough 2014], ist aber mit derzeitiger Technik nicht nutzbar. Der Bedarf an Nickel und dessen Produktion sind den letzten Jahrzehnten exponentiell **(Abb. 1)** von 10.000 t im Jahre 1900 über 150.000 t im Jahre 1950 auf 1,6 Mio. t im Jahre 2007 gestiegen. Diese Entwicklung ist auf die steigende Nachfrage nach hochwertigen Stählen zurückzuführen [Mudd 2009].

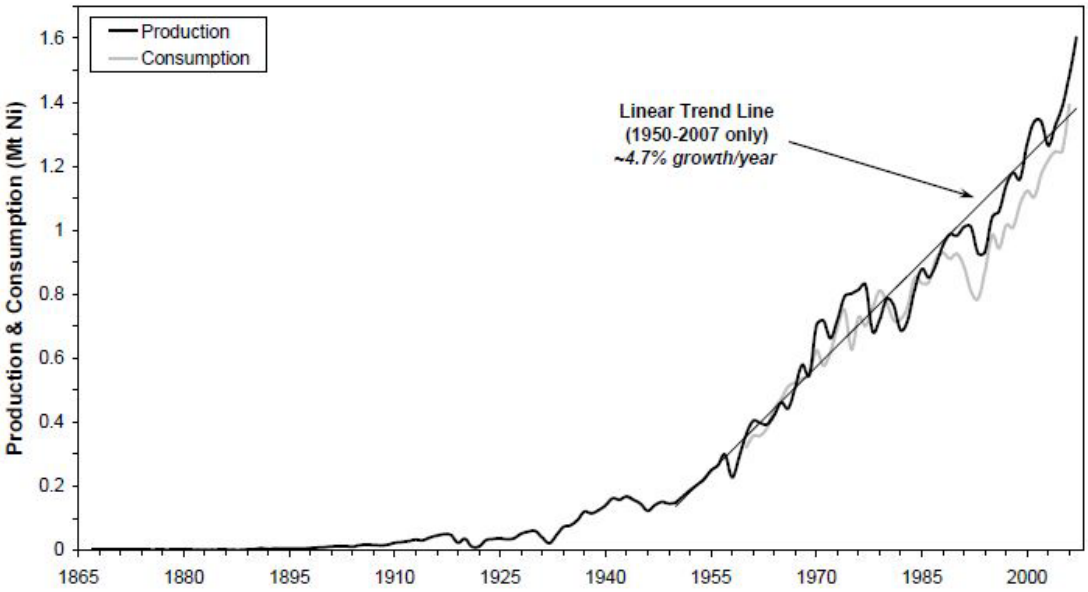


Abb. 1: Globale Nickelproduktion und globaler Verbrauch, mit einer Trendlinie für die Produktion [Mudd 2009]

Der in Abb.1 aufgezeigte Trend setzte sich fort. Im Jahr 2015 wurden bereits 1,93 Mio. t Nickel hergestellt und 1,88 Mio. t Nickel weltweit verbraucht [USGS 2015]. Für die nähere Zukunft wird ein zusätzlicher Bedarf durch den Ausbau der Elektromobilität prognostiziert, erwartet wird allein dafür eine Nachfrage von 1 Mio. t pro Jahr, was einer Steigerung um etwa 65 % entsprechen würde [DWN 2018]. Dies liegt vor allem daran, dass der gemeinhin als „Lithium-Batterie“ bezeichnete, heute übliche Akkumulator für Mobilität und Elektronik, für die Automobiltechnik eigentlich nach Elon Musk Nickel-Graphit-Batterie genannt werden müsste: „Our cells should be called Nickel-Graphite, because primarily the cathode is nickel and the anode side is graphite with silicon oxide.” [Investing News 2018]

Diese Erwartung wird international auch durch eine aktuelle Untersuchung von McKinsey bestätigt [McKinsey 2017], national wird sie von der „Nationalen Plattform Elektromobilität“ der Bundesregierung untermauert, vgl. **Abb. 2**.

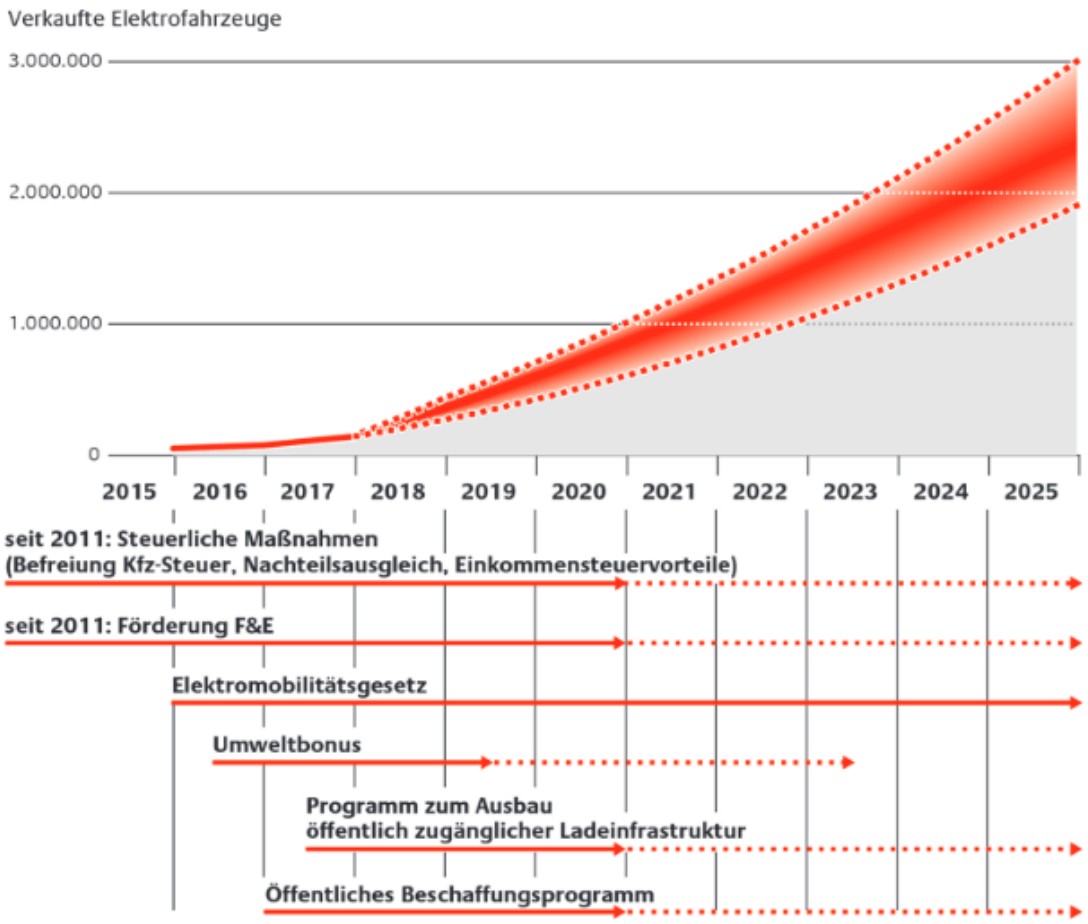


Abb. 2: Verkauf von Elektro-PKW in Deutschland und Förderprogramme [NPE 2018]

Trotz des geringen Anteils an der Erdkruste und trotz der steigenden Nachfrage reichen die Nickel-Reserven aktuell für 35 Jahre aus; einer Minenproduktion von 2,1 Mio. t im Jahre 2017 standen bekannte Reserven von 74 Mio. t gegenüber [USGS 2018]. Das Verhältnis Abbau zu bekannten Reserven entspricht dabei etwa dem von Kupfer (16 Mio. t zu 600 Mio. t, Stand 2010) [DERA Kupfer 2013]. Problematisch ist die Erschließung der Lagerstätten, der Aufbau einer wirtschaftlichen Förderung, für die sich auch immer mehr Umweltstandards durchsetzen, und die Einrichtung von Produktionsstätten, an deren Ende erst verkaufsfähiges metallisches Nickel oder FeNi stehen. Daher wird derzeit nicht an allen Nickelvorkommen auch Nickel abgebaut.

Der freiberufliche Analyst für Bergbauunternehmen, Jörg Schulte, schrieb 2014 in einem Gastbeitrag für wallstreet:online: „Die globalen Nickelressourcen, d.h. erkundete Vorkommen mit einem Metallanteil von mindestens 1 %, werden derzeit auf über 130 Mio. t geschätzt, wobei eine Förderung bereits ab einem Nickelgehalt von 0,5 % als wirtschaftlich sinnvoll gilt. Die tatsächlich abbaubaren Reserven lagen zuletzt hingegen bei ca. 74 Mio. t. Davon befanden sich u.a. 24 % in Australien, 16 % im französischen Überseegebiet Neukaledonien, 11 % in Brasilien, 8 % in Russland und 7 % auf Kuba.“ [wallstreet:online 2014]

Die Verteilung der weltweiten Fördermenge ergibt erwartungsgemäß, wie in **Abb. 3** dargestellt, ein etwas anders Bild, als es die Lokalisierung der Lagerstätten zunächst erwarten ließe, da hier auch

wirtschaftliche Daten der Erschließung der Vorkommen und politische Entscheidungen eine Rolle spielen; hinzu kommen bedeutende Verschiebungen innerhalb weniger Jahre. Im Jahre 2005 lagen beispielsweise auf den ersten Plätzen der Förderung Russland, Australien und Kanada [L'état du monde 2005]. Im Jahr 2011 hat demgegenüber Indonesien die größte Nickelmenge gefördert, 5 Jahre später waren es die Philippinen [BGR 2017]. In Australien sind die Förderquoten trotz großer Reserven nur gering.

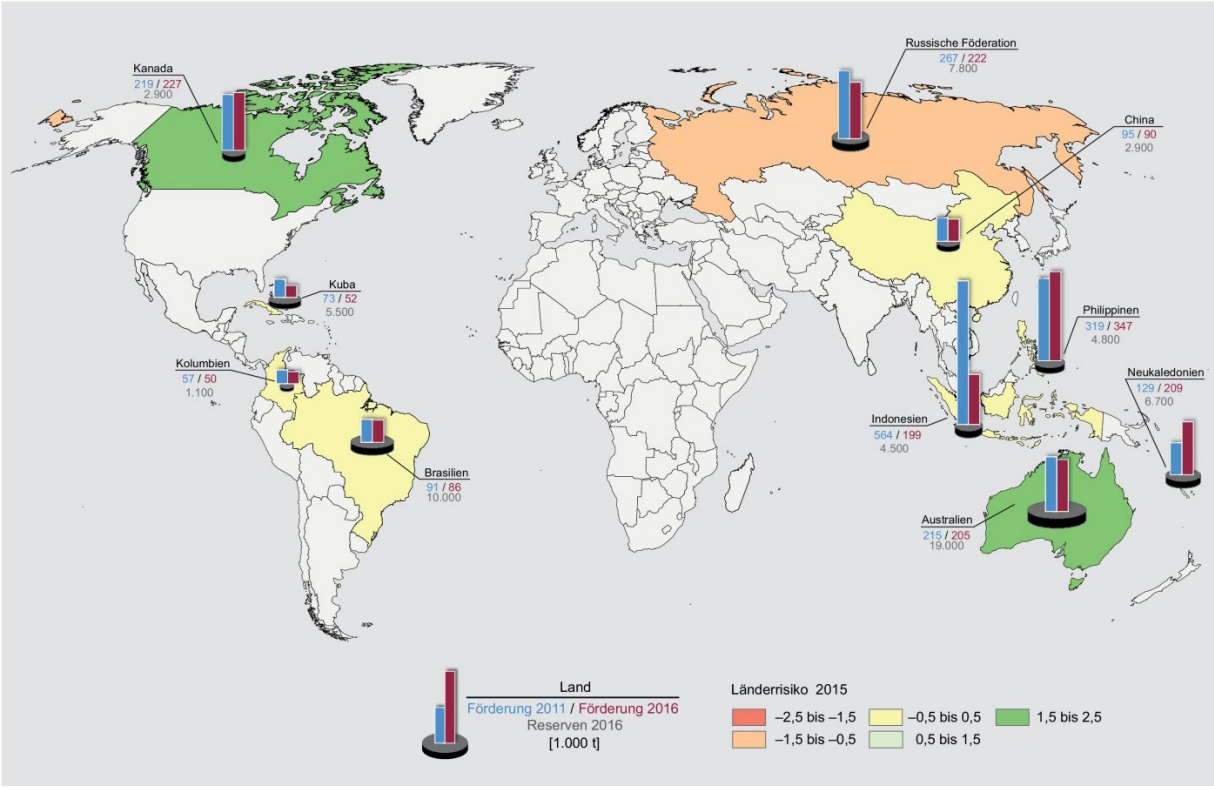


Abb. 3: Nickelvorkommen und Nickelförderung, Vergleich 2011 und 2016 [BGR 2017]

Die wechselnden Fördermengen Indonesiens haben ihren Grund in einem kurzzeitigen Verbot des Exports unbehandelter Erze ab Anfang 2017, erlassen durch die indonesische Regierung, zugunsten einer höheren inländischen Wertschöpfung und eines sensibleren Umgangs mit den Rohstoffen des Staates. Die Förderung in Indonesien betrug 2017 immerhin 10 % der bekannten Reserven des Staates an Nickelerz. Diese geplante Neuregelung wurde jedoch kurze Zeit vor ihrem Inkrafttreten bereits wieder ausgesetzt [Rohde 2017]. Vor dem Hintergrund von dem boomenden Nickel-Bergbau zu profitieren, intensivierten die Philippinen die Förderung so weit, dass sie im Jahr 2015 an der Spitze der Förderländer standen. Die Nickelminen wurden allerdings unter anderem aus Gründen des Umweltschutzes im Jahre 2017 größtenteils vorübergehend geschlossen [Hansmann 2018].

Die nur ein Jahr jüngeren Zahlen des United States Geological Survey USGS, **vgl. Tab. 1**, bestätigen die deutschen Zahlen weitgehend, zeigen aber auch die Variabilitäten im asiatischen Raum.

Staat	Förderung* [t Nickel]	Reserven* [t Nickel]	Reichweite [Jahre]
Australien	190.000	19.000.000	100,0
Brasilien	140.000	12.000.000	85,7
China	98.000	2.900.000	29,6
Guatemala	68.000	1.800.000	26,5
Indonesien	400.000	4.500.000	11,3
Kanada	210.000	2.700.000	12,9
Kuba	51.000	5.500.000	107,8
Philippinen	430.000	4.800.000	11,2
Russland	180.000	7.600.000	42,2
Summe	1.767.000	60.800.000	34,4

* Nickelgehalt in der geförderten Minenproduktion bzw. der Reserve

Tab. 1: Nickelförderung und -reserven im Jahr 2017 in Tonnen und Reichweite der Minen, Stand 2017, nach [USGS 2018]

Auch wenn es wie oben beschrieben in Ländern Bestrebungen gibt, Erze nicht zu exportieren, sondern im Land zu verarbeiten (zu verhütten), stellen sich die Top 12 der Hüttenproduzenten wiederum deutlich anders da. Interessant ist zu sehen **(Abb. 4)**, wie der Nickelpreis bedingt durch die Wirtschaftskrise gefallen ist und dass trotzdem seit 2010 noch ein deutlicher Anstieg der Nickelproduktion zu verzeichnen ist. Unter Umständen sind die danach weiter gefallenen Preise gerade auf die Produktionssteigerungen zurückzuführen.

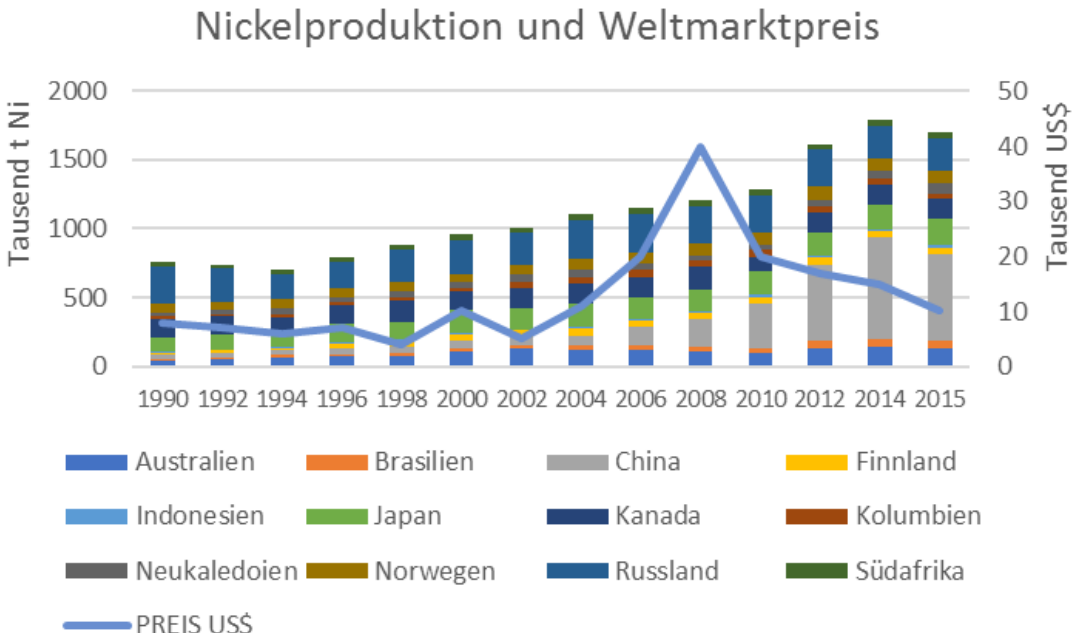


Abb. 4: Nickelproduktion und Weltmarktpreis seit 1990, nach [USGS 1994-2018] und [BGR 2017]

Alle genannten Förder- und Produktionszahlen beziehen sich auf das im geförderten Erz oder im Produkt enthaltene Nickel; unterschiedliche Nickelgehalte der Erze oder Produkte sind also bereits berücksichtigt.

Weltweit wird die Nickelgewinnung von sechs großen Konzernen dominiert [ARD Börse 2019]. Dies sind

- **PJSC MMC Norilsk Nickel**
  Die russische Norilsk Nickel ist der weltweit größte Produzent von Nickel und Palladium und einer der größten Platin- und Kupferproduzenten. Das Unternehmen ist nicht nur an der Börse in Russland, sondern auch an der Nasdaq gelistet.
- **Vale S.A.**
  Die brasilianische Vale ist das größte private Unternehmen in Lateinamerika. Vale ist der zweitgrößte Nickelproduzent und der Weltmarktführer für Eisenerz.
- **Glencore AG**
  Die Glencore mit operativem Sitz in der Schweiz ist die weltweit größte im Rohstoffhandel tätige Unternehmensgruppe. Durch diverse Zukäufe besitzt Glencore heute weltweit auch Minen und Verarbeitungsbetriebe. Im Nickelbereich hält Glencore z.B. gut 70 % der australischen Minara Ressources.
- **BHP Biliton Ltd.**
  BHP Biliton ist ein australisch-britischer Konzern, in dem auch die frühere Western Mining Corporation aufgegangen ist. Die Nickelaktivitäten werden mittlerweile in einem Tochterunternehmen unter dem Namen South 32 Ltd. geführt [NZZ 2015].
- **Sumitomo Metal Mining Co. Ltd.**
  Das japanische Unternehmen gehört zur Sumitomo Group und ist in der Förderung und dem Handel von Kupfer, Nickel und Gold aktiv. Dem Unternehmen gehören die Hishikari-Goldmine in Japan, die Pogo-Goldmine in Alaska, die Taganito-Nickelmine auf den Philippinen sowie Anteile an einigen Kupferlagerstätten [Sumitomo 2017].
- **Anglo American PLC**
  Anglo American ist ein südafrikanisches Unternehmen und nach eigenen Angaben [Anglo 2019] der weltweit führende Hersteller von Metallen der Platingruppe (PGM). In diesem Zusammenhang wird auch Nickel produziert.

In der **Abb. 5** sind neben den bereits erwähnten Unternehmen noch weitere Nickelproduzenten aufgeführt.

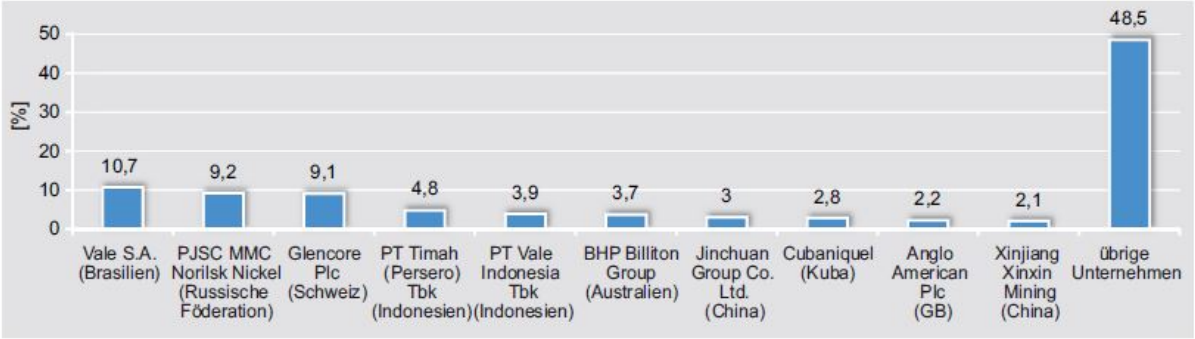


Abb. 5: Anteile einzelner Firmen an der weltweiten Nickelförderung 2016 [BGR 2017]

Viele der Anlagen zur Gewinnung von Nickel liegen an Minen bzw. in Bereichen hoher Erzvorkommen. Eine Auswahl der Produktionsorte wird im Folgenden kurz beschrieben.

Wird im Norden der Erdkugel begonnen, so ist zunächst die Anlage von Norilsk zu nennen. Auch wenn durch Fusionen Standorte wie z.B. auf der Kola-Halbinsel dazugehören, ist das Werk in Norilsk das größte; es ist aber auch bekannt als bedeutende Quelle für Umweltverschmutzungen [Blacksmith 2013]. Zur Anlage gehören u.a. zwei 45 MVA Elektroöfen in rechteckiger Ausführung [JOM 2017]. Zur Sicherstellung der Roherzversorgung ist Norilsk Nickel an der südafrikanischen Miene Nkomati beteiligt [Nornickel 2019]. Auf Neu-Kaledonien im Pazifik betreibt die französische Eramet-Gruppe eine große FeNi-Gewinnungsanlage mit mehreren in den letzten beiden Jahrzehnten modernisierten und in der Leistung gesteigerten Rechtecköfen. Des Weiteren betreibt Koniambo Nickel, zur Glencore Gruppe gehörend, neue leistungsstarke DC-Reduktionsöfen. Von Glencore werden des Weiteren die auch in **Abb. 6** aufgeführten Anlagen in Norwegen (Nikkelverk) und Kanada (Raglan, Sudbury) betrieben, sowie in Australien (Murrin) [Glencore 2013].

Abb. 6: FeNi-Anlagen des Glencore-Konzerns [Glencore 2013]

Ein weiterer großer, allerdings eher lokaler Player ist SUMITOMO in Japan, der die Anlage Hyuga Smelting gemeinsam mit Nippon Steel und Mitsui betreibt und vor allem indonesische Erze verarbeitet [SMM 2019].

Auf der anderen Seite der Erdhalbkugel liegt Brasilien mit zweimal zwei großen Rechteck-SAF-Anlagen Barro Alto und Onca Puma mit zusammen etwa 350 MW installierter Leistung [Degel 2007].

Die mitteleuropäischen FeNi-Werke sollen zumindest erwähnt werden, da sie lokal über Bedeutung verfügen. Dazu gehören in Griechenland Larco Larymna mit mehreren runden SAF mit im Schnitt 25-30 MW, Ferro-Nickel Kosovo und Mazedonien Nickel (Ferromatoso).

Eine besondere Entwicklung ist in China zu beobachten. Um möglichst schnell auf die steigende Nachfrage nach Nickel für die Stahlerzeugung reagieren zu können, wurde als Produktvariante das Nickel Pig Iron NPI erfunden. Unter Einsatz großer Mengen Koks, vgl. **Abb. 7**, wird überwiegend in Hochöfen ein nickelhaltiges Eisen gewonnen. Umwelttechnisch und energetisch ist der Hochofenprozess jedoch deutlich im Nachtteil gegenüber den ansonsten verbreiteten Elektroöfen mit vorgeschalteter Drehrohr-Calcinierung (vgl. nachfolgendes Kapitel 2.2) und auch im Nachteil gegenüber alten Elektroöfen ohne Vorbehandlung [Tsingsghan 2008] [COMETAL 2012]. Daher wurden etwa ab 2010 auch in China vermehrt größere Elektroöfen installiert, die ohne Koks auskommen, vgl. **Abb. 9**, und die mit Leistungen oberhalb etwa 20 MVA auch wirtschaftlich zu betreiben sind, im Gegensatz zu den in China immer noch vielverbreiteten alten Öfen mit Leistungen unterhalb 10 MVA, vgl. **Abb. 8**. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den hohen Koksbedarf der Hochofen-NPI-Anlagen (**Abb. 7**) und den deutlich höheren Bedarf an elektrischer Energie älterer Elektroöfen, vgl. **Abb. 8**, im Vergleich mit in **Abb. 9** dargestellten modernen leistungsstarken Elektroöfen. Beispiele für solche neuen Anlagen mit elektrischen Anschlussleistungen größer 20 MVA zeigt **Tab. 2.**

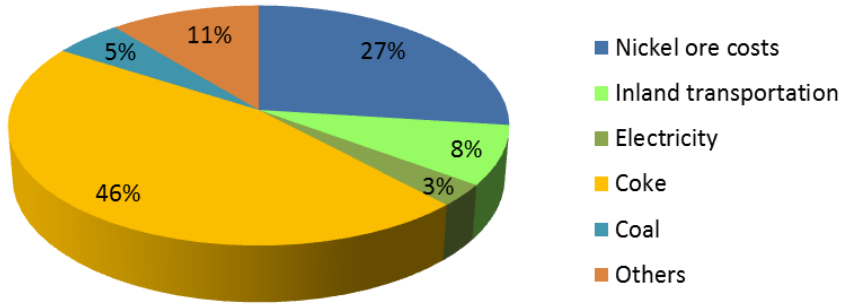


Abb. 7: Spezifische Kosten (pro t) der NPI Produktion in China in 2008 [Tsingsghan 2008]

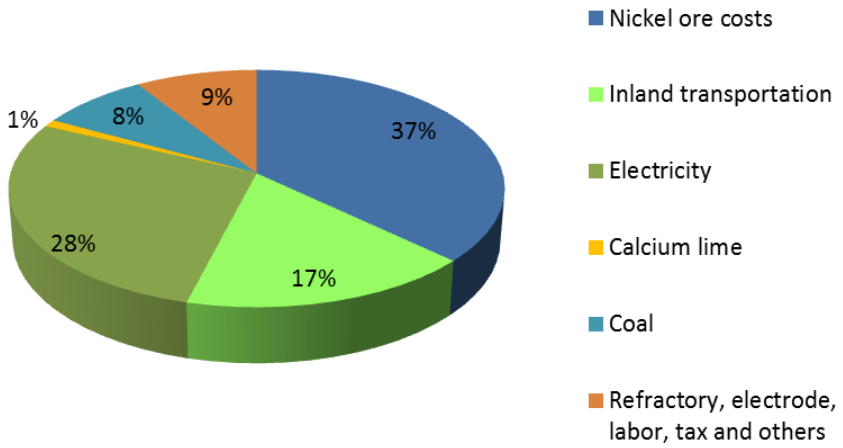


Abb. 8: Kostenstruktur der NPI Produktion in älteren Elektroöfen in China [Tsingsghan 2008]

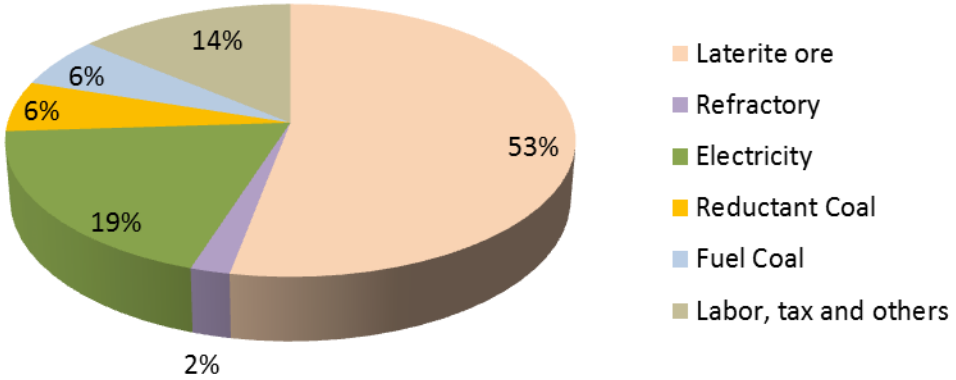


Abb. 9: Kostenstruktur neuer NPI Projekte mit Elektroofen in China [Tsingsghan 2008]

Investor	*Location*	*Nickel Capacity (tpa)*	*Process*	*Production Time*
Sinosteel & Baosteel	Hebei	16,000	2*33000 kva	2009 Q2
Fujian Desheng Nickel Products Co. Ltd	Fu Jian	50,000	2*450 M^3 4*25000 kva	2009 Q3
Qinzhou Heng Xin Nickel Products Co. Ltd	Guangxi	10,000	4*12500kva	2009 Q1
Tsingshan Holding Group	Fu Jian	20,000	2*33000 kva	2009 Q2
Qin Hai Aokai Coal Development Group Co.ltd	Qing Hai	20,000	4*125000 kva 6*25000 kva	2009 Q2

Tab. 2: Neuere Ferro-Nickel-Anlagen in China [Tsingsghan 2008]

Somit kann festgehalten werden, dass in China zwar keine Großanlagen betrieben werden, aber etwa 200 kleine bis mittelgroße Anlagen [Ferro Alloys Conference 2013], die in der Summe die oben in der Tabelle dargestellte Produktion ergeben.

2.2 Reduktions- und Schmelztechnologie

2.2.1 Verfahren

Bei der Gewinnung von Nickel sind zwei verschiedene Erztypen zu unterscheiden. Sulfidische, d.h. schwefelhaltige, Erze, müssen meist bergmännisch gewonnen werden und können bis zu 4 % Nickel enthalten. Sie bestehen vor allem aus nickelhaltigem Pyrrhotin Fe_7S_8, auch „Magnetkies“ genannt, Pentlandit $(NiFe)_9S_8$, auch „Eisennickelkies“ genannt, und Chalkopyrit $CuFeS_2$, auch als „Kupferkies“ bekannt) [Habashi 1997]. Der zweite Typ sind oxidische Erze, Lateriterze, die aufgrund von Verwitterungseffekten entstanden sind, oberflächennah vorkommen und v.a. Olivin $(Mg,Fe)_2SiO_4$, ein Magnesium-Eisen-Silikat, und deren weitere Umwandlungsstufe Serpentin enthalten [Habashi 1997]. Der Nickelgehalt der Lateriterze liegt meist nur bei 1 % bis 2 % [Gasik Handbook Ferroalloys 2013]. Da die oxidischen Erzreserven größer sind als die sulfidischen, wird die Verarbeitung der erstgenannten in Zukunft eine immer größere Bedeutung erlangen [Mudd 2009].

Sulfidische Erze können zum einen pyrometallurgisch, zum anderen hydrometallurgisch verarbeitet werden. Das pyrometallurgische, dreistufige Verfahren besteht aus einer Konverterstein-Trennung (Abtrennung des Kupfers), einer Wirbelschicht-Röstung (zur Entschwefelung) und einer Chlor-Raffination mit Wirbelbett-Reduktion. Als Produkt fällt sauerstoffhaltiges Nickel (95 % Ni, 1,1 % O) an. Auch das NiO aus der zweiten Stufe kann bereits als Legierungsmittel bei der Stahlerzeugung verwendet werden [Pawlek 2010]. Hydrometallurgische Verfahren basieren auf der Laugung, entweder mit NH_3, H_2SO_4 oder HCl. Diese Verfahren bieten den Vorteil, im Zuge der Reinigung der entstehenden Laugen auch das meist im Erz enthaltene Kobalt gewinnen zu können, welches beim pyrometallurgischen Prozess mit dem Eisen verschlackt [Pawlek 2010]. Die Gewinnung des metallischen Nickels folgt dabei am Ende des Prozesses mittels Wasserstoff oder Elektrolyse.

Oxidische Erze können wie die sulfidischen Erze grundsätzlich auch auf zwei Wegen verarbeitet werden. Hydrometallurgische Verfahren, die zur Verarbeitung der oxidischen Erze eingesetzt werden, verwenden Schwefelsäure oder Ammoniak zur Laugung. Beide Verfahren sind energie-intensiv [Pawlek 2010] [Mudd 2009]. „Da eine pyrometallurgische Trennung Fe-Ni nicht möglich ist und alle oxidischen Nickelerze 15-40 % Fe_2O_3 enthalten, ermöglicht die Pyrometallurgie nur die Herstellung einer Fe-Ni-Legierung“ [Pawlek 2010]. Dies ist somit die Basis für die verbreitete Herstellung von FeNi anstelle von metallischem Nickel. Diese pyrometallurgische Route führt letztendlich zu den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schlacken.

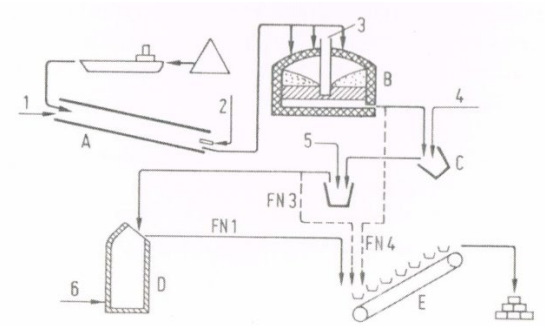
Die heutigen Verfahren zur Gewinnung von Nickel und FeNi sind das Ergebnis der Entwicklung einiger Jahrzehnte. Noch die 2. Auflage des Standardwerks der Eisenmetallurgie, „Die Metallurgie des Eisens“ [Durrer 1942] von 1942 beschreibt: „Die Schwierigkeiten bestehen vor allem in der Reduktion verschiedener Begleitstoffe“ (Silizium, Kobalt, Schwefel). Die Verhüttung im elektrischen Ofen war damals zwar wirtschaftlich „erfolglos“, aber andererseits zeichnete sich die „hervorragende technische Bedeutung“ [Durrer 1942] ab, die zu weiteren intensiven Forschungsarbeiten führte. Im zweiten großem Werk von Durrer, „Metallurgie der Ferrolegierungen“ [Durrer/Volkert 1972] werden schon die wesentlichen unterschiedlichen Verfahrungen zur Nickelherstellung beschrieben:

a) die Aufarbeitung von sulfidischen Erzen mittels Rösten, Schmelzen des Rohsteins, Verblasen des Steins (Entfernen des Schwefelanteils) und nachfolgend die Abtrennung des Eisenanteils durch spezielle Flotation,
b) die Gewinnung von Nickelmetall entweder auf elektrolytischem Wege oder mit Hilfe von Kohlenmonoxid oder durch Wasserstoffdruckreaktion,
c) die Aufarbeitung von Erzen auf komplett hydrometallurgischem Wege zu Nickelmetall,
d) die Aufarbeitung auf pyrometallurgischem Wege [Durrer/Volkert 1972].

Von Durrer wird unter dem letztgenannten Punkt das damals neue und heute übliche Verfahren der Vorwärmung auf 750 °C im Drehrohrofen und die anschließende Reduktion im Elektroreduktionsofen beschrieben [Durrer/Volkert 1972]. Auch Pawlek beschreibt 1983 das auf Neu-Kaledonien von Doniambo, heute Teil von Eramet SA, eingesetzte Verfahren [Pawlek 2010]. Es dauerte also nur rund 30 Jahre von aus heutiger Sicht ziemlicher Orientierungslosigkeit bis zu sicheren großtechnischen Verfahren. Weitere 30 Jahre später war es das Standardverfahren [Gasik Handbook Ferroalloys 2013].

Die oxydischen Nickelerze stellen mit ihrer Metallarmut Herausforderungen an den Prozess: Es sind keine typischen, gesteinsartigen Erze, sondern es ist sozusagen Erdboden, der einen Nickelgehalt von z.B. 0,9 % bis 2,2 % aufweist [CUNICO FENI 2015]. Das bedeutet, dass 98 % des Ursprungsmaterials auf dem Wege der Reduktion abgetrennt werden müssen. Hinzu kommt eine bei pyrometallurgischen Reduktionsprozessen nicht unproblematische Feuchte von 10 % bis 35 %.

Die wesentlichen Prozessschritte zeigt **Abb. 10**. Sowohl das Drehrohr für die Calcinierung und der Elektroreduktionsofen als auch die Entschweflung und die Raffination sind dargestellt.



1 Erz
2 Öl-/Gasbrenner
3 Elektroenergie
4 Natriumkarbonat
5 Sauerstoff
6 Wind
A Trocknung/Vorreduktion
B Schmelzreduktion
C Entschwefelung
D Raffination
E Vergießen
FN Ferronickelqualitäten

Abb. 10: Ferronickelgewinnung Werk Doniambo, nach [Pawlek 2010]

Einen guten Überblick über heutige, komplexere Anlagen vermittelt das Prozessschaubild **Abb. 11** [CUNICO FENI 2015], welches auch die Stoffströme und Nebenaggregate darstellt.

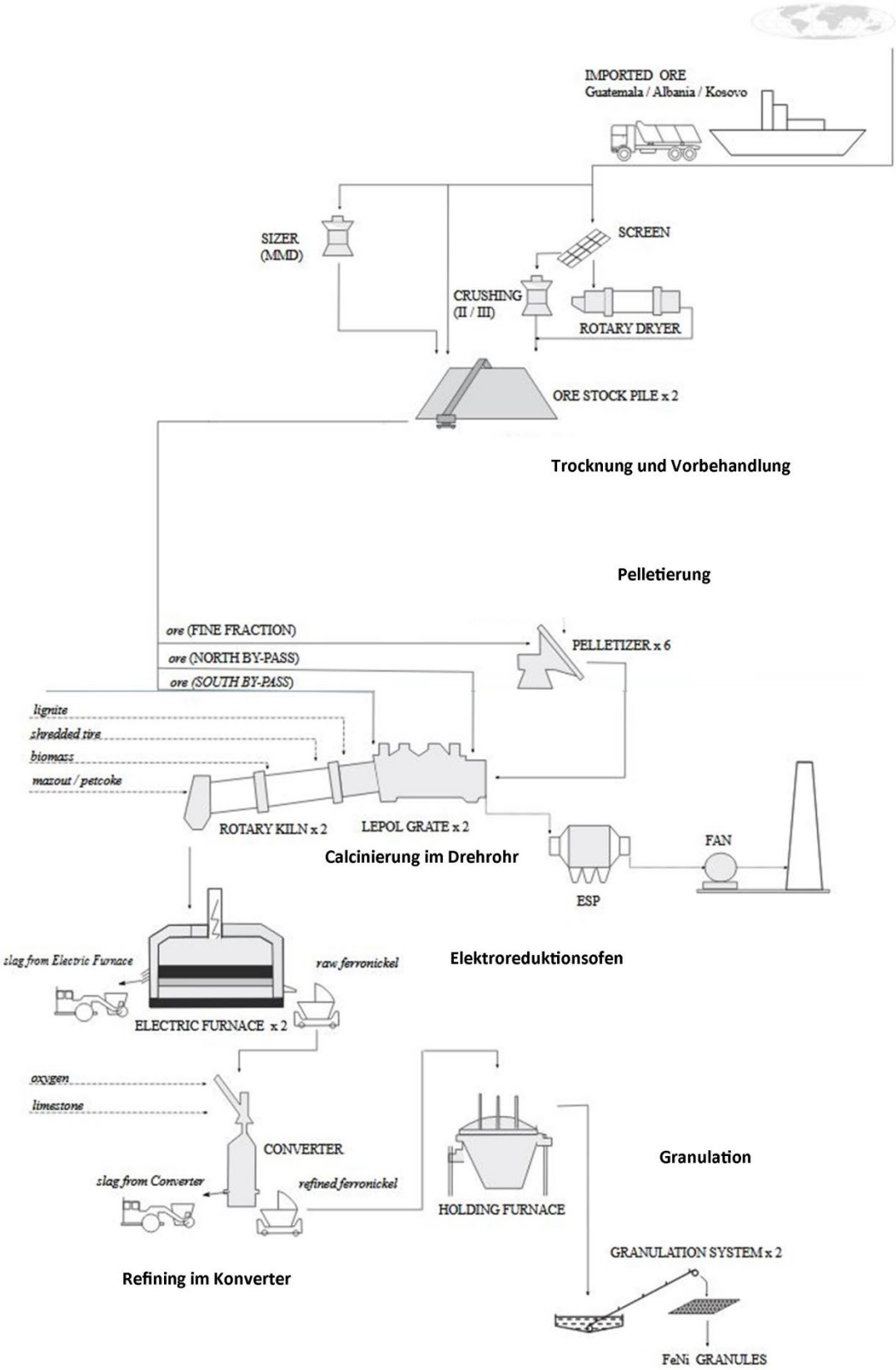


Abb. 11: Prozessschaubild der Cunico FENI Anlage [CUNICO FENI 2015]

Es sind viele einzelne Schritte bis zum eigentlichen Reduktionsprozess. Das Erz wird zunächst – falls erforderlich – gebrochen und dann in langen, öl- oder gasbefeuerten Rohrbrennöfen getrocknet („Dryer“). Der nächste Schritt ist ein Vermahlen des Erzes. In einer Trommel, vgl. **Abb. 12**, werden mit Hilfe von Stahlkugeln die Erzgesteine aufgerieben und zerkleinert. Dieser Schritt ist notwendig, um danach eine gleichmäßige Pelletierung zu ermöglichen, was mittels großer Pelletierteller geschieht.

Abb. 12: Trommel zum Aufreiben [Cunico Process 2013]

Nach dieser Erzaufbereitung und -vorbereitung erfolgt der zweistufige Reduktionsprozess. Er beginnt mit einer Vorwärmung, für die zum Teil Prozessabwärme genutzt wird und mit dem Eintrag des pelletierten Erzes in ein Drehrohr, wie in **Abb. 13** dargestellt.

Abb. 13: Drehrohr [Thyssenkrupp Industrial Solutions 2002]

Das Drehrohr z.B. der mazedonischen Anlage CUNICIO FENI hat dabei eine Länge von 75 m. Die Pellets durchwandern während etwa 3 Stunden das 75 m lange und sich langsam drehende und mittels ins Innere gerichteten Brennern beheizte Drehrohr, werden auf über 800 °C erhitzt und verlassen es am Ende als rotglühende Pellets, als calciniertes Erz. Temperaturen oberhalb 850 °C sollten vermieden werden, um Anstauung und Schichtung (Transportprobleme nach Teigigwerden) des Calcines im Drehrohr zu vermeiden [Gasik Handbook Ferroalloys 2013].

Der Prozess der Kalzinierung ist ein unvollständiger Prozess. Es erfolgt eine weitgehende Trocknung des Erzes, Zuführung von Kohlenstoff und eine Vorreduktion [Gashi 2013] [SMS Archiv 2012]:

$$NiO + C \Rightarrow Ni + NiO + CO \text{ (20 \%ige Vorreduktion)} \quad (1)$$

$$CoO + C \Rightarrow Co + CoO + CO \text{ (20 \%ige Vorreduktion)} \quad (2)$$

$$Fe_2O_3 + C \Rightarrow Fe_2O_3 + FeO + CO \text{ (70 \%ige Vorreduktion)} \quad (3)$$

Dieses kurz Calcine genannte Material wird nun über Förderbänder und/oder Buckets den sogenannten Tagesbunkern des Elektroreduktionsofens zugeführt. Über dieses Bunkersystem und entsprechende Beschickungsrohre wird das Material in den sogenannten Herd des Reduktionsofens chargiert, wie ihn die Prinzipskizze in **Abb. 14** zeigt.

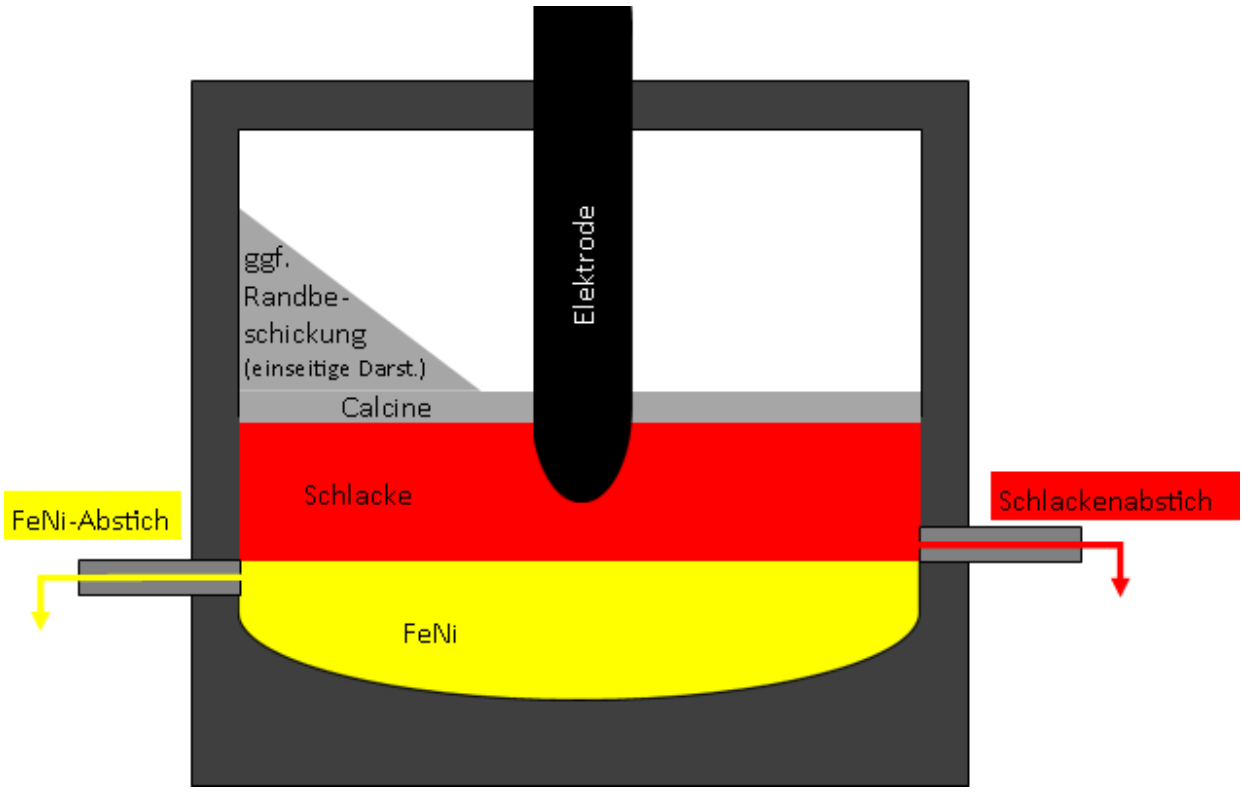


Abb. 14: Prinzipskizze eines Elektroreduktionsofens, nach [Cunico Process 2013]

Das komplexe System der vielen Ofenbunker eines Elektroreduktionsofens zur Sicherstellung einer gleichmäßigen und ununterbrochenen Beschickung des Ofens mit Rohstoffen und eventuellen Zuschlägen zeigt **Abb. 15.**

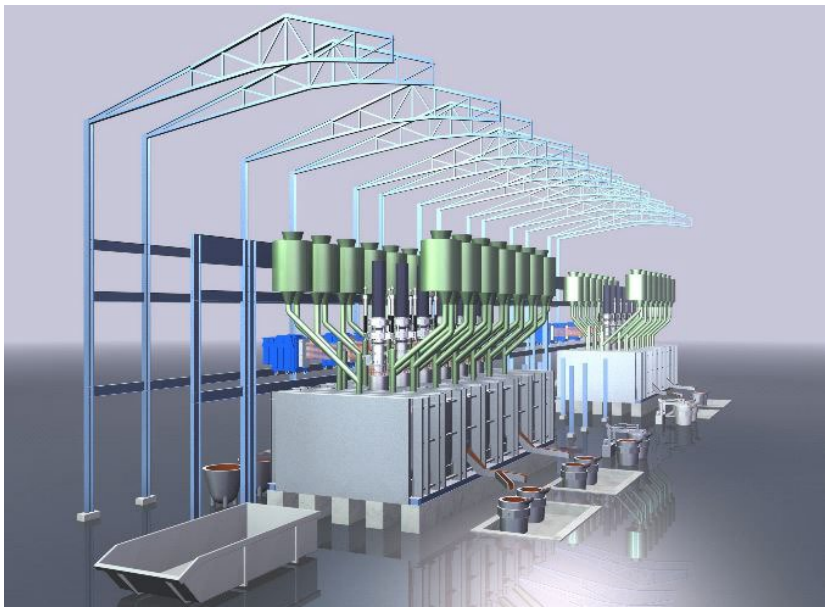


Abb. 15: Chargiersystem zweier rechteckiger FeNi-SAF [Degel 2007]

Oberhalb der sichtbaren Bunker verläuft ein Kranbahnsystem, um Buckets oder ähnliche Transportbehälter mit noch heißem Calcine vom Drehrohr zu den Ofenbunkern zu bringen.

Im Reduktionsofen wird das Calcine mittels in der Schlacke generierter elektrischer Widerstandsenergie und teilweise durch Lichtbögen bei Temperaturen zwischen 1500 °C und 1700 °C aufgeschmolzen und durch Kohlenstoff reduziert. Das entstehende FeNi selbst durchwandert die als voluminöser Reststoff entstehende Schlacke aufgrund seiner hohen Dichte nach unten und sammelt sich am Ofenboden.

Das produzierte FeNi wird abgestochen und dem Konverter zugeführt, wo der Eisenanteil z.T. aufoxidiert und verschlackt wird, während der Nickelanteil im Metall entsprechend steigt. Ziel ist die Einstellung einer standardmäßigen gleichmäßigen FeNi-Qualität.

Auf die eigentlichen Prozesse und die Führung der Prozesse im Elektro-Reduktionsofen wird in **Abschnitt 2.4** noch gesondert eingegangen.

Die im **Abschnitt 2.1** erwähnten chinesischen Verfahren zur Herstellung nickelhaltigen Roheisens im Hochofen oder Elektroofen stellen eine Besonderheit dar. Das NPI ist bis heute ein typisch chinesisches Produkt [COMETAL 2012]. Die NPI-Produktion erfolgt dabei prozesstechnisch ähnlich wie die Roheisenerzeugung. NPI bedeutet hier ein Medium-Grade FeNi mit weniger als 10 % Nickelgehalt. Das größte Problem neben der Umweltbelastung durch den Kokseinsatz ist ein Anteil der Kokskosten von über 40 % an den Herstellkosten des NPI.

Bei Verwendung eines Elektroreduktionsofens anstelle eines Hochofens zur NPI-Produktion erfolgt der Prozess ähnlich der Roheisenerzeugung im Elektroreduktionsofen, welcher für die

Eisengewinnung bis in die 50er bis 70er Jahre des letzten Jahrhunderts genutzt wurde – mit möllergefüllten Öfen anstelle eines höheren Schlackenbades. Auf die Unterschiede dieser Prozessrouten wird im **Abschnitt 2.3** noch näher eingegangen.

Der Vollständigkeit halber soll auch die Direktreduktion im Drehrohr erwähnt werden. Anstelle von Koks wird hierbei dann Kohle verwendet. Das Verfahren ist mechanisch einfach aber prozess-technisch anspruchsvoll und hat sich in den letzten 5 Jahren noch nicht durchgesetzt.

2.2.2 Produktqualitäten

Ferronickel wird aus verschiedenen Erzen gewonnen und in verschiedenen Produktqualitäten hergestellt. Der wesentliche Unterschied liegt dabei in der Höhe des Nickelgehaltes des FeNi. Handelsübliche Werte sind FeNi10, FeNi15 und FeNi20; das bedeutet einen Anteil von 10 %, 15 % oder 20 % Nickel im FeNi. Aber auch FeNi25 wird gehandelt. **Tab. 3** stellt eine repräsentative Spezifikation der Firma CUNICO FENI dar.

Element	Ni	Co	Si	C	P	As	S	Cu	Cr	Fe
Anteil Ø [M%]	17-25	1,2 max	0,02 max	0,02 max	0,02 max	0,15 max	0,25 max	0,1 max	0,003 max	Balance

Tab. 3: Typische Zusammensetzung einer FeNi-Legierung [CUNICO FENI 2015]

Metalshub, ein erst 2016 gegründeter Online-Marktplatz für insbesondere Nicht-Massen-Metalle, beschreibt zahlreiche Normen für FeNi [metals-hub 2019]. Dabei werden, wie in **Tab. 4** beispielhaft gezeigt, vor allem zusätzlich der Kohlenstoffgehalt und die schon erwähnten Spurenelemente wie Phosphor differenziert. Die kohlenstoffarmen Qualitäten dienen dabei der Produktion von gleichfalls kohlenstoffarmen Stahl, welcher leicht bearbeitbar ist, flexibel, aber auch härtbar [Werkstoffkunde 2011]. Phosphor führt in Stählen zu Seigerungen und Rissen und kann schon ab einem Gehalt von 0,01 % im Stahl Ursache für eine Verschlechterung der Anlaßsprödigkeit sein [Reinert 2002].

Bezeichnung	Zusammensetzung, in Prozent nach Gewicht												
	Ni			C		Si	P	S	Co	Cu	Cr
	Von (incl.)	Bis (excl.)	Über	Bis (excl.)		max.	max.	max.		max.	max.
Fe Ni 20 LC Fe Ni 30 LC Fe Ni 40 LC Fe Ni 50 LC Fe Ni 70 LC	15 25 35 45 60	25 35 45 60 80	-	0,030		0,20	0,030	0,030	1)	0,20	0,10
Fe Ni 20 LC LP Fe Ni 30 LC LP Fe Ni 40 LC LP Fe Ni 50 LC LP Fe Ni 70 LC LP	15 25 35 45 60	25 35 45 60 80	-	0,030		0,20	0,020	0,030	1)	0,20	0,10
Fe Ni 20 MC Fe Ni 30 MC Fe Ni 40 MC Fe Ni 50 MC Fe Ni 70 MC	15 25 35 45 60	25 35 45 60 80	0,030	1,0		1,0	0,030	0,10	1)	0,20	0,50
Fe Ni 20 MC LP Fe Ni 30 MC LP Fe Ni 40 MC LP Fe Ni 50 MC LP Fe Ni 70 MC LP	15 25 35 45 60	25 35 45 60 80	0,030	1,0		1,0	0,020	0,10	1)	0,20	0,50
Fe Ni 20 HC Fe Ni 30 HC Fe Ni 40 HC Fe Ni 50 HC Fe Ni 70 HC	15 25 35 45 60	25 35 45 60 80	1,0	2,5		4,0	0,030	0,40	1)	0,20	2,0
1) Co/Ni = 1/20 to 1/40, nur zur Information											

Tab. 4: Variationen der FeNi-Qualitäten auf dem Weltmarkt, Auszug [metals-hub 2019]

2.2.3 Schlackenzusammensetzungen

In Abhängigkeit der Einsatzstoffe, der Vorbehandlung, des gewünschten Produktes und des Anteils der Reduktion im Reduktionsofen bilden sich unterschiedliche Schlacken. Auch wenn sie meist MgO, FeO, SiO_2 und in Teilen Al_2O_3, Cr_2O_3 sowie CaO enthalten, gibt es deutliche Unterschiede. Somit

werden auch die Liquidustemperaturen und das Verhalten gegenüber der feuerfesten Zustellung des metallurgischen Gefäßes (Ausmauerung) und die Notwendigkeit von Kühlsystemen oder mögliche Überhitzungen der Metall- und Schlackenbäder beeinflusst.

Die Bandbreite möglicher Schlackenzusammensetzungen bei Anlagen bedeutender FeNi-Produzenten zeigt **Abb. 16** [Degel 2007].

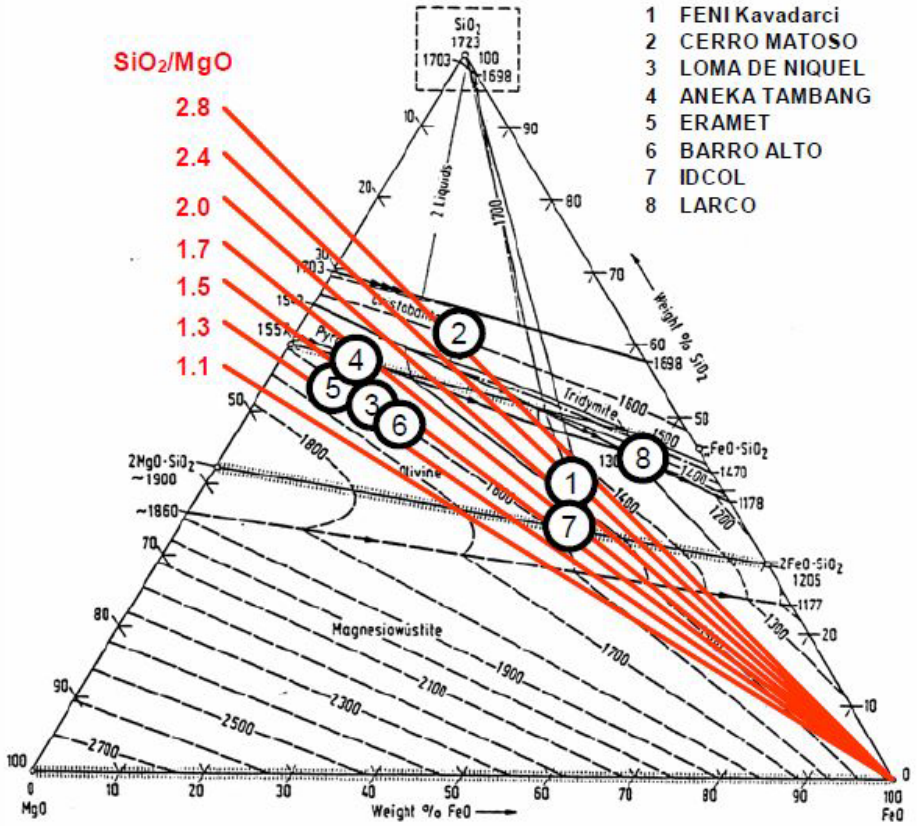


Abb. 16: Schlackenzusammensetzungen verschiedener FeNi-Ofenanlagen mit Azidität [Degel 2007]

Die hier aufgeführten Anlagen liegen in den folgenden Ländern:

- CUNICO FENI in Kavardaci in Mazedonien,
- Cerro Matoso in Kolumbien,
- Minera Loma de Niquel in Venezuela,
- Aneka Tambang in Indonesien,
- Eramet in Neukaledonien,
- Barro Alto in Brasilien,
- IDCOL in Indien,
- Larco in Griechenland.

Diese Übersicht zeigt mit Ausnahme Russlands die weltweit mögliche Bandbreite an Schlacken-zusammensetzungen.

Im Dreistoffdiagramm für FeO, MgO und SiO_2 und eingezeichneten Zuständen und Liquidustempera-turen sind die Zusammensetzungen gut vergleichbar und gut einzuordnen. Eingezeichnet sind auch Geraden mit jeweils gleicher Azidität, dem Kehrwert der Basizität. Hier zeigt sich eine starke

Differenzierung. Die kolumbianischen (2) und die europäischen Anlagen (8) bilden Schlacken mit niedriger Basizität, während die anderen eine eher hohe Basizität ausweisen.

Neben den beschriebenen drei Hauptbestandteilen spielen die weiteren Bestandteile der entstehenden Schlacken eine eher untergeordnete Rolle; nur der Einfluss von Cr_2O_3 bei der elektrischen Leitfähigkeit wird unterschiedlich beschrieben. Nachfolgend ist in Auszügen in **Tab. 5** die Schlacke einer neueren südkoreanischen Anlage bei SNNC beschrieben (Angaben in Massen%, gerundet):

SiO_2	51 % bis 53 %
MgO	34 % bis 35 %
FeO	10 % bis 12 %
Al_2O_3	ca. 2 %
Cr_2O_3	1 %
Summe	100 %

Tab. 5: Schlackenzusammensetzung SNNC [SNNC 2019]

Aus der **Abb. 17**. ist zu entnehmen, dass sich auch diese asiatische Schlacke gut in das oben dargestellte Gesamtbild einfügt:

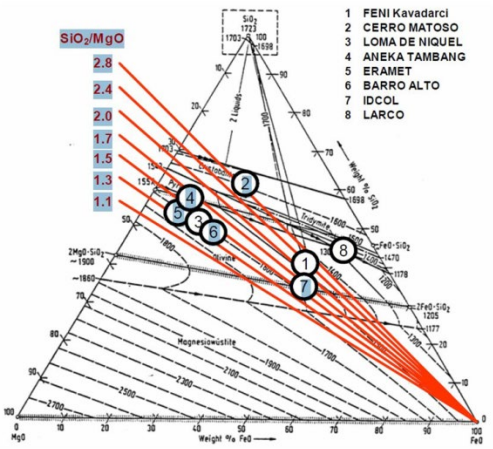


Abb. 16: Schlackenzusammensetzungen verschiedener FeNi-Ofenanlagen mit Azidität [Degel 2007] (Wdh. zum Vergleich mit **Abb. 17**)

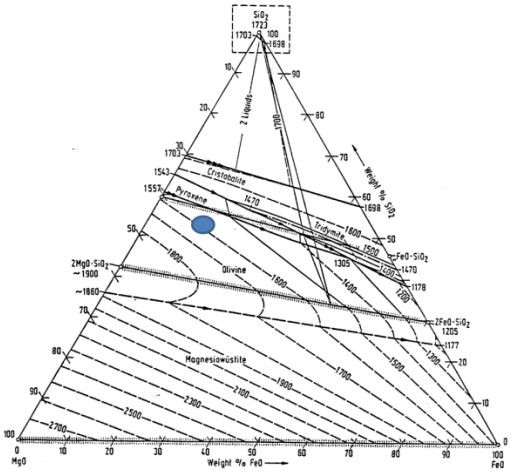


Abb. 17: Schlackenzusammensetzung einer südkoreanische Schlacke, eingezeichnet im Ternärdiagramm (blauer Punkt)

Die Schlacken der FeNi-Produktion werden vielfach granuliert und teilweise gebrochen. Da die Schlacke im Wesentlichen nur um ihren Nickelgehalt und flüchtige sowie organische Bestandteile reduziert wurde, ähnelt sie stark dem Ausgangsmaterial. Die Schlacke kann daher z.B. wie Serpentin eingesetzt werden und dieses Gestein ersetzen [SNNC 2019].

2.3 Dimensionierung und Betriebsweise von Elektroreduktionsöfen (SAF)

Seit über 100 Jahren sind Elektroreduktionsöfen im Einsatz. Begonnen hatte die Entwicklung mit Öfen von etwa 1 MW Leistung. Damals kam es mehr auf das Prinzip und die Funktion an. Mit größer werdender Produktpalette (von Karbid und Roheisen hin zu Eisenlegierungen) und immer höheren Leistungen rückten aber auch das Verstehen der Betriebszustände, die richtige Kombination von elektrischen und mechanischen Komponenten in zueinander passenden Größenordnungen und die Effizienz mehr und mehr in den Vordergrund.

Für die Bemessung der für den metallurgisch-thermischen Prozess zur Verfügung zu stellenden elektrischen Energie ist die Kenntnis des sogenannten Nutzwiderstandes R_n oder der verbundenen Größe elektrische Spannung U eine Grundvoraussetzung. Der Nutzwiderstand ist Träger der Wärmeerzeugung P_n (Nutzleistung) durch den durch die Elektrode in den Prozessraum fließenden Strom I. Hypothesen zur elektrischen Geometrie und zu mechanischen Abhängigkeiten führen unter Einbeziehung bekannter elektrischer und prozesstechnischer Betriebsdaten zu Berechnungsmodellen für die elektrotechnische und mechanische Dimensionierung.

Der Elektroreduktionsofen wird traditionell mit eingetauchten Elektroden betrieben, so dass die Zone des höchsten Energieeintrags optisch beim Blick in den Ofen nicht auffällt. Daher stammt auch der englische Ausdruck „Submerged Arc Furnace“ (SAF). Die Elektroden tauchen bei den meisten Prozessen zur Herstellung von Ferrolegierungen in den Möller (Mix aus Erzen, Reduktionsmitteln und Zuschlagstoffen) ein, bei in hohem Maße Schlacke bildenden Prozessen jedoch in die Schlacke ein. Diese Unterscheidung hinsichtlich des Betriebs ohne und mit nennenswertes Schlackenbad hat weitreichende Konsequenzen für die Auslegung und das Design.

Die erstgenannten, so bezeichneten „Möller-Prozesse“, zu denen z.B. der Herstellungsprozess für metallurgisches Silizium gehört, haben den großen Vorteil, dass die elektrischen Widerstände des Möllers zugunsten eines hohen Energieeintrags bei niedrigen sekundären Strömen genutzt werden können. Solche Öfen können z.B. als Ferromanganöfen mit bis zu rund 50 MW betrieben werden. Da die Ofentypen für schlackenreiche Prozesse aus diesen Öfen – und mit Anleihen des Elektrolichtbogenofens – entwickelt wurden, wird auch die Entwicklung der Auslegung dieser Ofentypen für „Möller-Prozesse“ dargestellt. Im Nachgang werden deutliche Parallelen erkennbar.

Beginnend um das Jahr 1923 und bis in die 70er Jahre hinein starteten Andreae, Morkramer, Kelly und andere ihre Forschungen und fanden Zusammenhänge zwischen Ofenleistung und Elektrodengröße [Jaccard 2011].

F. V. Andreae erkannte schon früh einen Zusammenhang zwischen dem Widerstand R an der Elektrode, beschrieben durch den Quotienten aus der Elektrodenspannung U_e und dem Elektrodenstrom I, allgemein

$$R = \frac{U_e}{I} \tag{4}$$

und dem Elektrodendurchmesser d. Nach langjährigen Messungen veröffentlichte er schließlich 1950 die Gleichung

$$k = \left(\frac{U_e}{I}\right) \times \pi \times d \qquad (5)$$

mit U_e Elektrodenspannung, I Elektrodenstrom und d Elektrodendurchmesser [Jaccard 2011]. Über die Spannung ist indirekt auch die Elektrodenposition bzw. -eintauchtiefe enthalten [Downing 1966]. Die Größe k bezeichnet den später nach Kelly bezeichneten Faktor.

Morkramer untersuchte den Einfluss der Energiedichte bzw. der sogenannten Herdbelastung (Leistung pro m² Herdoberfläche) und integrierte seine Untersuchungen über den Einfluss der Herdbelastung in die Arbeiten von Andreae [Jaccard 2011]. Kelly wiederum definierte einen spezifischen Wert für die Herdbelastung und eine Gerade als Funktion dieser spezifischen Herdbelastung. Auf diese Art entstand ein Graph des nun Kelly-Faktor genannten Wertes aufgetragen über der Herdbelastung, differenziert in Abhängigkeit von ausgewählten Produktrouten [Gasik Handbook Ferroalloys 2013]. Einen solchen Graphen stellt **Abb. 18** exemplarisch für Ferro-Silizium dar.

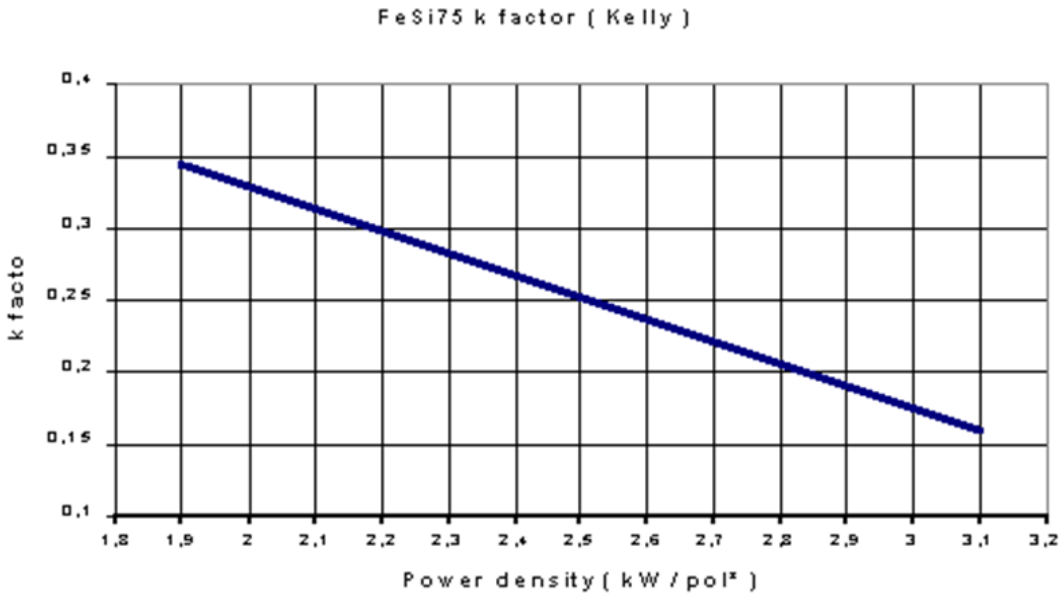


Abb. 18: Kelly-Faktor k für FeSi-SAF [Jaccard 2011]

Die Differenzierung des Kelly-Faktors war bereits sehr weitgehend und umfasste bereits ca. 10 Produktrouten, vgl. **Tab. 6**, darunter auch heute recht unbedeutende wie die Herstellung von Phosphor. Das oben dargestellte Diagramm fasst dabei FeSi50 und FeSi75 zu einem durchgehenden Graphen zusammen, da FeSi75 mit höherer Herdbelastung als FeSi50 hergestellt wird.

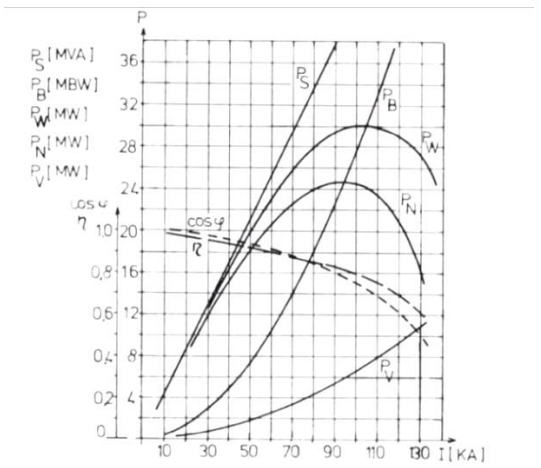
Produkt	Typischer Kelly-Faktor
Phosphor	0,75-1,0
FeCr HC Low Si	0,35-0,65
FeCr HC High Si	0,2-0,3
FeSi 50	0,24-0,34
CaC_2	0,19-0,22
FeSi75	0,16-0,2
SiCr	0,12-0,17
SiMn	0,1-0,15
FeMn	0,08-0,13

Tab. 6: Kelly-Faktoren für verschiedene typische Produkte, nach [Gasik Handbook Ferroalloys 2013]

Durch die Kombination des sogenannten Kelly-Faktors und der Andreae-Gleichung waren Ofendesigner und -operatoren seit den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts in der Lage, sich ein Bild von den bestmöglichen oder anzustrebenden elektrischen und mechanischen Ofendaten zu machen. Der Nachteil der beschrieben Beziehung war und ist, dass es mehrere mögliche Lösungen gibt, die Gleichung aufzulösen, da es mehrere Unbekannte gibt. J. A. Persson entwickelte den Kelly-Faktor und die zugehörigen Graphen weiter und kam zu dem Schluss, dass die ideale „Linie“ wohl eher eine Hyperbel sei, und es somit einen Zusammenhang zwischen Elektrodenspannung und Elektrodendurchmesser gebe, in der Form, dass die Spannung sich proportional zum halben Elektrodendurchmesser entwickele. Somit müsse dieser Verlauf, in einer Gleichung dargestellt, eine Gleichung mit exponentiellem Anteil sein [Jaccard 2011].

In den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts gab es dann zwei vom Grundsatz her gegenläufige Entwicklungen: die Weiterentwicklung und Verfeinerung der Dimensionierungsberechnungen und die sehr praktische, eher für den laufenden Betrieb orientierte Vereinfachung.

Zu den Verfeinerungen gehörten die in den 60er Jahren oft sehr umfangreich durchgeführten mechanischen, elektrischen und prozesstechnischen Messprogramme, die in der Regel unmittelbar nach einer Inbetriebnahme durchgeführt wurden. Meist blieben diese Unterlagen unter Verschluss, da sie Betriebsgeheimnisse enthielten. In **Abb. 19** ist ein Diagramm mit Aufschlüsselung der einzelnen Leistungen und der verschiedenen Energien und Verluste beispielhaft dargestellt. Dabei stehen P_s für die Scheinleistung (oder Transformatorleistung), P_b für die Blindleistung, P_w für die Wirkleistung (oder Ofenleistung), P_n für die metallurgische Nutzleistung und P_v für die Verlustleistung. P_w ist demzufolge die Summe aus P_n und P_v, vgl. auch **Abb. 32**.



Wärmeart	Anteil in %
Bildungswärme des Carbids	54,9
Fühlbare Wärme des Carbids	20,6
Schmelzwärme des Carbids	4,8
Fühlbare Wärme des Gases	3,2
Verdampfungswärme	0,3
Sonstige wärmebeanspruchenden Vorgänge. Verkokungs- und Lösungswärme usw.	0,2
Zwischensumme	84,0
Wärmeverluste des Ofens einschließlich elektrischer Teile	11,7
Abstrahlungsverluste usw.	4,3
Gesamtwärme	100

Abb. 19: Leistungskurven, Leistungsfaktoren und Wärmebilanzierung eines Karbidofens [Rath 1974]

Zu diesen weitgehenden Analysen des Betriebs gehörte auch die Auslegungsphilosophie der damaligen DEMAG Elektrometallurgie in Deutschland. H. König [König Haiduk 1988] erfasste aus Betriebsbeobachtungen die Abstände der Schmelzen zur Seitenwand in Abhängigkeit des Prozesses, des Elektrodendurchmessers und der Leistung und setzte sie in einem System von fiktiven, um die Elektroden herum angeordneten, Wirkkreisen um. Aus dem Elektrodendurchmesser multipliziert mit dem sogenannten „Wirkkreisfaktor“ ergab sich der Wirkkreisdurchmesser. So war jedem Elektrodendurchmesser über den Prozess, die Leistung und den „Wirkkreisfaktor“ letztendlich ein Ofendurchmesser zugeordnet. Die Auswahl der Elektroden erfolgte vor dem Hintergrund prozesstechnischer elektrischer Daten zu typischer Elektrodenbelastung. Die Trennung von elektrischer und mechanisch/prozesstechnischer Sicht und die anschließende auslegungstechnische Verknüpfung brachte hierbei die wesentliche Verbesserung gegenüber Kelly [König Haiduk 1988].

Ein Beispiel kann das näher erläutern: Für einen Prozess ist eine bestimmte elektrische Nutzleistung erforderlich. Diese umfasst die metallurgisch erforderliche Leistung und die zu deckenden thermischen Verluste. Der Prozess lässt zum Beispiel einen auf eine Modellelektrode, z. B. eine Elektrode von 1.000 mm Durchmesser, bezogenen so definierten Normal-Nutzwiderstand R_n von 1,1 mΩ erwarten; rohstoffabhängig wird dieser Wert mit einem Faktor zwischen 0,85 und 1,3 an die betrachtete Anlage angepasst. Der rohstoffbezogene Nutzwiderstand beträgt somit 0,94 mΩ bis 1,43 mΩ. Dabei spielen insbesondere die Reduktionsmittel eine Rolle. Die Faktoren für die gängigsten Rohstoffe sind in **Tab. 7** dargestellt.

Reduktionsmittel/Rohstoff	Anthrazit	Koks	Steinkohle*	Petrolkoks	Holzkohle*	Pellets*
Faktor bezogen auf R_n	0,85	1	0,9-1,1	1,2	1,2-1,3	1,1-1,3

* je nach Qualität

Tab. 7: Einfluss verschiedener Reduktionsmittel/Rohstoffqualitäten auf den Nutzwiderstand, nach [König Haiduk 1988]

Gleichzeitig ist bereits im Auslegungsmuster hinterlegt, ob der gewünschte Prozess eher als stromintensiver Siliziumprozess oder als stromarmer Prozess wie z. B. als FeMn-Prozess betrieben wird.

Dies wird über nominale, gleichfalls normierte Elektrodenbelastungen dargestellt. Diese betragen zum Beispiel 5 A/cm². Durch In-Beziehung-Setzen dieser Größen ergibt sich der optimale Elektrodendurchmesser. Im Zuge einer Feinauswahl wird an Hand von Standarddurchmessern differenziert und die Entscheidung getroffen, ob eher Elektroden großen oder kleinen Durchmessers gewählt werden sollten, was letztendlich auch von den Elektrodenqualitäten abhängt. Aus den genannten prozessabhängigen Wirkkreisfaktoren (Werte meist zwischen 2,2 und 2,8, wobei z.B. für FeMn eher der größte Wert gilt) ergibt sich dann bei einem Wirkkreisfaktor von zum Beispiel 2,5 durch Multiplikation mit dem Elektrodendurchmesser eine aktive Zone mit einem Durchmesser von 3.750 mm bei einem Elektrodendurchmesser von 1.500 mm. Erfahrungsgemäß bewegt sich der geeignete Teilkreisdurchmesser, das heißt er fiktive Kreis, auf dem die Elektroden angeordnet sind, in einer ähnlichen Größenordnung. Die **Abb. 20** zeigt und benennt die beschriebenen Größen, wobei mit „W“ der Wirkkreisdurchmesser bezeichnet ist, mit „d“ der Elektrodendurchmesser, mit „H“ der Herddurchmesser und mit „G“ der Gefäßdurchmesser. Mit der Größe „A“ wird als Sonderfall eine Verschiebung der Elektroden mittels eines verstellbaren Teilkreisdurchmessers zum Abstich hin bezeichnet.

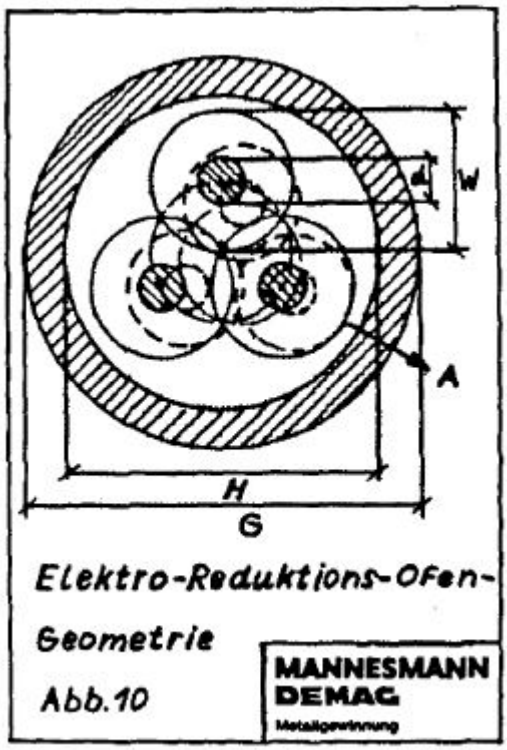


Abb. 20: Elektroden- und Elektroreduktionsofen-Geometrie [König Haiduk 1988]

Aus Teilkreisdurchmesser und Wirkkreisdurchmesser, ergänzt durch einen leistungs- und prozessabhängigen Sicherheitszuschlag, folgt der Herddurchmesser, d. h. der Durchmesser innerhalb der Ausmauerung im Neuzustand. Dieser Sicherheitszuschlag bezweckt, dass keine Schmelze unmittelbar an der Ausmauerung ansteht. Andererseits darf er nur so groß werden, dass noch problemlos abgestochen werden kann. Diese beispielhafte Auslegung zeigt eindrucksvoll die Verknüpfung von Prozess, Elektrik und Mechanik, zum Teil in mathematischen Beziehungen.

Immer neue Produkte und daher Prozesse erfordern bis heute auch stets wieder neue Kennwerte und Faktoren. Gleichzeitig verlangt der Markt aus Gründen der Rationalisierung immer leistungsstärkere und größere Öfen, wie es bereits der nachfolgende Auszug aus den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts in **Tab. 8** zeigt.

Ferrolegierung	Entwicklung	Anschlußleistung je Ofeneinheit		
		1958	1968	z. Z. max. möglich als 3-Elektroden-Ofen
Kohlenstoff-haltiges Ferromangan (FeMn-Carburé)	Übergang zur automatischen Prozeß-steuerung	10 000	40 000	50 000 kVA
Silico-Mangan	Übergang zu größeren Einheiten, zur automatischen Prozeßsteuerung	12 000	24 000	70 000 kVA
Silico-Chrom	„	10 000	30 000	80 000 kVA
Kohlenstoff-haltiges Ferrochrom (FeCr-Carburé)	„	15 000	30 000	60 000 kVA
Ferro-Silizium	„	15 000	40 000	85 000 kVA
	Allgemein: Optimierung der Energiebilanz durch Prozeß-steuerung und Vorwärmung des Möllers, Einbau von Gasreini-gungsanlagen			

Tab. 8: Entwicklungstendenzen bei Ferrolegierungsöfen aus Sicht des Jahres 1971 [Möllenkamp 1971]

Die für neue Schmelzprodukte erforderliche Ausweitung der Datenbasis gelingt bei den Auslegungsmodellen, die mit Faktoren arbeiten, am besten über eine Annäherung über ähnliche Prozesse und vergleichbare Ofengrößen – oder weitere Untersuchungen. Letztere führen auf dem Gebiet der Elektroreduktionsöfen zu immer wieder neuen Forschungs- und Messkampagnen.

Die aufkommende Technik der computergestützten Simulation ermöglichte ab Ende der 90er Jahre ganz neue Einblicke in Ofeninnenräume und Elektroden. Sie konnte auf Schnitte durch eingefrorene (Test-) Öfen und die beschriebenen Messkampagnen gestützt werden. Die **Abb. 21** und die **Abb. 22** verdeutlichen die Parallelen: Links im Foto ist ein Schnitt durch einen gezielt eingefrorenen Versuchsofen zu sehen, rechts in der Grafik ein Modell für den Energieeintrag und die Reaktionszonen. Beide Darstellungen, Foto und Modell, zeigen bei näherer Betrachtung die halbkreisförmige Reaktionszone um die Elektrodenspitze herum.

Abb. 21: Eingefrorener Versuchsofen, SINTEF-Labor, Trondheim (eigene Aufnahme)

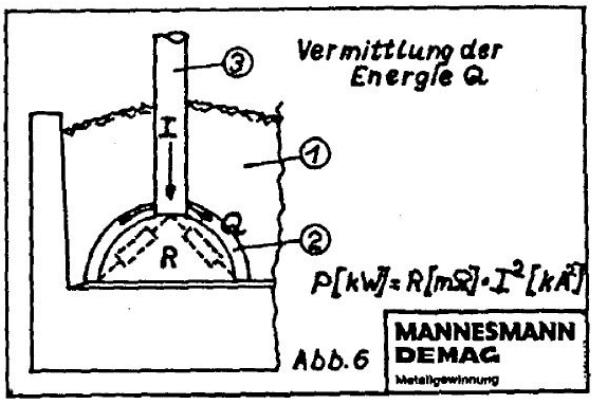


Abb. 22: Modell Reaktionszone und Energieeintrag [König Haiduk 1988]

Jede Bewegung hat ihre Gegenbewegung. J. Westly vom damaligen norwegischen Ofenbauer ELKEM (heute als ELKEM ASA noch aktiv als Legierungsproduzent und in Besitz der chinesischen Bluestar-Gruppe) formte einen neuen Ansatz, weniger komplex. Westly hatte zahlreiche Öfen hinsichtlich der wesentlichen Daten, das sind Strom und Spannung, betrachtet – was bei ELKEM aufgrund der Verbindung von Ofenbau und Ofenbetrieb im gleichen Unternehmen leicht fiel – und die Daten entsprechend zusammengetragen. Er ging davon aus, dass der Herdwiderstand eines Ofens bei gleicher Leistung P unabhängig vom Elektrodendurchmesser sei, solange die Rohstoffe und Reduktionsmittel die gleichen blieben, so dass Herdbelastung und Elektrodendurchmesser zweitrangig und dass Strom sowie Spannung unabhängig vom Elektrodendurmesser seien. Aus vielen Beobachtungen formte er eine neue Beziehung: Der Strom I sei proportional zu $P^{2/3}$ und die Sekundärspannung proportional zu $P^{1/3}$. Er definierte einen neuen Faktor, nannte ihn „C3“ und setzte ihn mittels der Gleichung

$$C3 = \frac{I}{P^{2/3}} \tag{6}$$

in Beziehung zu den beiden vorher genannten Größen. Für FeSi-SAF zeigt die nachfolgende **Abb. 23** die kumulierte Häufigkeit der C3-Werte bei verschiedenen Anlagen.

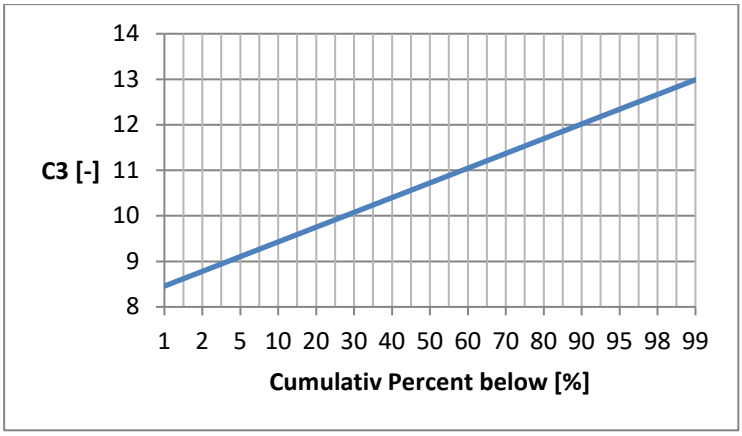


Abb. 23: Kumulierte Häufigkeit einzelner C3-Werte bei FeSi75-SAF (nach der Originaldarstellung) [Westly 1975]

Insbesondere in der betrieblichen Praxis von Silizium- und Ferrosilizium-SAF begann der Siegeszug des „Fahrens nach C3“. Der Faktor gemäß **Abb. 23** oder anlagenbezogenen Tabellen wurde im Zuge gesammelter Erfahrung für den eigenen Betrieb angepasst. So wurde eine Betriebsformel verfügbar. Für Silizium-SAF gelten z.B. C3-Werte von 10 bis 11 als Zielgrößen für einen erfolgreichen Betrieb. Was für den individuellen Betrieb gut möglich ist, stößt aber bei der Ofenauslegung schnell an Grenzen, so dass ELKEM im Jahre 2011 erklärte, dass der Faktor C3 keine prozesstechnischen Besonderheiten berücksichtigt [Hanssen 2011]. In einem Bericht vergleicht Jaccard [Jaccard 2011] den als „J1“ bezeichneten angepassten neuen C3-Faktor mit dem ursprünglichen Kelly-Faktor: Der Unterschied ist für manche Anlagen schon im Bereich des Unbedeutenden. Jaccard berücksichtigte, wie andere vor ihm, auch schon unterschiedliche Prozesscharakteristika und Rohstoffe und Ofengrößen, nutzte aber die Darstellung in einfach auswertbaren Diagrammen, wie es **Abb. 24** zeigt. Die Grafik trägt die drei diskutierten Faktoren als „k-Faktoren nach Andreae“ über die Herdbelastung, definiert als Nennleistung dividiert durch den inneren Ofenquerschnitt in Inch^2, auf. Der Unterschied von J1 und Kelly-Faktor zum populären Faktor C3 ist augenfällig.

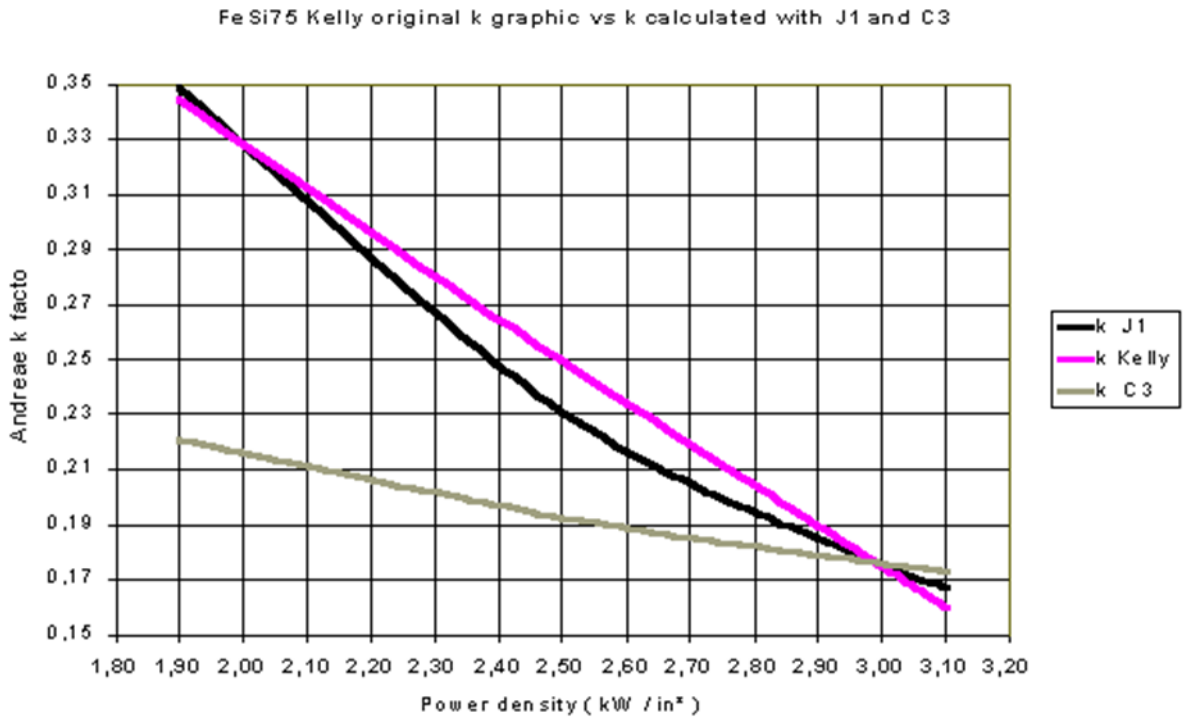


Abb. 24: Vergleich der Auslegungsparameter J1, Kelly und C3 [Jaccard 2011]

Die beschriebenen Faktoren basieren alle auf Untersuchungen, die rund 50 Jahre alt sind. Eigene Erfahrungen aus vielen Jahren Dimensionierung von SAF und Auswertungen von Betriebsdaten zeigen aber, dass leistungsstarke und von den Abmessungen größere Anlagen oftmals sensibel auf vermeintlich kleine Abweichungen vom Idealmaß reagieren. Da heute meist solche leistungsstarken Anlagen installiert werden, seien auch noch zwei Veröffentlichungen der jüngeren Zeit erwähnt.

Einer der jüngsten Beiträge zur Auslegung von Elektro-Reduktionöfen stammt von T.E. Magnussen von der norwegischen Firma Vadvedt AS, in der Teile der Fertigung des früheren ELKEM Ofenbaus

aufgegangen sind. Basierend auf den bekannten Daten Westlys wird untersucht, welche Parameter vor allem für große Siliziumanlagen wichtig sind. Dabei werden

- eine Erhöhung der Herdwiderstände durch optimierte Wahl der Rohstoffe und Reduktionsmittel,
- eine Reduzierung der elektrothermischen Verluste der Ofenbauteile und
- Verbesserungen im Bereich der Blindleistungen

identifiziert. Auch wenn Vergleichsdaten neuerer Anlagen herangezogen werden, liegt dieser Veröffentlichung aber kein neues Berechnungsmodell zu Grunde; es sind vor allem grundsätzliche Erwägungen und Ziele, die genannt werden [Magnussen 2018].

Das „Handbook of Ferroalloys“ [Gasik Handbook Ferroalloys 2013] beschreibt die Methode von Gladkih und Kollegen, die Ofendaten aus Russland, der Ukraine, Kasachstan und China interpretiert haben. Die Methode berücksichtigt auch den immer höheren Schlackenanteil (durch zunehmend geringere Metallgehalte in den Erzen) bei der Metallgewinnung und führt einen neuen Faktor μ_{el} ein, welcher den bei größeren Öfen geringeren Leistungsfaktor cos ρ, üblicherweise als Betriebsleistung dividiert durch erforderliche Transformatorleistung definiert, berücksichtigt. In Kombination mit einem zusätzlichen Elektrodenfaktor und einer definierten, nominalen Elektrodenbelastung ermöglichen dargestellte physikalische Zusammenhänge eine Berechnung des Elektrodendurchmessers. Wesentliche Daten zeigt die nachfolgende **Tab. 9**.

TABLE 4.3 Parameters for Ferroalloys Furnace Design*

Ferroalloy Type	Product $cos(\varphi)\cdot\eta_{el}$	SER, *A*, kWh/t alloy	Process Parameter *C*		Electrode Factor *EP*	Nominal Current Density *j*, A/cm²
			Flux	Flux-less		
18% Si	0.70–0.68	2000–2200	—	3.0–3.1	1.42–1.99	7.0
25% Si	0.71–0.69	2700–2800	—	3.05–3.15	1.43–1.99	7.0
45% Si	0.72–0.70	4700–4900	—	3.2–3.3	1.50–2.00	7.0
65% Si	0.73–0.71	7400–7700	—	3.35–3.40	1.57–2.02	7.0
75% Si	0.74–0.72	8800–9200	—	3.4–3.5	1.60–2.03	7.0
90% Si	0.76–0.74	12 500–13 500	—	3.5–3.7	1.65–2.04	8.4
CaC_2	0.72–0.70	2500–3000	—	3.0–3.5	1.44–1.50	6.8
FeSiCa	0.68–0.66	12 000–13 000	6.7–7.7	—	1.34–1.41	12.0
HC FeMn	0.68–0.65	3800–4100	7.3–8.3	—	1.54–1.49	7.6
HC FeCr	0.75–0.73	3450–3600	8.0–8.6	—	1.44–1.50	7.6
FeSiMn	0.69–0.67	4100–4700	5.7–6.7	—	1.34–1.41	7.6
FeSiCr	0.72–0.70	6200–6500	7.2–7.4	—	1.53–1.72	7.6

When a range is shown, the lower limit is for lower power and the higher limit is for high power furnaces.

Tab. 9: Auslegungsparameter für Ferrolegierungsöfen nach Gladkih und Kollegen [Gasik Handbook Ferroalloys 2013]

Einige der aufgeführten Energieverbrauchszahlen wie rund 13.000 kWh/t für FeSi90 und nominale Elektrodenbelastungen von 8,4 A/cm² gleichfalls bei FeSi90 und 12 A/cm² bei FeSiCa erscheinen überprüfenswert, da hier industrielle Erfahrungsgrenzwerte für Elektroden (je nach Elektroden-

durchmesser 5,5 A/cm^2 bis 7,5 A/cm^2, nur bei Graphitelektroden deutlich höher) überschritten werden. Dennoch liefert diese Arbeit einen Beitrag zur Auslegung leistungsstarker Öfen, bei der die Berechnung der Ofendurchmesser sonst oft mangels großer Datenbasis nur auf Basis der „Herdbelastung“ (Quotient aus Nominalleistung und Herdquerschnitt, nachfolgend noch näher erläutert) erfolgt.

Durch die Internationalisierung der Beziehungen ist jedoch zu beobachten, dass mittlerweile Dimensionierungen oftmals auf mehreren Wegen parallel erfolgen, und sich die Rechenwege auf diese Art oftmals gegenseitig ergänzen. Das können unterschiedliche Designkriterien und Simulationen von z.B. Wärmeverlusten durch Bauteile sein, aber auch eine gute Zusammenarbeit der Experten von Kunden, Betreibern und Lieferanten.

Nun gelten alle diese Auslegungskriterien trotz Berücksichtigung unterschiedlicher Schlackenmengen eher für die schlackenarmen Prozesse, jedenfalls bei grundsätzlich möllergefüllten Öfen wie dem in **Abb. 25** exemplarisch gezeigten Ferro-Silizium-SAF mit seiner gut zugänglichen und erkennbaren Mölleroberfläche im oberen Bereich des Ofenraumes.

Abb. 25: Blick auf die Mölleroberfläche und die Elektroden eines FeSi-SAF (eigene Aufnahme)

Schon recht früh wurden Wege gesucht, die SAF-Technologie auch für Schlackenprozesse zu verwenden, so dass schon in den frühen 60er Jahren des letzten Jahrhunderts SAF für Blei-Absetzprozesse und zum Schmelzen eingesetzt wurden. Diese erweiterte Nutzung sollte der Ausgangspunkt für viele weitere Prozesse sein: Ob FeNi-Gewinnung, Titanschlacke, Zinkverdampfung oder allgemein Recyclingprozesse wie das Reinigen von Kupferschlacken – allen ist der Energieeintrag über die schmelzflüssige Schlacke und nicht über den noch festen Möller gemeinsam. Das heißt, die Elektroden tauchen in ein meist 800 mm bis 1.500 mm hohes Schlackenbad ein. Die Eintauchtiefe wird dabei so gewählt, dass zumindest die gesamte durch den Elektrodenabbrand eher unebene

Unterseite der Elektrode stabil eingetaucht ist. Vereinfacht kann dafür auch ein Halbkreis angenommen, was eine Eintauchtiefe von etwa dem halben Elektrodendurmesser bedeutet. Mit Ausnahme von vergleichsweise großen Elektrodendurchmessern (> 1.200 mm) eignet sich diese „Faustformel“ recht gut; bei größeren Elektrodendurchmessern wird eine Eintauchtiefe > 700 mm meist nur in besonderen Fällen gewählt (z. B. zum Aufschmelzen von Anbackungen am Ofenboden oder bei sehr hohen Bädern > 1.400 mm). Da die kleinsten üblichen Elektrodendurchmesser etwa 700 mm betragen, kann daher von einer üblichen Eintauchtiefe zwischen 300 mm und 700 mm ausgegangen werden. Einen typischen Blick in einen Ofen mit Schlackenbad zeigt **Abb. 26**. Die vordere, herausgezogene Elektrode ermöglicht einen besseren Blick in den SAF.

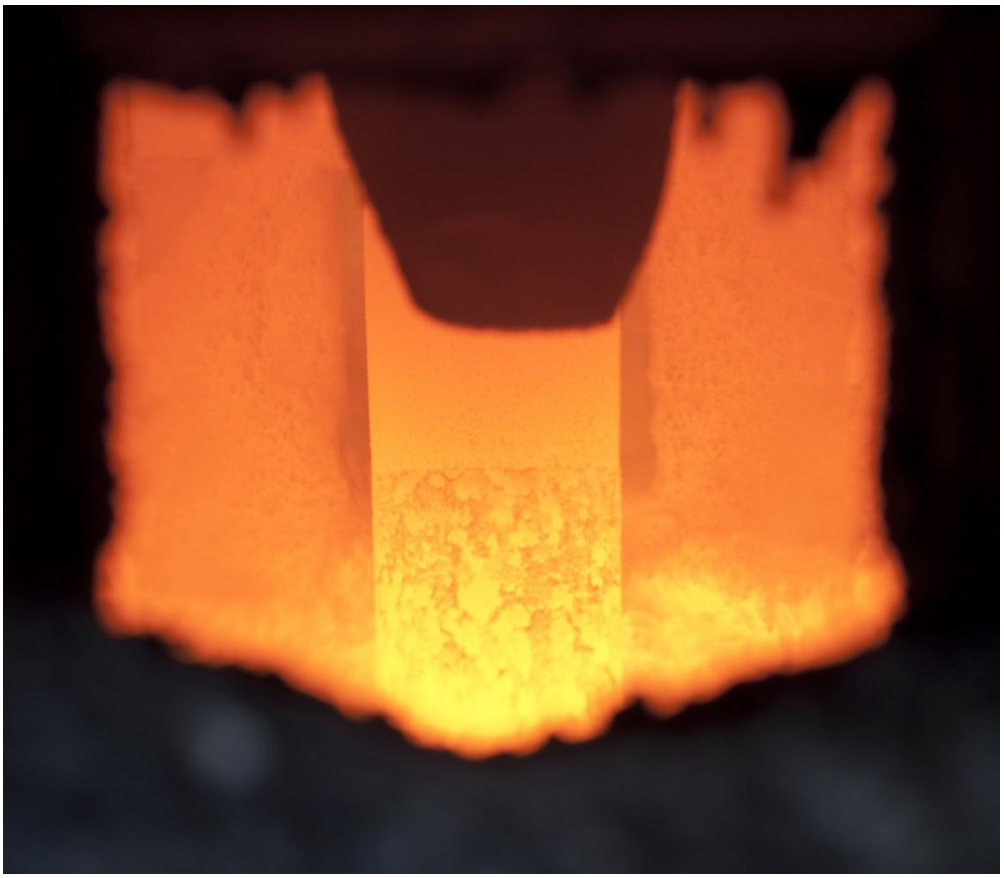


Abb. 26: Blick in einen SAF mit Schlackenbad [FONA 2013]

Diese neue Form des Energieeintrags für den SAF, der im Prinzip eine Mischung aus dem traditionellen, oben beschriebenen SAF (z.B. bei der Silizium- oder Karbidherstellung) und dem Energieeintrag beim Lichtbogenofen im Stahlwerk (EAF) ist, erforderte auch neue Modelle für die Ofenauslegung. Der Zusammenhang zwischen elektrischer, mechanischer und prozesstechnischer Auslegung ist nicht unmittelbar. Die Beiträge von Gladkih et al. [Gasik Handbook Ferroalloys 2013] zeigen mit der Auslegung des Ofendurchmessers über die Herdbelastung bereits einen Weg auf.

Zunächst einmal stehen optimale Parameter für die Prozesstechnik im Vordergrund, dann erst mechanische und elektrische Daten. Das heißt, dass es für die Größe, vor allem für die Oberfläche des Ofens zunächst einmal wichtig ist, dass der gewünschte Reduktions- oder Reinigungsprozess wie vorgesehen ablaufen kann.

Drei typische Größen sind

- die Herdbelastung als Quotient aus Nominalleistung und Herdquerschnitt in kW/m²,
- die spezifische Aufnahme von zu verarbeitendem Material je m² Badoberfläche in kg/m²,
- die spezifische Aufnahme von Reduktionsmitteln, gleichfalls in kg/m².

Diese Größen können auch konträr zueinander stehen, was öfter bei Schlackenreinigungsprozessen der Fall ist. In solchen Fällen müssen Kompromisse gefunden werden, die tendenziell aber immer zu den größeren Varianten führen.

Dabei ist die Herdbelastung ein Indikator für die Energiedichte im Bad und bestimmt auch, zusammen mit dem weiteren Parameter „Abstand der Elektroden zur Wand", der Badtemperatur und den Badhöhenquoten die thermische Belastung der Seitenwände. Daher – und weil es eine einfache, leicht abzuschätzende und leicht zu kontrollierende Kenngröße ist – ist sie bei der Auslegung von Öfen für schlackenreiche Prozesse und teilweise auch für klassische Ferrolegierungsprozesse wie FeCr die bedeutendste Auslegungsgröße. Sie berechnet sich, indem die nominale Ofenleistung durch den Querschnitt des Ofeninnenraums im Neuzustand dividiert wird. Genauere Varianten wie die „Badbelastung" rechnen mit der elektrischen Nutzleistung (Ofenleistung ohne elektrische Verluste) und dem aktiven Ofenquerschnitt, dem „Bad", konnten sich aber nur in Fachkreisen etablieren.

Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die Herdbelastung umso niedriger gewählt wird, je aggressiver die Schlacke gegenüber der Ausmauerung ist und je unbestimmter die tatsächlichen Schlackenzusammensetzungen sind. Eine niedrige Herdbelastung bedeutet eine geringere Energiedichte je m² Herdfläche und prinzipiell bei richtig ausgelegtem Elektrodenteilkreisdurchmesser, respektive Elektrodenabstand zueinander, auch einen größeren Abstand von der Elektrode zur Wand.

Beim FeNi-Prozess bedeutet diese Systematik z.B. eine Herdbelastung von rund 200 kW/m² [Degel 2007]. Bei Recyclingprozessen ohne große einzubringende Schmelzenergie sind Herdbelastungen von 150 kW/m² bis 200 kW/m² üblich, bei Öfen zur Schlackenreinigung sind 100 kW/m² gebräuchlich wegen der ablaufenden Absetzprozesse – wobei die Verweilzeit ein weiterer Faktor ist – und bei energieintensiven DC-Prozessen mit nur einer Top-Elektrode und daher großem Abstand zur Wand sind es 400 kW/m² bis 600 kW/m². **Tab. 10** vermittelt einen Überblick über typische Bandbreiten der Herdbelastung für verschiedene Prozesse.

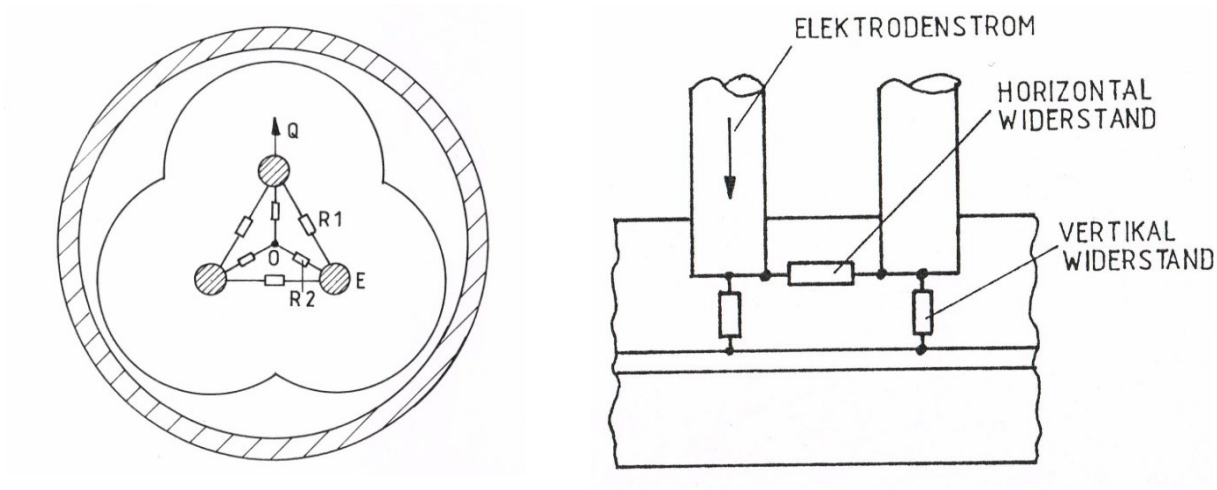
Prozess	FeNi	Absetzen	FeCr AC*	Schlacken-reinigung	Recycling	DC	Mineralien
Herdbelastung [kW/m²]	200	50-100	400	75-150	150-200	400-600	250-350

* schlackenreiche AC-FeCr-Prozesse mit System „möllergefüllter Ofen"

Tab. 10: Typische Herdbelastungen für typische Prozesse

Mehr auf den Prozess bezogen ist die Frage, wieviel zu verarbeitendes Material pro Zeit- und Flächeneinheit vom Prozess aufgenommen und verarbeitet werden kann. Hierbei sind die Grenzschicht zwischen Schlacke und zu verarbeitendem Material sowie deren Unterschiede in der Dichte von Bedeutung. Für die spezifische Aufnahme von Material sind 300 kg/m²h bis 600 kg/m²h ein üblicher Zielwert, insbesondere bei Schlackenreinigungsprozessen wird darauf geachtet, dass die spezifische Aufnahme von Reduktionsmittel im Bereich 5 kg C/m²h bis 10 kg C/m²h bleibt. Letzter Wert zielt dabei vor allem auf Reduktionsprozesse ab, die je nach Badbewegung und Grenzschichtverhalten auch sehr langsam ablaufen können. Daher wirkt sich bei Reinigungsöfen eine Kohlenstoffzugabe, die direkt in den Zulaufbereich der flüssigen Schlacke in den Ofen erfolgt, sehr positiv auf die Aufnahmefähigkeit von Kohlenstoff aus. Die sogenannte Flüssigchargierung ist bei Schlackenreinigungsöfen üblich; das Wiederaufschmelzen von z.B. vorher granulierter Schlacke ist energieintensiv (als grober Richtwert für das Einschmelzen gelten 400-500 kWh/t Eintrag) und kommt daher meistens nur als Bypass oder als Rückfallebene vor.

Der elektrische Energieeintrag ist prinzipiell anders als bei möllergefüllten Öfen. Es besteht – bei den zunächst betrachteten 3-Elektroden-3-Phasen-Öfen – auch ein elektrischer mittlerer Schaltpunkt. Anders als bei den klassischen Öfen bildet nun aber die Schlacke den Widerstand und nicht der Möller mit seinem Reduktionsmittelanteil. Es besteht ein System aus horizontalem und vertikalem Energieeintrag. Idealisiert stellt es sich dar wie in **Abb. 27** aufgezeigt.



AUFSICHT QUERSCHNITT

Q von der Elektrode generierte Wärme
E Elektrode
R1 horizontaler Widerstand
R2 vertikaler Widerstand

Abb. 27: System der elektrischen Widerstände im Schlackenbad in Aufsicht und Querschnitt [König Rath 1994]

Somit wird Energie sowohl in den unteren Teil des Schlackenbades eingebracht, als auch in den oberen Teil zwischen den Elektroden. Wird dieses Modell verfeinert, so teilen sich die horizontalen Widerstände R_h und die vertikalen Widerstände R_v noch jeweils auf in die Anteile, die von den

Seitenflächen (Index s) der Elektroden ausgehen, und in diejenigen, die von der Unterseite (Index u) der Elektroden ausgehen.

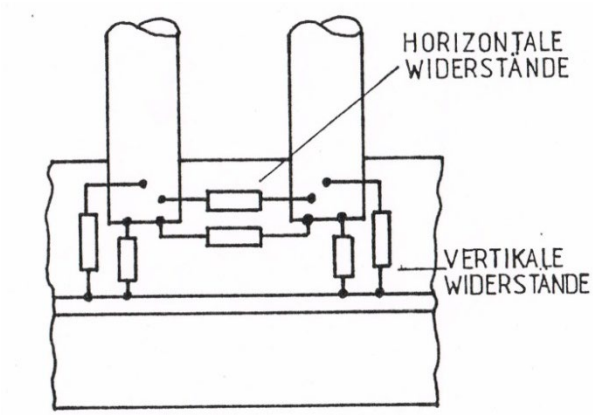


Abb. 28: Aufteilung der horizontalen und vertikalen Widerstände [König Rath 1994]

Es entsteht also ein komplexes System aus Einzelwiderständen mit spezifischer Berechnung, vgl. **Abb. 28**. Modellhaft und idealisiert sind diese als einzelne, jeweils horizontale und vertikale, Widerstande zu betrachten, die dann über die Widerstandsgesetze der Physik zu einem Ersatzwiderstand zusammengefasst werden. Dies ist dann der „Badwiderstand“.

Der Ersatzwiderstand des Schlackenbades errechnet sich demnach so:

$$R_b = \frac{1}{\frac{1}{R_{vs} + R_{vu}} + \frac{1}{R_{hs} + R_{hu}}} \tag{7}$$

R_b Elektrischer Badwiderstand (Ersatzwiderstand)

R_{vs}, R_{vu} Vertikale elektrische Widerstände, Seite (s) bzw. Unterseite (u)

R_{hs}, R_{hu} Horizontale elektrische Widerstände, Seite (s) bzw. Unterseite (u)

Je nach Elektrodendurchmesser, Schlackenbadhöhe und Eintauchtiefe ändert sich auch der vom Strom durchflossene Anteil der Schlacke, der, idealisiert wie in **Abb. 29** ersichtlich, als Widerstandsvolumen dargestellt und berechnet werden kann.

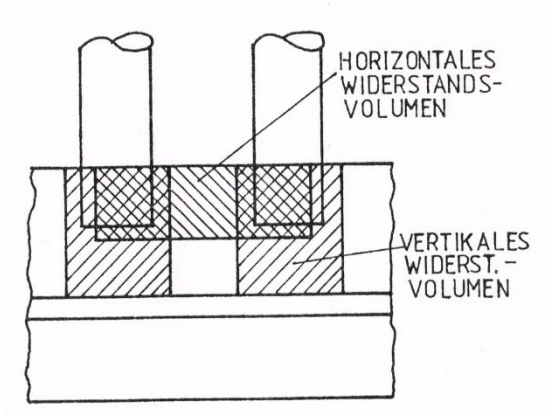
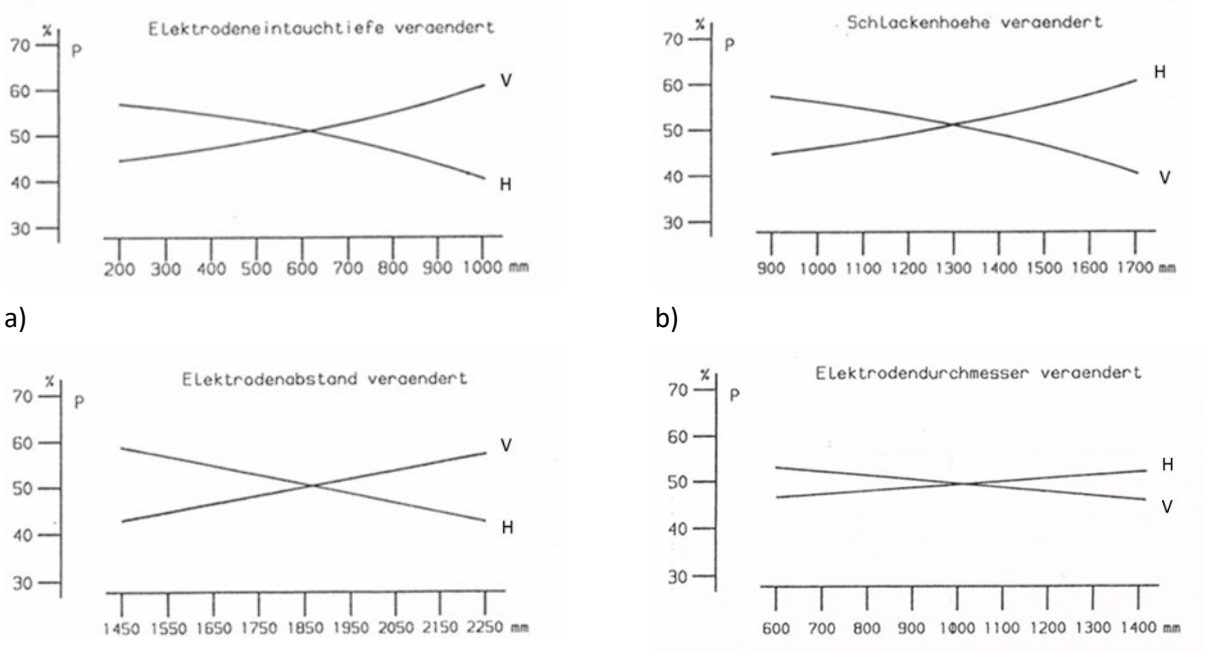


Abb. 29: Horizontale und vertikale Widerstandsvolumina im Schlackenbad [König Rath 1994]

Durch die möglichen Variationen ändert sich somit auch die Energieaufteilung. Die einzelnen Anteile des horizontalen und vertikalen Energieeinbringens verändern sich, was entsprechend für Optimierungen und spezielle Betriebsweisen genutzt werden kann. Tief eingetauchte Elektroden können etwaigen Anbackungen am Ofenboden entgegenwirken, mit hoch stehenden Elektroden können an der Oberfläche kaltes neues Eintragsmaterial oder entstandene Verkrustungen gut geschmolzen werden. Der Widerstand, oder besser der spezifische elektrische Widerstand, der Schlacke bestimmt dabei, welche Gesamtleistung in welcher Kombination der Elektrodenpositionen eingebracht werden kann. Die **Abb. 30** beschreibt sehr eindrucksvoll, wie schon kleinere Variationen der genannten Parameter das Verhältnis des horizontalen und vertikalen Leistungseintrags verändern. Das Bild in **Abb. 30a** geht von einer Eintauchtiefe der Elektrode von 600 mm aus, bei einem Elektrodendurchmesser von 1.000 mm, einem Elektrodenmittenabstand von 1.850 mm und einer Schlackenbadhöhe von 1.300 mm. Bei 600 mm Eintauchtiefe teilen sich die vertikalen (V) und horizontalen (H) Widerstände etwa in einem Verhältnis 50:50 auf. Bei Reduzierung der Eintauchtiefe um 50 % auf 300 mm werden ca. 58 % der Leistung horizontal und 42 % der Leistung vertikal eingebracht. In **Abb. 30b** wird bei unveränderten anderen Parametern durch Verringerung der Schlackenbadhöhe von 1.300 mm auf 1.000 mm der horizontale Anteil des Widerstandes (der bei gleichen Strömen mit dem Anteil der Leistung gleichzusetzen ist) von 50 % auf 43 % verringert. Bedeutsam sind Veränderungen des Elektrodenabstands (**Abb. 30c**). Eine Vergrößerung um 400 mm erhöht den vertikalen Anteil des Widerstands von 50 % auf 60 %, wobei sich folgerichtig der horizontale Anteil auf 40 % verringert. Relativ geringen Einfluss hat bei diesem Beispiel der Elektrodendurchmesser, wie **Abb. 30d** zeigt.



a) b)

c) d)

Abb. 30, a) bis d): Einfluss von Parameteränderungen auf die Aufteilung des Energieeintrags für beispielhafte Ofenparameter [König Rath 1994]

Auf dieses System wiederum, das vom Prinzip her übertragbar ist, hat die mechanische Auslegung großen Einfluss. Kleine Elektroden-Teilkreisdurchmesser, geringe Schlackenbadhöhen und große

Elektrodendurchmesser generieren nur kleine Widerstandsvolumina. Umgekehrt bedeuten große Teilkreisdurchmesser, hohe Badstände bei geringer Eintauchtiefe der Elektroden – und interessanterweise auch kleine Elektrodendurchmesser – große Widerstände.

Ergänzt um den Verlustwiderstand entsteht hieraus der Herdwiderstand, das Maß aller Dinge für die elektrische Auslegung. Der Verlustwiderstand beinhaltet auch die durch den Wechselstrombetrieb bedingten induktiven Verluste, so dass auch vom ohmschen Systemwiderstand gesprochen werden kann. Aufgrund dieses komplexen Systems bedeuten teilweise einzelne mechanische Änderungen (wie Elektrodendurchmesser) größere elektrische Änderungen.

Der Verlustwiderstand bestimmt – multipliziert mit dem Quadrat des Elektrodenstromes – die elektrische Verlustleistung. In der Regel liegt dessen nominaler Wert bei deutlich unter 1. Es wird ersichtlich, dass ein niedriger Verlustwiderstand umso wichtiger ist, je niedriger auch der Badwiderstand ist, da niedrige Badwiderstände aufgrund der nötigen hohen Elektrodenströme auch große elektrische Verluste zur Folge haben. Bei hohen Badwiderständen hingegen sinkt der prozentuale Anteil der Verlustwiderstände stetig; seine Bedeutung wird gering. Dies zeigt das nachfolgende Diagramm **Abb. 31** exemplarisch.

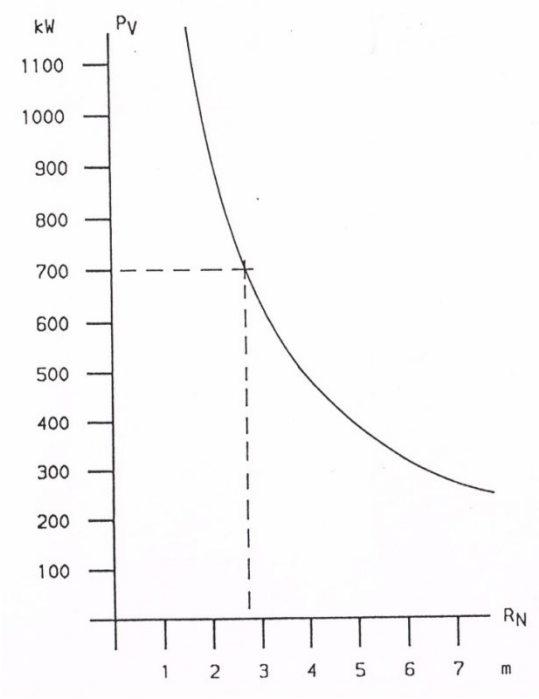


Abb. 31: Bedeutung des Verlustwiderstandes in Abhängigkeit vom Nutz-/Badwiderstand [König Rath 1994]

Diese Beziehung lässt sich durch ein Beispiel (gestrichelte Linien in **Abb. 31**) näher veranschaulichen: Ein Elektrodenstrom I von 20 kA führt bei einem angenommenen Verlustwiderstand R_v=0,58 mΩ gemäß der allgemeinen Gleichung (8) zu einer Verlustleistung P_v von ca. 700 kW. Die Nutzleistung P_n beträgt bei einem Nutzwiderstand R_n=2,7 mΩ und dem Elektrodenstrom I=20 kA etwa 3.240 kW. Demzufolge machen bei diesem Beispiel eines kleinen Ofens die elektrischen Verluste mit 700 kW über 20 % der elektrischen Nutzleistung von 3.240 kW aus.

Ausgehend von diesen beschriebenen Widerständen und dem Leistungsbedarf, der sich aus der gewünschten Produktionsrate und dem metallurgischen Energiebedarf ergibt, erfolgt die elektrische Auslegung der Anlage. Im nachfolgenden Schaubild **Abb. 32** ist dieser Weg für einen runden Ofen mit etwa 15 MW Nennleistung beispielhaft beschrieben. Die wesentlichen Gleichungen des Elektroreduktionsofens im Wechselstrombetrieb sind

$P = 3 \times R \times I^2$ für 3-Elektrodenöfen bzw. (8)

$P = 6 \times R \times I^2$ für 6-Elektrodenöfen (9)

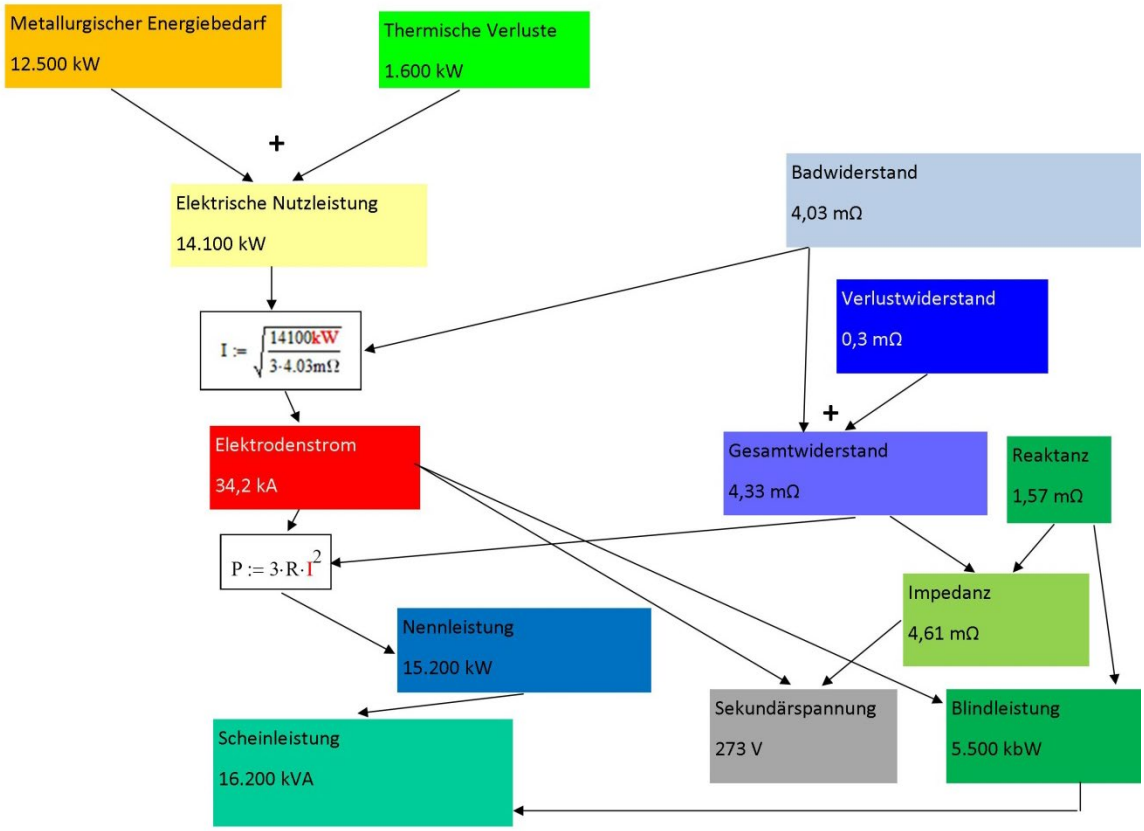


Abb. 32: Beispielhafter Weg der elektrischen Auslegung

Aus der Summe des metallurgischen oder theoretischen Energiebedarfs und den thermischen Verlusten eines SAF ergibt sich die elektrische Nutzleistung, aus der sich mit Hilfe des zuvor ermittelten Badwiderstandes der Elektrodenstrom errechnen lässt. Der Badwiderstand, addiert mit dem elektrischen Verlustwiderstand (hier werden in der Regel zunächst Erfahrungswerte angesetzt), ergibt den Gesamtwiderstand, aus dem sich in Kombination mit dem berechneten Elektrodenstrom die Nennleistung ergibt. Damit die Scheinleistung als Basis für die zu wählende Transformatorleistung mit dem zugehörigen Spannungsbereich ermittelt werden kann, ist danach aus dem Gesamtwiderstand „R“ und der Reaktanz „X“ die Impedanz „Z“ zu ermitteln. Über die Gleichung

$$S = 3 \times Z \times I^2 \quad (10)$$

ergibt sich die minimal erforderliche Scheinleistung „S“.

Bei der Auslegung von SAF wird vielfach die Reaktanz als Einflussgröße für die Transformatorleistung unterschätzt, in wenigen Fällen aber auch überschätzt. Sie wird vor allem von den Abständen der elektrischen Leiter im Wechselstromsystem bestimmt und kann z.B. durch eng zusammengeführte Hochstromleitungen (es müssen Ströme von bis zu 100 kA, vereinzelt 150 kA, transportiert werden) positiv beeinflusst werden. Die Reaktanz bestimmt mit der Wurzel aus der Summe ihres Quadrates und der des Gesamtwiderstandes die Transformatorleistung. Das bedeutet, dass die Reaktanz einen großen Einfluss auf die Transformatorleistung hat, wenn der Gesamtwiderstand des Ofens eher niedrig ist. Bei Anlagen bzw. Prozessen mit hohen Badwiderständen ist hingegen die Höhe der Reaktanz unbedeutend; in diesen Fällen zahlt sich eine optimierte Gestaltung nicht aus. Dieser Zusammenhang wird durch das nachfolgende Diagramm **Abb. 33** exemplarisch für einen Elektroreduktionsofen mit 20.000 kW Nennleistung bei möglichen Gesamtwiderständen von 0,5 mΩ bis 5 mΩ für Reaktanzen von 0,5 mΩ, 1,0 mΩ, 1,5 mΩ, 2,0 mΩ und 2,5 mΩ dargestellt.

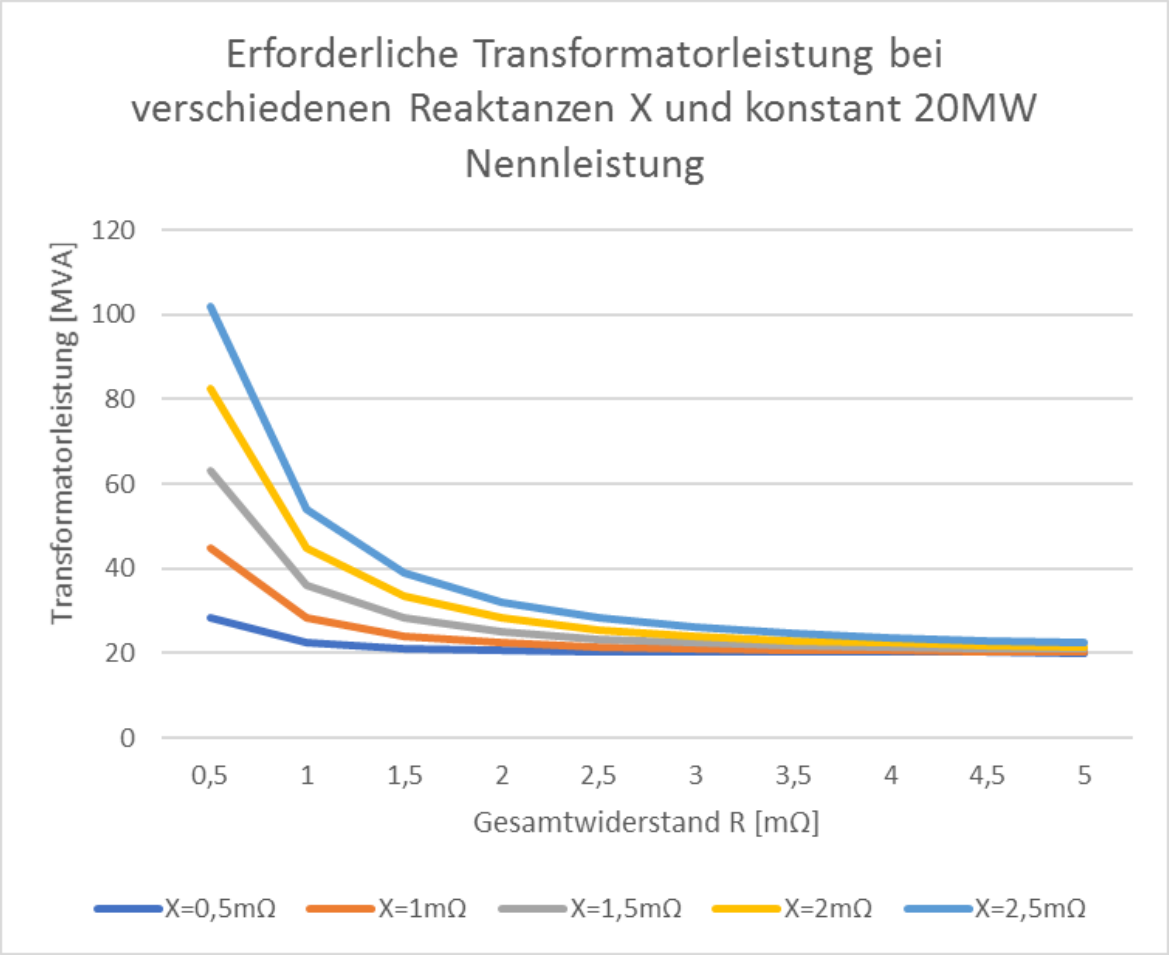


Abb. 33: Einfluss der Reaktanz auf die Transformatorleistung als Funktion des Gesamtwiderstands

Der Elektrodendurchmesser bzw. die maximal mögliche Elektrodenbelastung und somit der maximal einzubringende Strom und die resultierenden mechanischen Abmessungen limitieren letztendlich die Ofenleistung. Ohne Variationen beim Energieeintrag (vgl. unten) sind runde Öfen mit 3 Elektroden und Leistungen oberhalb etwa 70 MW kaum darstellbar. Entweder werden dann Elektroden-durchmesser von rund 2.000 mm benötigt oder Gefäßdurchmesser von rund 20.000 mm. Erstere werden prozess- und steuerungstechnisch träge und sind daher nur langsam regelbar, letztere mit

ihren extrem große runden Gefäßen werden tendenziell mechanisch instabil und verlangen nach Rahmenkonstruktionen, weil der selbstverspannende und selbsttragende Effekt eines Ringes nicht mehr greift. Diese selbsttragende Konstruktion ist aus mechanischer Sicht der große Vorteil runder Öfen. Hier ist die im Einzelfall optimale Grenze auszuwählen [Kunze 2001].

Solche Rahmen sind bei rechteckigen Öfen, die mit drei oder sechs Elektroden ausgeführt werden können, erforderlich und ermöglichen höhere Leistungen und/oder je nach Prozess auch ein effektiveres Energieeinbringen [Gasik Handbook Ferroalloys 2013]. Die rechteckigen Öfen mit drei Elektroden finden sich vorzugsweise in Schlackenreinigungsöfen und Schmelzöfen. Da sie prinzipiell wie ein auseinandergebogener Rundofen verschaltet werden und grundsätzlich auch fast so betrieben werden können (in der damaligen Sowjetunion gab es auch mindestens einen 7,5 MVA FeMn-SAF in rechteckiger Form) [Riss 1963], bringt der rechteckige Drei-Elektroden-Ofen das Problem der elektrischen Asymmetrie mit sich. Die Hochstromleitungen sind unterschiedlich lang und verschieden trassiert. Das bewirkt unterschiedlich große elektrische, ohmsche und induktive, Verluste in den einzelnen Phasen des Drei-Phasen-Wechselstromsystems. Es kommt demnach also zu unterschiedlichen Reaktanzen und somit Blindleistungen, die seitens des Energieversorgers ausgeglichen werden müssen.

Aus diesen Gründen sind rechteckige Öfen mit drei Elektroden in Reihe in der Regel nur bis etwa 20 MW wirtschaftlich einsetzbar und elektrisch vertretbar.

Anders ist es bei rechteckigen Öfen mit sechs Elektroden in Reihe. Hier sind jeweils zwei Elektroden mit einer Phase verbunden. Dies ermöglicht eine gewisse individuelle Regelbarkeit, es führt zu nahezu identischen Hochstromleitungen im Aufbau und bringt die zunächst ungewohnte Besonderheit mit, dass eine Widerstandsveränderung einer Elektrode unmittelbaren Einfluss auf das Energieeinbringen der benachbarten Elektrode an der gleichen Phase hat.

Sechs-Elektroden-Öfen sind aktuell das Mittel der Wahl, um SAF in einer Größenordnung von etwa 60 MW bis 100 MW im AC-Modus umzusetzen, technisch aber auch für Öfen kleinerer Leistungen realisierbar, sofern die Ofengeometrie Platz für 6 Elektroden bietet.

Von der Energieverteilung her folgen die Rechtecköfen mit ihrer Form der Elektrodenanordnung den tatsächlichen Reaktionszonen nicht so gut wie Rundöfen mit ihren kreisförmig angeordneten Elektroden. Dies macht sich auch darin bemerkbar, dass Rechtecköfen mit etwa 20 % geringerer Herdbelastung ausgelegt werden als ansonsten baugleiche Rundöfen.

Zur Verbesserung des Energieeinbringens wird teilweise eine versetzte Anordnung der Elektroden vorgeschlagen [DE 102013224610 2015]. Ein solches Arrangement der Elektroden, vgl**. Abb. 34**, bewirkt größere reale, widerstandsrelevante Abstände zwischen den Elektroden und insbesondere bei Durchströmung des Ofens mit Schlacke auch ein Generieren von Reaktionen in den Randbereichen. Bei Prozessen, in denen mittels Randbeschickung gezielt inaktive Bereiche an den Seitenwände gewollt sind, ist eine solche Anordnung jedoch eher kontraproduktiv, von daher ist sie vorzugsweise bei Schlackenreinigungs- und Steinschmelzprozessen zu finden.

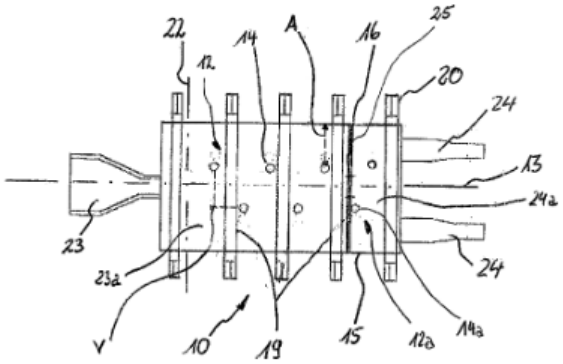


Abb. 34: Auszug aus Patentschrift DE 102013224610, Original Handzeichnung
[DE 102013224610 2015]

Das Energieeinbringen ist bezogen auf das elektrische Widerstandsystem bei Rechtecköfen nicht wesentlich anders als bei Rundöfen. Es gibt einen vertikalen und einen horizontalen Energieeintrag, und beide Formen gibt es prinzipiell doppelt, jeweils bezogen auf die Seiten und die Unterseiten der Elektroden, vgl. **Abb. 27** und **Abb. 28**.

Bei Öfen der Schlackenreinigung und allen Prozessen, die einen Reduktionsmitteleintrag erfordern, kann eine weitere, dritte Komponente hinzukommen: die elektrische Querströmung zwischen den Elektroden. Im Gegensatz zu den anderen Widerständen ist diese Komponente prinzipiell unerwünscht. Auf der Schlacke liegender Koks / liegende Kohle hat einen geringeren Widerstand als Schlacke oder Möller und leitet daher den Strom direkt über diese Schicht von Elektrode zu Elektrode. Der Energieeintrag dort ist jedoch unproduktiv, der Koks schmilzt nicht, es bildet sich eine Art Kurzschluss, die bei starker Ausprägung einen Energieeintrag in das Schlackenbad nahezu unmöglich macht.

Eine solche Querströmung ist nicht immer leicht zu identifizieren. Der erfahrene Ofenbetreiber bemerkt sie aber, wenn die elektrische Steuerung auf Änderungen an der Eintauchtiefe nur noch marginal oder gar nicht mehr reagiert.

Vermeiden lässt sie sich nur bedingt, da eine Kohlenstoffabdeckung zur Reduktion, aber gerade auch zur Wärmeisolation des Bades benötigt wird. Verringern lässt sie sich, wenn die Chargierrohre oder dergleichen für den Kohlenstoff nicht wie üblich symmetrisch zwischen den Elektroden angeordnet werden, sondern asymmetrisch, also näher an einer als an der benachbarten anderen Elektrode. Darüber hinaus sind auch Anordnungen direkt im Zulaufbereich flüssiger Schlacke – falls vorhanden – möglich, da dies den Kontakt zwischen Schlacke und Kohlenstoff optimiert und die Schichtdicke verringert.

Die vorhergehenden Abschnitte haben die Auslegung von Elektroreduktionsöfen beschrieben, die entweder mit in den Möller eingetauchten Elektroden betrieben werden und von Öfen, die mit in die Schlacke eingetauchten Elektroden betrieben werden. Eine weitere Leistungssteigerung ist, wie nachfolgend beschrieben, aufgrund der physikalischen Eigenschaften der Elektroden, der mechanischen Abmessungen der Öfen und der Stromübertragung im Möller bzw. der Schlacke bei den beschriebenen Betriebsweisen nicht möglich.

Da Elektroden insbesondere in AC-SAF aufgrund des sogenannten Skineffektes den Strom vorrangig über die äußeren Flächenanteile leiten, sinkt die auf den gesamten Elektrodenquerschnitt bezogene Elektrodenbelastung mit größer werdendem Elektrodendurchmesser. Während z. B. bei Elektroden von 1.200 mm Durchmesser spezifische Belastungen von 7 A/cm² möglich sind, beträgt der Maximalwert bei 2.000 mm Durchmesser nur noch rund 5 A/cm².

Größere Ofendurchmesser und in Folge dessen größere Elektrodenabstände erfordern zunehmenden Aufwand für die mechanische Stabilität des Stahlbaus (z. B. Rahmenträger); die Energieverteilung wird parallel dazu ungleichmäßiger.

Von der elektrischen Seite her erfordern höhere Elektrodenströme bei relativ kleinen Widerständen im Bad aufgrund der Einflusses der Quadrate des Elektrodenstromes immer höhere Blindleistungen – gemäß der Gleichung

$$P_b = 3 \times X \times I^2 \tag{11}$$

(für 3-Elektroden-SAF) bzw.

$$P_b = 6 \times X \times I^2 \tag{12}$$

(für 6-Elektroden-SAF) – und Transformatorleistungen, vgl. auch **Abb. 32**.

Die möglichen Maßnahmen zur Erhöhung des Badwiderstandes sind limitiert: Die Abstände der Elektroden können nicht beliebig vergrößert werden und größere Badhöhen vergrößern die Gefahr von Metall- und Schlackenanbackungen im Ofen.

Um diesen Begrenzungen zu entgehen, sind Elemente des EAF (Electric Arc Furnace) auch beim Reduktionsofen nutzbar. Indem die Elektroden nicht mehr in die Schlacke eingetaucht werden, wird in Verbindung mit ausreichend hohen Widerständen die Bildung eines Lichtbogens erreicht. Dieser Lichtbogen hat bekannterweise eine hohe Energiedichte und hohe Strahlungsenergie. Diese Energie lässt sich gut nutzen, um den eigentlich Schmelzprozess im Ofen sehr schnell ablaufen zu lassen und das Schlackenbad von dieser Aufgabe zu entlasten. Im Idealfall wird über den Lichtbogen so viel an Energie eingebracht, wie durch Abgas, thermische Verluste in den Seitenwänden, dem Deckel und durch Strahlung verloren gehen, und zum Erwärmen benötigt wird. Dem Schlackenbad obliegt dann vor allem die eigentliche Reduktionsarbeit. Auf diese Art kann insgesamt deutlich mehr Leistung in den Ofen eingebracht werden, bei ansonsten identischer Ofengröße.

Daher wurde dieses Prozedere auch zunächst bei Umbauten zur Leistungssteigerung genutzt. Die Grundabmessungen der Öfen konnten beibehalten werden; lediglich das Kühlsystem musste gerade im oberen Bereich der Seitenwände an die stärkeren Wärmestrahlungsbelastungen durch den Lichtbogen angepasst werden. Die Gesamtherdbelastung steigt natürlich an, so dass auch im Bereich der Seitenwandausmauerung Änderungen in der Regel erforderlich sind [Degel 2007].

Erste Öfen tasteten sich an den Lichtbogenbetrieb mit geringen Lichtbogenanteilen heran (25 %), von vornherein so geplante Anlagen wurden mit 40 % Lichtbogenanteil konzipiert. Neueste Anlagen versuchen gar, bis zu 75 % der Gesamtenergie über den Lichtbogen einzubringen.

Der Regelung obliegt besonderes Augenmerk: Der Lichtbogen verändert sich im System stetig, die elektrischen Parameter obliegen fortlaufenden, meist kleineren Änderungen. Dies bedeutet, dass eine klassische Regelung der Elektrodenpositionen über die hydraulischen Verstellmechanismen zwar recht schnell reagiert, die mechanische Anlage dem aber nicht folgen kann. Das Resultat sind oftmals unproduktive dauernde Auf- und Abbewegungen der Elektrode. Eine oft vergessene Maßnahme ist eine „alte Bekannte“: Eine Totzeit im Regelungssystem „beruhigt“ die Ofensteuerung. Allerdings geschieht dies auf Kosten der Regelgenauigkeit. Seit dem Anfang des 21. Jahrhunderts wird dieses Problem mittels Thyristorsteuerungen angegangen, die elektrischen Phasen anschneiden und die Charakteristik und die effektive Leistung des Stromes beeinflussen. Dies geschieht sehr schnell und effektiv. Die etwas höheren Blindleistungen können in Kauf genommen werden [König Köneke 2018].

Die Auslegung solcher FeNi (und ähnlicher) Anlagen mit kombiniertem Widerstands-plus-Lichtbogen-Eintrag ist komplexer als die von Widerstandsanlagen.

Die Ofengeometrie folgt vor allem dem Energieeinbringen im Schmelzbad und der Schlacken-charakteristik, also der Belastung der Ausmauerung. Für die elektrische Auslegung wird die gewünschte Leistungsverteilung in Lichtbogen und Schlackenbad aufgeteilt. Daraus entsteht ein Zielsystem für das Schlackenbad und ein Zielsystem für den Lichtbogen.

Das Widerstandssystem für das Schlackenbad ist bis heute nur teilweise aufgelöst. Im Gegensatz zu dem Betrieb mit eingetauchten Elektroden gibt es nur teilweise und als Rechenbasis nutzbare Simulationen. Die Fragestellung umfasst vor allem die Form der Stromausbreitung im Schlackenbad zwischen dem unteren Ende des Lichtbogens und dem Metallbad. Im ersten Ansatz kann vorläufig von einer Art Stempel oder einem Konus ausgegangen werden, der im Mittel etwa dem halben Elektrodendurchmesser entspricht. Eine eher schwache Abhängigkeit vom Elektrodendurchmesser ist gegeben; der Widerstand geht vom kleinen Durchmesser des Lichtbogens aus und nicht vom Durchmesser der Elektrode. Die Erfahrung zeigt zudem, auch aus dem Betrieb von EAF-Anlagen heraus, dass der Lichtbogen Schlacke wegdrückt, hervorgerufen durch seine Reaktionen im Gasraum unterhalb der Elektrode und des Lichtbogens. Je nach Leistung kann von etwa 200 mm ausgegangen werden, um die der elektrisch als Widerstand nutzbare Schlackenpegel im Bereich der Elektroden absinkt.

Dies bedeutet auch, dass der Energieeintrag punktförmiger erfolgt, mit hoher Energiekonzentration im Bereich um die Elektroden herum, nicht zuletzt, weil der Abstand Lichtbogen zum Metall in den allermeisten Fällen deutlich kleiner wird als der Abstand zur benachbarten Elektrode. Physikalisch bedeutet dies, dass der elektrische Widerstand zwischen den Elektroden, d.h. horizontal, sehr hoch ist im Verhältnis zum vertikalen Widerstand zwischen Lichtbogen und Metallbad und daher zwischen den Elektroden nur ein minimaler Strom fließt. Dort wird wenig Wärme generiert.

Noch mehr als bei konventionellen Elektroreduktionsöfen spielt bei der Dimensionierung mit Lichtbogen betriebener Öfen die Belastung der Seitenwände eine Rolle. Daher wird ein großes Augenmerk auf die Herdbelastung gelegt. Aufgrund der besseren Flächennutzung bei Rundöfen kann die Herdbelastung etwas höher als bei Rechtecköfen gewählt werden. Für FeNi-Anlagen mit Lichtbogenbetrieb gelten folgende Richtwerte:

- Runde Öfen 200 kW/m² bis 220 kW/m²,
- Rechteckige Öfen 180 kW/m² bis 200 kW/m².

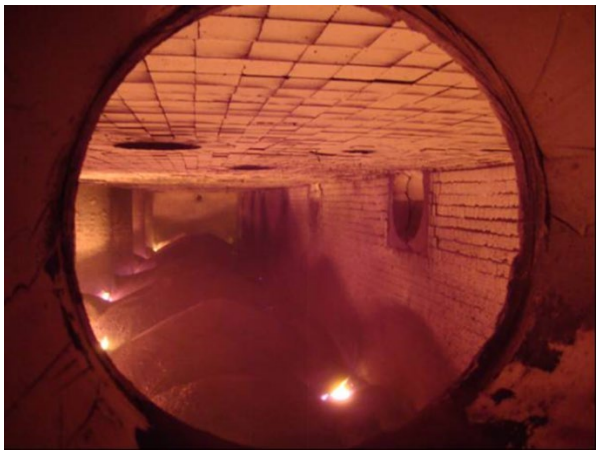


Abb. 35: Rechteckiger FeNi-SAF mit gerader Decke [SMS 2017]

Abb. 36: Rechteckiger FeNi-SAF mit gewölbter Decke [SMS 2017]

Bei Rechtecköfen ist darüber hinaus auch das Längen-Breiten-Verhältnis von Bedeutung. Während der eher seltene Drei-Elektroden-Rechteck-Ofen mit einem Längen-Breiten-Verhältnis von etwa 2,6 bis 2,7 ausgelegt wird, ist es beim großen Ofen mit sechs Elektroden eher ein Verhältnis von 3,2 bis 3,4. In einem besonderen Fall ist sogar ein Verhältnis von 3 bis 3,2 folgerichtig – bei Einsatz einer Randbeschickung, wie in **Abb. 35** und **Abb. 36** durch Fotos dokumentiert. Eine solche Randbeschickung bedeutet das gezielte Chargieren des Rohmaterials an die Seitenwand, um dort die Temperatur der Schlacke zu senken. Der Einsatz einer Randbeschickung muss schon bei der Planung und beim Layout eines SAF berücksichtigt werden, da zum zielgerichteten Zuführen des Rohmaterials das Design des Beschickungssystems, wie in **Abb. 37** gezeigt, anzupassen ist.

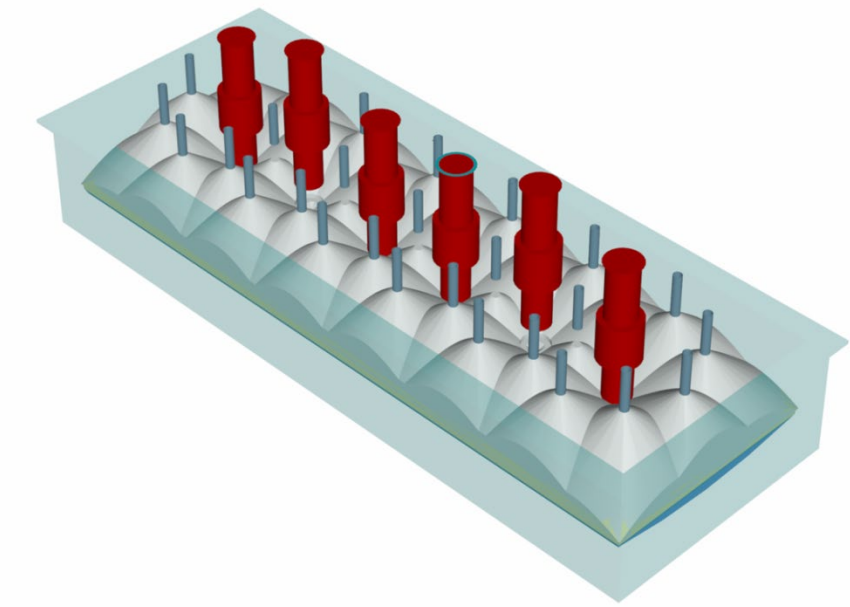


Abb. 37: 3D Simulation der Beschickung eines 6-Elektroden-SAF [Degel 2007]

Somit bildet sich eine bewusst inaktive Zone vor den Seitenwänden, so dass diese Öfen in der Folge breiter werden. Umgekehrt heißt das auch, dass Anlagen eine gewisse Mindestbreite benötigen, um einen ausreichenden Abstand zwischen Elektrode bzw. eher dem Lichtbogen und der Ausmauerung sicherzustellen. Bei Anlagen ohne Lichtbogenbetrieb und in Verbindung mit einer Kohlenstoff-Ausmauerung ist dies aber auch nötig, um ein Überspringen des Stromes von der Elektrode zur Wand anstelle zur Schlacke zu verhindern.

Bei allen Fragestellungen drehte es sich bislang überwiegend um die horizontalen Abmessungen der Öfen. Die Höhe des Herds eines SAF festzulegen, ist komplex und hängt von vielen Faktoren ab. Bei den zunächst beschriebenen Anlagen zu Si-, FeSi- und FeCr-Produktion spielten vor allem die Stärke der Möllerschicht über dem Metall und die Sicherung eines ausreichenden Gasvolumens oberhalb der Mölleroberfläche eine Rolle. Der Gasraum lässt bei allen Ofentypen den Ofen „atmen“ und stellt zum einen genügend Verbrennungsluft für entstandene Reduktionsgase bereit, sorgt aber auch für eine Vergleichmäßigung der Abgasvolumenströme.

Bei FeNi-SAF bestimmen vor allem die Schlackenbadhöhe, eine optionale Speichermöglichkeit für FeNi, die Stärke der Badabdeckung bzw. der Möllerschicht auf der Schlacke und die Leistung des Lichtbogens eine Rolle. Der Lichtbogen erfordert Distanz, um die Wärmebelastung der ausgemauerten Ofendeckel-Unterseite zu limitieren. Das nachfolgende Beispiel erläutert dies. Bei einem SAF mit 100 MW Nennleistung sind dies zum Beispiel etwa max. 0,5 m FeNi-Höhe (Metallbad), ein Schlackenbad von meist etwa 1 m Höhe, eine Abdeckung von im Mittel etwa 1,5 m und 4 m bis 6 m weitere Höhe im Gasraum. Der Gasraum bildet darüber hinaus einen Gasspeicherraum, der kurzfristige, kurzzeitige Druckerhöhungen durch spontane Reaktionen von einbrechendem, verkrusteten Möller in das Schlackenbad abfangen kann und die erhöhten Gasmengen teilweise egalisiert an die Gasreinigung weiterleitet.

Die Auslegung des Transformators erfolgt grundsätzlich ähnlich wie oben für Widerstandsöfen beschrieben. Basierend auf den beschriebenen Überlegungen zur Gestalt des Widerstandes im Schlackenbad unterhalb des Lichtbogens, der erforderlichen elektrischen Nutzleistung (analog zu **Abb. 32**) und dem gewünschten Lichtbogenanteil an der Gesamtleistung kann der erforderliche Elektrodenstrom berechnet werden. Mit diesem Elektrodenstrom kann die über den Schlackenbadwiderstand abfallende Spannung berechnet werden. Aus dem Schlackenbadwiderstand folgt im Zusammenhang mit der angestrebten Zielleistung und dem Elektrodenstrom der erforderliche Lichtbogenwiderstand, und es kann somit die erforderliche Lichtbogenspannung ermittelt werden. Für die Länge des Lichtbogens wird meist auf die von den EAF-Technikern übernommene „Faustformel“ zurückgegriffen, nach der 10 V etwa 1 cm Lichtbogen entsprechen.

Da die Thyristortechnik jedoch auch zusätzliche, variable Blindleistung und spezielle Leistungsfaktoren (meist um einen Wert von 0,7 herum) mit sich bringt, erfolgt bei solchen Öfen die finale Abstimmung der Elektrik gemeinsam zwischen den Experten für die eigentliche Dimensionierung und den Experten für die Ofenleistungsversorgung. Bei allen Berechnungen, bei denen der Schlackenwiderstand zugrunde gelegt wird, sind dabei die spezifischen Widerstandswerte bzw. deren Kehrwerte, die spezifischen Leitfähigkeitswerte, der Schlacken erforderlich.

2.4 Prozessführung und elektrisches System

Die Prozessführung im Reduktionsofen und somit auch für Nickelöfen wird im Wesentlichen

- von den Durchsatzmengen,
- von der Ofengröße und Ofenleistung,
- vor allem von der Schmelztemperatur des Ferronickel,
- von der Liquidustemperatur der Schlacke,

bestimmt. Durch die Calcinierung im Drehrohr (vgl. **Abschnitt 2.1**) gelangt vorbehandeltes Erz in den Ofen, welches eine geringe Vorreduktion aufweist. Nickel ist am Beispiel des in **Tab. 11** genannten asiatischen Erzes mit einem Grad von 20 % vorreduziert, Eisen mit seinen bei niedrigeren Temperaturen beginnenden Reaktionen allerdings schon zu 70 %. Da der Nickelgehalt, wie eingangs in **Abschnitt 2.1** beschrieben, gering ist, führt das Calcine (vorbehandeltes Nickelerz) in großen Mengen Schlackenbildner im eigentlichen Sinne des Wortes mit. Der beschriebene Anteil der Schlacke je Tonne Produkt steht dabei auch im Zusammenhang mit dem Typ des Ferronickels, z. B. FeNi10 oder FeNi25. Beide Liquidustemperaturen, der sich bildenden Schlacke und des sich bildenden Metalls, müssen im Bad überschritten werden. Dies kann allerdings dazu führen, dass entweder Schlacke oder Metall zur Überhitzung neigen, was sich nur durch andere Rohstoffe oder durch Einengen des Betriebsfensters vermeiden lässt.

In der Regel ist der zur Reduktion erforderliche Kohlenstoff schon im Calcine mit eingebunden, so dass bei FeNi-Prozessen das Reduktionsmittel dicht beim Metalloxid legt und auf diese Art der Reduktionsprozess erleichtert wird. Eine weitere Zugabe von Kohlenstoff ist in den Öfen zwar möglich, aber nicht die Regel. Dies erleichtert den Ofenbetrieb und auch das Ofendesign, da anderenfalls aufgrund der meist großen geometrischen Abmessungen der Anlagen viele Beschickungsrohre vorzusehen wären.

Eintrag und Produkte	Erz asiatische Herkunft							Erz südamerikanische Herkunft						
Elemente	**Ni**	**NiO**	**FeO**	**Fe_2O_3**	**SiO_2**	**MgO**	**C**	**Ni**	**NiO**	**FeO**	**Fe_2O_3**	**SiO_2**	**MgO**	**C**
Calcine [M%]	0,4	2,2	14,6	6,9	42	28	2	0,4	2,5	10	8	44	27	1,9
	Calcinetemperatur 800°C							Calcinetemperatur 780°C						
Schlacke [M%]	0	0,1	12	0	51	34	0	0	0,2	13	0	51	31	0
	Schlackentemperatur 1.625°C							Schlackentemperatur 1.580°C						
Metall [M%]	19						2	31						0,3
	Metalltemperatur 1.560°C							Metalltemperatur 1.530°C						

Tab. 11: Vergleich zweier unterschiedlicher Erze mit ihrem Calcine, der entstehenden Schlacke und dem entstehenden Ferronickel sowie den zugehörigen Temperaturen, nach [SMS Archiv 2012]

Im Ofen selbst wird das Calcine mittels Buckets und Fördereinrichtungen wie Kränen, Monorails oder Schienentransport zum Ofen transportiert und in der Regel noch heiß in den Ofen chargiert. Diese Heißchargierung ist energiesparend und minimiert die Reoxidation während des Abkühlens und/oder langer Transportwege.

Das heiße Calcine gelangt auf diese Weise auf und in die heiße Schlacke, wo der Reduktionsprozess abläuft. Die Temperaturführung der Schlacke bzw. der Energieeintrag hat so zu erfolgen, dass das kontinuierliche Chargieren zu keinem nennenswerten Temperaturabfall führt.

Bei einem konventionell betriebenen SAF, das heißt beim Betrieb mit Elektroden, die in die Schlacke eingetaucht sind, erfolgt der Energieeintrag möglichst zwischen den Elektroden und der Eintrag des Calcine eben auch dort. So wird ein ausgewogener Energieeintrag erreicht, genau dort, wo Energiezufuhr benötigt wird.

In Fällen von tendenziell überhitzter Schlacke – und daher geringer Neigung zur gewünschten Bildung von inaktiven Bereichen nahe der Ausmauerung – bietet sich die sogenannte „Randbeschickung“ an. Dann wird Calcine gezielt durch entsprechend angeordnete Beschickungsrohre vor die Seitenwände chargiert, um dort eine quasi inaktive und nur langsam wegschmelzende Schutzschüttung vor der Ausmauerung zu bilden, wie in **Abschnitt 2.3** bereits näher beschrieben, vgl. **Abb. 35**, **Abb. 36** und **Abb. 37**.

Der Elektroreduktionsofen hat die Aufgabe, Metalle aus Erzen zu lösen und zu reduzieren. Bis auf die Ausnahme der reinen Schlackenreinigungsöfen ist daher das Metall das gewünschte Produkt. Der Energieeintrag erfolgt dabei jedoch über den Reststoff des Prozesses, die Schlacke, oder auch über die Einsatzstoffe selbst. Es sind auch die Stoffe mit dem größten Anteil im Ofen. Es befinden sich mindestens zwei Phasen, zwei verschiedene Stoffe, im Ofen.

Nun haben beide Stoffe, Metall und Schlacke, unterschiedliche Dichten, was eine physikalische Trennung ermöglicht. Die Dichten der Metalle liegen meist bei 5 t/m³ bis 8 t/m³, bei FeNi25 bei 8,1 t/m³, die Dichten der Schlacken meist bei 2,6 t/m³ bis 3,5 t/m³. Einige Beispiele für Dichten, um diese Werte einzuordnen, zeigt **Tab. 12**.

Metall	FeSi75	CaSi	FeMn	SiMn	FeCr
Dichte in t/m³	3,2	2,2	7,3	6,3	7,1

Tab. 12: Dichte verschiedener Legierungsmetalle [Durrer/Volkert 1972]

Um diesen Effekt nutzen zu können, gibt es bei Reduktionsöfen grundsätzlich mehrere Ausführungsformen des Abstichs:

- die Anordnung von getrennten Abstichen für Metall und Schlacke auf unterschiedlichen Niveaus,
- einen gemeinsamer Abstich und eine anschließende Kaskadentrennung über in der Regel mindestens eine dreifache Kaskade,

- einen Überlauf auf hohem Niveau für Schlacke und einen eher selten genutzten Metallabstich in Bodennähe (meist nur bei Schlackenreinigungsöfen).

Abb. 38: Metallabstich in eine Pfanne (eigene Aufnahme)

Bei FeNi-SAF werden in der Regel getrennte Abstiche eingesetzt, schon aufgrund der großen Schlackenmenge. Metall wird meistens in Pfannen abgestochen, wie es **Abb. 38** exemplarisch zeigt. Teilweise und insbesondere bei leistungsstarken Öfen ist parallel zu den Pfannen eine Granulationsanlage angeordnet.

Meist sind mehrere Schlackenabstiche vorgesehen, die dann wechselweise benutzt werden können. Diese werden mit Rücksicht auf das Design von Gießhallen und ggf. Granulationsanlagen mit Abstand von den Metallabstichen platziert, ggf. auch auf einer anderen Seitenfläche. Kaskadenlösungen finden sich hingegen oft bei Manganöfen, Konzepte mit Überlauf bei Schlackenreinigungs- oder Recyclingöfen.

In der Praxis müssen allerdings weitere Aspekte berücksichtigt werden. Kleine Mengen an Schlacken auf dem Metall lassen sich abziehen, größere bedeuten Qualitätsverluste. Dies ist vor allem ein Problem, wenn der Metallabstich zu lange geöffnet bleibt und in dessen Folge Schlacke mit austritt. Abhilfe schafft hier nur die Kontrolle der Abstichzeiten, die Berechnung der zu erwartenden Badstände, die diskontinuierliche Messung von Metall- und Schlackenpegel mit den dafür vorgesehenen Lanzen und/oder auch eine kameraunterstützte Schlackendetektion mittels Infrarottechnologie, die eine sichere automatisierte Unterscheidung zwischen Metall und Schlacke während des Abstichvorgangs ermöglicht [Zahorszki 1999].

Beim Betrieb mit Lichtbogen stellt sich noch mehr als beim Betrieb mit eingetauchten Elektroden die Herausforderung, die Temperatur in den Bädern zu steuern und zu kontrollieren. Auf dieses System wird in **Abschnitt 3.2** noch näher eingegangen.

2.5 Elektrische Widerstände der Schlacken

2.5.1 Schlacken und ihre Klassifizierung

„Schlacke bezeichnet in der Metallurgie einen glasig oder kristallin erstarrten Schmelzrückstand nichtmetallischer Art. Es handelt sich dabei um ein Stoffgemisch, das sich aus basischen und sauren Oxiden zusammensetzt.“ [Hasse 2000] Die Schlacken entstehen bei der Herstellung von Metallen aus Erzen, welche als Gestein in der Erdkruste vorkommen. Der Begriff „Rückstand“ zeigt dabei, dass die Schlacke in der Regel nicht das einzelne Produkt ist, sondern ein Reststoff. Der Prozess der Metallgewinnung, der Reduktion, konzentriert sich dabei meist nur auf ein Element. Da allerdings der Metallgehalt in Erzen eher gering ist, Kupfer beispielsweise schon ab einem Mindestgehalt von 0,4 % abbauwürdig ist [DERA Kupfer 2013], sind Schlacken vielfach synthetische Gesteine, die von der Zusammensetzung her weitgehend den natürlichen Gesteinen entsprechen – vermindert um die Gehalte an Metallen und Metalloxiden, meist sogar nur eines Metalls.

Dies bedeutet, dass Schlacken und Ausgangserze oft ähnliche Analysen haben. Unterschiede bestehen aber in den physikalischen Eigenschafen wie Porosität, Dichte und Löslichkeit.

Wie bei Gesteinen bzw. Erzen finden sich auch typische Klassen von Schlacken. Diese lassen sich in Abhängigkeit ihrer Hauptbestandteile gut einteilen. Je nach Anzahl der wesentlichen Komponenten können ihre Eigenschaften gut in Zweistoff-, Dreistoff- oder Vierstoffdiagrammen dargestellt werden.

Von Bedeutung sind dabei insbesondere die sich je nach Zusammensetzung ändernden Phasenzustände der Schlacken und hier insbesondere die Liquidustemperaturen. Als Beispiel sei in **Tab. 13** die Zusammensetzung einer typischen Schlacke eines Roheisenprozesses eines Reduktionsofens aufgeführt:

Komponenten	Al_2O_3	CaO	FeO	MgO	S	SiO_2
Anteile [Massen %]	5	41	2	11	5	36
Abstichtemperatur 1.580 °C, Schlackenproduktion 300 kg/t Metall						

Tab. 13: Typische Schlacke eines SAF-Roheisenprozesses

Entsprechend der wesentlichen Komponenten kann diese Schlacke als CaO-MgO-SiO_2-Schlacke eingeordnet werden.

CaO-MgO-SiO_2

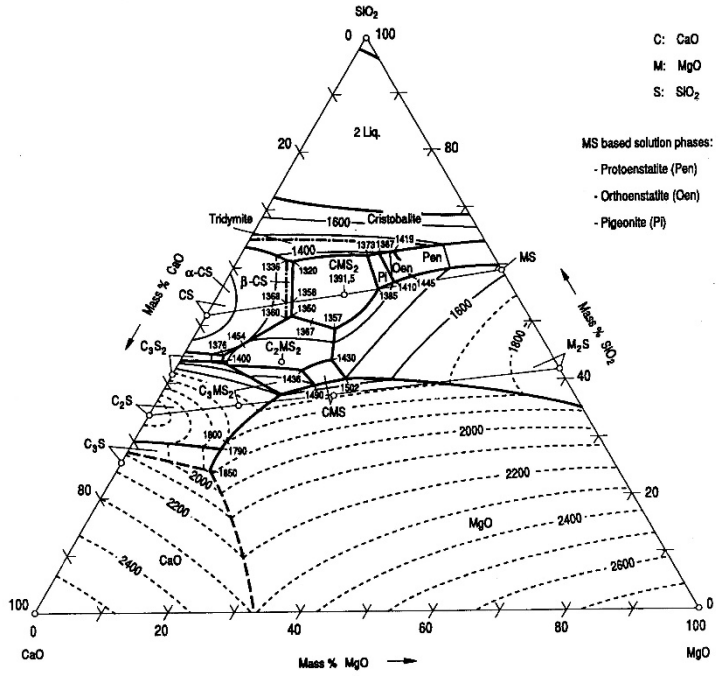


Abb. 39: Dreistoffdiagramm CaO-MgO-SiO_2 [Slagatlas 1995]

Werden die drei wesentlichen Komponenten betrachtet und diese entsprechend auf 100 % Gesamtanalyse skaliert, kann die obige Zusammensetzung der Schlacke aus der Roheisenerzeugung (vgl. **Tab. 13**) in das Dreistoffdiagramm **Abb. 39** eingetragen werden. Dies wird in **Abb. 40** gezeigt. Das Skalieren verfälscht zwar etwas die Gesamtzusammensetzung, ist aber verbreitet und in der Regel praktikabel. Ein alternativer Weg wäre der Eintrag der genauen Anteile der Komponenten der Schlacke; dann ergäbe sich kein Schnittpunkt mehr, sondern ein weiteres Dreieck im dreieckigen Diagramm, welches einen Bereich des wahrscheinlichen Zustands lokalisieren würde.

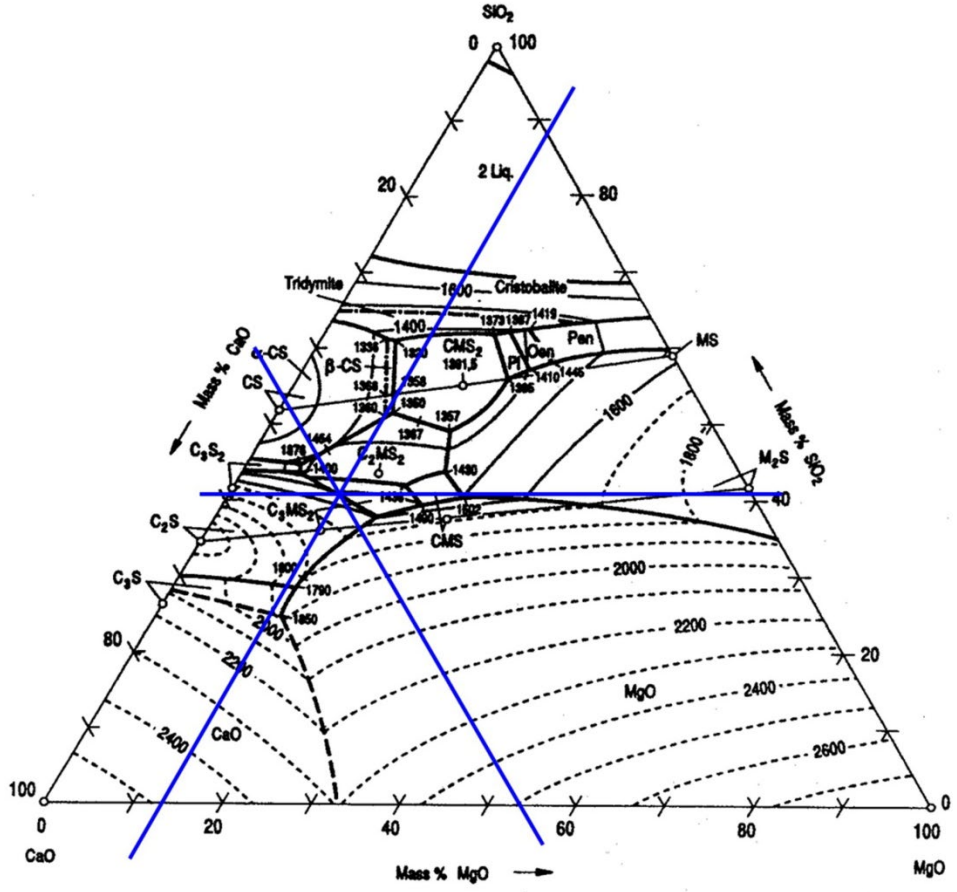


Abb. 40: Dreistoffdiagramm mit skalierter Schlackenzusammensetzung, nach [Slagatlas 1995]

In den letzten Jahren werden immer mehr Erze verarbeitet und Produkte erschmolzen, die Schlacken mit immer höheren Schmelzpunkten bilden. Dies bedeutet auch, dass die physikalischen Eigenschaften der Schlacke in immer höheren Temperaturbereichen untersucht werden müssen. Dies betrifft Viskosität, Dichte, thermische Leitfähigkeit und die in dieser Arbeit behandelte elektrische Leitfähigkeit.

2.5.2 Die Struktur von Schlacken und die Leitfähigkeit

Die Struktur von Schlacken im festen Zustand ist vergleichsweise einfach: Metallkationen sind in einem dreidimensionalen kristallinen Netzwerk von Sauerstoffionen umgeben. Erst im schmelzflüssigen Zustand werden diese Bindungen aufgebrochen, die Ketten gelöst [Coudurier 1985].

Die in vielen Schlacken, auch in FeNi-Schlacken, vorkommenden Siliziumoxide stellen dabei eine starke Bindung dar. Jedes Siliziumatom ist von vier Sauerstoffatomen umgeben, wie in **Abb. 41** dargestellt, jedes Sauerstoffatom steht im Kontakt mit 2 Siliziumatomen [Coudurier 1985]. Die räumliche Struktur ähnelt einem Tetraeder [Pier 2019].

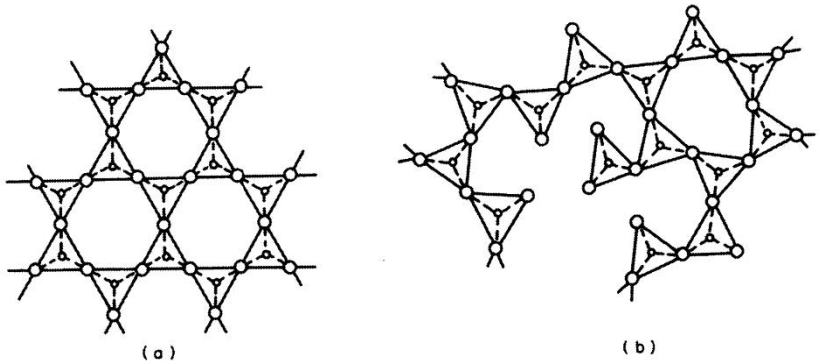


Abb. 41: Struktur von Siliziumoxiden, Kristallgitter, (a) fester Zustand, (b) schmelzflüssiger Zustand [Coudurier 1985]

Die Verbindung mit Metalloxiden wie FeO oder MgO, aber auch CaO, erhöht die ansonsten schlechte Leitfähigkeit reiner SiO_2-Schmelzen stark. Silizium löst bei Anwesenheit von FeO, MgO oder CaO die stromtransportierenden Ionen. Neben diesem eher elektronischen Effekt wird angenommen, dass auch die Mobilität und nicht nur die Präsenz der Ionen eine Rolle spielt. Zur Mobilität gehören die Größe der Ionen und die Viskosität, welche allerdings bei hohen Schlackentemperaturen schwer zu messen ist [Coudurier 1985]. Als Maß für die Mobilität hierfür kann ein Vergleich der notwendigen Aktivierungsenergien (auch Platzwechselenergie genannt, die für eine Reaktion erforderlich ist, um die Art natürliche Barriere zwischen Reaktionspartnern zu überwinden [IUPAC 2019] [Römpp 1995]) genutzt werden, die mit größer werdendem Anteil basischer Oxide wie z. B. Na, Mg oder Ca geringer wird, vgl. **Abb. 42**.

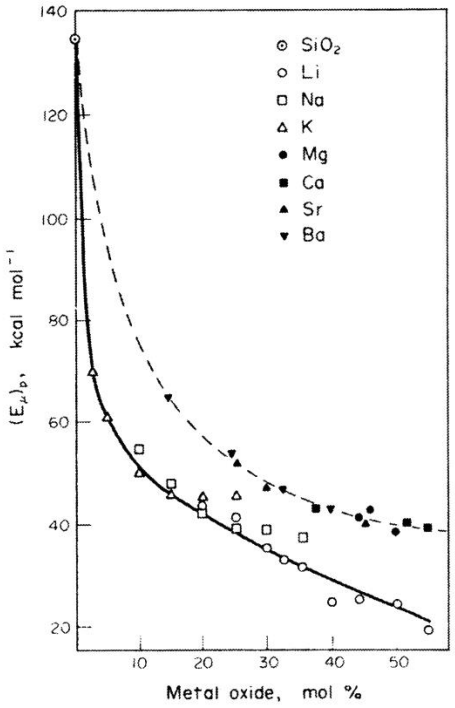


Abb. 42: Einfluss von Flussmitteln/Zusätzen auf die Aktivierungsenergie einer SiO_2-Schmelze [Coudurier 1985]

2.5.3 Der Schlackenatlas – das Standardwerk für die Bestimmung von Schlackeneigenschaften

Eine Google-Recherche unter dem englischen Stichwort „slag“ zeigt rund 70 Millionen Ergebnisse. Bei eingegrenzter Suche nach „metallurgical slag“ werden immer noch 700.000 Ergebnisse gezählt. Eine ähnliche Anzahl ergibt die Suche nach dem deutschen Wort „Schlacke“. Die meisten Ergebnisse betreffen Fragen zu Zusammensetzungen, Phasen, Schmelzpunkten, Reststoffen und Prozessen. Wenn nach dem zusammenhängenden Stichwort „slag conductivity“ gesucht wird, erzielt Google nur noch 552 Treffer. Dies stellt natürlich keine wissenschaftliche Recherche dar, gibt aber eine Tendenz gut wieder.

In älterer Standardliteratur für Ferrolegierungen, „Metallurgie der Ferrolegierungen“ [Durrer/Volkert 1972], „Handbuch der technischen Elektrochemie“ [Eger 1956] oder „Ferrolegierungen“ [Eljutin 1953] finden sich Angaben zu Schlacken meist der jeweiligen Legierung oder einem Prozess zugeordnet. Es dauerte bis Anfang der 80er Jahre des 19. Jahrhunderts, bis eine große Literatursammlung allein zum Thema Schlacken erschien.

Einen sehr konzentrierten Überblick bietet der Schlackenatlas des Verlages Stahl Eisen, der zweisprachig englisch/deutsch 1981 erschien [Schlackenatlas 1981]. Denen sich schon damals ändernden Anforderungen an die Schlackenmetallurgie, dem Ruf nach Internationalisierung folgend und unter Berücksichtigung der weiteren bis dato veröffentlichten Untersuchungen erschien 1995 im gleichen Verlag der stark überarbeitete englischsprachige „Slagatlas“ [Slagatlas 1995]. Der Aufbau wurde beibehalten, einige Diagramme auch, andere wurden hinzugefügt, vermeintlich weniger interessante aber auch weggelassen. In 16 Kapiteln werden alle relevanten Eigenschaften von Schlacken beschrieben. Dazu werden jeweils Daten zu verschiedenen Schlackenbestandteilen, Schlackenzusammensetzungen und Schlackentemperaturen zusammengetragen und zum Teil weitergehend ausgewertet und interpretiert. In beiden genannten Ausgaben werden nicht nur Schmelzpunkte und andere physikalische Eigenschaften beschrieben, sondern auch Themen wie die thermische (wichtig für Reaktionsbeschreibungen und Feuerfestgestaltung) und die elektrische (behandelt in der vorliegenden Arbeit) Leitfähigkeit behandelt. Auf diese Weise können auch vergleichende Betrachtungen zwischen thermischer und elektrischer Leitfähigkeit getätigt werden (**vgl. Abschnitt 7.2**).

Jüngere Literatur findet sich vereinzelt in Kongressbeiträgen wie zur INFACON (International Ferro-Alloys Congress), Fachzeitschriften wie „The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy“ oder in Ausschreibungen und Inbetriebnahmeberichten von Anlagenbetreibern und Lieferanten der metallurgischen Industrie, vgl**. Abschnitt 2.5.4**.

Im Folgenden wird auf relevante Literatur zur elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken des Typs der FeNi-Produktion eingegangen, beginnend mit Beiträgen im ersten Schlackenatlas [Schlackenatlas 1981].

Die im Rahmen der Arbeit behandelten Schlacken aus der FeNi-Produktion können als Dreistoffsysteme dargestellt werden, als SiO_2-FeO-MgO-Schlacken. Wird das meist auch enthaltene Aluminiumoxid mit berücksichtigt, so ergibt sich ein Vierstoffsystem SiO_2-FeO-MgO-Al_2O_3. Allerdings findet sich kein einziges Beispiel dieser beiden Schlacken im Schlackenatlas. Enthalten sind allerdings

Schlacken, welche CaO oder MnO anstelle von MgO enthalten und Schlacken, die Al_2O_3, aber kein FeO aufweisen.

Aus diesem Grund kann eine Eingrenzung der zu berücksichtigenden spezifischen elektrischen Schlackenleitfähigkeit nur über Annäherungen und Suche nach Analogien erfolgen. Schlackendiagramme zeigen für eine Al_2O_3-CaO Schlacke (Zweistoffsystem), vgl. **Abb. 43**, auffällig qualitativ ähnliche Verläufe als auch Messwerte wie für CaO-SiO_2 Schlacken, vgl. **Abb. 44**. Hieraus kann ein – zumindest im Zusammenspiel mit CaO – ähnliches Verhalten von Al_2O_3 und SiO_2 abgeleitet werden.

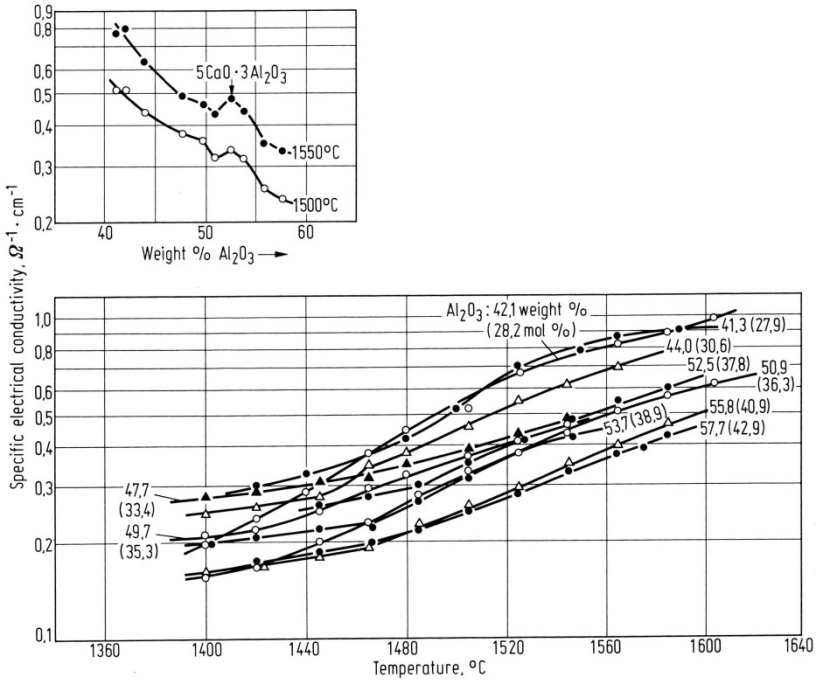


Abb. 43: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von Al_2O_3-CaO Schlacken als Funktion der Temperatur [Mori 1952]

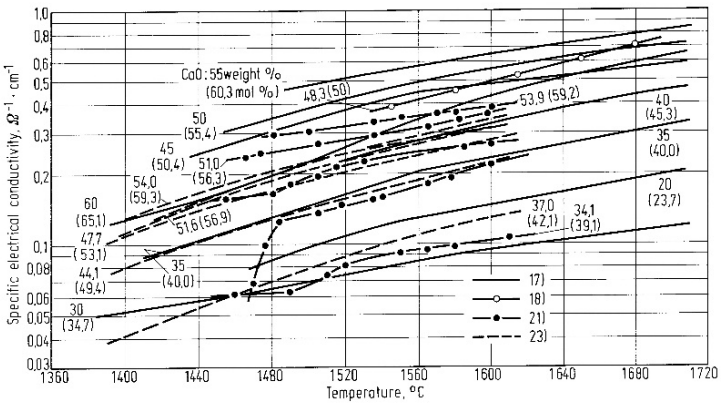


Abb. 44: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von SiO_2-CaO Schlacken als Funktion der Temperatur [Steel 1972]

Die Einbeziehung des Diagramms des Dreistoffsystem FeO-MnO-SiO_2 in eine Annäherung an die zu Grunde liegende FeO-MgO-SiO_2-Schlacke erscheint zunächst gewagt, da nur eine orthographische Ähnlichkeit vorliegt. Allerdings sind die MnO-Gehalte mit < 15 % eher gering. Wird späteren eigenen Messungen vorgegriffen, kann festgestellt werden, dass die Untersuchungen in **Abb. 45** bei Zusammensetzungen mit FeO-Gehalten oberhalb 50 % und SiO_2-Gehalten zwischen 10 % und etwa 30 % ähnliche Leitfähigkeiten aufzeigen, wie sie nachher bei den Messungen in **Abschnitt 5.4** beschrieben werden.

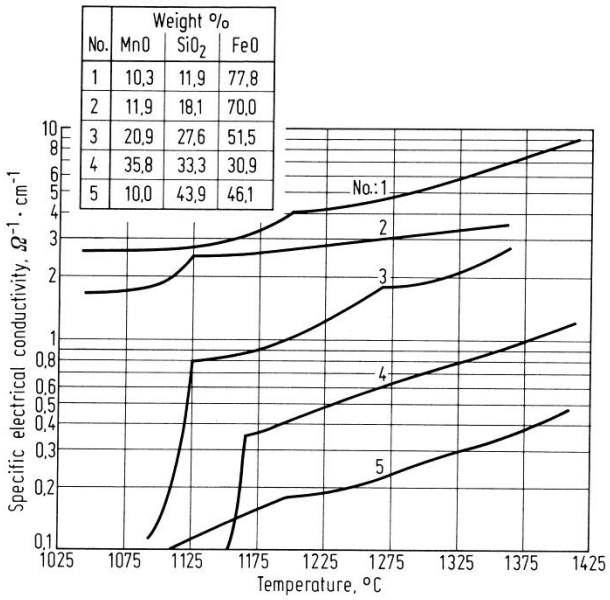


Abb. 45: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von FeO-MnO-SiO_2-Schmelzen [Mori 1952]

Tab. 14 zeigt elektrische Leitfähigkeiten für das Dreistoffsystem CaO-Al_2O_3-SiO_2 [Winterhager Greiner 1966]. Die Tafel lässt sich nutzen, wenn die weiter unten in **Abb. 49** beschriebene Analogie von CaO und MgO berücksichtigt und CaO im ersten Ansatz mit MgO gleichsetzt wird. Da jedoch FeO kein Bestandteil dieser Schlacken ist, ist die Eignung für die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit einer FeO-MgO-SiO_2-Schlacke sehr limitiert. Ein möglicher Ansatz ist die oben beschriebene Zusammenfassung von SiO_2 und Al_2O_3 und die der Metalloxide MgO und FeO, vgl. **Abb. 46**, was allerdings zu einer dreifachen Zusammenfassung von CaO, MgO und FeO führt. **Abb. 46** zeigt am Beispiel der Auswirkungen von zulegierten Elementen, dass die meisten Metalloxide (farbig markiert) grundsätzlich oft ähnliche Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit haben. Der **Abschnitt 6.3** beschäftigt sich noch näher mit diesen Beziehungen.

				$\varkappa$ [$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$]					log $\varkappa$
Slag no.	CaO	Al_2O_3	SiO_2	1350 °C	1400 °C	1450 °C	1500 °C	1550 °C	
1	35	5	60	0.035	0.051	0.071	0.095	0.119	$-8182/T+3.649$
2	35	10	55	0.032	0.047	0.066	0.090	0.116	$-8545/T+3.774$
3	35	15	50	0.034	0.049	0.070	0.094	0.118	$-8576/T+3.809$
4	35	18	47	0.033	0.048	0.069	0.093	0.117	$-8697/T+3.873$
5	35	19	46	0.036	0.052	0.072	0.097	0.123	$-8212/T+3.619$
6	35	20	45	0.031	0.046	0.064	0.085	0.107	$-8061/T+3.538$
7	40	5	55	0.053	0.076	0.106	0.145	0.186	$-8485/T+3.946$
8	40	10	50	0.049	0.072	0.101	0.137	0.176	$-8485/T+3.922$
9	40	13	47	0.048	0.071	0.099	0.135	0.174	$-8458/T+3.900$
10	40	14	46	0.055	0.078	0.109	0.146	0.187	$-8273/T+3.831$
11	40	15	45	0.052	0.075	0.105	0.144	0.185	$-8576/T+3.994$
12	40	20	40	0.047	0.066	0.089	0.129	0.169	$-8848/T+4.101$
13	45	5	50	0.082	0.166	0.159	0.207	0.260	$-7636/T+3.622$
14	45	6	49	0.081	0.114	0.157	0.206	0.258	$-7788/T+3.707$
15	45	8	47	0.078	0.112	0.155	0.202	0.250	$-7776/T+3.691$
16	45	9	46	0.085	0.118	0.163	0.214	0.272	$-7848/T+3.757$
17	45	10	45	0.075	0.111	0.153	0.200	0.249	$-7776/T+3.687$
18	45	15	40	0.081	0.113	0.156	0.203	0.252	$-7697/T+3.654$
19	45	20	35	0.068	0.099	0.142	0.191	0.242	$-8636/T+4.152$
20	50	5	45	0.090	0.128	0.188	0.254	0.349	$-9030/T+4.955$
21	50	10	40	0.064	0.123	0.181	0.247	0.343	$-9182/T+4.571$
22	50	15	35	0.089	0.126	0.185	0.253	0.347	$-9152/T+4.565$
23	50	20	30	-	-	0.126	0.238	0.320	$-8533/T+4.185$
24	43.6	11.4	45	0.063	0.089	0.128	0.167	0.215	$-8303/T+3.906$
25	42.6	11.4	46	0.076	0.094	0.138	0.183	0.230	$-8758/T+4.201$
26	41.6	11.4	47	0.066	0.092	0.131	0.175	0.226	$-8455/T+4.012$
27	38.0	20.0	42.0	0.032	0.043	0.070	0.100	0.140	$-9486/T+4.355$
28	45.3	17.6	37.1	0.050	0.074	0.106	0.150	0.201	$-9199/T+4.365$
29	43.6	18.2	38.2	0.046	0.069	0.100	0.143	0.200	$-9407/T+4.459$
30	41.9	18.7	39.4	0.040	0.060	0.089	0.129	0.182	$-9703/T+4.581$
31	40.0	19.4	40.6	0.038	0.057	0.084	0.121	0.171	$-9703/T+4.553$
32	36.8	19.3	43.9	0.031	0.045	0.066	0.094	0.132	$-9407/T+4.279$
33	35.2	18.5	46.3	0.027	0.041	0.061	0.038	0.125	$-9792/T+4.437$
34	32.8	17.2	50.0	0.022	0.033	0.050	0.073	0.104	$-10000/T+4.501$
35	29.4	15.5	55.1	0.016	0.024	0.035	0.051	0.072	$-9822/T+4.248$
36	35.2	25.9	38.9	0.024	0.037	0.056	0.083	0.121	$-10415/T+4.725$
37	33.4	29.7	36.9	0.020	0.034	0.051	0.077	0.112	$-10653/T+4.893$
38	31.7	33.3	35.0	0.019	0.030	0.046	0.069	-	$-10742/T+4.899$
39	30.0	37.0	33.0	0.017	0.027	0.042	0.063	0.093	$-10890/T+4.941$
40	30.0	20.0	50.0	0.026	0.024	0.035	0.049	0.069	$-9407/T+3.999$
41	45.0	13.0	42.0	0.062	0.091	0.130	0.182	0.251	$-8961/T+4.315$
42	45.0	17.0	38.0	0.059	0.056	0.124	0.174	0.241	$-9050/T+4.344$
43	32.0	22.0	46.0	0.018	0.027	0.040	0.057	0.081	$-9703/T+4.329$
44	36.0	22.0	42.0	0.025	0.059	0.057	0.082	0.115	$-9674/T+4.369$
45	40.0	22.0	38.0	0.038	0.056	0.080	0.214	0.157	$-9140/T+4.210$

Tab. 14: Elektrische Leitfähigkeit von CaO-Al_2O_3-SiO_2-Schmelzen [Winterhager Greiner 1966], Darstellung: [Schlackenatlas 1981]

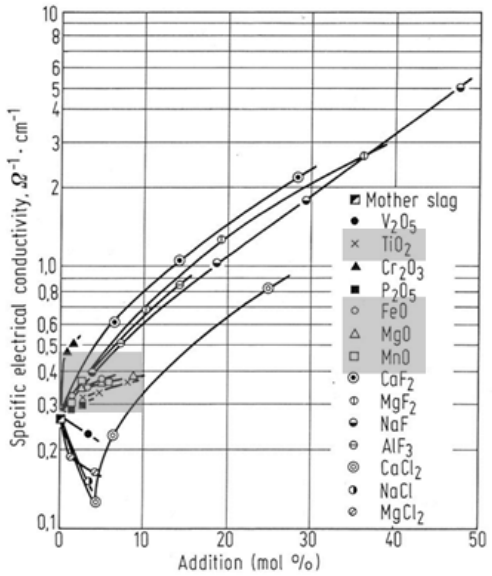


Abb. 46: Einfluss des Zulegierens von Metalloxiden zu einer Ausgangsschlacke mit 14 % Al_2O_3, 43 % CaO und 43 % SiO_2 bei 1.400 °C Schlackentemperatur [Schlackenatlas 1981]

Letztendlich zeigen diese Ausführungen, dass im ersten Schlackenatlas keine Daten für typische FeNi-Schlacken verfügbar sind, erst recht nicht für Temperatuten oberhalb von 1500 °C.

Die zweite und wohl auch letzte Ausgabe des Schlackenatlas des VDEh-Verlages Stahleisen bringt zu bekannten viele interessante neue Diagramme [Slagatlas 1995]. Im Unterschied zur ersten Ausgabe sind auch einzelne veröffentlichte wissenschaftliche Untersuchungen zu ähnlichen Schlacken in neuen Diagrammen zusammengefasst worden; das heißt, dass eine stärkere redaktionelle, wissenschaftliche Arbeit geleistet wurde. Es findet sich auch eine Zusammenstellung von Arbeiten von Untersuchungen von Inouye, Weinhardt, Narita, Boanar, Bobok und Victorvich aus den Jahren 1910 bis 1986 [Slagatlas 1995]. Diese Zusammenfassung zeigt mit **Abb. 47** die elektrische Leitfähigkeit einer Zweistoffschlacke mit FeO und SiO_2. Nachgewiesen wird mit den zueinander passenden Messungen die stark zunehmende Leitfähigkeit mit geringer werdendem SiO_2-Gehalt – oder im Umkehrschluss der stark leitfähigkeitfördernde Einfluss von FeO.

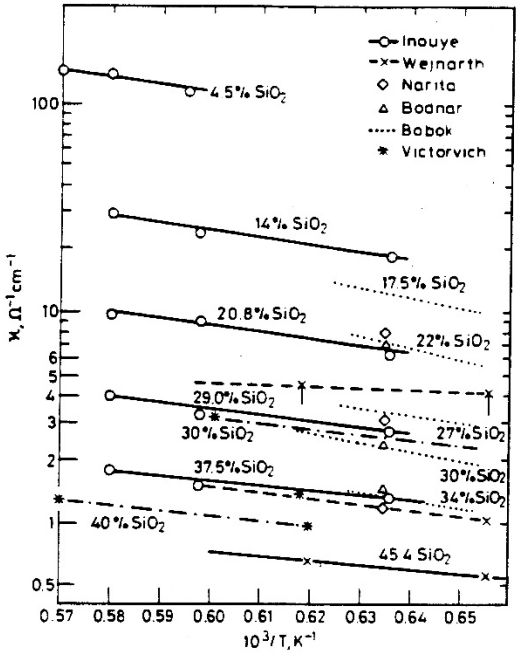


Abb. 47: Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von FeO_x-SiO_2-Schmelzen [Slagatlas 1995]

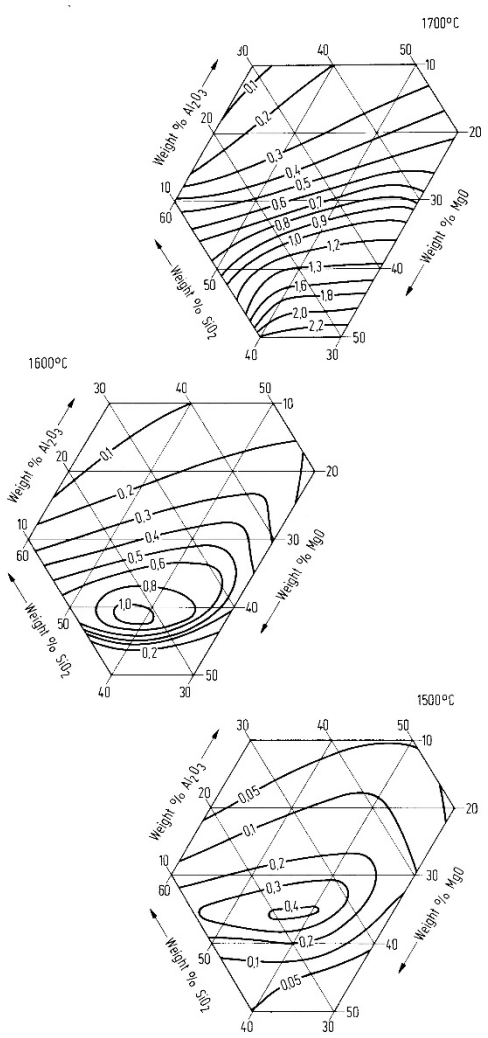


Abb. 48: Linien gleicher elektrischer Leitfähigkeit von Al_2O_3-MgO-SiO_2-Schmelzen bei 1.500 °C, 1.600 °C und 1.700 °C, zusammengestellt aus mehreren Messungen [Slagatlas 1995]

Die **Abb. 48** [Slagatlas 1995] ist einige der wenigen Zusammenstellungen von Schlackenleitfähigkeiten auch für Temperaturen oberhalb von 1.500 °C. Beschrieben werden Dreistoffdiagramme mit den Komponenten Al_2O_3, MgO und SiO_2, FeO wird nicht berücksichtigt. Den späteren Versuchsergebnissen vorweggreifend kann aber bereits erwähnt werden, dass sich der in **Abschnitt 5.4.1** beschriebene Versuch RKD 3 bei 1.600 °C und das Diagramm für 1.600 °C in der **Abb. 48** wechselseitig bestätigen.

Ein Diagramm kommt den beschriebenen Schlacken der FeNi-Schlacken sehr nahe, beschränkt sich aber auf genau eine Temperatur von 1.300 °C: Das Vierstoffdiagramm CaO-FeO-MgO-SiO_2 [Slagatlas 1995]. Der vierte Stoff ist dabei nicht fix oder in einer dritten Dimension aufgetragen, sondern es werden CaO- und MgO-Gehalte zu einer Größe zusammengefasst. Die Werte drei einzelner Untersuchungen, von Adachi [Adachi 1961], Bodar [Bodnar 1979] und Narita [Narita 1975], sind in **Abb. 49** zusammengefasst und erkennbar zueinander passend, was die Darstellung untermauert. Um den eher geringen Einfluss verschiedener MgO-Gehalte aufzuzeigen sind die entsprechenden Anteile in Massen% in Klammern an die jeweiligen Messpunkte angezeichnet worden. Mit 1.300 °C untersuchter Schlackentemperatur ist dieses Diagramm jedoch für die vorliegende Arbeit nahezu

unbrauchbar, da die üblichen FeNi-Schlacken bei 1.300 °C schon teigig werden und die Betriebstemperaturen mit 1.450 °C bis 1.650 °C deutlich höher liegen.

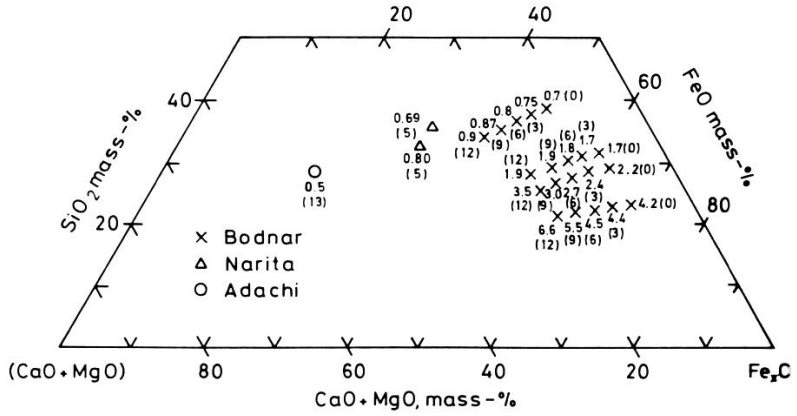


Abb. 49: Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 1.300 °C aufgetragen in ein Pseudo-Ternärdiagramm [Slagatlas 1995]

Wird dieser Ansatz, die Zusammenfassbarkeit oder gemeinsame Betrachtung von CaO und MgO, auf die oben erwähne **Tab. 14** [Winterhager Greiner 1966] übertragen, so kann diese **Tab. 14** besser genutzt werden.

2.5.4 Einzelliteratur

Wesentliche Veröffentlichungen wurden in die beiden Ausgaben des Schlackenatlas aufgenommen und teilweise weiter interpretiert. In Bezug auf Schlacken mit den Komponenten FeO, SiO_2 und MgO gibt es darüber hinaus weitere Veröffentlichungen.

Fischer und Janke [Fischer 1975] vom Max-Planck-Institut untersuchten u. a. Erdalkali-Silikatschmelzen, von denen wiederum die MgO-SiO_2-Schmelzen in unterschiedlichen Verhältnissen von Interesse sind. Umgerechnet von Molanteilen in Massen% ergeben sich die Daten in **Tab. 15**:

Zusammensetzung	Verhältnisse Massen%	Elektr. Leitf. [S/cm]	Temperatur [°C]
$MgO_2(SiO_2)$	25% MgO - 75% SiO_2	0,23	1.750
$MgOSiO_2$	40% MgO - 60% SiO_2	0,72	1.750
$2(MgO)SiO_2$	57% MgO - 43% SiO_2	2,15	1.750

Tab. 15: Elektrische Leitfähigkeit für MgO-SiO_2-Schmelzen [Fischer 1975]

Von Victorovich und Kollegen [Victorovich 1984] der kanadischen Firma Inco Ltd., heute zu Vale S.A. gehörend, wurden 1984 Untersuchungen zu FeO-MgO-SiO_2-Schlacken veröffentlicht. Vor dem Hintergrund der von Inco betriebenen FeNi-Anlagen war die Motivation ähnlich wie zu der vorliegenden Arbeit; „Literatur zu solchen Schlacken sei rar und widersprüchlich“ [Victorovich 1984]. Als Messeinrichtung wurde ein Molybdäntiegel mit zentraler Elektrode und Messung gegenüber dem Tiegel verwendet. Der Fokus der Untersuchungen wurde auf den Einfluss von Erhöhungen des MgO-Gehaltes bei gleichbleibendem Verhältnis von Metalloxid und Siliziumoxid bei vier Grundschmelzen gelegt. Dabei wurde auch der Einfluss auf die Liquidustemperaturen berücksichtigt; der gemessene

Temperaturbereich wurde an die Liquidustemperaturen angepasst. Leider wurde im Gesamtkontext im Wesentlichen nur der Temperaturbereich von 1.400 °C bis 1.500 °C untersucht und dies nur bei Schlackenzusammensetzungen bis 15 % MgO und FeO-Gehalten von größtenteils 50 % bis 70 %. In der zweiten Auflage des Schlackenatlas [Slagatlas 1995] findet sich eine Zusammenfassung der Messungen für 1.400 °C (**Abb. 51**), in denen allerdings die Messkurven sehr großzügig hochgerechnet wurden, obwohl wegen der Berücksichtigung der Liquidustemperaturen die Messbereiche von Victorovich bewusst von Probe zu Probe verschoben wurden. Die **Abb. 50** zeigt diese Verschiebung der Messbereiche exemplarisch. Die **Abb. 52** zeigt eine Neuauswertung der Messungen für 1.400 °C als Neuinterpretation des Schlackenatlas.

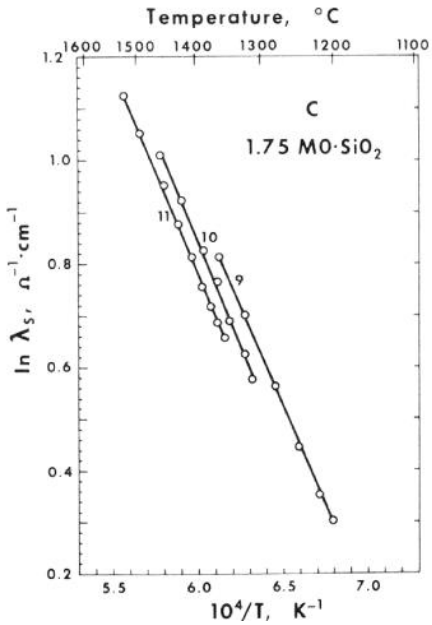


Abb. 50: Leitfähigkeiten in logarithmischer Darstellung für drei ausgewählte Schlackenproben [Victorovich 1984]

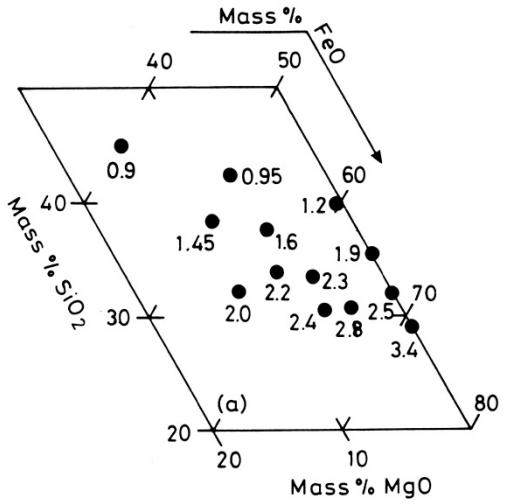


Abb. 51: Elektrische Leitfähigkeiten für ausgewählte FeO-MgO-SiO_2-Schlacken bei 1.400 °C [Slagatlas 1995]

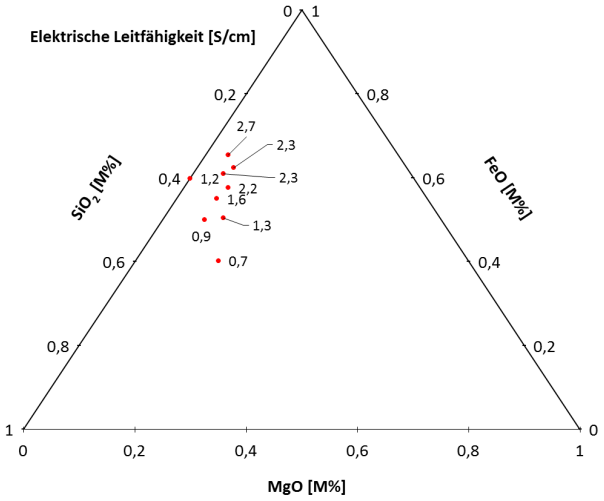


Abb. 52: Neue Auswertung und Darstellung der elektrischen Leitfähigkeiten der von Victorovich [Victorovich 1984] gemessenen Schlacken, Angaben in Massen-Anteilen, Leitfähigkeit in S/cm

Jiao und Themelis [Jiao 1998] untersuchten Beziehungen zwischen Schlackenzusammensetzung, elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur. Kleine Änderungen in der Zusammensetzung könnten eine Veränderung der Schlackenstruktur bewirken mit der Folge einer deutlichen (scharfen) Zu- oder Abnahme der Leitfähigkeit [Jiao 1988]. In Bezug auf SiO_2-MgO-FeO-Schmelzen integrierten sie jedoch nur eine von [Victorovich 1984] getestete Schlacke mit 43,8 % FeO, 11,7 % MgO und 44,5 % SiO_2 zwischen 1.300 °C mit ca. 0,6 S/cm und 1.540 °C mit ca. 1,5 S/cm.

Von Bedeutung ist die von Jiao und Themelis [Jiao 1988] durchgeführte Überführung von Ergebnissen einzelner Messungen aus vorangegangenen Untersuchungen Dritter in eine zugeschnittene Gleichung [Slagatlas 1995]. Demzufolge hängt die elektrische Leitfähigkeit in einer CaO-MgO-FeO-SiO_2-Schlacke vor allem von den Anteilen an FeO, CaO und MgO in Mol% ab, und zwar gültig für Schlacken mit bis zu jeweils maximal 3 Mol% Al_2O_3, 47 Mol% CaO, 25 Mol% MgO sowie FeO-Gehalten zwischen 10 Mol% und 83 Mol% und SiO_2-Gehalten zwischen 17 Mol% und 49 Mol%, und dies für Schlackentemperaturen von 1.400 °C und 1.500 °C.

Für die für einen FeNi-SAF noch brauchbare Schlackentemperatur von 1.500 °C lautet die Beziehung:

$$\ln \kappa\,[S/cm] = -4{,}45 + 9{,}15\, x(FeO) + 5{,}34\, (x(CaO) + x(MgO)) \quad \text{[Jiao 1988] (Einheit ergänzt)} \qquad (13)$$

Zum Vergleich dienen drei Musterschlacken, die dementsprechend nach Gleichung (12) in **Tab. 16** berechnet wurden.

FeO Gew%	MgO Gew%	SiO_2 Gew%	FeO Mol%	MgO Mol%	SiO_2 Mol%	K [S/cm]
33	17	50	26,7	24,8	48,5	0,5
40	15	45	33,1	22,3	44,6	0,8
70	5	25	64,5	8,3	27,2	6,6

Tab. 16: Berechnung dreier beispielhafter FeO-MgO-SiO_2-Schlacken, nach [Jiao 1988]

Die recht engen Grenzen der zulässigen Molanteile schränken die Verwendbarkeit in der Praxis ein, tendenziell ist die Gleichung aber verwendbar.

Zwei für das Thema der elektrischen Leitfähigkeit grundsätzlich wichtige Beiträge wurden im Jahre 1961 in der damaligen Zeitschrift ERZMETALL veröffentlich, beide von den Aachenern Winterhager und Kammel [Winterhager 1961], die auch später in beiden Ausgaben des Schlackenatlas zitiert werden. Sie zeigen vor allem anhand von Bleischlacken auf, dass „das Leitvermögen von FeO-CaO-SiO_2-Schlacken bei gleichbleibendem CaO-SiO_2-Verhältnis mit steigenden FeO – Gehalten verbessert wird“ [Winterhager 1961].

Der **Tab. 17** kann die elektrische Leitfähigkeit einer Schlacke von 33,6 % SiO_2, 63,6 % FeO und 1,88 % MgO mit 0,464 S cm^{-1} bei 1.200 °C und 3,76 S cm^{-1} bei 1.300 °C entnommen werden.

Schlackenanalysen in Gew.-%			Elektr. Leitfähigkeit $\varkappa$ [$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$] bei einer Temperatur von [°C]				
			900	1000	1100	1200	1300
33,6 SiO_2	63,6 FeO	1,88 MgO	0,045	0,052	0,069	0,464	3,760
27,38 SiO_2	63,95 FeO	2,62 MgO	0,276	0,271	0,287	0,578	4,14
25,5 SiO_2	71,8 FeO	2,0 BaO	0,146	0,173	0,224	0,758	3,72
24,7 SiO_2	70,9 FeO	4,1 BaO	0,072	0,102	0,503	3,099	4,13
29,0 SiO_2	61,5 FeO	8,9 ZnO	0,157	0,220	0,236	0,317	1,22
29,4 SiO_2	54,2 FeO	17,0 ZnO	0,311	0,480	0,716	2,86	2,86
24,0 SiO_2	53,3 FeO	21,2 ZnO	0,788	1,260	5,60	5,60	5,60
26,0 SiO_2	45,2 FeO	27,2 ZnO	0,244	0,351	0,764	3,34	10,1
34,0 SiO_2	60,6 FeO	11,27 ZnO	0,033	0,070	0,080	0,657	2,14
35,9 SiO_2	60,0 FeO	4,5 ZnO	0,009	0,041	0,976	1,772	2,05
28,9 SiO_2	69,0 FeO	1,7 FeS	1,64	1,73	0,945	1,025	2,432
29,2 SiO_2	67,6 FeO	2,8 FeS	1,62	3,23	0,366	1,87	3,23
29,58 SiO_2	40,8 FeO	1,42 ZnO	25,8 CaO	0,008	0,079	1,158	1,529
29,58 SiO_2	41,85 FeO	3,62 ZnO	24,4 CaO	0,011	0,089	0,917	1,10
29,34 SiO_2	36,10 FeO	8,45 ZnO	20,9 CaO	0,007	0,075	0,934	1,43
35,94 SiO_2	35,1 FeO	1,84 ZnO	22,4 CaO	0,001	0,053	0,297	0,621
39,42 SiO_2	35,0 FeO	3,90 ZnO	21,5 CaO	0,002	0,044	0,443	0,775
38,9 SiO_2	37,3 FeO	7,07 ZnO	16,7 CaO	0,005	0,180	0,517	0,940
40,5 SiO_2	18,0 FeO	12,5 ZnO	21,0 CaO	6,5 Al_2O_3	0,0605	0,147	0,2795
41,2 SiO_2	20,0 FeO	4,5 ZnO	22,5 CaO	8,2 Al_2O_3	0,018	0,088	0,1785
43,8 SiO_2	15,1 FeO	3,64 ZnO	27,3 CaO	8,0 Al_2O_3	0,015	0,051	0,117
43,8 SiO_2	12,4 FeO	3,40 ZnO	29,70 CaO	8,0 Al_2O_3	0,007	0,0345	0,0825
22,0 SiO_2	38,3 FeO	26,2 ZnO	3,75 CaO	2,67 Al_2O_3	0,590	2,195	2,615
31,2 SiO_2	28,5 FeO	4,0 ZnO	27,1 CaO	4,0 Al_2O_3	0,061	0,188	0,350
27,5 SiO_2	25,8 FeO	4,50 ZnO	27,0 CaO	4,8 Al_2O_3	0,018	0,132	0,437

Tab. 17: Einfluss einiger Oxide auf das elektrische Leitvermögen von Eisenoxid-Silikatschmelzen [Winterhager 1961]

In **Tab. 18** werden SiO_2 und Al_2O_3 wegen ihrer ähnlichen Wirkung auf die Leitfähigkeit gemeinsam in einer Summe betrachtet. Der Einfluss von MgO wird differenzierter betrachtet; es „…scheinen höhere MgO-Gehalte, allerdings bei hohen SiO_2- und niedrigen FeO-Gehalten, …, das elektrische Leitvermögen ungünstig zu beeinflussen.“ [Winterhager 1961].

Schlackenzusammensetzung in Gew.-%						$\varkappa$ [$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$] bei °C		
FeO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	$SiO_2+Al_2O_3$		1250	1300	1350
28,4	26,2	35,0	10,4	45,4		0,153	0,200	0,276
27,3	28,9	29,2	14,4	43,6		0,143	0,200	0,270
25,5	24,7	49,8	—	49,8		0,138	0,191	0,257
28,9	27,6	37,3	6,0	43,3		0,187	0,245	0,313
27,9	30,0	30,5	11,6	42,1		0,180	0,242	0,316
				ZnO	FeO+ZnO			
32,0	29,0	39,0	—	—	32,0	0,186	0,329	0,421
19,5	26,0	43,0	—	11,5	31,0	0,184	0,260	0,346
				ZnO	$SiO_2+Al_2O_3$	FeO+ZnO		
28,9	27,8	37,3	6,0	—	43,3	28,9	0,245	0,313
20,2	26,9	44,4	—	8,5	44,4	28,7	0,224	0,300

Tab. 18: Wechselwirkung von SiO_2/FeO und ZnO bzw. Al_2O_3 auf die elektrische Leitfähigkeit von Schlackenschmelzen [Winterhager 1961]

Darüber hinaus findet sich bei Winterhager eine Zusammenstellung von 75 realen analysierten und auf die Leitfähigkeit hin gemessenen Schlacken aus Bleiöfen und aus dem Kupfergewinnungsprozess [Winterhager 1961] [Winterhager Kammel 1961]. Ein Ausschnitt der Schlackenzusammensetzungen,

ohne Angaben zur Leitfähigkeit, ist in **Tab. 19** dargestellt. Die entsprechenden Leitfähigkeiten sind in **Abb. 53** in Diagrammen zusammengefasst mit Bezug auf die **Tab. 19**. Die Schlacken weisen allerdings nur MgO-Gehalte bis max. 6 %, in der Regel von 0 % bis 3 % auf bei schlackentypischen und prozesstypischen maximalen Schlackentemperaturen von 1.350 °C. Da diese Temperaturen nur wenig oberhalb der Schmelzpunkte von FeNi-Schlacken liegen und die Prozesstemperaturen des Weiteren höher als die Schmelztemperaturen sind, ist die Bedeutung dieser Untersuchung für FeNi-SAF eher gering. Solche Tabellen und Diagramme können zur Eingrenzung von Wertebereichen dienen.

320 H. Winterhager u. R. Kammel: Schlacken der Metallhüttenprozesse. III. ERZMETALL

Zahlentafel 1: Bleischlacken (Zusammensetzung in Gew.-%) (— keine Angaben)

Nr.	Werk	SiO_2	FeO	CaO	Al_2O_3	MgO	Pb	Zn	Cu	S	Sonstiges
1	Ass. Lead. Manuf. Ltd., Chester	21,4 (17,2)	33,4 (33,1)	16,5	7,8 (6,4)	—	1,5	12,77	—	—	0,87 Sn; 0,24 Sb
2	Cerro de Pasco Corp., La Oroya	29,2	30,1	19,2	9,9	—	0,8	5,43	0,15	0,7	0,1 Ag; 0,13 As; 0,1 Sb; 0,007 Sn
3	Cerro de Pasco Corp., La Oroya	22,2	33,4	18,4	7,2	—	1,5	9,80	0,50	1,4	0,1 Sb; 0,006 Sn 0,8 Ag; 0,2 As;
4	Comp. Met. de la Campine, Beersse	41,0	15,55	21,4	7,23	2,15	3,24	1,16	0,05	0,8	0,2 Sb; 0,12 Sn
5	Comp. Min. Met. „Los Guindos", Málaga	32,2	29,8	19,9	5,6	1,0	1,3	5,6	—	—	12 g Ag/t
6	Comp. Min. Met. „Los Guindos", Málaga	33,0	30,6	19,0	5,8	1,2	1,2	4,97	—	—	12 g Ag/t
7	Comp. Met. Peñoles S. A. Monterrey, Mexiko	21,9	34,22	20,1	—	—	0,78	8,8	0,13	1,3	0,2 As; 0,1 Sb; 0,45 Mn; 9 g Ag/t
8	Comp. des Met. d'Overpelt, Lommel	27,0	28,0	17,3	7,35	3,34	0,6	4,9	0,4	—	15—20 g Ag/t
9	Blei- u. Silberhütte Braubach	20,10	35,38	12,20	6,3	1,10	1,25	14,85	0,25	2,87	1,7 BaO
10	Mount Isa Mines Ltd., Australien	21,8	34,48	16,2	4,9	1,0	2,0	12,5	0,13	1,4	0,2 oz/t Ag
11	Montvecchio, San Gavino Monreale	25,40	41,11	13,88	4,7	0,31	1,5	8,25	0,17	1,9	0,28 MnO
12	Norddeutsche Affinerie	29,0	36,08	11,70	4,60	1,85	1,58	8,40	0,41	1,50	0,03 Ni; 0,11 Co; 0,01 As; 0,001 Bi; 0,07 Sb; 0,19 Sn; 0,067 Se; <0,001 Te; 3,6 g Ag/t
13	Comp. Met. Peñoles S. A. Torreon, Mexiko	21,2	34,99	19,4	3,95	0,36	0,70	9,80	0,74	1,5	0,23 As; 0,11 Sb; 0,54 Mn; 0,2 $BaSO_4$; 6 g Ag/t
14	St. Joseph Lead Comp., Herculaneum	24,0	34,0	8,0	5,0	4,5	2,0	14,0	1,0	2,5	
15	Soc. Min. et Met. de Peñarroya, Noyelles-Godault	25,0	38,9	17,6	7,8	1,45	1,55	4,38	0,25	1,4	0,2 BaO
16	Soc. Min. et Met. de Peñarroya, Noyelles-Godault	21,4	38,6	16,0	7,3	2,05	1,2	8,79	0,1	1,6	0,02 As; 0,2 BaO
17	Soc. Anon. Franc du Djebel-Hallouf, Tunis	25,68 (23,3)	33,57 (36,0)	16,8	10,70 (10,9)	—	1,28	4,20	—	1,21	—
18	Soc. Anon. Franc du Djebel-Hallouf, Tunis	25,04 (24,7)	34,28 (28,56)	16,1	10,37 (15,4)	—	0,83	4,00	—	1,40	—
19	Soc. Anon. Franc du Djebel-Hallouf, Tunis	24,96	34,57	16,24	10,18	—	0,88	4,10	—	1,29	—
20	Soc. de la Vieille-Montagne, Balen	28,68	31,77	10,44	5,08	—	1—2	14,9	0,92	3,95	14 g Ag/t
21	Soc. de la Vieille-Montagne, Balen	26,48	32,67	11,24	6,00	—	—	13,6	0,68	2,94	16 g Ag/t
22	Soc. Gen. Met. de Hoboken	21,84	25,22	16,4	3,90	4,11	1,23	13,6	0,52	1,20	—
23	Broken Hill. Ass. Smelt. Prop. Ltd., Port Pirie	20,5	25,7	13,9	7,5	0,9	1,48	16,47	0,10	—	5,4 MnO; 0,13 g Ag/t; 0,05 As; 0,06 Sb
24	Cons. Min. and Smelt. Comp. of Canada Ltd. Trail	20,1	31,91	13,4	4,8	—	4,1	16,8	—	0,9	(Schachtofen)
25	Cons. Min. and Smelt. Comp. of Canada Ltd. Trail	26,6	41,55	17,4	7,0	—	0,06	3,2	—	0,5	(Verblaseofen)
26	Tsumeb Ltd.	34,32	20,82	17,5	4,0	6,5	2,15	5,87	0,4	0,32	1,84 BaO; 2,6 MnO
27	Trepča-Zvečan	26,45 (22,8)	36,00 (36,2)	11,55	6,05 (6,6)	0,90	1,95	10,20	0,25	2,0	0,65 As_2O_3; 0,05 Bi; 0,25 Sb_2O_3
28	Union Minière du Haut Katanga	42,8	25,18	10,82	7,42	5,22	—	—	—	—	3,66 CuO + PbO
29	Union Minière du Haut Katanga	36,8	16,96	17,39	5,85	4,93	—	9,69	—	—	3,21 CuO + PbO
30	Union Minière du Haut Katanga	33,05 (30,8)	20,0 (20,4)	11,95	6,48 (7,6)	5,8	—	14,50	—	—	1,88 CuO + PbO
31	Union Minière du Haut Katanga	32,6	20,91	7,48	5,72	5,16	—	19,47	—	—	2,09 CuO + PbO

Tab. 19: Auszug aus der Untersuchung von Blei- und Kupferschlacken [Winterhager Kammel 1961]

Wechselwirkung von SiO_2/FeO und ZnO bzw. Al_2O_3 auf die elektrische Leitfähigkeit von Schlackenschmelzen

Schlackenzusammensetzung in Gew.-%						$\varkappa$ [$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$] bei °C		
FeO	CaO	SiO_2	Al_2O_3		$SiO_2+Al_2O_3$	1250	1300	1350
28,4	26,2	35,0	10,4		45,4	0,153	0,200	0,276
27,3	28,9	29,2	14,4		43,6	0,143	0,200	0,270
25,5	24,7	49,8	—		49,8	0,138	0,191	0,257
28,9	27,6	37,3	6,0		43,3	0,187	0,245	0,313
27,9	30,0	30,5	11,6		42,1	0,180	0,242	0,316
				ZnO	FeO+ZnO			
32,0	29,0	39,0	—	—	32,0	0,186	0,329	0,421
19,5	26,0	43,0	—	11,5	31,0	0,184	0,260	0,346
				ZnO	$SiO_2+Al_2O_3$	FeO+ZnO		
28,9	27,8	37,3	6,0	—	43,3	28,9	0,245	0,313
20,2	26,9	44,4	—	8,5	44,4	28,7	0,224	0,300

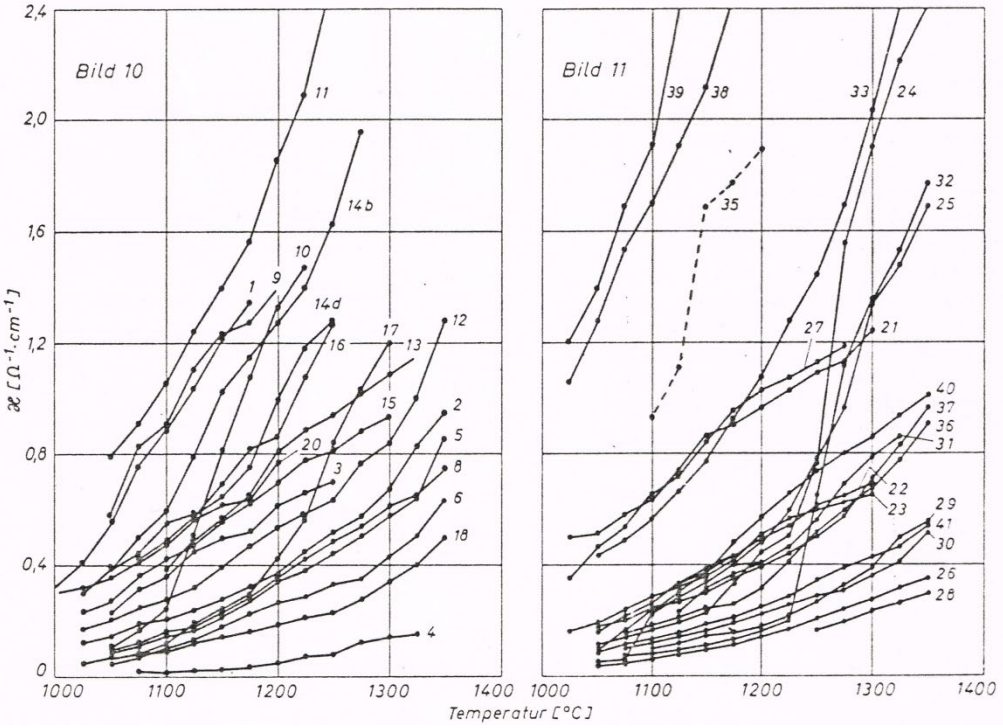


Abb. 53: Elektrische Leitfähigkeiten unterschiedlicher Schlackenzusammensetzungen (**Tab. 19**) in Abhängigkeit der Temperatur [Winterhager 1961]

Kawabara et al. [Kawabara 1978] untersuchten die Leitfähigkeit von CaO-SiO_2-MgO-Schmelzen. Bei konstanten 1.550 °C Schlackentemperatur wurden unabhängig voneinander der MgO-Gehalt erhöht und MgO gegen CaO bei konstantem SiO_2-Gehalt getauscht. Aus der **Abb. 54** ist zu entnehmen, dass eine Zugabe von 30 Mol% MgO die Leitfähigkeit um 100 % bis 200 % erhöht, und das umso deutlicher, je weniger CaO in der Ausgangsschmelze ist. Aus den **Abb. 55** und **Abb. 56** ist durch die nahezu geraden, die Leitfähigkeit angebenden Linien ersichtlich, dass CaO und MgO etwa den gleichen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit haben. Dies bestätigt die in **Abb. 49** gezeigte Annahme, dass MgO und CaO ähnliche Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit haben.

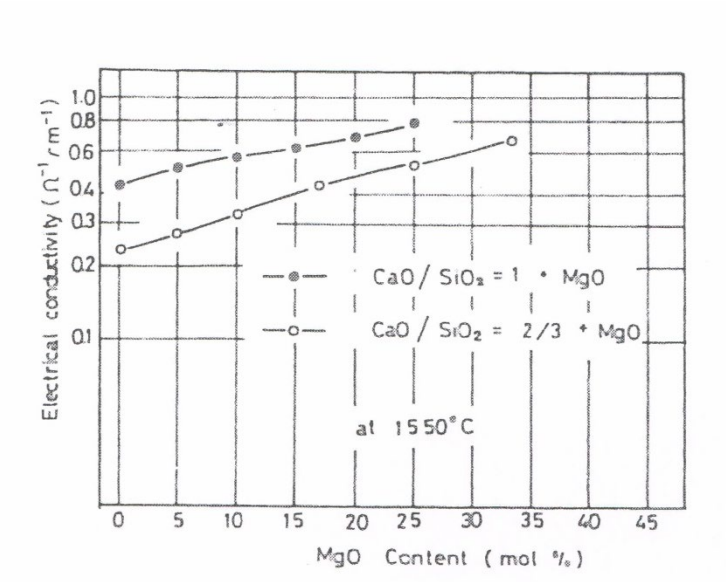


Abb. 54: Elektrische Leitfähigkeit einer MgO-CaO-SiO_2-Schlacke als Funktion des MgO-Gehalts bei 1.550 °C [Kawabara 1978]

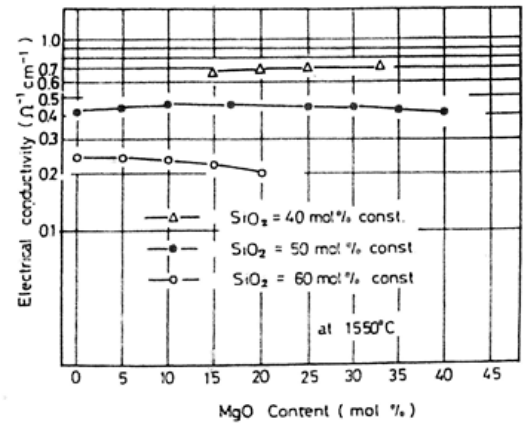


Abb. 55: Elektrische Leitfähigkeit einer MgO-CaO-SiO_2-Schlacke als Funktion des MgO-Gehalts bei verschiedenen SiO_2-Gehalten bei 1.550 °C [Kawabara 1978]

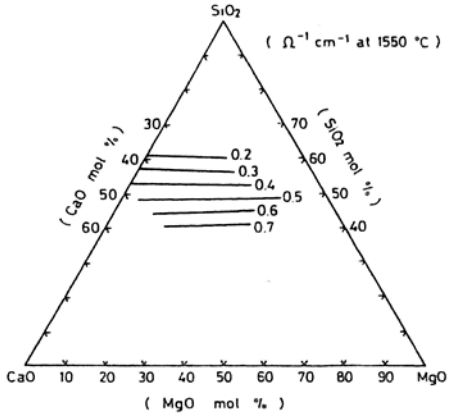


Abb. 56: Linien gleicher elektrischer Leitfähigkeit einer MgO-CaO-SiO_2-Schmelze bei 1.550 °C [Kawabara 1978]

Der **Abb. 55** ist der von Kawabara beschriebene Effekt zu entnehmen, dass der MgO-Einfluss bei MgO-Anteilen ab etwa 30 % in eine Art Sättigung übergeht, d. h. ein höherer MgO-Anteil keinen nennenswerten Einfluss mehr auf die Leitfähigkeit hat; im Gegenteil sogar leicht widerstands-erhöhende Effekte erkennbar werden, umso früher und stärker ausgeprägt je mehr der SiO_2-Anteil oberhalb von 50 % liegt [Kawabara 1978].

Durch Handogo [Handogo 1992] wurden im Rahmen einer Masterarbeit bei Prof. Toguri an der Universtät Toronto Schlacken des Systems FeO-SiO_2-MgO untersucht. Handogo verwendete einen Versuchsaufbau mit Zentralelektrode und Molybdäntiegel, wie er in **Abb. 57** dargestellt ist.

Abgesehen von den messtechnischen Nachteilen der Zwei-Elektroden-Verfahren wurde des Weiteren auf eine Temperaturmessung innerhalb der Schlacke verzichtet; die Messung der Schlackentemperatur erfolgte innerhalb der Messeinrichtung, aber oberhalb des Tiegels. Die Messapparatur wurde in einen Ofen eingeführt und von außen beheizt.

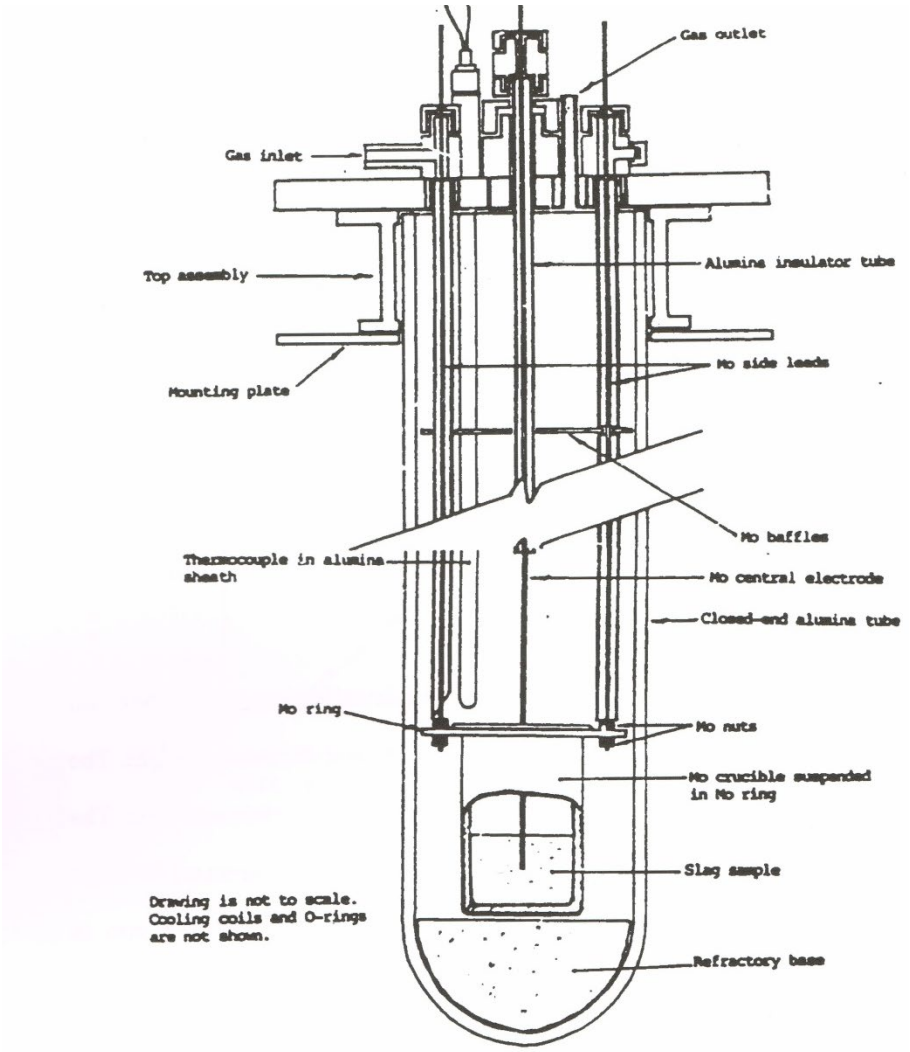


Abb. 57: Versuchsapparatur an der Universität Toronto [Handogo 1992]

Insgesamt 14 Schlackenzusammensetzungen wurden untersucht, als maximale Temperaturen wurden in der Regel Werte 50 °C oberhalb der Schmelztemperaturen gewählt. In der **Tab. 20** sind die untersuchten Schlacken mit deren Basizitäten und den jeweiligen elektrischen Leitfähigkeiten für 1500 °C und 50 °C oberhalb der Liquidustemperatur angegeben. Gut zu erkennen ist, dass durchgängig jeweils die höhere Leitfähigkeit auch der höheren Schlackentemperatur zugeordnet werden kann. Werte für höhere Temperaturen wurden mittels Funktionen für Ausgleichsgeraden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Im Anhang der Arbeit von Handogo [Handogo 1992] werden dazu auch Gleichungen genannt, die den **Abb. 58** bis **Abb. 63** zugrunde gelegt wurden. Die Ergebnisse der meisten Messungen wurden, überwiegend als logarithmische Werte, in Tabellen und Einzelgrafiken den Schlackenzusammensetzungen zugeordnet.

Schlackenzusammensetzung [M%]			Basizität	Liquidus-temperatur [°C]	Elektr. Leitf. [S/cm] bei	
FeO	MgO	SiO_2	(SiO_2/MgO)		Liq.temp. + 50 °C	1.500 °C
17,8	28,1	54,2	1,93	1.505	0,59	0,47
28,6	25	46,4	1,86	1.520	1,19	0,98
38,5	21,7	39,8	1,83	1.535	1,93	1,52
18,2	26,2	55,7	2,13	1.485	0,49	0,43
28,7	23	48,4	2,10	1.480	1,31	0,69
49,6	15,7	34,6	2,20	1.490	2,75	2,41
17,9	23	59,0	2,57	1.530	0,37	0,27
30,0	20,1	49,9	2,48	1.425	0,70	0,76
38,9	17,7	43,5	2,46	1.440	1,08	1,12
49,9	14,6	35,4	2,42	1.460	2,48	2,41
49,3	12,0	38,7	3,23	1.390	1,93	2,25
39,4	13,3	47,3	3,56	1.355	0,71	1,00
49,2	11,5	39,3	3,42	1.380	1,67	2,01
57,9	9,0	33,1	3,68	1.380	1,92	2,34

Tab. 20: Von B. P. Handogo untersuchte Schlacken, Liquidustemperaturen und Leitfähigkeiten, nach [Handogo 1992]

Von Handogo wird ein Teilbereich der üblicherweise bei der FeNi-Produktion entstehenden Schlacken betrachtet. Insbesondere hohe FeO-Gehalte (meist größer als 30 %) und MgO-Gehalte größer als 15 % bis 30 % werden berücksichtigt, aber mit nicht direkt vergleichbaren SiO_2-Gehalten, wie sich aus der Aufsummierung der Komponenten auf 100 % ergibt, vgl. **Tab. 20**.

Die Arbeit von Handogo ist gut zu vergleichen mit der Arbeit von Victorovich, was auch der Vergleich der getesteten Schlackenzusammensetzungen **(Abb. 58)** bestätigt.

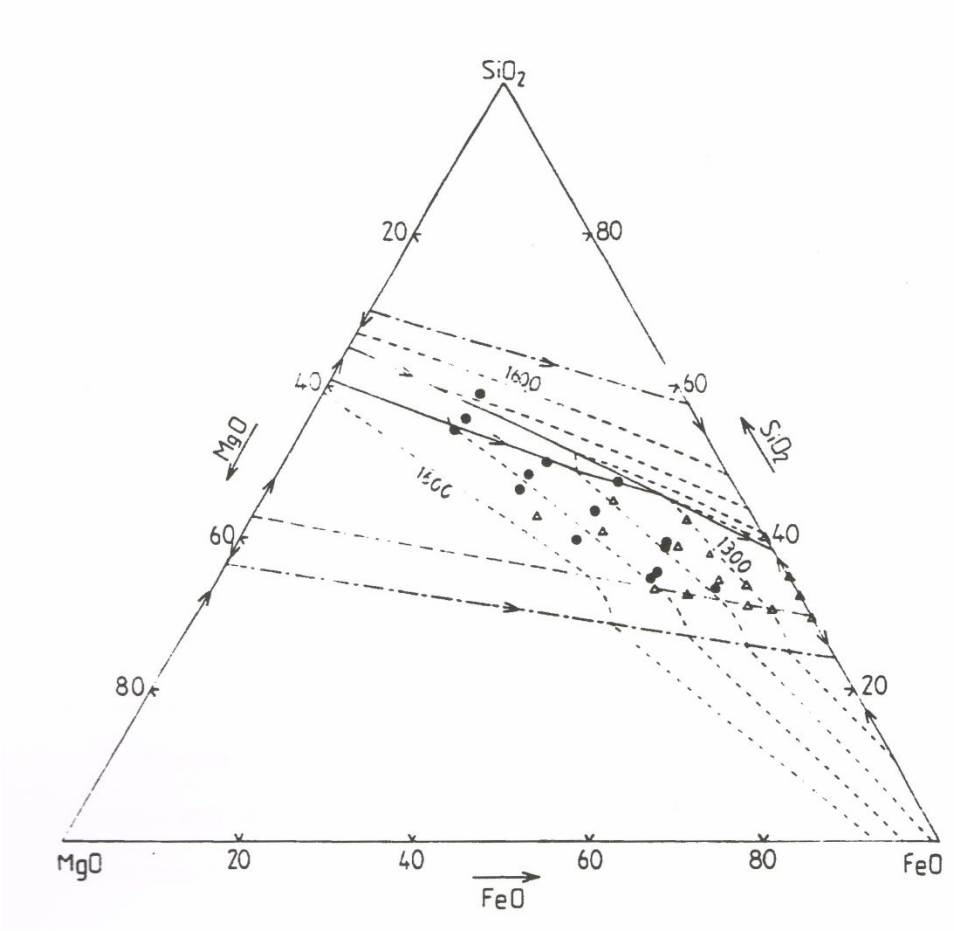


Abb. 58: Vergleich der von [Victorovich 1984] untersuchten Schlacken Δ mit den von [Handogo 1992] untersuchten Schlacken • [Handogo 1992]

Wie bei den zuvor beschriebenen Veröffentlichungen wurde der Schwerpunkt auf Schlacken reich an FeO gelegt, was allerdings auch den Schlacken der Kooperationspartnern der Arbeit von Handogo [Handogo 1992], den Firmen Falcondo und Inco, entspricht. Von diesen Werken wurde eine Originalschlacken (Werk Falcondo) mit den synthetischen Schlacken messtechnisch verglichen [Handogo 1992], wobei diese gut in die Ergebnisse der beschriebenen Untersuchungen eingeordnet werden konnte, was exemplarisch in **Abb. 59** dargestellt ist.

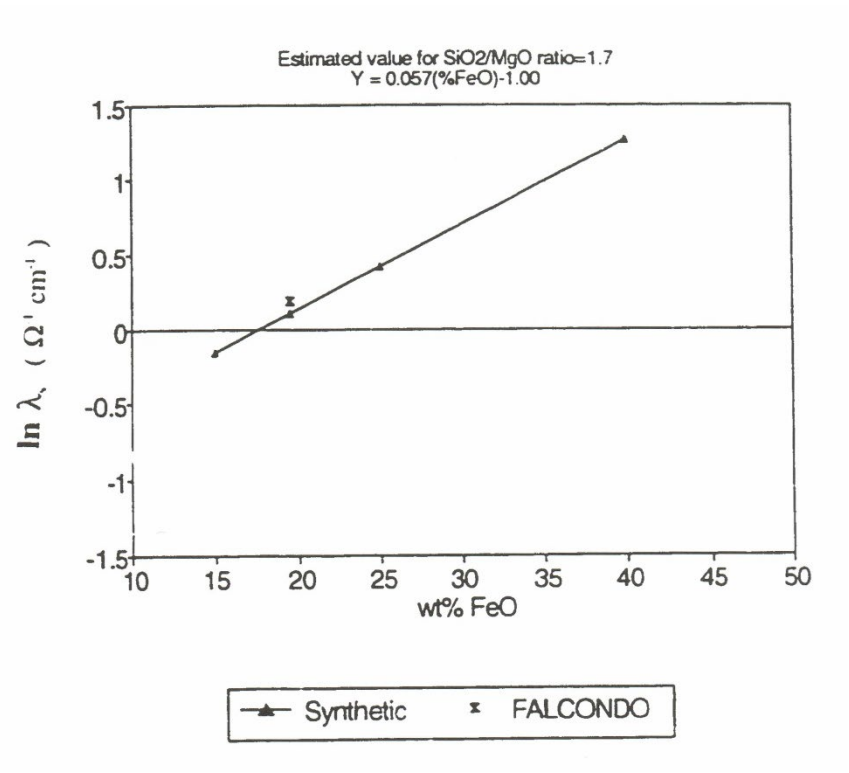


Abb. 59: Vergleich der Messergebnisse synthetischer Schlacken mit dem Messergebnis einer Originalschlacke mit ca. 20 % FeO des Werkes „Falcondo“ [Handogo 1992]

Ergebnisse der Arbeit von Handogo [Handogo 1992] sind in den **Abb. 60** bis **Abb. 62** in Auszügen dargestellt. Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch höhere FeO-Gehalte wird bestätigt. Der Einfluss der Temperatur ist durch vergleichende Messungen zwischen 1.500 °C und 1.600 °C ebenfalls bestätigt, erscheint allerdings im Vergleich mit den zuvor beschriebenen Messungen insbesondere bei 18 % FeO-Gehalt und MgO-Gehalten um 25 % als recht gering. Bei 18 % FeO-Anteil zeigt sich auch der bei Kawabara [Kawabara 1978] beschriebene Effekt, dass der MgO-Einfluss bei MgO-Anteilen ab etwa 30 % in eine Art Sättigung übergeht.

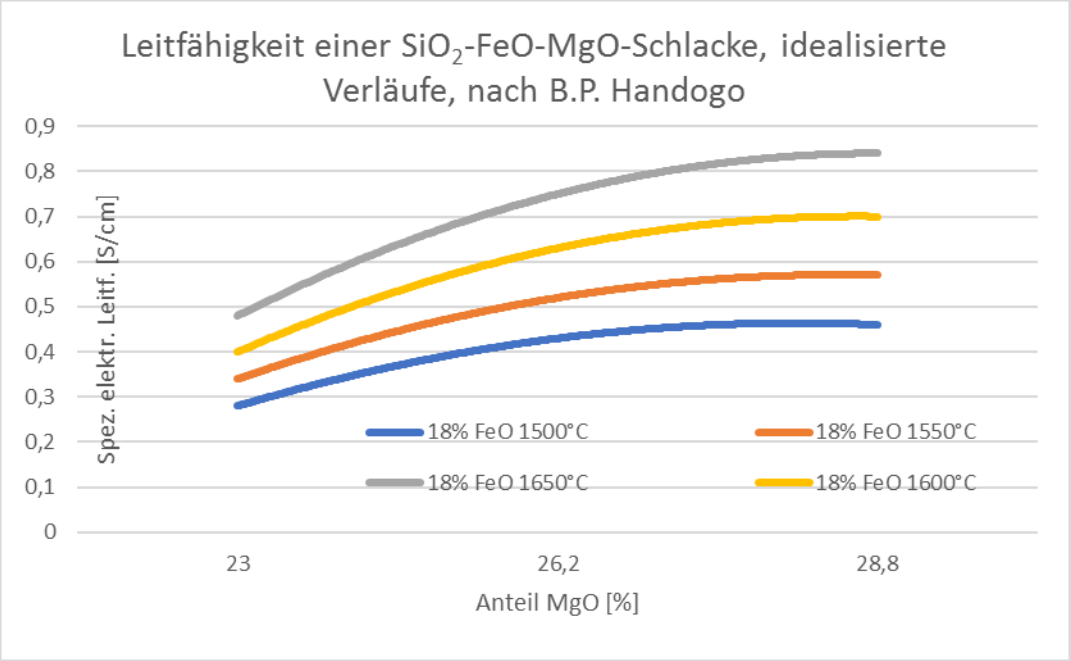


Abb. 60: Elektrische Leitfähigkeit einer SiO_2-FeO-MgO-Schlacke bei 18 % FeO-Gehalt und MgO-Anteilen zwischen 23 % und 28 %, nach [Handogo 1992]

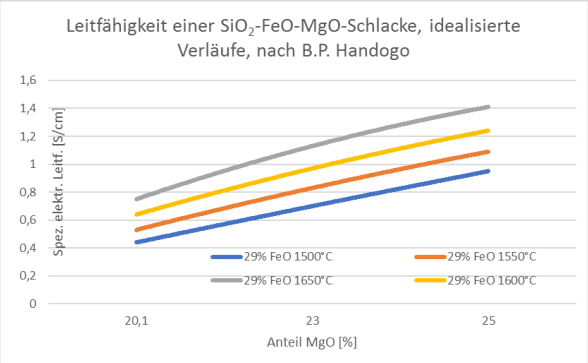


Abb. 61: Elektrische Leitfähigkeit einer SiO_2-FeO-MgO-Schlacke bei 29 % FeO-Gehalt und MgO-Anteilen zwischen 20 % und 26 %, nach [Handogo 1992]

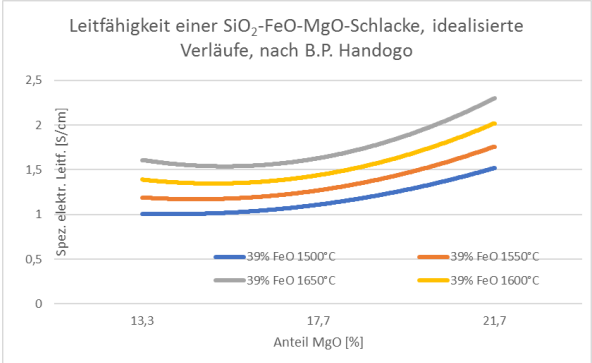


Abb. 62: Elektrische Leitfähigkeit einer SiO_2-FeO-MgO-Schlacke bei 39 % FeO-Gehalt und MgO-Anteilen zwischen 13 % und 22 %, nach [Handogo 1992]

Inwieweit eine erfolgte Hochrechnung der Werte für die Leitfähigkeit weit über den eigentlichen Messbereich hinaus zulässig oder empfehlenswert ist, sollte im konkreten Einzelfall kritisch hinterfragt werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Schlackensysteme des Systems SiO_2-FeO-MgO im Schlackenatlas unmittelbar nicht behandelt werden, dass vorhandene Literatur unter Beachtung von Analogien zwischen CaO, MgO und ggf. FeO auf der einen Seite und Al_2O_3 und SiO_2 auf der anderen Seite zur Eingrenzung genutzt werden können und dass für Temperaturen im Bereich von 1.500 °C bis 1.550 °C bislang vor allem die Arbeit von Handogo mit ihren untersuchten Teilbereichen [Handogo 1992] und mit Einschränkungen die Arbeit von Victorovich [Victorovich 1984] zur Verfügung stehen.

3. Besonderheiten beim Betrieb von SAF mit Lichtbogen

Im vorangegangenen **Abschnitt 2.3** wurde schon der Weg der Leistungssteigerung über den Einsatz der Lichtbogentechnik beschrieben. In der Praxis bringt er besondere Herausforderungen und auch Unbekannte mit sich.

3.1 Komplexität des elektrischen Systems

Auch ein SAF, der für eine Betriebsweise mit Lichtbogen ausgelegt ist, muss mit eingetauchten Elektroden betrieben werden können: Zum Anfahren, zum Warmhalten bei Betriebsunterbrechungen und als Ausgangspunkt für den Hochleistungsbetrieb. Die Elektrode muss zunächst einen guten elektrischen Kontakt im Schlackenbad haben und dabei auch die Temperatur angenommen haben, um den nächsten Schritt zu ermöglichen [Monasch 1934]. Das Herausziehen der Elektrode aus dem Schlackenbad in Verbindung mit höheren Sekundärspannungen ermöglicht das „Ziehen“ eines Lichtbogens. Auf diese Art und Weise wird der hohe elektrische Widerstand des Lichtbogens genutzt, um direkt oberhalb der Schlacke meist rund 40 % bis 75 % der nötigen Wärme zu erzeugen.

Bedingt durch den hohen Widerstand und die zum Zünden bzw. Ziehen des Lichtbogens hohen Sekundärspannungen, erfolgt der Leistungseintrag bei vergleichbaren Leistungen mit deutlich geringeren Elektrodenströmen. Der Stromfluss erfolgt dabei durch den Lichtbogen und im Stromkreislauf weiterhin auch durch die Schlacke. Im Gegensatz zum Betrieb mit eingetauchten Elektroden beginnt der Stromfluss allerdings nicht rund um den eingetauchten Bereich der Elektrode, das heißt nicht ausgehend von den Seitenflächen der Elektrode und von deren Bodenfläche. Es besteht daher auch keine große Abhängigkeit des Widerstands vom Durchmesser der Elektrode.

Vielmehr gibt es einen Startpunkt für den Lichtbogen im unteren Bereich der Elektrode, der sich vielfach dynamisch je nach tatsächlichem Widerstand verändert; der Lichtbogen „tanzt“. Er endet auf der Oberfläche des Schlackenbades; da er jedoch durch seine Energieeinwirkung und durch die im Bereich des Lichtbogens entstehenden Reaktionsgase auch Schlacke wegdrückt, endet er in der Praxis leistungsabhängig meist etwa 100 mm bis 300 mm unterhalb der nominalen Schlackenoberfläche. Die tatsächliche, rechnerisch zu berücksichtigende Schlackenbadhöhe liegt ca. 20 % unterhalb der nominalen Höhe, d. h. bei einer Nominalschlackenbadhöhe von z. B. 1.000 mm demzufolge bei 800 mm.

Vom Eintritt in das Schlackenbad bis zum Metall als elektrischem Schaltpunkt fließt der Strom auch nicht durch ein so großes Schlackenvolumen, da der Stromweg schmaler ist als im Fall eingetauchter Elektroden. Der Widerstandsbereich wird vom Durchmesser her nicht vom Elektrodendurchmesser bestimmt, sondern vom relativ kleinen Bereich des Eintritts des Lichtbogens in das Schlackenbad, vgl. **Abschnitt 2.3**. Modellmäßig kann aber davon ausgegangen werden, dass sich der Stromfluss im Schlackenbad etwa Konus artig darstellt, das heißt zum Metall hin vom Durchmesser her ausbreitend. Aus einer Vielzahl von Betriebsdaten konnten mittlerweile Modelle erstellt werden, die jedoch noch fortlaufender Korrektur bedürfen – die Datenbasis ist noch schmal. Ein idealisiertes Modell ist in **Abb. 63** dargestellt.

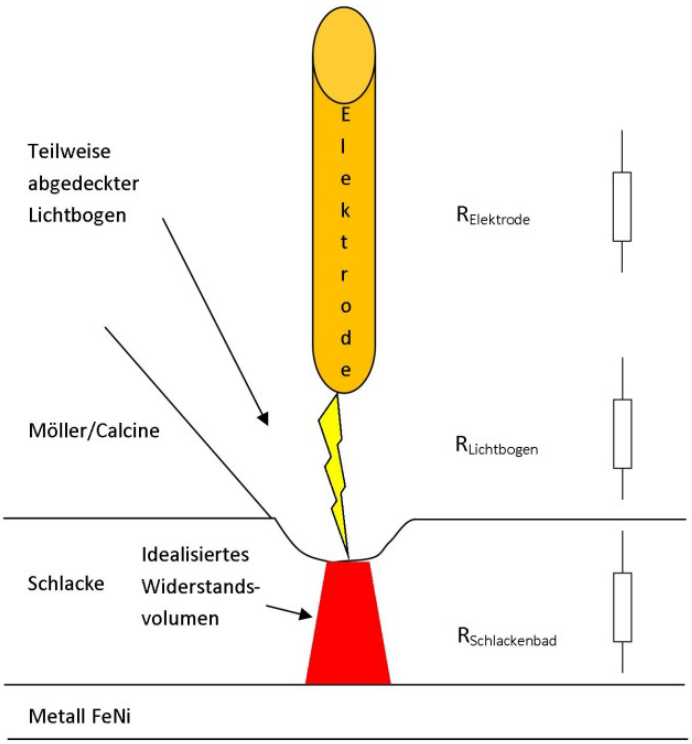


Abb. 63: System der Widerstände im FeNi-Lichtbogenbetrieb

Als Folge der beschriebenen, kleinen kreisförmigen Eintrittsstelle des Lichtbogens wird der tatsächliche Widerstand der Schlacke größer; die Energie, die mit dem kleineren Elektrodenstrom in der Schlacke erzeugt werden kann, wird folgerichtig auch größer. Dies gilt zumindest vom theoretischen Ansatz her. In der Praxis brennt der Lichtbogen mit rund 3000 °C bis 4000 °C und überträgt einen Teil seiner Wärmeenergie auch auf die oberen Schlackenschichten. Somit steigt auch die Temperatur der Schlacke zumindest im oberen Bereich an.

Diese beiden Effekte bedeuten eine höhere Temperatur der Schlacke im Bereich des Lichtbogens, demzufolge eine höhere spezifische elektrische Leitfähigkeit (vgl. **Abschnitt 5.4**) und zugleich eine geringere stromleitende und widerstandsbildende Schlackenbadhöhe, was in Summe zu einem geringeren, die Wärme generierenden, elektrischen Widerstand unterhalb des Lichtbogens führt.

Es ergeben sich im Vergleich zum klassischen Betrieb ein kleineres, den Widerstand erhöhendes Volumen, gleichzeitig eine in den oberen Schichten widerstandsvermindernde höhere Schlackentemperatur und ein teilweise instabil brennender Lichtbogen.

Das elektrische System wird auf diese Art deutlich komplexer, vor allem auch bei 6-Elektroden-Öfen. Zwei Elektroden hängen dabei an einer elektrischen Phase des Drei-Phasen-Systems. Der Strom fließt über beide Elektroden und über die beiden elektrischen Widerstandssysteme (vgl. **Abschnitt 2.3**). Veränderungen an der Position einer Elektrode wirken sich unmittelbar auf die Leistungsdaten der anderen Elektrode aus, was regelungstechnisch berücksichtigt werden muss und zum Teil steuerungstechnisch ausgeglichen werden kann. Elektrodenposition, Sekundärspannung,

Elektrodenabbrand, Schlackenbadhöhe und Temperatur und ggf. Calcine-Schüttung beeinflussen den Energieeintrag über den Lichtbogen und unterhalb des Lichtbogens über das Schlackenbad.

3.2 Temperaturführung

Das beschriebene komplexe elektrische System ist auch vor dem Hintergrund der Temperaturführung des Prozesses eine Herausforderung. Der sehr heiße Lichtbogen, die Vorwärmung des Möllers Calcine an den Ofenwänden im Zuge der Randbeschickung (**vgl. Abschnitt 2.3**), die starke, aber punktuelle Erhitzung der Schlacke unterhalb des Lichtbogens, die mit 800 mm bis 1.000 mm eher niedrigen Schlackenbadhöhen und die bei großen Öfen auch großen Elektrodenabstände sind nicht förderlich für prozesstechnisch gewünschte gleichmäßige Badtemperaturen. Der oft gewölbt ausgeführte Ofenboden mit seinem Metallsumpf, die Berücksichtigung einer fixen, stets verbleibenden Höhe an schmelzflüssigem Ferronickel („Sumpf“) und eine konsequente Temperaturmessung der abgestochenen Schlacke und des abgestochenen Metalls können jedoch zum einen die Badtemperaturen homogenisieren, zum anderen ermöglichen die Daten eine unmittelbare Anpassung des jeweiligen Leistungseintrags.

Abb. 64: IR-Schmelzentemperatur-Messkamera (eigene Aufnahme)

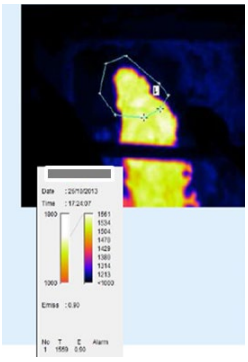


Abb. 65: Auswertung des IR-Kamerabildes mit Temperaturskala [SMS IR 2014]

Bewährt haben sich kontinuierlich messende, mit Infrarot-Technologie arbeitende Kamerasysteme zur Messung der Schmelzentemperatur **(Abb. 64)**, die fest auf die jeweiligen Abstiche gerichtet sind, vgl. **Abb. 64**. Sie ermöglichen eine selbsttätige und ununterbrochene Messung (vgl. **Abb. 65**) ohne Gefahren für messende Personen im Spritzbereich eines Abstichs. Eine Steigerung dieser Technologie integriert diese gemessenen Daten in die Ofensteuerung, so dass halb- oder vollautomatisch die Ofenfahrweise z. B. über die Änderung der eingebrachten Ofenleistung an die abweichende Schlacken- und Metalltemperaturen angepasst werden kann.

4. Versuchsaufbau und -planung

4.1 Messverfahren

Für die Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von schmelzflüssigen Schlacken, und prinzipiell auch von Flüssigkeiten allgemein, werden verschiedene Verfahren beschrieben. Gleich ist allen, dass sie direkte oder indirekte Messverfahren anwenden.
In der Chemie bietet der Laborbedarf standardisierte Messgeräte mit stabförmigen Messlanzen. Im Inneren des Stabes arbeiten in der Regel zwei Elektroden, meist aus Graphit, als eigentliches Messinstrument. Als Beispiel mag ein oft angebotenes Gerät von VERNIER dienen, in **Abb. 66** gezeigt.

Abb. 66: Labormessgerät zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit [Vernier 2019]

Gut zu erkennen der Messstab, welcher bei einer Messung in die zu messende Flüssigkeit eintaucht. Die Prüfspitze besteht aus sehr dünnen „definiert dimensionierten“ [Vernier 2019] Graphit-Elektroden, an denen eine generierte elektrische Spannung anliegt. Gemessen wird der elektrische Strom; aus dem der Wert der Leitfähigkeit ermittelt wird. Ähnliche Geräte gibt es auch von anderen Anbietern.

Für Messungen in schmelzflüssigen Schlacken im Temperaturbereich > 1.000 °C, die somit der Pyrometallurgie und nicht der Chemie zuzuordnen sind, eignen sich solche Laborgeräte nicht. Aber auch für Hochtemperaturmessungen sind grundsätzlich verschiedene Messmethoden bekannt und möglich. Eine der zuverlässigsten, aber auch nur im Einzelfall mögliche Messmethode, ist die Rückrechnung aus Betriebsdaten von Anlagen. Zu diesem Zweck müssen allerdings viele Randbedingungen des Betriebs wie Eintauchtiefe, tatsächliche Durchmesser der Elektroden, Temperatur der Schlacke und deren aktuelle Zusammensetzung, zuverlässig erfasst werden. Diese Daten werden mittels einer Art Rückwärtsauslegung analog zu **Abb. 32** evaluiert. Die Voraussetzung ist das Vorliegen eines Rechenmodells. Selbst wenn alle Daten vorliegen bzw. aufgezeichnet werden, bleibt das Problem, dass die Öfen erst nach der Inbetriebnahme und somit nur zur Prozessoptimierung oder für die Planung weiterer Anlagen zur Verfügung stehen. Ein Arbeiten mit speziellen Versuchsöfen, z.B. der Leistungsklasse 1 MVA, stellt zwar eine sinnvolle Möglichkeit dar, ist aber zeit- und kostenaufwändig, da in diesen Fällen kein Produkt im Vordergrund steht und Tests nicht im laufenden Betrieb ohne weitere Betriebskosten (außer der Messwerterfassung und der Auswertung) durchgeführt werden können.

Mittel der Wahl für wissenschaftliche Arbeiten und Reihenuntersuchungen sind daher kleine Testöfen mit besonderen Elektrodenarten und Anordnungen. Der Schlackenatlas des VDEh von 1981 [Schlackenatlas 1981] und der Slagatlas von 1995 [Slagatlas 1995] beschreiben als einfachste Ausführung ein leitendes Versuchsgefäß (z.B. Graphittiegel), in welches eine zentrale Elektrode eintaucht. Der andere Pol wird an das Gefäß angeklemmt, vgl. **Abb. 67**. Nachteilig sind hier der unklare Stromfluss, und somit auch das recht unbestimmte Widerstandsvolumen.

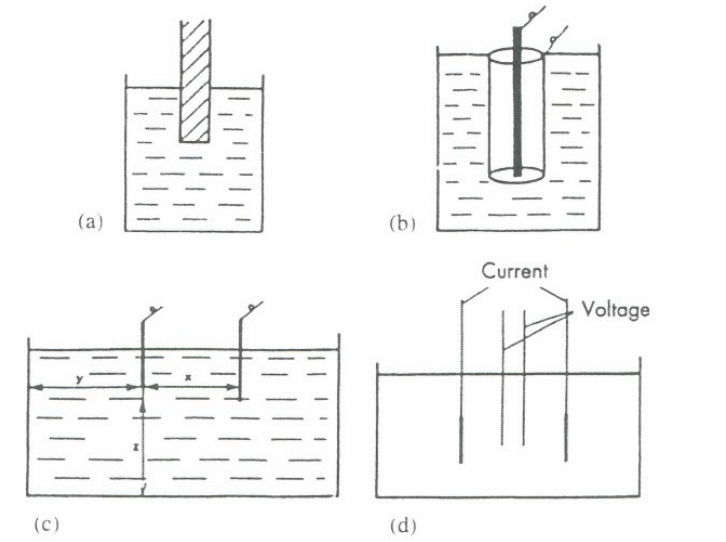


Abb. 67: Testaufbauten zur Bestimmung von Leitfähigkeiten: a) Zwei-Elektroden-Messung zwischen Elektrode und Tiegel, b) Zwei-Elektroden-Messung mit einer Ringelektrode, c) Zwei-Elektroden-Messung mit zwei Stabelektroden, d) Vier-Elektroden-Messung mit Stabelektroden [Slagatlas 1995]

Eine verbesserte Variante sind zwei parallele, in ein Gefäß eingetauchte Elektroden. Bei beiden Varianten besteht allerdings die unerwünschte Möglichkeit, dass je nach Material ein Teil des Messstroms über das leitende Gefäß abfließt. Eine Variante von dieser Lösung ist der Einbau einer Ring-Elektrode um die zentrale Elektrode herum. Allen Varianten gemeinsam – auch der Variante aus dem realen Betrieb – ist die Überlagerung bzw. die wechselseitige Beeinflussung der angelegten Spannung und des zu messendem Strom. Das Vier-Elektroden-Messsystem mit zwei äußeren und zwei inneren Elektroden und Nutzung einer Messbrücke schafft ein Messsystem, welches Polarisationseffekte vermindert und zuverlässige Werte schaffen kann. Alle Varianten sind in der **Abb. 67** dargestellt.

Bei der Wahl des Messsystems für die vorliegende Arbeit fiel aus den genannten Gründen die Entscheidung für das Vier-Elektroden-Messsystem. Die Messbrücke ist in einen serienmäßigen Messumformer integriert. Durch die Verwendung von MgO-Tiegeln anstelle von Kohlenstoff-Tiegeln können über den Tiegel abfließende Ströme vermieden werden. Das Kalibrieren und der konkrete Aufbau sind im nächsten Abschnitt näher beschrieben.

Der Vollständigkeit halber werden noch zwei weitere Verfahren andiskutiert, die in der jüngeren Vergangenheit als alternative, indirekte Bestimmungsverfahren für die elektrische Leitfähigkeit von

Schlacken untersucht werden. Kenn Mills [Mills 2011] nennt in seinem Beitrag auf der Southern African Pyrometallurgy im Jahre 2011:

- die Abschätzung über die optische Basizität,
- das Verhältnis zwischen Leitfähigkeit und Viskosität [Mills 2011].

Für den Weg über die optische Basizität, welche Frequenzänderungen in der optischen Absorption mit der Schlackenbasizität in Verbindung bringt, muss diese zunächst bestimmt werden. Insbesondere für Übergangsoxide wie FeO bestehen hier allerdings noch Unsicherheiten [Ivanov 2002]. Bisher untersuchte Modelle schließen FeO aus und gelten nur in einem engen Bereich der Optischen Basizität von 0,58 bis 0,67.

Der zweite Weg über die Viskosität beruht auf einer Untersuchung von Zhang und Chou [Zhang 2009], die die logarithmischen Werte der Viskosität über die Werte der elektrischen Leitfähigkeit aufgetragen haben, u.a. auch von MgO-SiO_2-Schlacken (ohne FeO). Leider stellt gerade die Messung der Viskosität von Schlacken sehr hoher Temperaturen noch eine größere Herausforderung dar als die Messung der Leitfähigkeit, weil zur Messung der Viskosität in der Regel bewegliche Bauteile (z.B. Rührer) in der Schlacke eingesetzt werden müssen. Mills schreibt, das Verfahren sei noch in den „Kinderschuhen“.

Trotz der derzeitigen Vorbehalte könnten sich hier in Zukunft alternative Wege der Leitfähigkeitsbestimmung auftun.

4.2 Anforderungen

Es wurden Messungen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit im Bereich aller bislang bekannten möglichen Schlacken aus der FeNi-Produktion in ihren jeweiligen Zusammensetzungen angestrebt. Diese Messungen sollten einen großen Temperaturbereich abdecken, der möglichst auch Bereiche oberhalb 1.600 °C bis maximal 1.700 °C einschließen sollte. Gleichzeitig erfordern Versuchsreihen eine große Zuverlässigkeit der Ofen- und Versuchsapparatur, um Unterbrechungen oder Umbauten während einer Testreihe zu vermeiden. Der Einsatz von Prototypen, ob als Schmelzaggregat oder Messgerät, war daher unerwünscht.

Als Messprinzip sollte ein anerkanntes, möglichst genaues, ausgewählt werden; das in **Abschnitt 4.1** beschriebene Vier-Elektroden-Messsystem mit der elektrischen Trennung von Energieeintrag und Messung war und ist das Maß der Dinge. Es vermeidet eine gegenseitige Beeinflussung der elektrischen Größen.

Für alle Messungen sollten synthetisch zusammengestellte Schlacken verwendet werden, um eine größtmögliche Reinheit und Vergleichbarkeit zu erreichen. Die Schlacken sollten sich im Verlauf der Dauer eines Tests nicht oder nur geringfügig verändern. Daraus folgte die Forderung einer möglichst inerten Umgebungsatmosphäre während des Tests, um Oxidation zu verhindern und auch die Forderung nach resistenten Schlackentiegeln, die nicht verbrennen oder mit der Schlacke reagieren sollten.

Zur Vermeidung sehr langer Aufheiz- und Schmelzzeiten sollte mit kleinen Testvolumina gearbeitet werden; andererseits musste ausreichend Platz für die Messelektrodenanordnung sein.

Für den Versuchsaufbau sollte idealerweise auf vorhandene oder vorkonfigurierte Elemente zurückgegriffen werden; dazu gehörte auch die Möglichkeit der Datenaufzeichnung zur späteren Auswertung und Dokumentation. Die Datenaufzeichnung beinhaltete auch eine mitlaufende Temperaturaufzeichnung der Schlackentemperatur im Messbereich der Schmelze.

Indirekt erforderlich war die Möglichkeit einer schnellen und genauen Analytik. Die Richtigkeit der Schlackenzusammensetzungen und ein Vergleich der Schlacken vor und nach dem Versuch waren erforderlich, um die Genauigkeit ermitteln zu können und bei Abweichungen ggf. Korrekturen vornehmen oder Korrekturfaktoren einsetzen zu können.

4.3 Aufbau der Messapparatur

4.3.1 Prinzip

Für die Messapparatur sollte ein System aufgebaut werden, welches hohe Messgenauigkeit, die Verwendung möglichst standardisierter Bauteile und die Eignung für Temperaturen bis in den Bereich 1.600 °C bis 1.700 °C in sich vereinigen sollte (vgl. **Abschnitt 4.2**). Als Schmelzofen wurde ein Tammannofen (Ofen Nr. 2) des FEhS-Institut für Baustoff-Forschung e.V. in Duisburg-Rheinhausen ausgewählt.

Für das gewählte Vier-Elektroden-Messverfahren sind aus der Chemiebranche, insbesondere aus der Lebensmittelchemie, fertig konfigurierte Messumformer verfügbar. Diese ermöglichen mit integrierter Kalibriersoftware eine schnelle Anpassung der Messeinrichtung an die Charakteristik der Messtechnik. Als Schmelzgefäß wurden spezielle am FEhS entwickelte MgO-Tiegel ausgewählt, die eine besonders verdichtete Struktur mit glatter Oberfläche aufweisen. Die **Abb. 68** stellt den Tammannofen mit eingesetztem Tiegel und angedeuteter Messtechnik dar.

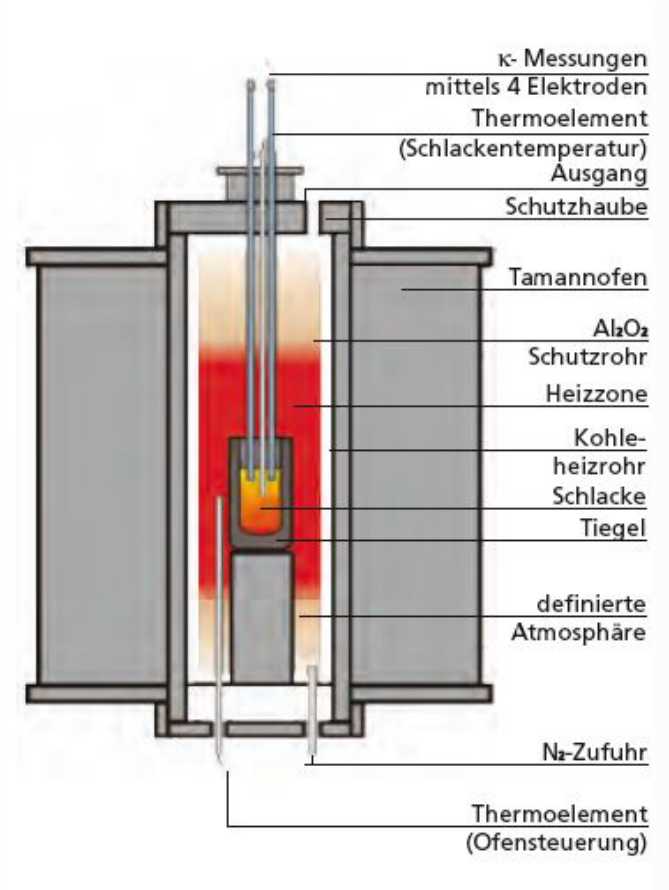


Abb. 68: Tammannofen am FEhS, Prinzipdarstellung [Algermissen 2014]

Der Ofen wird elektrisch mittels Widerstandstechnik über ein Kohleheizrohr beheizt. Der Ofeninnenraum ist insgesamt 400 mm hoch. Die eigentliche Heizzone hat eine Höhe von 120 mm. Der Innendurchmesser des Al_2O_3-Schutzrohrs beträgt 100 mm, der MgO-Tiegel hat einen Innendurchmesser von 50 mm und einen Außendurchmesser von 60 mm bei einer Höhe von 65 mm. Der Tiegel steht auf einem feuerfesten Sockel, damit er mittig in der Heizzone positioniert ist. Vom Boden wird der Ofeninnenraum permanent mit Stickstoff durchspült, um eine weitgehend inerte Atmosphäre zu schaffen. Nahe dem Boden des Tiegels ist ein Thermoelement eingebaut, welches eine Temperaturüberwachung des Ofeninnenraums ermöglicht. Aufgrund der indirekten Beheizung von außen zeigt es meist eine etwas höhere Temperatur an als innen im Testtiegel tatsächlich herrscht.

Die eigentliche Vier-Elektroden-Messvorrichtung besteht aus zweimal zwei elektrisch isolierten und in einem dünnen Keramikrohr geführten Platinelektroden und einem mittig angeordnetem Thermoelement, welches zusammen mit den Elektroden in die Schlacke eintaucht.

Die Messeinrichtung dient der Leitfähigkeitsabschätzung von schmelzflüssigen Schlacken von 1.200 °C bis etwa 1.700 °C, kann aber auch für die Leitfähigkeitsmessung anderer Flüssigkeiten auch bei Raumtemperatur (z.B. NaCl-Lösung) genutzt werden, was zu Zwecken der Kalibrierung von Bedeutung ist. Die Leitfähigkeit kann gemessen und elektronisch aufgezeichnet werden, um spätere Auswertungen zu ermöglichen. Ein spezielles Computerprogramm ermöglicht die Auswertung der Daten direkt am PC und den Datenexport zu Microsoft Excel.

Bei den Versuchen wird zunächst der MgO-Tiegel mit den einzelnen, gemischten und zusammengepressten Komponenten des zu untersuchenden Schlackentyps etwas gefüllt, dann in den vorgeheizten Tammannofen eingesetzt. Diese erste Charge der Füllung, etwa ¼ der Gesamtmenge, wird geschmolzen. Da das Volumen der flüssigen Schlacke deutlich geringer ist als das der ursprünglich feinen, dann gepressten Rohstoffe im festen Zustand, werden im Anschluss portionsweise weitere Chargen zugeführt. Entsprechend des Aufschmelzverhaltens der Schmelze bzw. der synthetisch hergestellten Schlacke wird der Tiegel weitergefüllt und das Material weiter geschmolzen. Die Schlacke wird stets unter Stickstoff inert (keine Reduktion, keine Oxidation) verflüssigt; auf diese

Weise werden ungewollte Reaktionen mit Sauerstoff vermieden. Parallel zu diesen Vorbereitungen der eigentlichen Messung erfolgt eine Kalibrierung des Messumformers mittels rechnerunterstützter, iterativer Ermittlung der Zellkonstante, das heißt dem individuellen Messfaktor für das Arrangement genau dieser Elektroden und Elektrodenanordnung, sowie mittels Abgleich mit bekannter Leitfähigkeit einer NaCl-Lösung bei gleicher Eintauchtiefe, wie später bei der Messung in der schmelzflüssigen Schlacke vorgesehen. Sind die flüssige Phase der Schlacke und das gewünschte Schlackenvolumen komplett erreicht, wird die Messapparatur an der Oberseite des Tammannofens fixiert und die Elektroden werden bis zum Erreichen der flüssigen Schlackenoberfläche abgesenkt. Der Kontakt zwischen Elektroden und Schlackenoberfläche ist durch das Zusammenbrechen der Spannung bzw. das Messen einer elektrischen Leitung zu erkennen. An diesem Punkt wird die Messskala für die Eintauchtiefe auf Null gesetzt. Die Elektroden werden im Anschluss weiter in das flüssige Bad eingetaucht, bis zur vorab kalibrierten Eintauchtiefe. Anschließend werden während des Durchfahrens des gewünschten Temperaturbereichs kontinuierlich Strom und Spannung gemessen, bei konstanter Eintauchtiefe.

4.3.2 Komponenten der Messapparatur

Die Messapparatur beinhaltet folgende Komponenten:

- Messeinrichtung mit Elektrodenhalterung,
- Leitfähigkeitsmessgerät EXAxt 450 (Hersteller: Yokogawa) (Messumformer),
- Messwert-Schreiber DX 1006 (Hersteller: Yokogawa),
- PC (Standard mit Windows 7) mit spezieller Software (Herausgeber: Yokogawa, Name: „DAQ STANDARD Hardware Konfigurator“ und „DAQ STANDARD Betrachter“).

Die Temperatur der Schlacke wird mittels eines speziellen Thermoelements, welches in eine hohle „Mittelelektrode“ eingebettet ist, unmittelbar in der Schmelze gemessen.

Die Messzelle selbst besteht aus vier Stabelektroden (**Abb. 69** und **Abb. 70**), die aus Platindraht hergestellt sind. Eine Elektrode jedes Paars dient der Stromeinspeisung, die andere der Spannungsmessung und ist daher stromlos geführt. Die Elektroden sind einzeln isoliert und werden jeweils zu zweit in einem keramischen Schutzröhrchen geführt.

Abb. 69: Elektrodenhalterung und -führung (eigene Aufnahme)

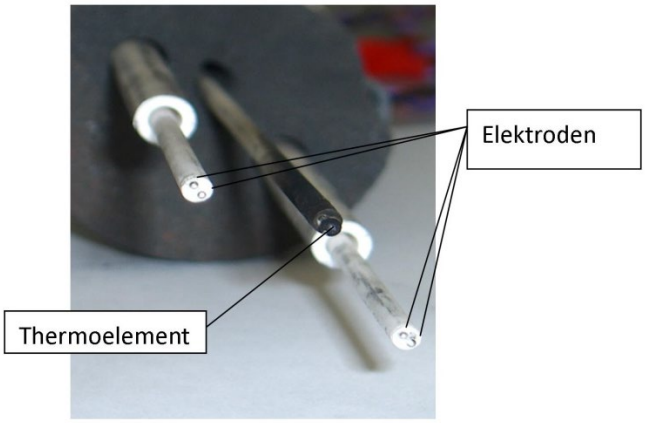


Abb. 70: Zweimal zwei Elektroden und zentrales Thermoelement (eigene Aufnahme)

Die **Abb. 69** zeigt die eigentliche Messeinrichtung in der Standby-Halterung außerhalb des Ofens. Sie wird mittels einer vergleichbaren, metallischen Führung oberhalb des Tammannofens gehalten und mittels eines einfachen Schneckengetriebes manuell in der Höhe verstellt, also in den Ofen eingeführt und herausgeholt. Zur Messung der Eintauchtiefe dient eine fest installierte Messskala. Das Schneckengetriebe wird kleinschrittig mit Hilfe eines Kurbelantriebs bewegt. Der schwarze Block im unteren Fünftel der Elektrodenhalterung dient zugleich der Führung der Elektroden und Abdeckung des Tiegels während der Messung.

Für die Versuche wurden die eigens entwickelten Elektroden und die Elektrodenhalterung mit bewährter und zugleich moderner industrieller Messtechnik kombiniert.

Das verwendete Messgerät ist ein Messumformer der Firma Yokogawa mit nachgeschaltetem Datenlogger. Es handelt sich um den Typ EXAxt SC450G. Er findet vielfach in der Chemie und Lebensmittelchemie Verwendung. Das Gerät ist geeignet für eine sehr große Bandbreite an elektrischen Widerständen, konkret von 0,000 µS/cm bis 2.000 mS/cm [Yokogawa 2014]. Dies entspricht einem minimalen spezifischen elektrischen Widerstand von minimal 5.000 Ohm mm²/m und einem nach oben offenen Widerstand und deckt somit den überwiegenden Bereich der vorkommenden Schlackenleitfähigkeiten ab.

Der Messumformer kann wahlweise sowohl mit einem Zwei-Elektroden-Messsystem als auch mit dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Vier-Elektroden-Messsystem eingesetzt werden. Die Vier-Elektroden-Konzeption ermöglicht dabei aufgrund der geringen Beeinflussung der Messungen den genannten großen Messbereich und große Genauigkeit. Die integrierte, mittels Software geführte Kalibriertechnologie erleichtert die Kalibration mittels Kalibrierflüssigkeit mit einer bekannten spezifischen elektrischen Leitfähigkeit. Gut eignet sich eine NaCl-Lösung, welche leicht mit den in **Abb. 66** gezeigten Messgeräten (aus dem Chemie-Laborbedarf) gemessen oder nachgemessen werden kann.

Zur Kalibrierung des Messumformers gehört nicht nur der Abgleich mit einem bekannten Wert, sondern auch die Umrechnung des absoluten Widerstandes in den spezifischen elektrischen Widerstand mittels Berücksichtigung einer Zellkonstante. Diese Zellkonstante ist sozusagen der Umrechnungsfaktor vom einzelnen, individuellen Widerstandssystem der verwendeten Messvorrichtung in einen allgemein gültigen spezifischen Wert. Die Bestimmung der Zellkonstante wird seitens des Herstellers (Yokogawa) des Messumformers mittels Tabellen für eine Annäherung unterstützt; die Wahl des korrekten Wertes der Zellkonstante ist über einen Stabilitätstest prüfbar, bei dem die Software des Messumformers mit Testberechnungen die Plausibilität überprüft.

Allgemein muss die Fläche der Elektrode mit dem Abstand der Elektroden in Bezug gesetzt werden, um zu spezifischen, allgemein verwertbaren Daten für den elektrischen Widerstand bzw. die elektrische Leitfähigkeit zu gelangen (vgl. **Abb. 71**).

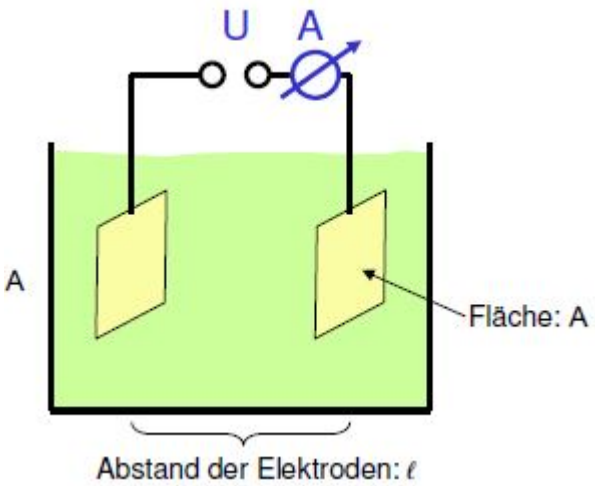


Abb. 71: Einflussgrößen für die Berechnung der Zellkonstante [Uni Münster 2010]

Der Quotient aus Abstand der Elektroden und deren Fläche ist dabei die Zellkonstante. Der spezifische elektrische Widerstand ergibt sich dann gemäß der Gleichung

$$\kappa = \frac{R}{\frac{l}{A}} \tag{14}$$

mit κ Zellkonstante, R elektrischer Widerstand, l Abstand der Elektroden und A Fläche der Elektroden und wird als Ergebnis ausgegeben. Innerhalb des Messumformers sorgt die bekannte Wheastonsche Brückenschaltung für eine Messung nur zwischen den Elektroden.

Der Messumformer verfügt über eine graphische Anzeige der Messwerte, aufgetragen in einer Skala als Funktion der Zeit, so dass auch unmittelbare Zusammenhänge abgelesen und erkannt werden können. Trotz des großen Messbereichs wurde vor allem bei Schlacken mit hohen FeO-Gehalten und bei hohen Temperaturen der maximale Messbereich in Einzelfällen überschritten. Dem Problem konnte begegnet werden, in dem die Kalibration bewusst mit Hilfe eines Faktors des Wertes 2 oder 3 erfolgte. Dieser musste am Ende bei der Datenaufzeichnung und Auswertung sicher berücksichtigt werden und wurde daher in die zugehörige Software DAQ STANDARD eingetragen.

Dem Datenlogger kommt eine passive Rolle zu. Er ermöglicht die zusätzliche, sichere und externe Aufzeichnung der gemessenen Daten und kann über eine IP-Adresse angesteuert werden. Die Aufzeichnung der Daten erfolgt intern mittels einer Standard-Compact-Flash-Speicherkarte, aus der Photographie auch als CF-Card bekannt. Zusammen mit der beschriebenen Software bietet der Datenlogger eine erste grafische Darstellung. Für die weitere Bearbeitung ergibt sich jedoch der Datenexport in die Tabellenkalkulation Excel als wichtiges Feature, da auf diese Weise eine weitergehende Auswertung auch in vielfältiger und kombinierter graphischer Darstellung ermöglicht wird. Die **Abb. 72** zeigt rechts den Messumformer mit Messdatenanzeige und Menüführung und links den Datenlogger mit der graphischen Darstellung.

Abb. 72: Messumformer (rechts) und Datenlogger (links) (eigene Aufnahme)

Für die Auswertung der Daten und deren graphische Darstellung wurde eine Excel-Datei mit hinterlegten Zustandsdiagrammen aus der zweiten Ausgabe des Schlackenatlas verwendet sowie die Statistik-Software „XLSTAT für Excel“ der französischen Firma Addinsoft, die insbesondere eine Erstellung von Ternärdiagrammen (und anderen speziellen Diagrammen) und auch den Datenimport in derartige Diagramme unterstützt.

Für die graphische Darstellung der elektrischen Leitfähigkeiten und die statistische Hochrechnung der Messwerte auf den gesamten Bereich der möglichen Schlackenzusammensetzungen wurde die Software OriginPro, entwickelt von der amerikanischen Firma OriginLab Corporation, verwendet. Die deutsche Version wird von der Firma Additive GmbH betreut und vertrieben.

5. Versuchsdurchführung

5.1 Erprobung und Abgleich der Leitfähigkeitsmessung an Kupferschlacken

Die ersten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden mit Schlacken aus der Kupferherstellung durchgeführt. Bei der Gewinnung von Kupfer fallen – ähnlich wie bei Ferronickel – große Mengen an Schlacken an, da der Kupfergehalt selbst in den Konzentraten gering ist [DERA Kupfer 2013]. Der Herstellungsprozess ist wie bei Nickel ebenfalls komplex. Gebräuchlich sind zwei Routen zur pyrometallurgischen Kupferherstellung, die ältere Route über einen Schwebeschmelzofen und einen Konverter und die jüngere Route über einen sogenannten ISASMELT™ [Kalisch 2017]. In **Abb. 73** sind die beiden gebräuchlichsten Routen dargestellt.

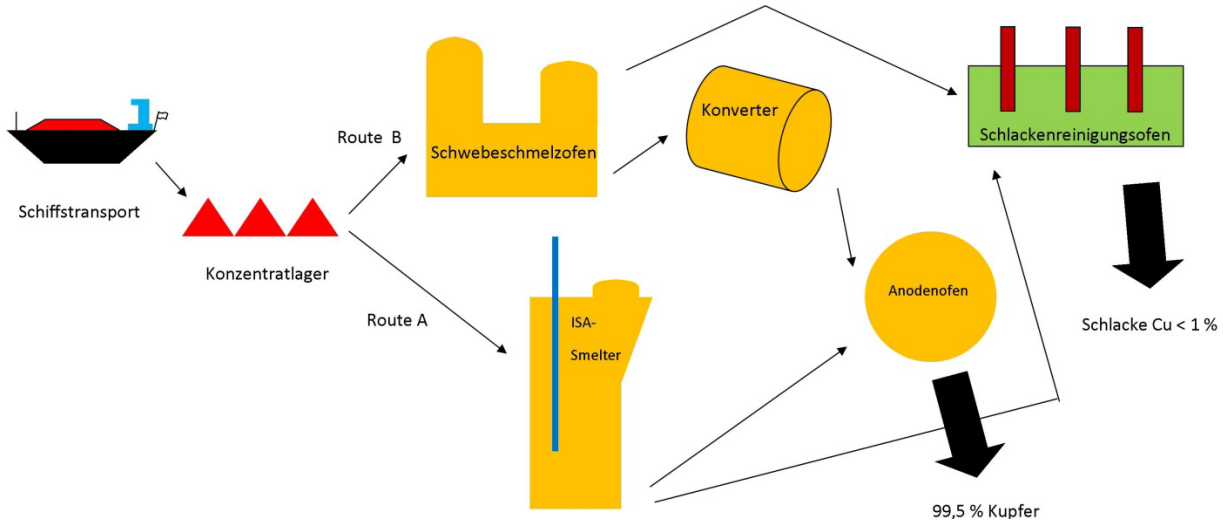


Abb. 73: Vereinfachte, unvollständige Darstellung der Verfahren der Kupferproduktion

Angesichts des Wertes von Kupfer wird viel Aufwand betrieben, um aus den entstehenden Schlacken den Kupfergehalt möglichst weitgehend zurückzugewinnen. Die Schlacke aus den Konvertern wird dabei heute schon fast standardmäßig einem SAF zugeführt, der mittels Absetzprozess und geringem Reduktionsanteil den Kupfergehalt in der Schlacke von etwa 4 % auf etwas unter 1 % senken kann [König Schmidl 2013]. Die Schmelzpunkte dieser Schlacken liegen bei rund 1.150 °C, die üblichen Betriebstemperaturen bei 1.200 °C. Die elektrische Auslegung solcher Anlagen ist stark von den elektrischen Leitfähigkeiten abhängig. Die Temperatur ist gut in Kleinöfen darstellbar und stellt weder an das Messequipment noch an feuerfestes Material höhere Anforderungen. Die einschlägige Literatur gibt auch hier Hinweise auf zu erwartende Größenordnungen. Aus mehreren Anlagen konnten auch Betriebserfahrungen zugrunde gelegt werden.

Daher boten sich diese Schlacken als erste Testschlacken an. Diese Tests waren über den praktischen industriellen Nutzen hinaus auch sinnvoll zur Evaluierung der Eignung des Equipments.

Eine typische Schlacke aus der Kupferproduktion besteht vor allem aus FeO und SiO_2, ist also eine Eisen-Silikat-Schlacke. Oft wird sie auch als Eisen-Silikat-Gestein bezeichnet, da die Schlacken stark natürlich vorkommenden Gesteinsformationen ähneln. Im Detail bestand die getestete Schlacke aus 49,9 % FeO, 3,9 % Fe_2O_3, 33 % SiO_2, 3,4 % CaO, 2,9 % Al_2O_3 und einer Reihe von Komponenten mit Gehalten < 2,0 %. Zur Ermittlung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit können – wie in **Abschnitt 2.3** erläutert – auf der einen Seite die Eisenoxide und auf der anderen Seite Siliziumoxid und Aluminiumoxid zusammengefasst werden. Daraus ergibt sich eine Zwei-Komponenten-Schlacke mit ca. 55 % FeO und 36 % SiO_2 oder skaliert auf 100 % dann mit 60 % FeO und 40 % SiO_2.

Die zweite Ausgabe des Schlackenatlas [Slagatlas 1995] bietet zwei entsprechende Diagramme für eine solche Untersuchung.

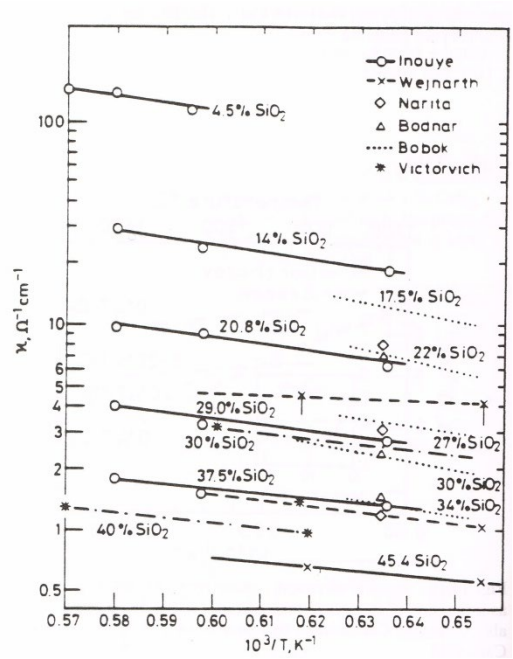


Abb. 74: Elektrische Leitfähigkeit im System FeO-SiO_2 in Abhängigkeit der inversen Temperatur
[Slagatlas 1995]

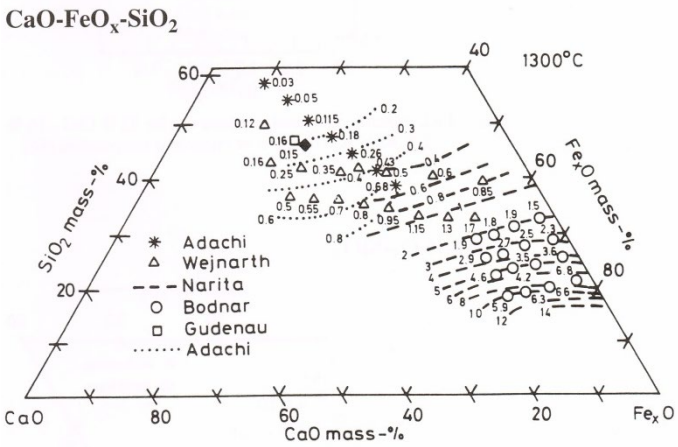


Abb. 75: Elektrische Leitfähigkeit im System CaO-FeO-SiO_2 bei 1.300 °C in S/cm [Slagatlas 1995]

Die aus den Diagrammen abzulesenden elektrischen Leitfähigkeiten sollten mit gemessenen Werten verglichen werden: Abzulesen ist in **Abb. 74** etwa unten rechts ein Wert von ca. 0,5 S/cm, in **Abb. 75** ein Wert von 1,2 S/cm bei CaO = 0 ganz rechts in der Mitte im Diagramm. Die in **Abb. 76** dargestellten Ergebnisse der eigenen Messungen ergaben sogar noch eine etwas höhere elektrische Leitfähigkeit von ca. 1,7 S/cm.

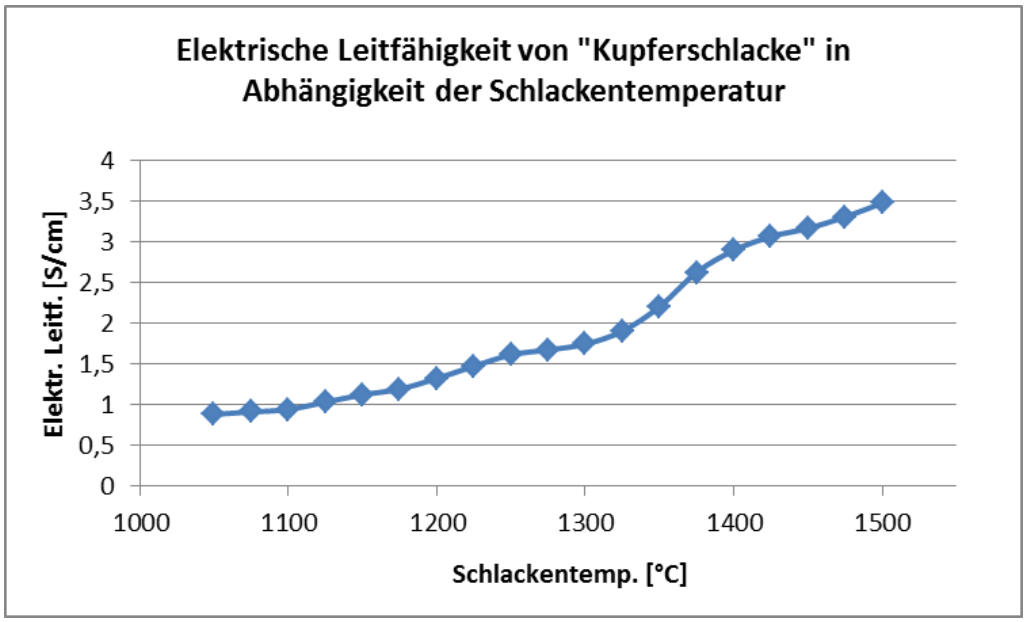


Abb. 76: Messwerte des Versuchsaufbaus mit der beschriebenen „Kupferschlacke“ (FeO-SiO_2)

Dieses Ergebnis bestätigt Erfahrungen aus der Praxis. Die Schlackenreinigungsöfen erfordern bei Nennleistung meist einen etwas höheren Elektrodenstrom als zunächst berechnet. Diese Erfahrung wird bereits in jüngeren Auslegungsberechnungen berücksichtigt. Dieser höhere Elektrodenstrom bei gleicher Leistung bedeutet gemäß der Gleichungen (7) und (8) einen niedrigeren Badwiderstand und somit bei gleichen geometrischen Bedingungen eine höhere elektrische Leitfähigkeit und somit einen geringeren spezifischen elektrischen Widerstand.

Aus den in **Abb. 76** dargestellten Ergebnissen kann die Plausibilität der Messergebnisse entnommen werden, da die Literaturangaben, Betriebserfahrungen und Messungen im Labor in sich schlüssig sind. Bei den ersten Messungen gab es noch periodische Schwankungen der Messwerte durch elektromagnetische Einflüsse der Stromversorgung des Tammannofens. Zur grafischen Darstellung der Messergebnisse in **Abb. 76** wurden diese Störungen durch Mittelwertbildung eliminiert.

Mit den Messungen an den Eisen-Silikat-Schlacken konnten in einem moderaten Temperaturbereich erste Erfahrungen gesammelt werden und die Stabilität und Genauigkeit des Arrangements wie geplant bestätigt werden.

5.2 Messungen an realen FeNi-Schlacken

Nach den Untersuchungen an Kupferschlacken wurden reale Schlacken von FeNi-Anlagen untersucht. Dazu standen Proben von zwei der vier großen Elektroreduktionsöfen der 80 MW-Klasse in Brasilien zur Verfügung. Mit einer Länge von ca. 36,5 m und einer Breite von ca. 13,3 m gehören diese FeNi-SAF auch nach über 10 Jahren immer noch zu den größten und leistungsstärksten der Welt [Degel 2007].

Die Proben bestanden aus granulierter Schlacke und wurden in kleinen Portionen aufgeschmolzen. Die Herausforderung gegenüber den Kupferschlacken war das stabile Erreichen hoher Betriebstemperaturen. Gleichzeitig konnte im Zuge dieser Messungen auch der Betrieb der Messeinrichtung optimiert werden.

Die Eintauchtiefe der Elektroden musste kontrolliert werden und mit dem Eintauchen beim Kalibrieren übereinstimmen. Zwar änderte sich die gemessene Leitfähigkeit in der NaCl-Lösung über die Eintauchtiefe nur gering; aber bei größeren Eintauchtiefen kam es bei den Messungen zu Kapillareffekten und Infiltrationen zwischen den keramischen Schutzröhrchen und den Platinelektroden.

Als schwierig erwies sich zunächst die lange Aufheizzeit bis zur angestrebten Temperatur von ca. 1.650 °C. Um die hitzesensiblen Bauteile des Tammannofens zu schonen, erfolgt die Aufheizung in relativ kleinen Schritten. Prinzipiell ist dies kein Problem der Messeinrichtung, sondern des verwendeten Versuchsofens und des Tiegels. Die prinzipbedingte Aufheizung des Tiegels von außen erwärmt zunächst den Tiegel, dann die äußeren Bereiche der Schlacke und dann erst den zentralen Messbereich. Das bedeutet, dass die Messeinrichtung bei frühzeitigem Einbringen in den Ofen, also z. B. nach dem letzten Chargieren, sehr lange der Wärmezufuhr ausgesetzt wird.

Ein anderer Aspekt war die schon in **Abschnitt 5.1** beschriebene, von den Versuchen mit der Kupferschlacke bereits bekannte, starke und schnelle Schwankung der Messwerte. Der Grund für diese etwa im Takt der Netzfrequenz schwankende Störung der Messdatenaufzeichnung ließ sich im Detail nicht klären; alle Versuche der elektromagnetischen Abschirmung blieben erfolglos. Die Schwankung schien aber von der Frequenz her der Netzfrequenz zu folgen; da die Schwankungen zudem unmittelbar nach Abschaltung der Energiezufuhr zum Tammannofens endeten, liegt als Grund eine Netzrückwirkung vom Tammannofen nahe.

Beide Probleme ließen sich lösen, indem die Messapparatur erst bei Erreichen der Schmelztemperatur bzw. der angestrebten Maximaltemperatur in den Tiegel und dann in die Schlacke eingeführt wurde und der Ofen danach ausgeschaltet wurde. Vergleichende Versuche im Rahmen der Messreihen zeigten, dass es messtechnisch nur zu minimalen Abweichungen kam, je nachdem ob die Schlacke mit aufsteigender oder absteigender Temperatur gemessen wurde. Unerwartete Messergebnisse oder offensichtliche Messfehler waren extrem selten; in manchen Fällen kam es allerdings beim Erstarren der Schlacke zu Lunkerbildungen, wodurch das Widerstandsvolumen zwischen den Elektroden zwangsläufig etwas vergrößert wurde. Die folgende Schlackenzusammensetzung wurde letztendlich erfolgreich und mit verwertbaren Ergebnissen auf ihre elektrische Leitfähigkeit hin untersucht:

Schlackenzusammensetzung einer FeNi-Schlacke aus Brasilien			
Massenanteil [M%]	Spannweite Vorgabe für Analytik	Originalschlacke	Kontrollanalyse nach dem Test
SiO_2	45-60	48,8	43,0
MgO	25-35	27,2	33,7
FeO	10-20	11,9	*
Al_2O_3	< 5	4,19	4,97
Cr_2O_3	< 5	1,15	0,81
CaO	< 5	0,65	0,78
NiO	< 5	0,11	*
* nicht analysiert			Labor: FEhS Duisburg

Tab. 21: Analyse von Original FeNi-Schlacke aus Brasilien und Kontrollanalyse nach dem Versuch

Die **Tab. 21** zeigt, dass es sich bei den FeNi-Schlacken um SiO_2-MgO-FeO-Schlacken handelt. Die einzigen nennenswerten weiteren Bestandteile sind Al_2O_3 und Cr_2O_3. Die Analyse nach dem Leitfähigkeitstest zeigt, dass es grundsätzlich zu Veränderungen der Schlacke während des Tests, das heißt zu Reaktionen kommen kann. Reaktionen zwischen dem MgO-Material des Tiegels und der Schlacke sind wahrscheinlich. Dieses bestätigt sich im weiteren Verlauf dieser Arbeit.

Dies macht die Bedeutung von obligatorischen Analysen vor und nach dem Test offensichtlich. Eine daraus abgeleitete Maßnahme ist, insbesondere bei Erreichen hoher Temperaturen, die Messungen möglichst zügig durchzuführen.

Im Zuge der Messungen an realen Schlacken wurde auch die Eintauchtiefe variiert. Als optimal für einen sicheren Kontakt der Elektroden und eine geringe Neigung zur Infiltration der keramischen Schutzröhrchen durch Kapillarwirkung erwies sich eine Eintauchtiefe von ca. 2 cm.

Die **Abb. 77** zeigt den Messverlauf einer so optimierten Messung über einen Verlauf von 20 Minuten. Zu erkennen ist ein kontinuierlicher Temperaturabfall und eine gleichmäßige Messung der Leitfähigkeit.

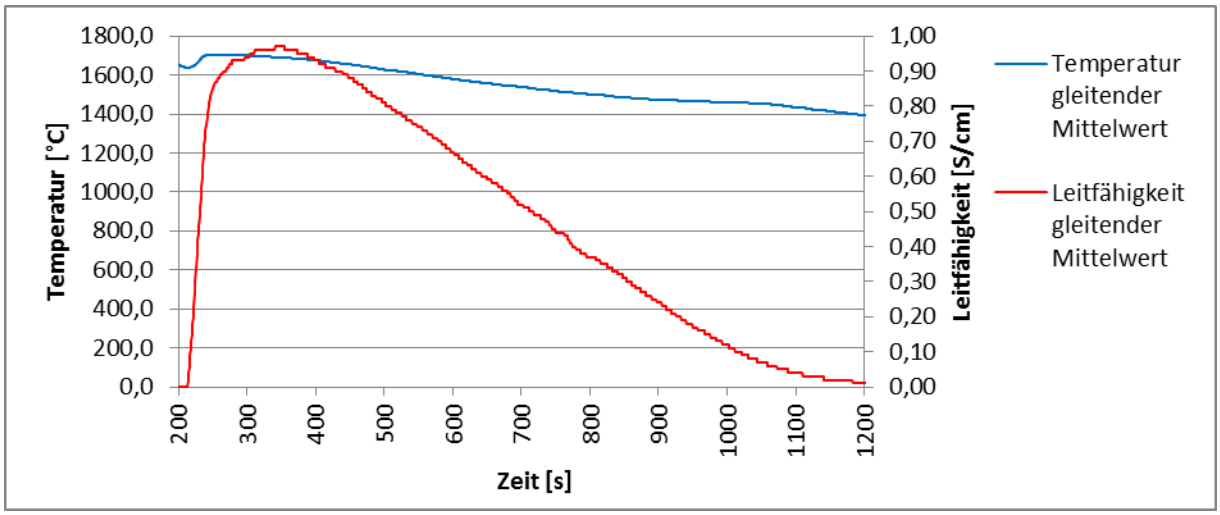


Abb. 77: Datenaufzeichnung von Temperatur und Leitfähigkeit der Original FeNi-Schlacke als Funktion der Zeit

Der im Anschluss aufgeschnittene Tiegel zeigt in **Abb. 78** eine realisierte Eintauchtiefe von 1,5 cm und eine nur unwesentliche Lunkerbildung. Bei einem Vergleich mit späteren Versuchen ist die den synthetischen Schlacken entsprechende Struktur und Farbe der erstarrten Originalschlacke gut zu erkennen.

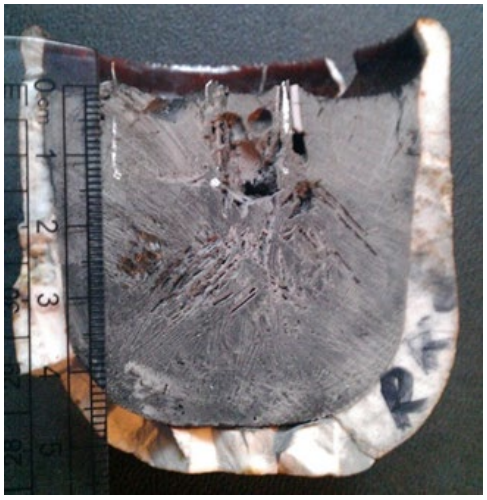


Abb. 78: Schnitt durch den MgO-Tiegel mit erstarrter Schlacke nach Versuchsende (Originalschlacke) (eigene Aufnahme)

5.3 Auswahl der Messfenster nach realen Betriebspunkten

Die vorliegende Arbeit soll eine größere Datenbasis bezüglich der elektrischen Leitfähigkeiten schaffen, vor allem für typische Schlacken der FeNi-Produktion und dies insbesondere bei Temperaturen oberhalb 1.400 °C. Zu allen derzeit bekannten, in der Praxis vorkommenden Schlackenzusammensetzungen sollen auch für höhere Betriebstemperaturen die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten aus Diagrammen ermittelbar sein.

Das Schlackenzustandsdiagramm, **Abb. 79** (vgl. auch **Abschnitt 2.2.3, Abb. 16**) zeigt typische Zusammensetzungen verschiedener bekannter und einiger weniger bekannter Anlagen zur Nickelherstellung. Alle Schlacken der erwähnten Produktionsstätten lassen sich als MgO-SiO_2-FeO-Schlacken darstellen. Es lässt sich erkennen, dass sich die bei der FeNi-Produktion entstehenden Schlacken nicht über den ganzen Bereich des Zustandsdiagramms verteilen, sondern nur über den als Trapez dargestellten Bereich.

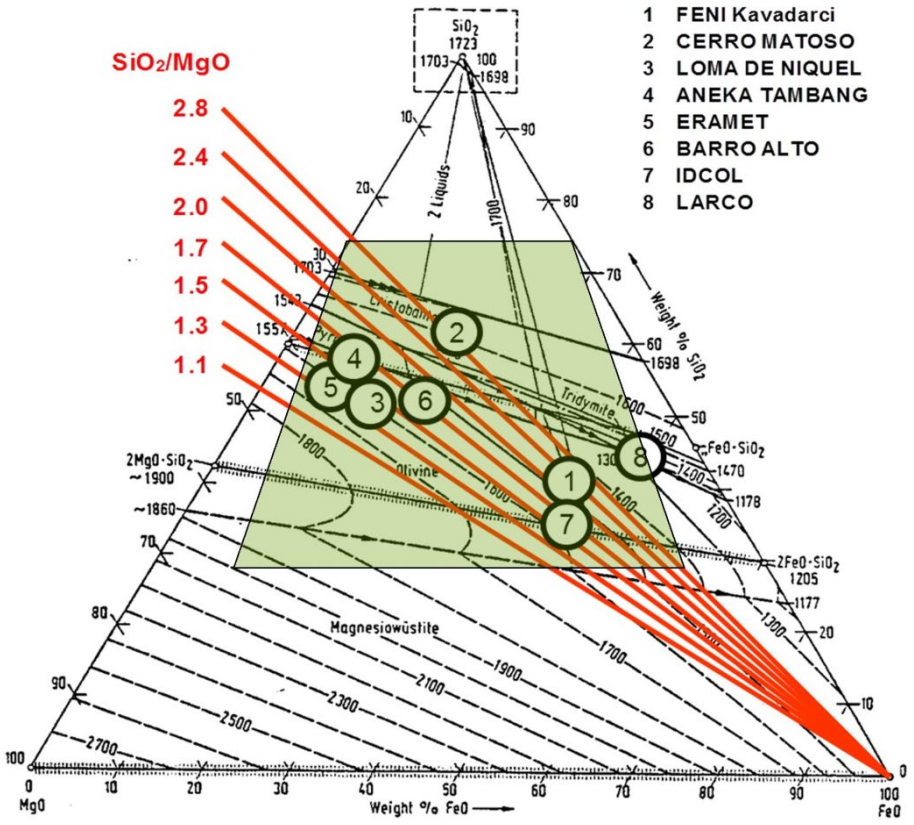


Abb. 79: Schlackenzusammensetzungen verschiedener FeNi-Ofenanlagen mit Azidität [Degel 2007], ergänzt um den geplanten Versuchsbereich (farbig transparent dargestellt)

Es wurde für die Planung des Messbereichs ein Ternärdiagramm definiert, dass nur die wesentlichen Bereiche des in **Abb. 79** markierten Trapezes abdeckt und in dem ein Vieleck mit seinen Eckpunkten den in der Praxis relevanten zu untersuchenden Bereich markiert. **Abb. 80** stellt dieses Ternärdiagramm mit dem engeren Messbereich (Kernbereich) dar. Die Versuchsplanung orientierte

sich an der faktoriellen Versuchsplanung [TUB 2011]. Es wurden ein zu wiederholender zentraler Messpunkt (RKD 1/12) festgelegt, fünf Eckpunktversuche (RKD 2 bis RKD 6) (äußerer Kernbereich) definiert, die zu Beginn durchgeführt werden sollten, und weitere fünf dazwischen liegende Sternpunkte als innerer Kernbereich (Messpunkte RKD 7 bis RKD 11) ausgewählt. Im Zuge eines sequentiellen Experimentierens erfolgte im Verlauf die Festlegung weiterer Messpunkte bzw. deren Wiederholungen, die insbesondere aufgrund von Schlackenreaktionen in Randbereichen notwendig wurden.

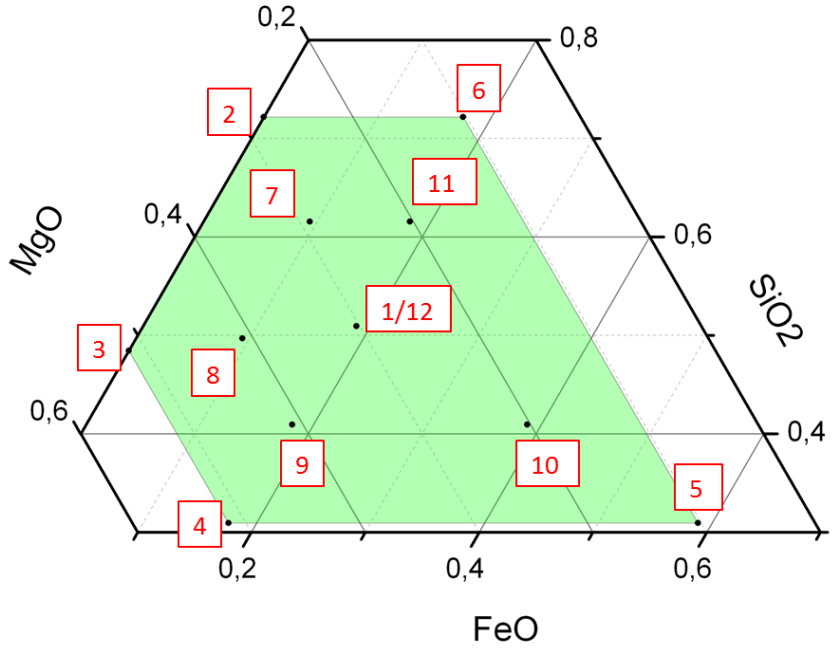


Abb. 80: Messpunkte zur Bestimmung der Leitfähigkeiten im Ternärdiagramm FeO-MgO-SiO_2

Drei Versuche sollten Experimenten mit veränderter Grundschlacke RKD 1 vorbehalten werden, vgl. **Abschnitt 6.3**. Die Gesamtzahl der möglichen Tests war allerdings auf 20 begrenzt; dies limitierte die möglichen Verdichtungen der Messpunkte innerhalb des Diagramms. Dennoch ermöglichte diese Art der Versuchsplanung eine Konzentration auf die wesentlichen Bereiche mit dem Ziel einer hohen Genauigkeit und laufender Plausibilitätskontrolle. Auf diese Art sollte ein mehrdimensionales Ternärsystem erstellt werden, wobei die dritte Dimension in diesem Fall die Temperatur darstellt.

Da viele reale Schlacken der FeNi-Produktion in geringen Mengen Aluminiumoxid in der Form von Al_2O_3 enthalten, wurde allen Proben annähernd 3 % Al_2O_3 (bezogen auf eine typische Masse von 250 g synthetischer Schlacke im Tiegel) zugesetzt. Dies führte dazu, dass in der ganzen Versuchsreihe ein Vierstoffsystem getestet wurde, was deutlich realitätsnäher ist als ein Dreistoffsystem. Solche Vierstoffsysteme finden sich auch im Schlackenatlas [Slagatlas 1995].

Allerdings wird durch diese Vierstoffsysteme die Darstellung in einem Ternärdiagramm erschwert, da alle drei Hauptbestandteile auf 100 % hochgerechnet werden müssen; in Anbetracht des geringen Anteils Al_2O_3 entstehen im Dreistoffdiagramm aber nur minimale Ungenauigkeiten.

5.4 Beschreibungen der Messungen

Das Versuchsprogramm wurde ausgehend von dem in **Abschnitt 5.3** vorgestellten Dreistoffdiagramm aufgebaut (vgl. **Abb. 80**). Um die Schlacken nachvollziehbar und unbeeinflusst testen zu können, wurden grundsätzlich synthetisch hergestellte Schlacken verwendet. Die Schlacken wurden aus den einzelnen reinen Komponenten gemischt, die Materialmischung wurde in „Tablettenform“ gepresst, dann wieder gebrochen und schließlich als Mini-Briketts „Tablettenstückchen“ stückig in die Tiegel chargiert. Schlacken aus der Produktion weisen keine solche Reinheit auf; es sind fast immer nennenswerte Anteile anderer Bestandteile enthalten, die jede gewünschte Zusammensetzung (aus nur drei oder vier Komponenten) wieder prozentual verändern würden.

Der Aufbau des Messprogramms folgte dem Grundsatz, mit möglichst bekannten und im zentralen Bereich des Messprogramms liegenden Zusammensetzungen zu beginnen und die Messungen dann auf die Randgebiete auszudehnen. Von vornherein waren in zwei Bereichen etwas aufwändigere Messungen zu erwarten: Bei Schlacken mit geringerem MgO-Gehalt war mit Problemen in Bezug auf die Beständigkeit der Schlacken zu rechnen, da MgO-arme Schlacken mit der MgO-Ausmauerung reagieren könnten, vgl. **Abschnitt 5.2** und **Abschnitt 6.1.1**. Bei Versuchen mit hohem SiO_2-Anteil war zu erwarten, dass das Einschmelzen erschwert sein würde, da der Schmelzpunkt mit 1713°C [Merck 2019] sehr hoch liegt und die Wärmeleitfähigkeit von SiO_2 nicht sehr hoch ist. Beide Bereiche liegen allerdings eher in den Randgebieten des untersuchten Bereichs und sind für die Praxis wiederum von geringerer Bedeutung als die Schlacken mit mittlerem SiO_2-Gehalt und höherem MgO-Gehalt (vgl. **Abb. 79**).

Bei ausgewählten Versuchen – insbesondere in den Fällen erschwerter oder starker Reaktionen der Komponenten untereinander oder mit dem Tiegel – wurde das Erweichungsverhalten gesondert mittels Untersuchung im Erhitzungsmikroskop bestimmt.

Aufgezeichnet wurden bei allen Tests grundsätzlich die vom Messumformer umgerechneten elektrischen Leitfähigkeiten sowie die, wie in **Abschnitt 4.3** beschrieben, genau zwischen den Elektroden gemessene Temperatur der Schlacke; beides jeweils als Funktion der Zeit. Dies führte zu Verlaufsdiagrammen über einen Zeitraum von meist etwa 20 Minuten. So lange dauerte es durchschnittlich vom Messbeginn bei etwa 1600 °C bis 1700 °C bis zur Verfestigung der Schlacke. Die nachfolgende Kurve in **Abb. 81** zeigt eine solche Aufzeichnung am Beispiel des Versuchs RKD 1.

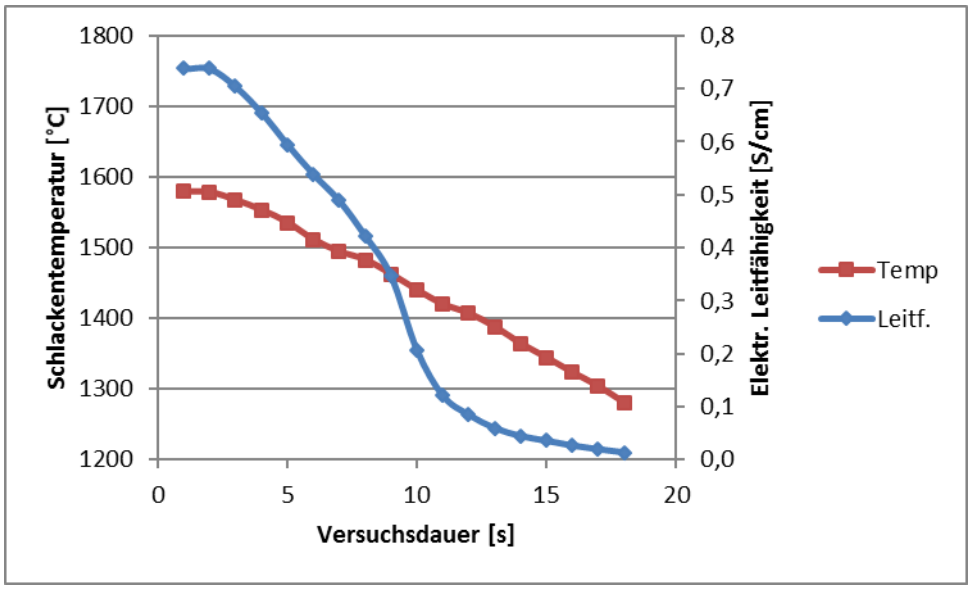


Abb. 81: Schlackentemperatur und elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit im Verlauf des Versuchs RKD 1

Diese Form, die im Prinzip die Aufzeichnung des Messumformers darstellt, bietet einen Eindruck über eine störungsfrei verlaufende Messung. Diese Daten wurden umgerechnet, so dass die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur in Abhängigkeit der metallurgisch chemischen Zusammensetzungen dargestellt werden kann.

5.4.1 Messungen im Kernbereich

Für den Versuch RKD 1 wurde die Zusammensetzung 3 % Al_2O_3, 18,2 % FeO, 29,4 % MgO und 49,4 % SiO_2 gewählt.

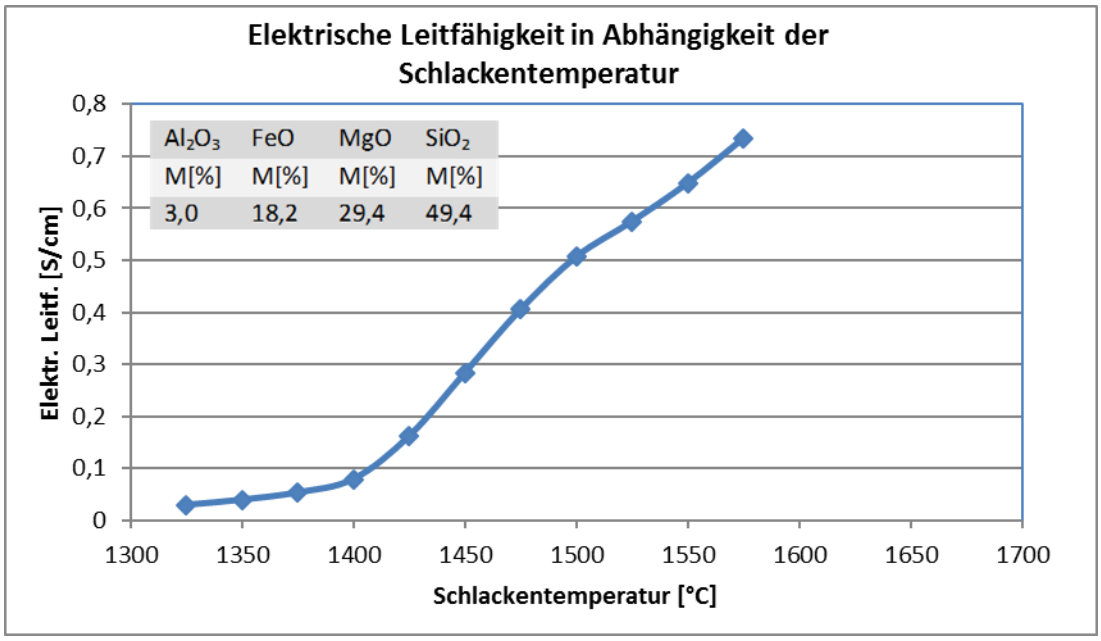


Abb. 82: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 1

Die in der **Abb. 82** dargestellten Daten stellen Mittelwerte über jeweils 3 Sekunden dar, wobei die Werte pro Sekunde gemessen wurden. Dies ermöglichte eine gute Dokumentation ohne den Einfluss einzelner Peaks, wie sie z.B. beim Eintauchen oder Erstarren teilweise zu beobachten waren.

Bei den Versuchen wurden regelmäßig maximale Schmelztemperaturen gleich oder oberhalb 1600 °C angestrebt. Die maximal erreichbaren Temperaturen sind aber limitiert durch die Schmelzzeit. Vor dem Einbringen der Messeinrichtung wird die Temperatur im Bodenbereich des Tammannofens mittels eines Thermoelementes und die Temperatur an der Oberfläche der geschmolzenen Schlacke im Tiegel mittels eines Pyrometers gemessen. Durch die indirekte Messung der Temperatur im Bodenbereich des Tammannofens und durch eine Krustenbildung der Schlacke konnten manche Messungen trotz einer höher erwarteten Temperatur erst bei Temperaturen leicht unter 1600 °C begonnen werden.

Die Messungen wurden bis zur erwarteten Erstarrungstemperatur oder bis zu einer deutlich erkennbaren, nur noch minimalen, elektrischen Leitfähigkeit aufgezeichnet. Daher endeten die meisten Messungen bei 1.300 °C. Bei diesen Temperaturen waren dann die Messapparaturen (Thermoelement und die zwei Doppelelektroden = gleich Vierelektrodensystem) in den Tiegeln eingefroren.

Nach dem Erkalten wurden die meisten Tiegel mittig durchgesägt. Dies ermöglichte einen Blick auf die Elektrodenposition und eventuelle Besonderheiten. Bei einigen Tiegeln kam es dabei allerdings zu größeren Schäden der Struktur, so dass die Schnittansichten unbrauchbar waren. Die **Abb. 83** zeigt einen Schnitt durch den schlackegefüllten Tiegel des ersten Versuchs. Der Tiegel stand offensichtlich nicht ganz mittig im Ofen; daher sind die Elektroden etwas außermittig platziert, was allerdings keinen wesentlichen Einfluss auf die Geometrie des Messbereichs im Tiegel und somit auf die Messung hatte. Links sind zwei der beiden Platinelektroden zu erkennen; das zerbrechliche keramische Schutzrohr wurde beim Sägen etwas beschädigt. In der Mitte ist das Thermoelement aus Platin-Rhodium zu erkennen, rechts die beiden anderen Elektroden. Die gewünschte Eintauchtiefe von 2 cm wurde erreicht. Im linken Bereich zwischen Elektrodenpaar 1 und dem Thermoelement ist einer der bereits erwähnten Lunker zu erkennen. Außerdem sind einzelne, metallische Einschlüsse in der Schlacke im unteren Teil sichtbar, woraus zu schließen ist, dass die Durchmischung bei diesem Versuch lokal im unteren Teil des Tiegels noch verbesserungswürdig war.

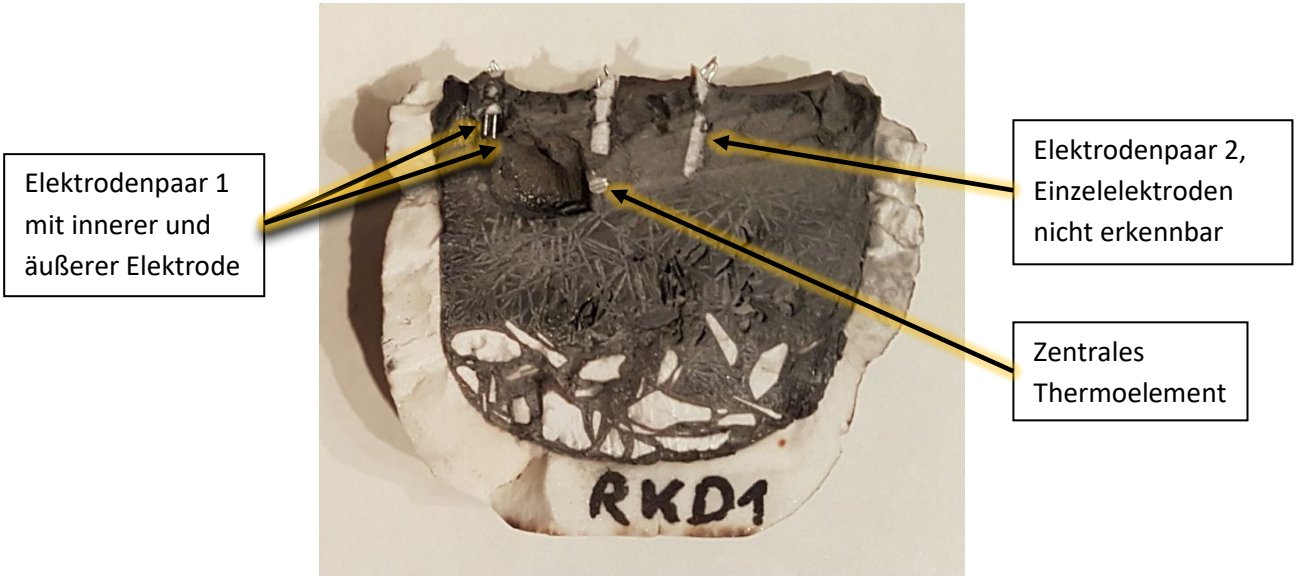


Abb. 83: Schnitt durch den erkalteten Tiegel des Versuchs RKD 1 (eigene Aufnahme)

Aus dem Tiegel wurde eine Probe der Schlacke genommen, diese wurde analysiert und mit der Ausgangsanalyse verglichen. Der Vergleich **(Abb. 84)** zeigt keine nennenswerten Abweichungen, die auf evtl. Entmischungen oder andere Reaktionen hindeuten würden.

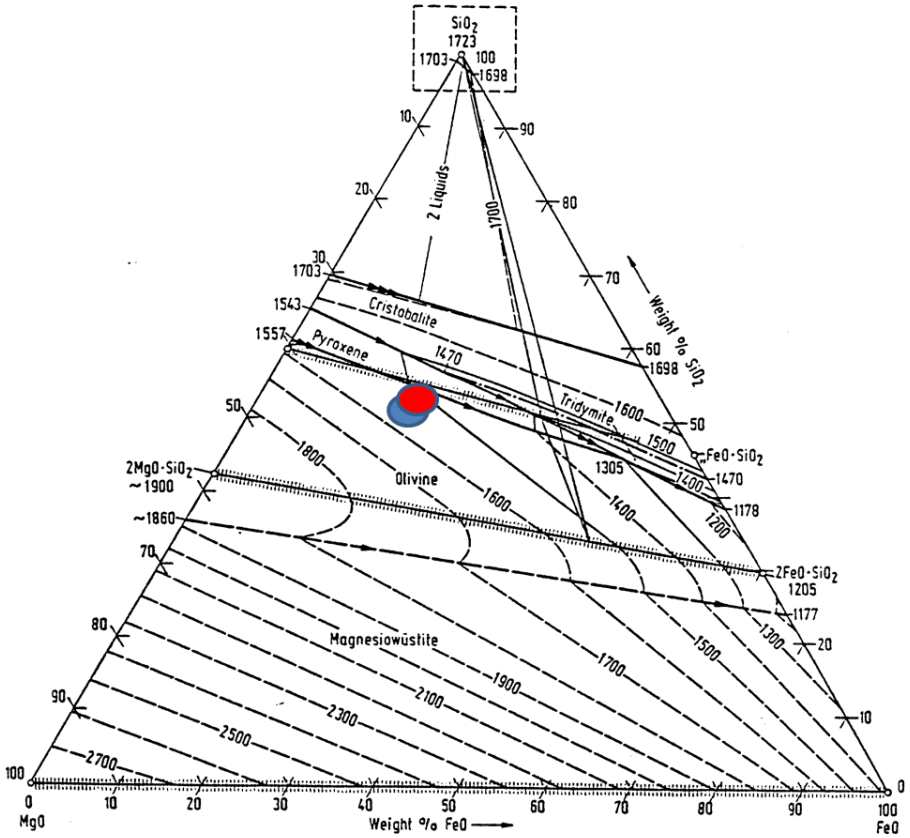


Abb. 84: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 1 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Der blaue Punkt in **Abb. 84** bezeichnet die Soll-Zusammensetzung der Schlacke. Der rote Punkt markiert die Zusammensetzung der Schlacke am Ende des Versuchs. Im Idealfall liegen die Werte und die Lagen der Soll- und Zielanalyse nicht weit auseinander - wie in diesem Fall.

Die Messung im Rahmen des Versuchs RKD 2 war der Auftakt für die Messungen im äußeren Kernbereich. Die Schlacke wurde aus 27 % MgO und 70 % SiO_2 sowie zusätzlich wieder 3 % Al_2O_3 gebildet. Vom Charakter her ist diese Schlacke deutlich anders, vor allem optisch hell und durch den hohen SiO_2-Anteil nur schwer schmelzend.

Der **Abb. 85** ist zu entnehmen, wie sich die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Schlackentemperatur ändert.

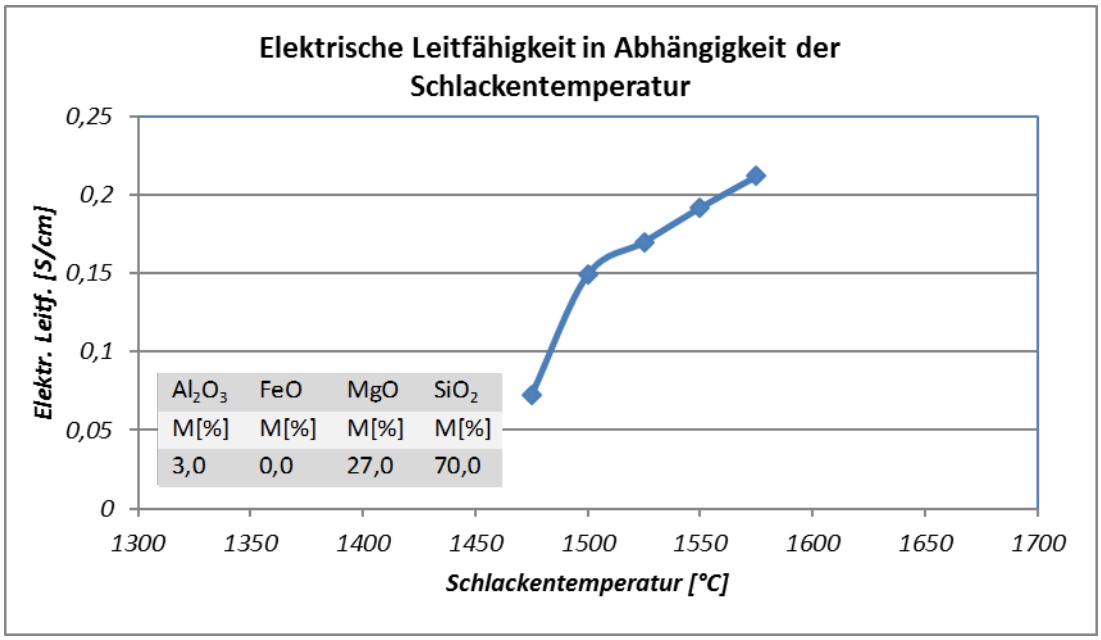


Abb. 85: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 2

Auffallend ist die vor allem durch den hohen SiO_2-Anteil deutlich geringere elektrische Leitfähigkeit und der durch den rapiden Abfall der Leitfähigkeit unterhalb vom 1.500 °C zu erkennende hohe Schmelzpunkt der Schlacke. Im Prinzip lag der Messbereich hier nur im Bereich von 1.500 °C bis 1.600 °C. Die Zusammensetzung der dreikomponentenhaltigen Schlacke hat sich über den Versuchszeitraum nur geringfügig verändert, was der **Abb. 86** zu entnehmen ist. Zwar scheint die Schlacke geringe Mengen MgO aus dem Tiegelmaterial gelöst zu haben, die Veränderungen lagen aber noch im Toleranzbereich der Analytik. Wie auch spätere Proben zeigten, stellte es sich als schwierig dar, SiO_2 aufzuschmelzen; die geringe Dichte und der hohe Schmelzpunkt erschwerten das Aufschmelzen. Der aufgeschnittene Tiegel (**Abb. 87**) zeigt eine überwiegend weiße Struktur.

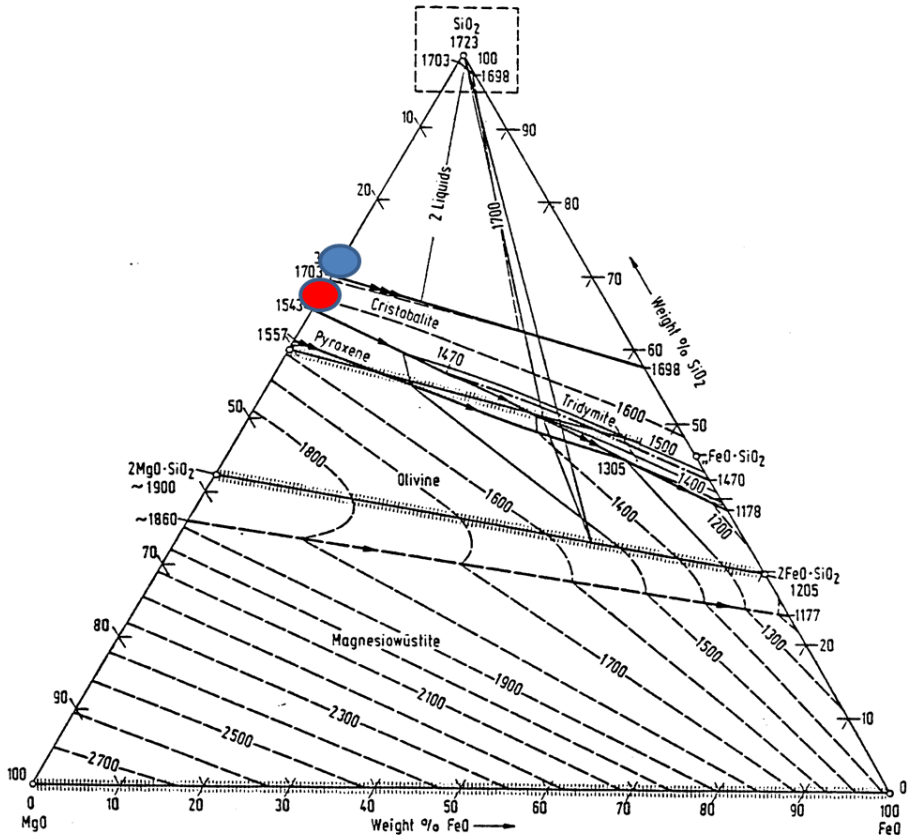


Abb. 86: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 2 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

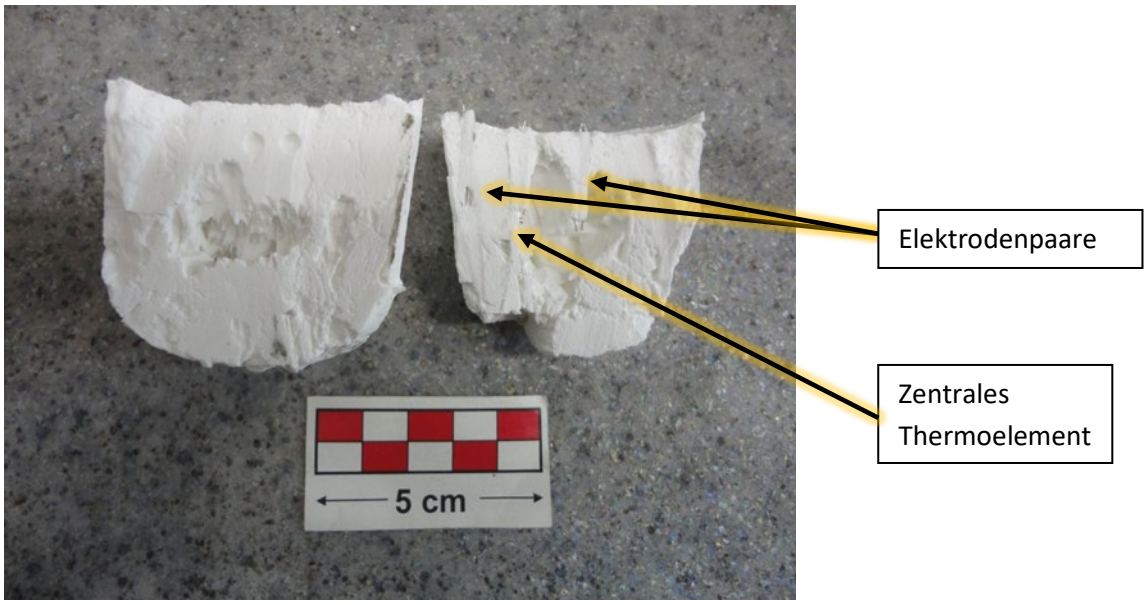


Abb. 87: Schnitt durch den erkalteten Tiegel des Versuchs RKD 2 (eigene Aufnahme)

In dem dritten Versuch RKD 3 wurde quasi ein Zweistoffsystem getestet. Der höhere MgO-Anteil und die Basizität der Schlacke von rund 1 ließen eine MgO-Sättigung der Schlacke erwarten, was die Analysen auch bestätigten. Die Konsequenz daraus waren wiederum nur minimale Abweichungen zwischen der Schlackenzusammensetzung vor und nach dem Versuch, was in **Abb. 88** ersichtlich ist.

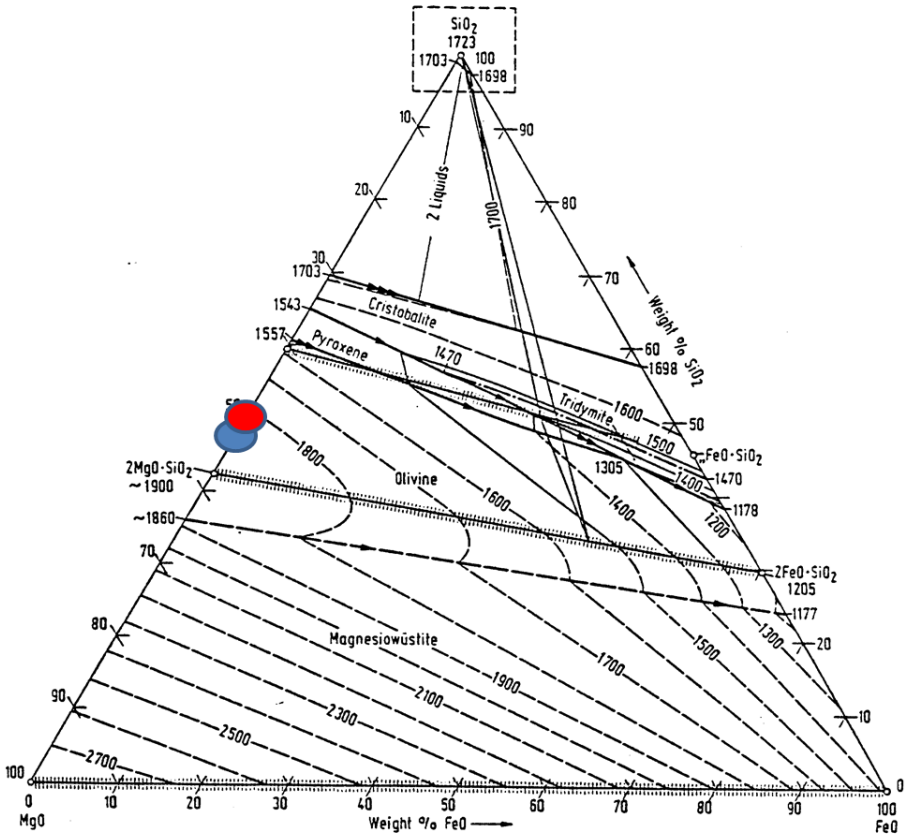


Abb. 88: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 3 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Mit dem etwas geringeren SiO_2-Anteil war die Schlacke nun etwas leitfähiger als die im Versuch RKD 3. Die Verfestigung und der einhergehende Einbruch der elektrischen Leitfähigkeit lagen allerdings schon bei etwa 1.550 °C; in Folge dessen lag die elektrische Leitfähigkeit bei 0,1 S/cm, was schon an Glasschmelzen erinnert. Der Verlauf der Leitfähigkeit ist der **Abb. 89** zu entnehmen. Die Messwerte unterhalb 1.525 °C können daher nur noch sehr bedingt verglichen werden.

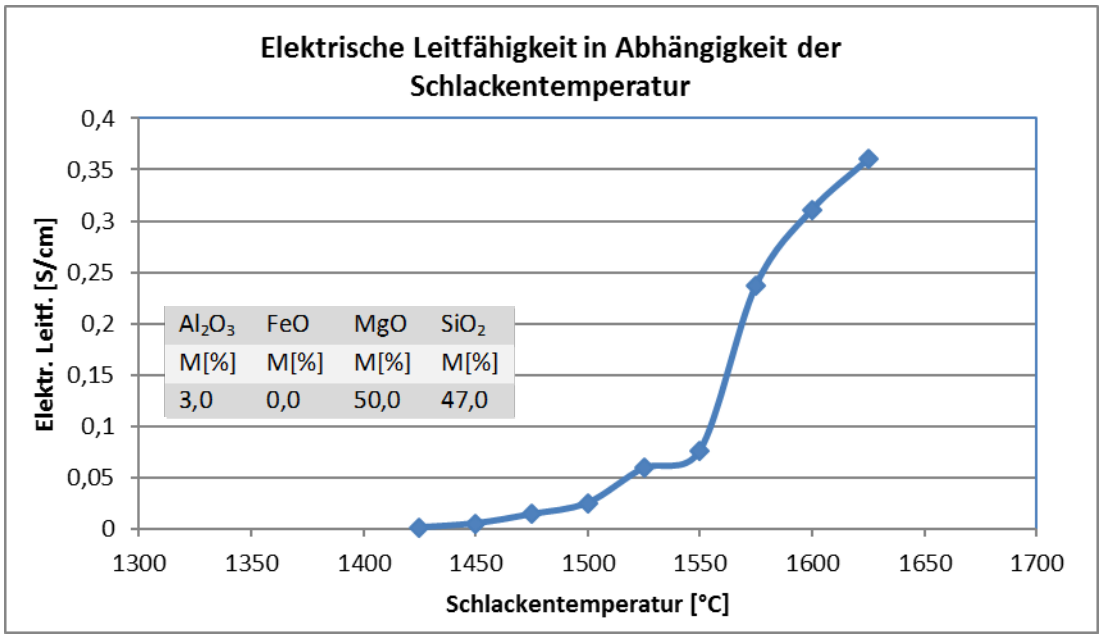


Abb. 89: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 3

Die Struktur der Schlacke (**Abb. 90**) ist vergleichbar mit der Struktur der Schlacke des Versuchs RKD 2. Die Eintauchtiefe bei diesem Versuch war mit 2,5 cm etwas zu groß; aufgrund der Führung der Elektroden in Schutzröhrchen wirken sich unterschiedliche Eintauchtiefe jedoch nur wenig aus.

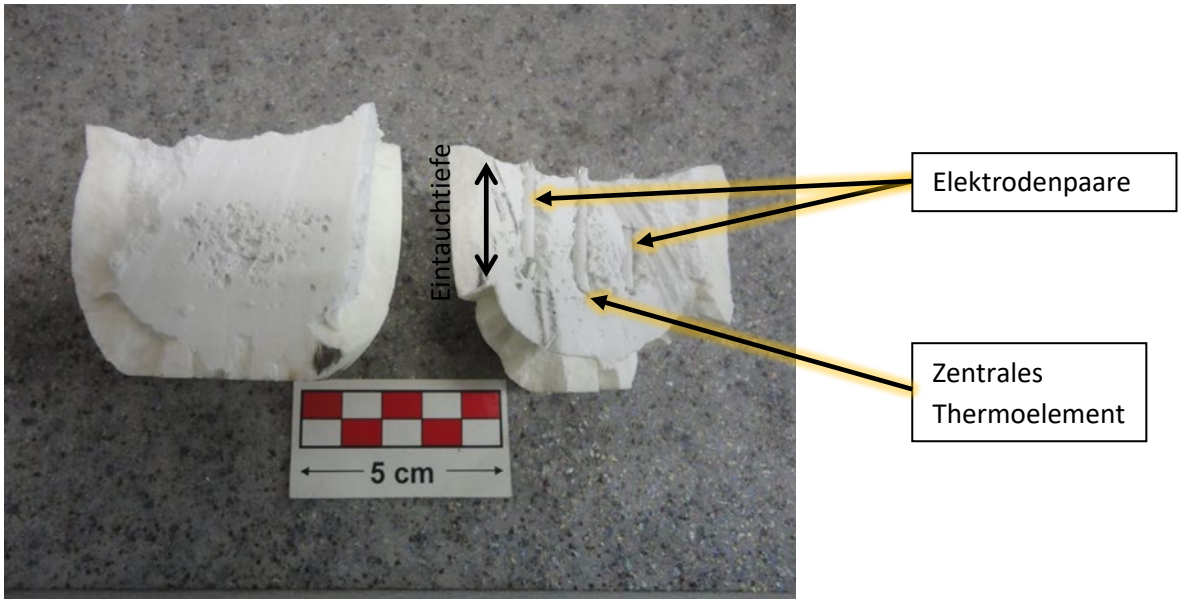


Abb. 90: Schnitt durch den erkalteten Tiegel des Versuchs RKD 3 (eigene Aufnahme)

Die chemische Zusammensetzung des Versuchs RKD 4 liegt im Dreistoffdiagramm (FeO-MgO-SiO_2) links vom zentralen Messpunkt des Versuchs RKD 1. Mit ca. 20 % FeO-Gehalt stellt diese untersuchte Schlacke wieder eine typische Vierstoffmessung dar. Wie bei den ersten drei getesteten Schlacken RKD 1 bis RKD 3 sind auch hier nur geringe Abweichungen zwischen der ursprünglichen, synthetisch hergestellten Schlacke und der Analyse der Schlacke nach dem Versuch zu erkennen.

Die **Abb. 91** zeigt bei 1.675 °C eine Leitfähigkeit von etwa 0,9 S/cm, die dann bei sinkender Temperatur recht stark abfällt. Bei 1.600 °C endet der mit abnehmender Temperatur starke Abfall und die Leitfähigkeit ändert sich von 1.600 °C bis 1.500 °C nur noch von 0,3 S/cm auf 0,1 S/cm.

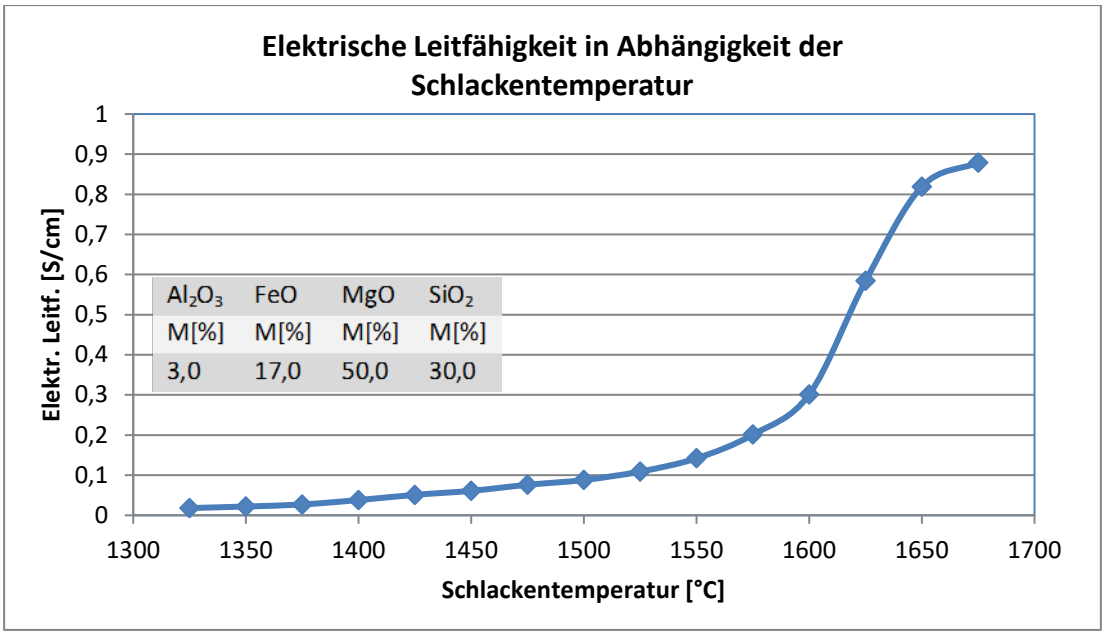


Abb. 91: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 4

Die **Abb. 92** zeigt in dem mittig durchgesägten Tiegels die gleichmäßige Schlackenverteilung im Tiegel und die fast mittig zentriert angeordneten Messelektroden und das Thermoelement.

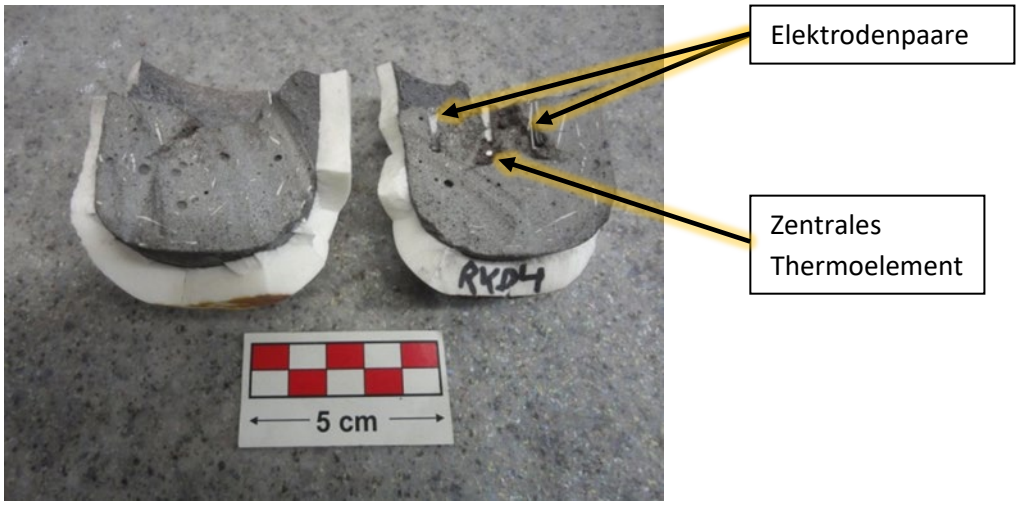


Abb. 92: Schnitt durch den erkalteten Tiegel des Versuchs RKD 4 (eigene Aufnahme)

Der Vergleich der Analyse der geschmolzenen Schlacke mit der Soll-Zusammensetzung zeigt keine nennenswerten Abweichungen, wie aus dem Dreiphasendiagramm in **Abb. 93** zu entnehmen ist.

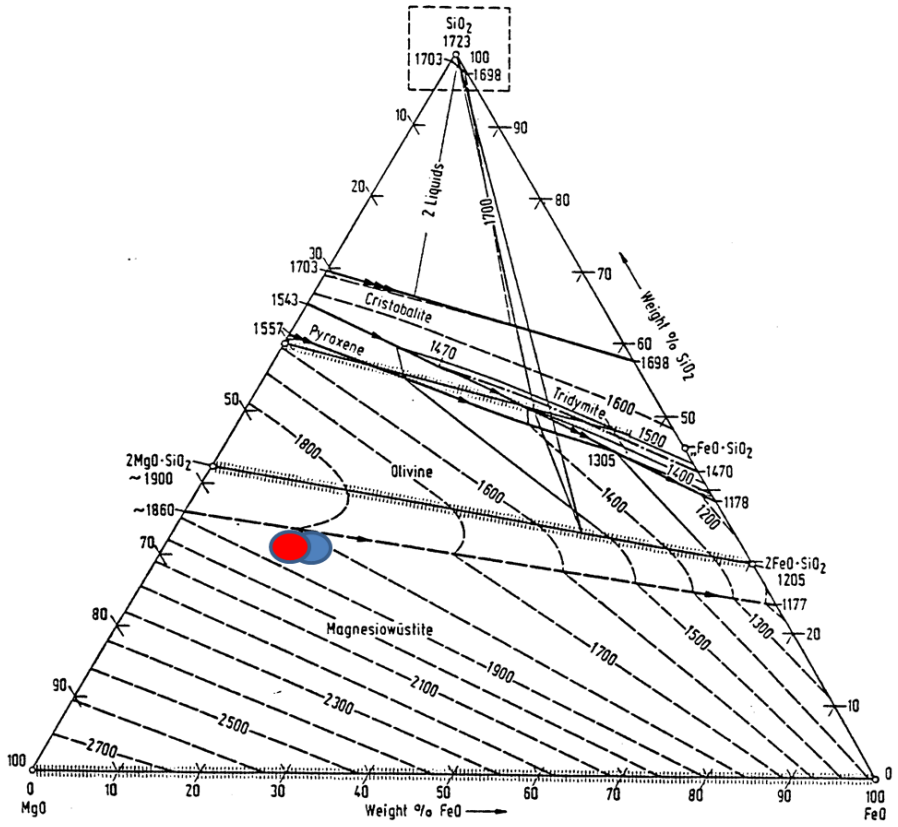


Abb. 93: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 4 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Der fünfte Versuch, RKD 5, stellt mit fast 60 % FeO-Anteil einen besonderen Fall der Versuchsreihe dar, mit dem der Einfluss des FeO auf die Leitfähigkeit der Schlacke untersucht werden sollte. Das Verhalten einer Schmelze aus reinem FeO zeigt **Abb. 94**. Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass reines FeO eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt, um den Faktor 100 bis 1.000 höher als bei den in den Versuchen RKD 1 bis RKD 4 beschriebenen Messungen.

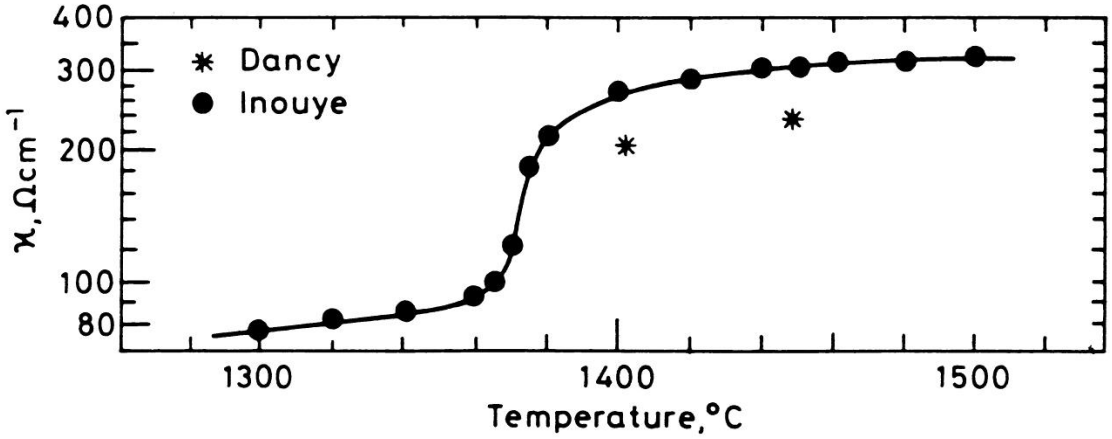


Abb. 94: Elektrische Leitfähigkeit von FeO als Funktion der Temperatur [Slagatlas 1995]

In Kombination mit 30 % SiO_2 ändert sich die elektrische Leitfähigkeit wie es in der **Abb. 95** für verschiedene SiO_2-Gehalte bei 1.400 °C dargestellt ist. Der Wert aus dem Diagramm in **Abb. 95** fügt sich gemäß **Abb. 96** gut in das Messergebnis bei ein.

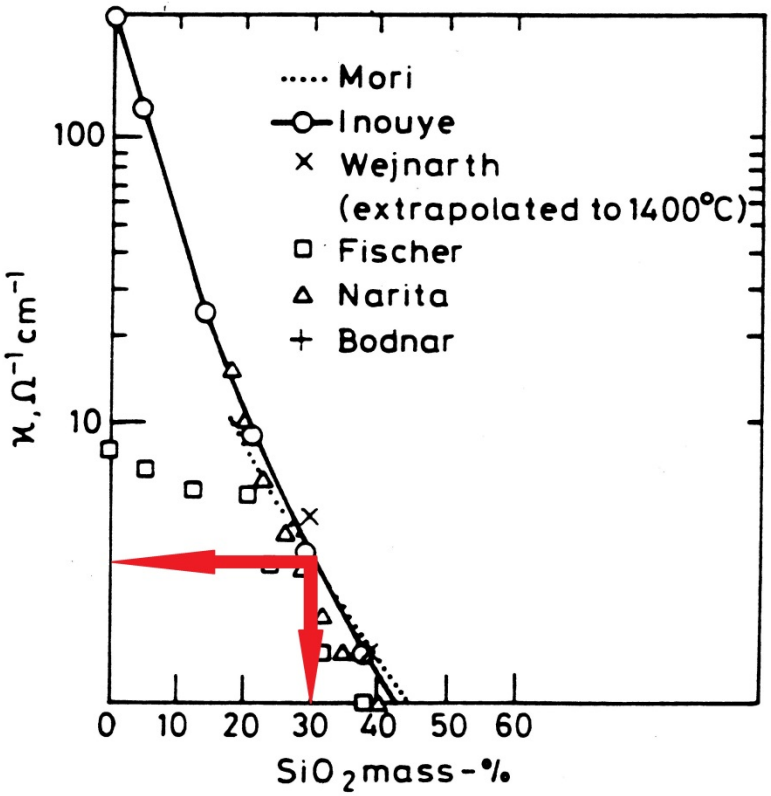


Abb. 95: Elektrische Leitfähigkeit einer FeO-SiO_2-Schlacke mit 30 % SiO_2 (eingezeichnet), [Slagatlas 1995]

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist bei 1.600 °C mit 5 S/cm am höchsten und fällt dann bis 1.500 °C auf etwa 4 S/cm ab, vgl. **Abb. 96**. Es scheint, als würde die Leitfähigkeit für eine kurze Zeit konstant bleiben, jedoch fällt der Wert danach recht gleichmäßig bis auf 2 S/cm ab. Hier zeigt sich, dass Eisenoxid auch im festen Zustand noch Strom leiten kann, wie es auch der **Abb. 94** für reines FeO zu entnehmen ist.

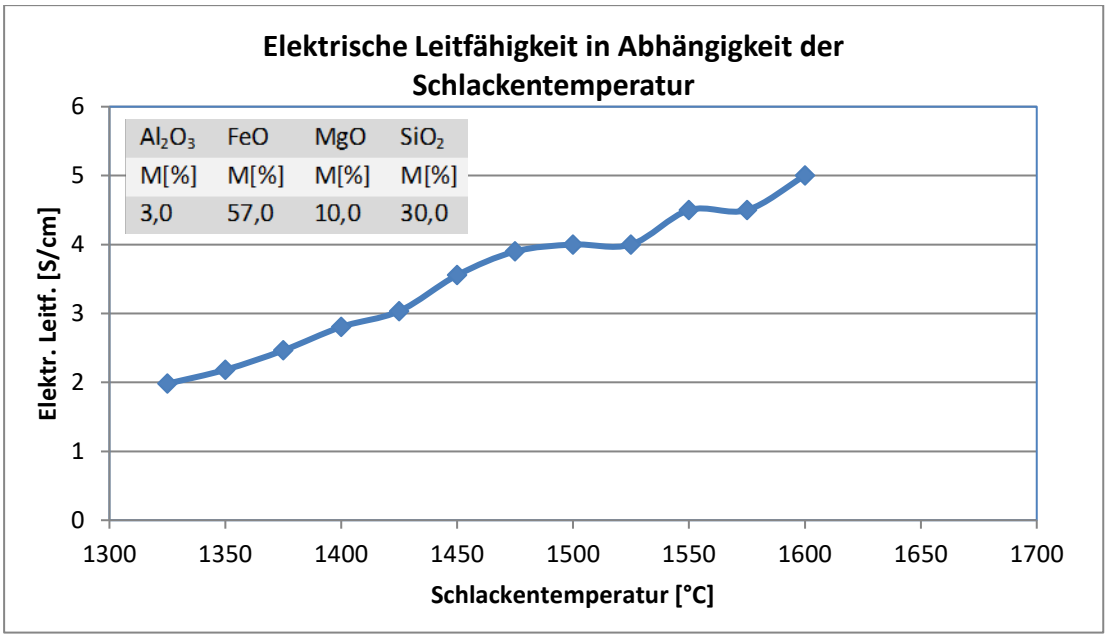


Abb. 96: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 5

Die sprunghafte Veränderung im Verlauf bei 1.550 °C kann nicht eindeutig erklärt werden. Auch das Foto des aufgesägten Tiegels **(Abb. 97)** liefert keine unmittelbaren Anhaltspunkte. Die sichtbaren Lunker entstehen meist erst bei der Erstarrung; der „Knick“ im Verlauf zeigt sich aber schon nach 75 °C Temperaturabfall. Es könnte sein, dass während einer früh begonnenen Lunkerbildung die Länge der Widerstandswege variiert hat.

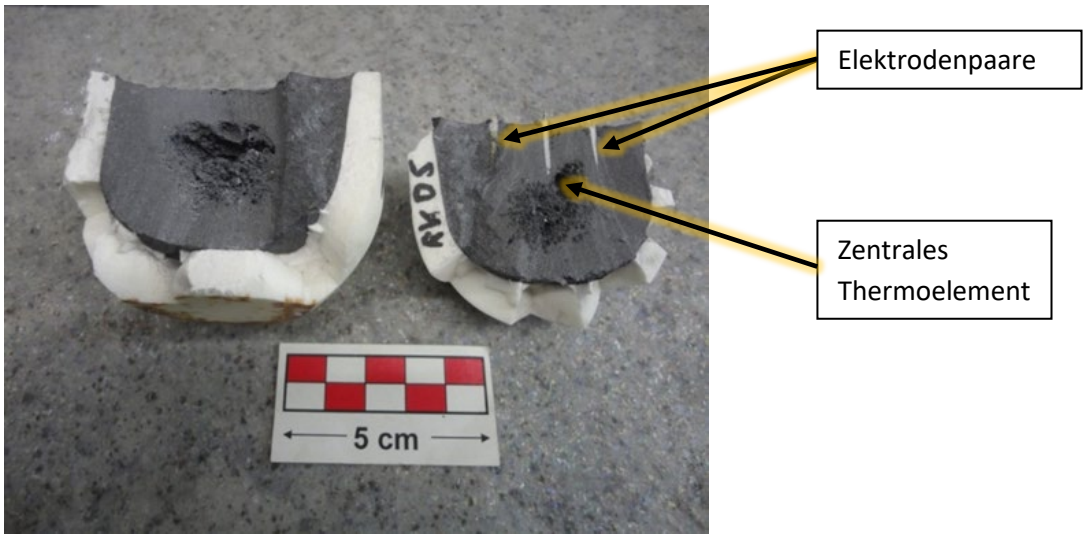


Abb. 97: Schnitt durch den erkalteten Tiegel des Versuchs RKD 5 (eigene Aufnahme)

Wie nahezu alle Versuche mit geringem MgO-Gehalt in der Schlacke hat auch diese Schlacke MgO aus dem MgO-Tiegel gelöst. Die um den gelösten MgO-Anteil verdünnte Schlacke hat daher eine veränderte prozentuale Zusammensetzung. Die in **Abb. 98** eingezeichneten Punkte markieren die Zusammensetzung vorher (blau) und nachher (rot). Mit 19 % MgO hat sich der MgO-Anteil nahezu verdoppelt. Dadurch rutscht dieser Messpunkt sogar leicht aus dem eigentlichen Messbereich heraus, markiert aber immer noch sehr deutlich das Randgebiet im Bereich hoher FeO-Gehalte.

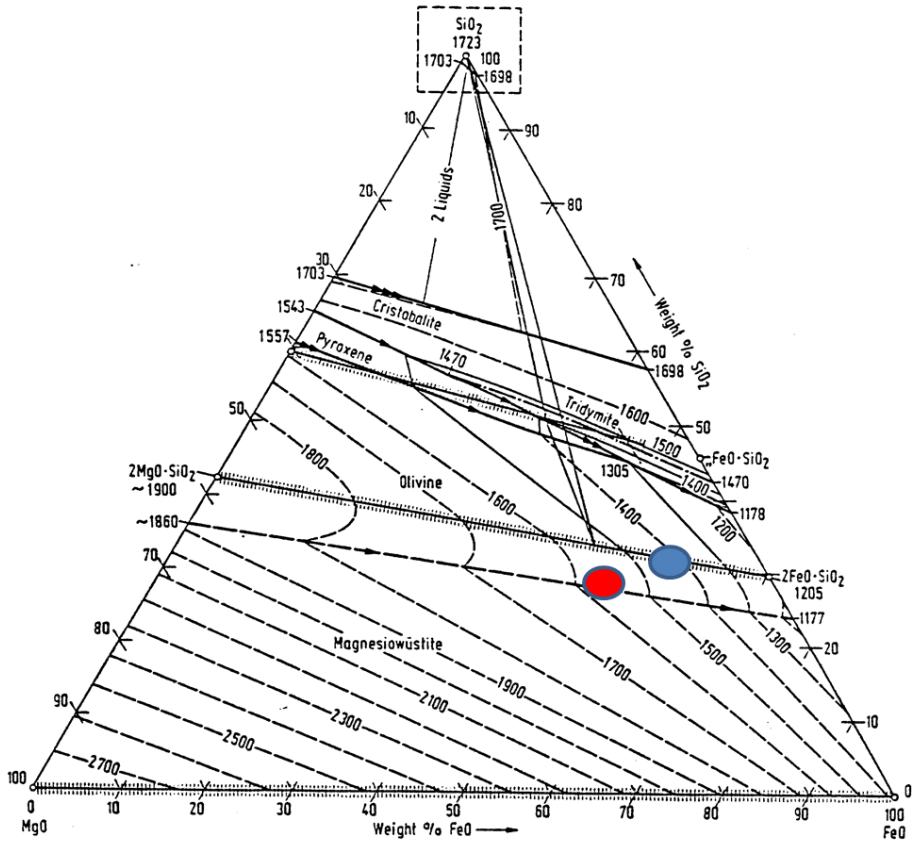


Abb. 98: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 5 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Im Versuch RKD 6 stand ähnlich wie im Versuch RKD 3 das Siliziumdioxid im Fokus und stellte mit 70 % den größten Anteil in der Schlacke. Das FeO, im vorhergehenden Versuch RKD 5 noch mit 57 % dominierend, war mit nur 17 % vertreten. Der Anteil von MgO war mit 10 % sehr niedrig. Wie bei allen Versuchen wurden wiederum 3 % Al_2O_3 zugesetzt.

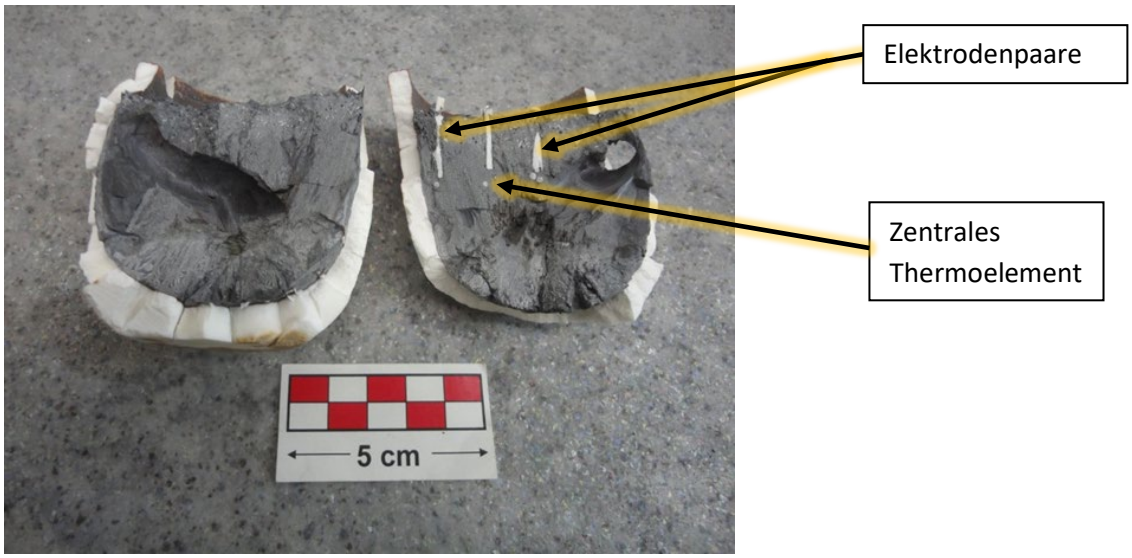


Abb. 99: Schnitt durch den erkalteten Tiegel des Versuchs RKD 6 (eigene Aufnahme)

Beim aufgeschnittenen Tiegel (**Abb. 99**) ist ein großer Lunker im unteren Bereich zu erkennen, der allerdings unterhalb des Messbereichs der Elektroden liegt und daher die Messung nicht oder nur gering beeinflusst haben wird.

Der Versuch ließ prinzipiell einen recht hohen Widerstand erwarten, ein erschwertes Einschmelzverhalten aufgrund des hohen SiO_2-Gehaltes, aber auch mögliche Probleme oder Reaktionen mit dem MgO-Tiegel.

Die Leitfähigkeit zeigt in der Tat einen ähnlichen Verlauf wie beim Versuch RKD 2, wenn zunächst nur der Temperaturbereich 1.500 °C bis 1.600 °C betrachtet wird, siehe **Abb. 100** und **Abb. 101**. Beim Versuch RKD 6 fällt die Leitfähigkeit unterhalb von 1.500 °C so stark ab, dass die Messergebnisse schon fast nicht mehr verwendbar sind; beim Versuch RKD 2 wurde die Messung in diesem Bereich aus diesem Grund abgebrochen. Dem direkten Vergleich in Abb. 101 lässt sich entnehmen, dass die Leitfähigkeit beim Versuch RKD 6 insgesamt etwas höher ist als beim Versuch RKD 2, in einer Größenordnung von etwa 10 %. Der Versuch RKD 6 zeigt darüber hinaus einen „Haltepunkt“ bei 1.500 °C. Dieser lenkt den Blick auf den Vergleich der Schlackenanalysen vor und nach dem Versuch (**Abb. 102**). Aus der **Abb. 102** ist zu entnehmen, wie der MgO-Gehalt angestiegen, der FeO-Gehalt in Relation gleich geblieben und der SiO_2-Gehalt anteilmäßig gesunken ist. Die chemische Zusammensetzung des Versuch RKD 6 entspricht aufgrund chemischer Reaktionen mit dem Tiegelmaterial über die gesamte Versuchsdauer betrachtet nicht der angestrebten Zusammensetzung, sondern einer Zusammensetzung, die bei 1.500 °C bereits sehr nahe am Liquiduspunkt liegt. Es kann vermutet werden, dass der oben beschriebene „Haltepunkt“ etwa dem Zeitpunkt einer verstärkten chemischen Reaktion entspricht.

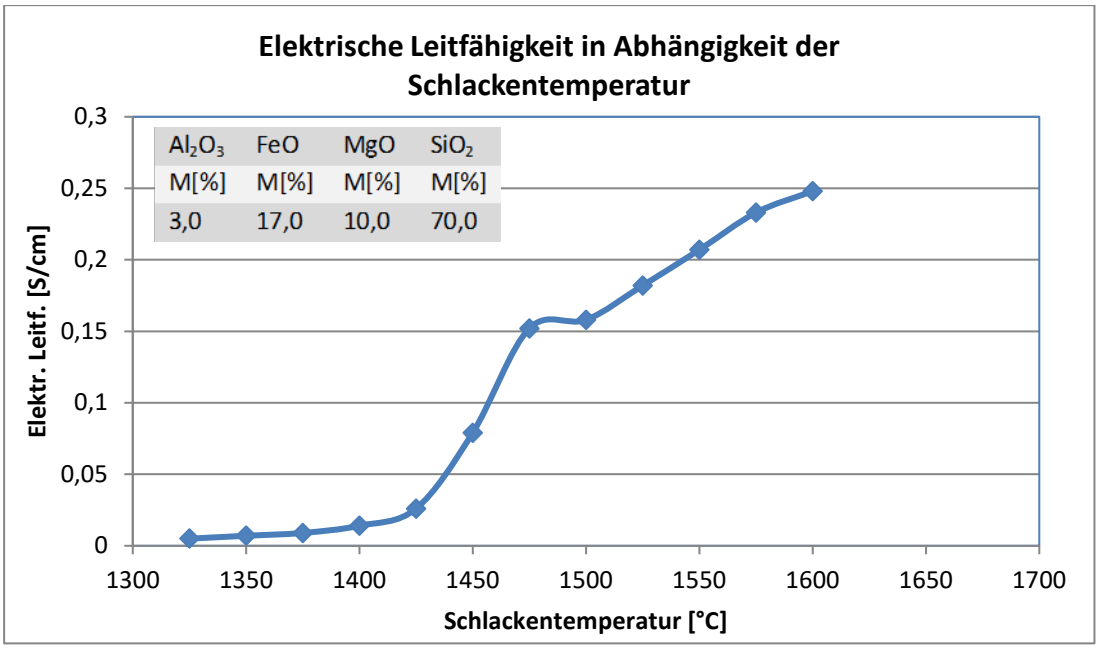


Abb. 100: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 6

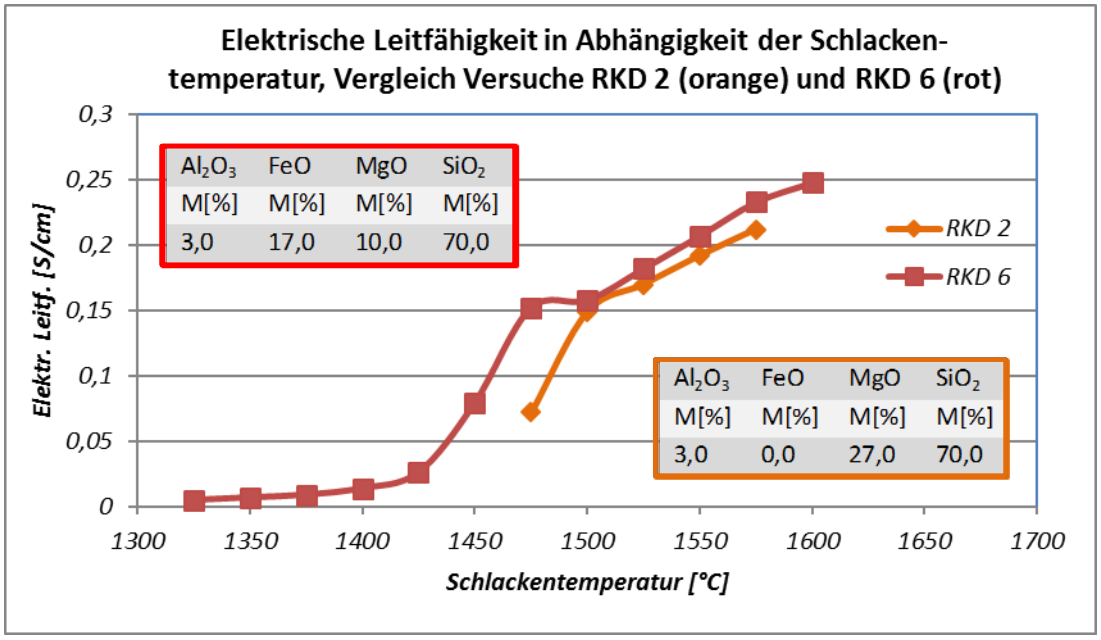


Abb. 101: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit von Versuch RKD 2 mit Versuch RKD 6 als Funktion der Schlackentemperatur

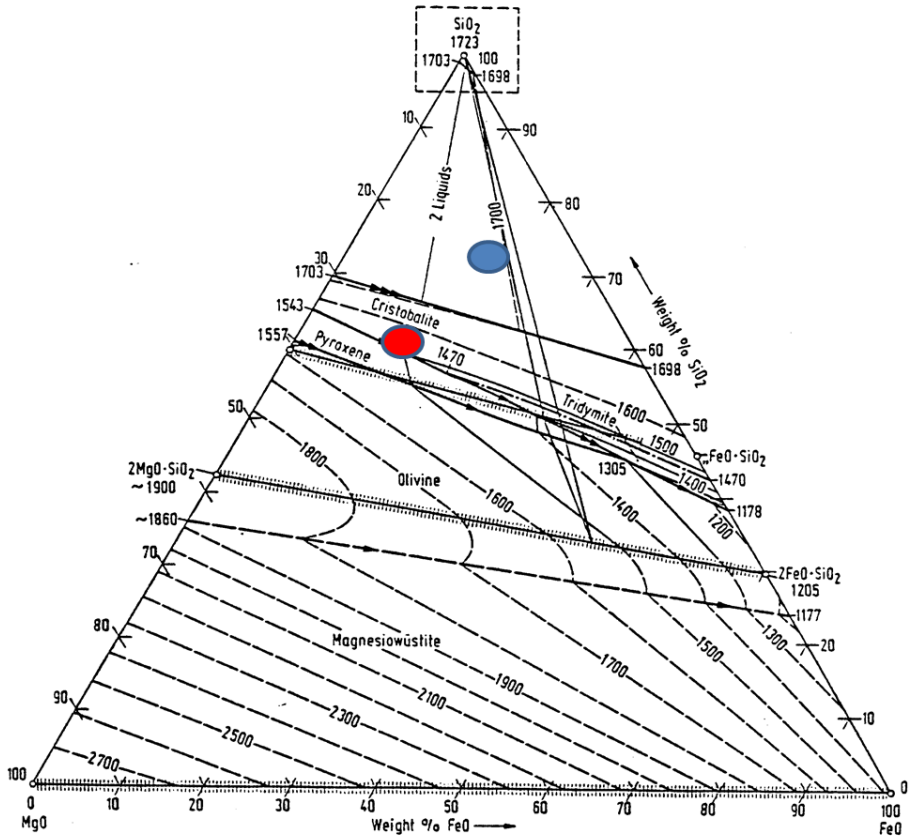


Abb. 102: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 6 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Für die weitere Betrachtung ist der beschriebene Sachverhalt von Interesse, dass sich die Schlacke aus RKD 6 bis Versuchsende so stark verändert hat, dass sie nicht mehr der angestrebten Zusammensetzung entspricht und sich auch bezogen auf die Erstarrungstemperatur verändert hat.

Versuche, die Seitenwand des Tiegels resistenter gegen Reaktionen zwischen Tiegelmaterial und Schlacke zu gestalten, um so den Übergang des Tiegelmaterial in die Schlacke zu limitieren, scheiterten. Untersucht wurden zwei Maßnahmen: Zum einen eine dünne Beschichtung mittels Auftragen von reinem Ruß mit dem Ziel, eine bereits teil- oder vorreduzierte Schicht zu bilden, zum anderen eine Behandlung mit flüssiger Kieselsäure, um eine dünne SiO_2-haltige Beschichtung zu erreichen. Beide Versuche wurden ohne Messungen der Leitfähigkeit durchgeführt. Beide Tests führten zu beschädigten Tiegeln.

Der Versuch RKD 6 war der letzte Versuch im äußeren Kernbereich (**Abb. 103**), des zu testenden Feldes von Schlackenzusammensetzungen. Gemäß Versuchsplan decken die Versuche RKD 7 bis RKD 11 den inneren Bereich des angestrebten Diagramms (Kernbereich) ab.

Im Versuchsplan (**Abb. 103**) stellt der Versuch RKD 7 den Ausgangspunkt für Messungen im „inneren Kreis“ des Diagramms um den Mittelpunkt, den Versuch RKD 1 (vgl. **Abb. 84**), dar. Die Reihenfolge der Messungen folgt wiederum gegen den Uhrzeigersinn. Der Versuch RKD 12 ist ein Wiederholungsversuch.

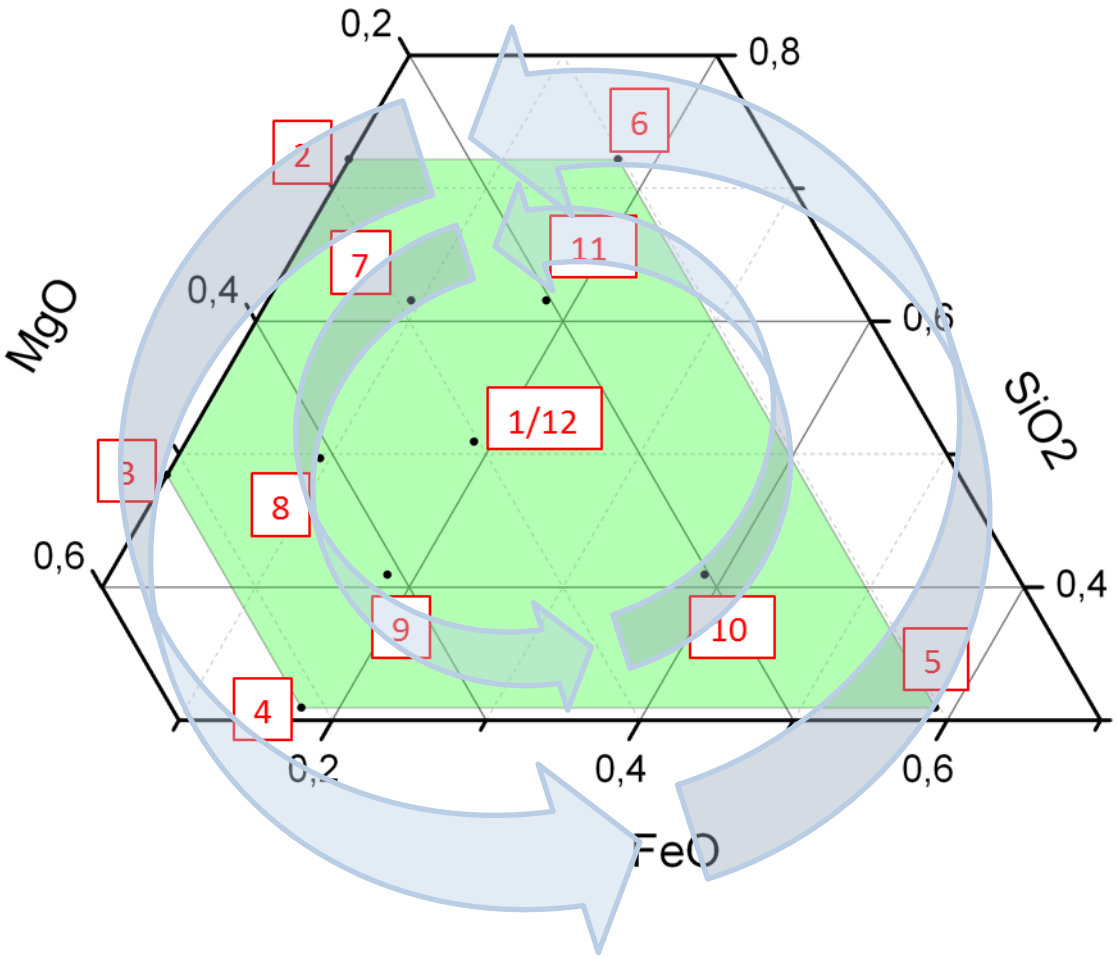


Abb. 103: Versuchsplan, Reihenfolge der Messungen im Vierstoffsystem Al_2O_3-FeO-MgO-SiO_2

Der Versuch RKD 7 entsprach von seiner Zusammensetzung her einem Vierstoffsystem, mit wiederum 3 % Al_2O_3, mit knapp 60 % SiO_2 als Hauptbestandteil, mit 28 % MgO und 9 % FeO. Bei dieser chemischen Zusammensetzung wurde aufgrund des SiO_2-Anteils eine geringe elektrische Leitfähigkeit und aufgrund des höheren MgO-Gehaltes eine geringere Reaktionsneigung mit dem Tiegelmaterial erwartet.

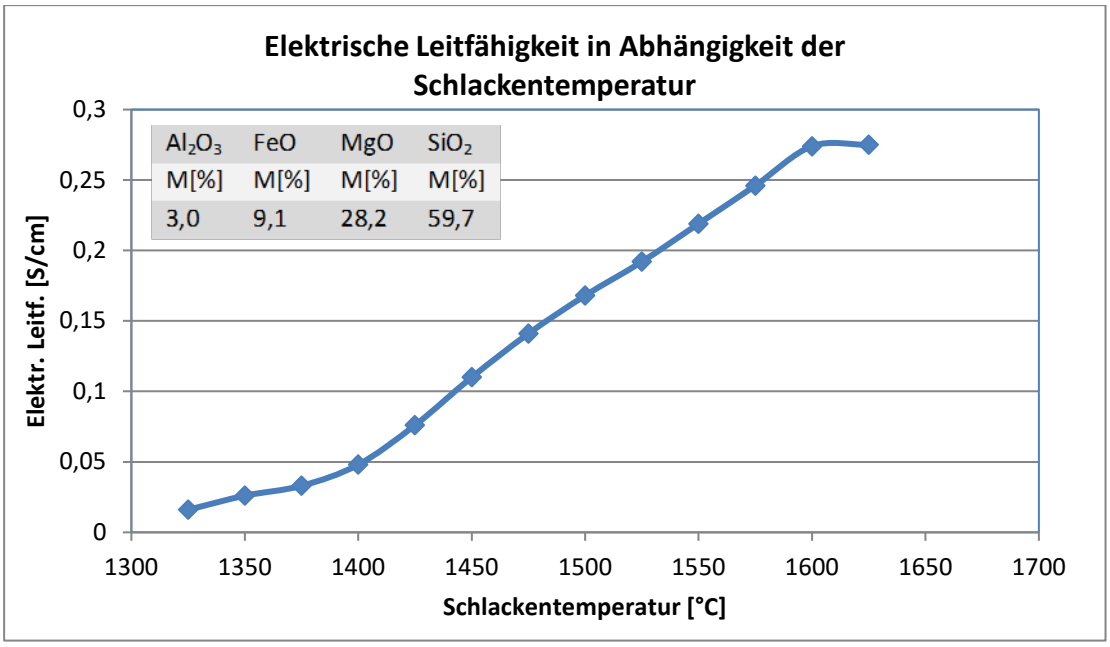


Abb. 104: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 7

Die elektrische Leitfähigkeit, die im Versuch RKD 7 gemessen wurde (vgl. **Abb. 104**), ist etwas höher als bei dem Versuch RKD 2. Im Tammannofen wurden recht hohe Temperaturen erreicht, so dass die Messungen bereits bei 1.625 °C beginnen konnten. Der wie gedeckelt aussehende Verlauf der Kurve oberhalb von 1.600 °C ist vermutlich auf Kontaktprobleme zu Beginn des Versuchs zurückzuführen. Eine Kontrolle des Verlaufs der Messung (**Abb. 105**) zeigte ein verzögertes Ansprechverhalten; es dauerte etwa 3 Minuten, bis bei annähernd konstanter Temperatur die maximale Leitfähigkeit erreicht war.

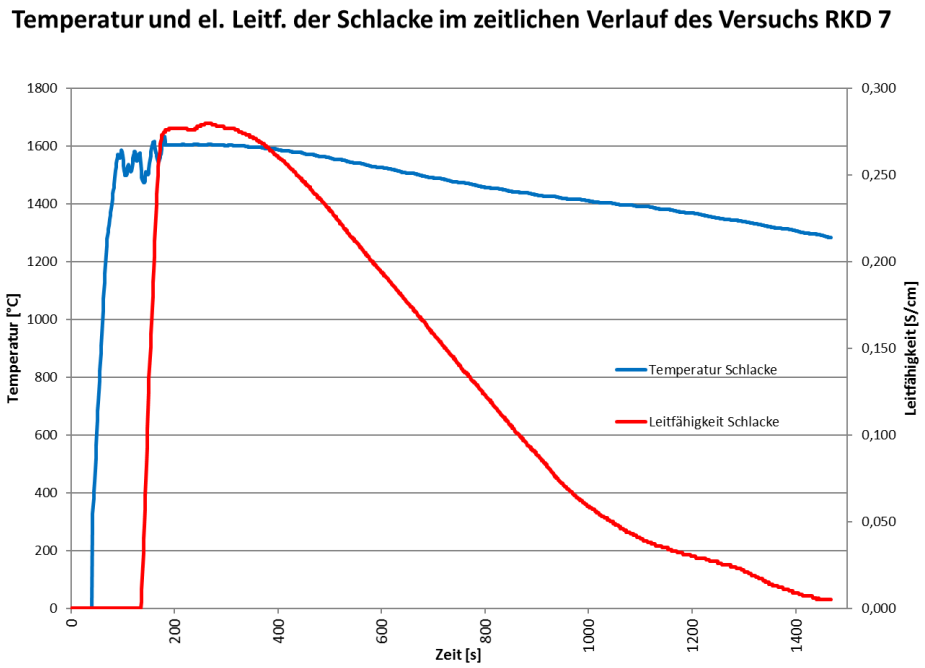


Abb. 105: Aufgezeichneter zeitlicher Verlauf der Schlackentemperatur und der elektrischen Leitfähigkeit im Versuch RKD 7

Bei 1.550 °C ist die elektrische Leitfähigkeit mit 0,22 S/cm ca. 20 % höher als bei dem Versuch RKD 2. Dies passt gut zum FeO-Gehalt dieser Schlacke in Höhe von ca. 10 % im Gegensatz zu dem fehlenden FeO-Gehalt beim Versuch RKD 2.

Die chemische Analyse nach dem Test zeigte nur geringfügige Unterschiede zwischen der eingestellten Start-Zusammensetzung und der Analyse der geschmolzenen und wieder erstarrten Schlacke am Ende, siehe **Abb. 106**.

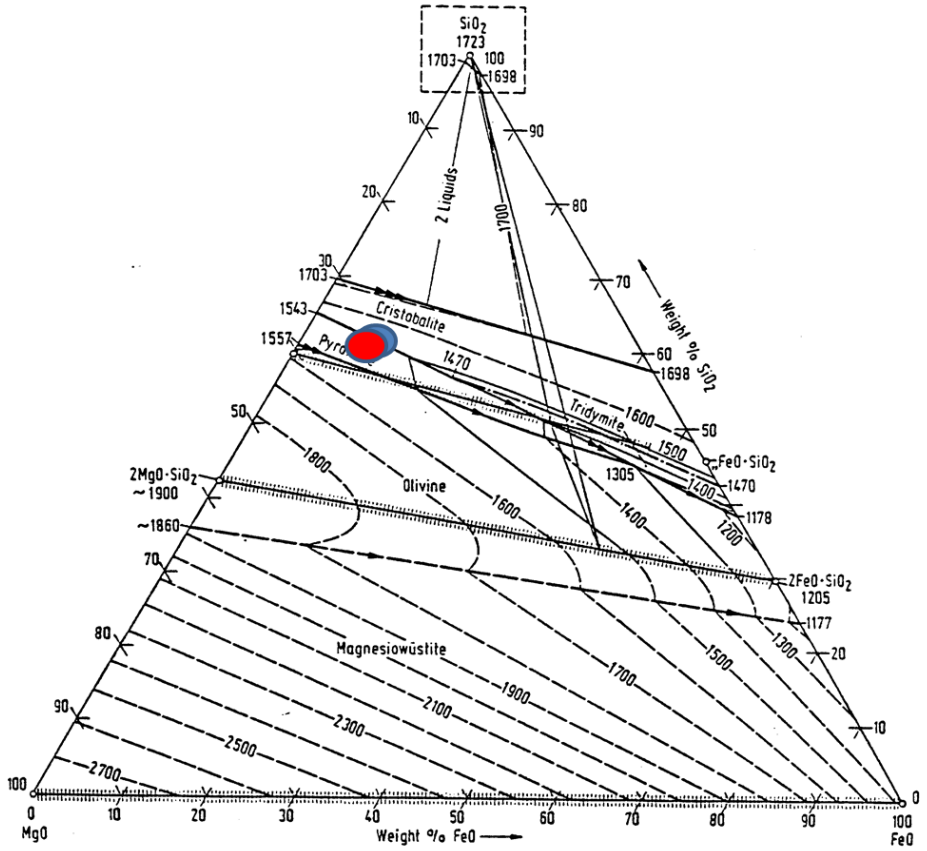


Abb. 106: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 7 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Der geschnittene Tiegel (**Abb. 107**) zeigt einige Schäden des Sägens, eine gut durchgemischte Schlacke, aber auch, dass die linken Elektroden sich recht nah am Tiegelrand befinden. Der Tiegel stand demnach beim Einführen der Messapparatur nicht mittig. Des Weiteren ist ein ausgeprägter Lunker im Bereich der linken Elektroden zu erkennen. Der größere Teil des Lunkers liegt oberhalb der Elektrodenspitzen, im elektrisch durch das Keramikrohr (beim Sägen zerbrochen) isolierten Teil der Elektroden.

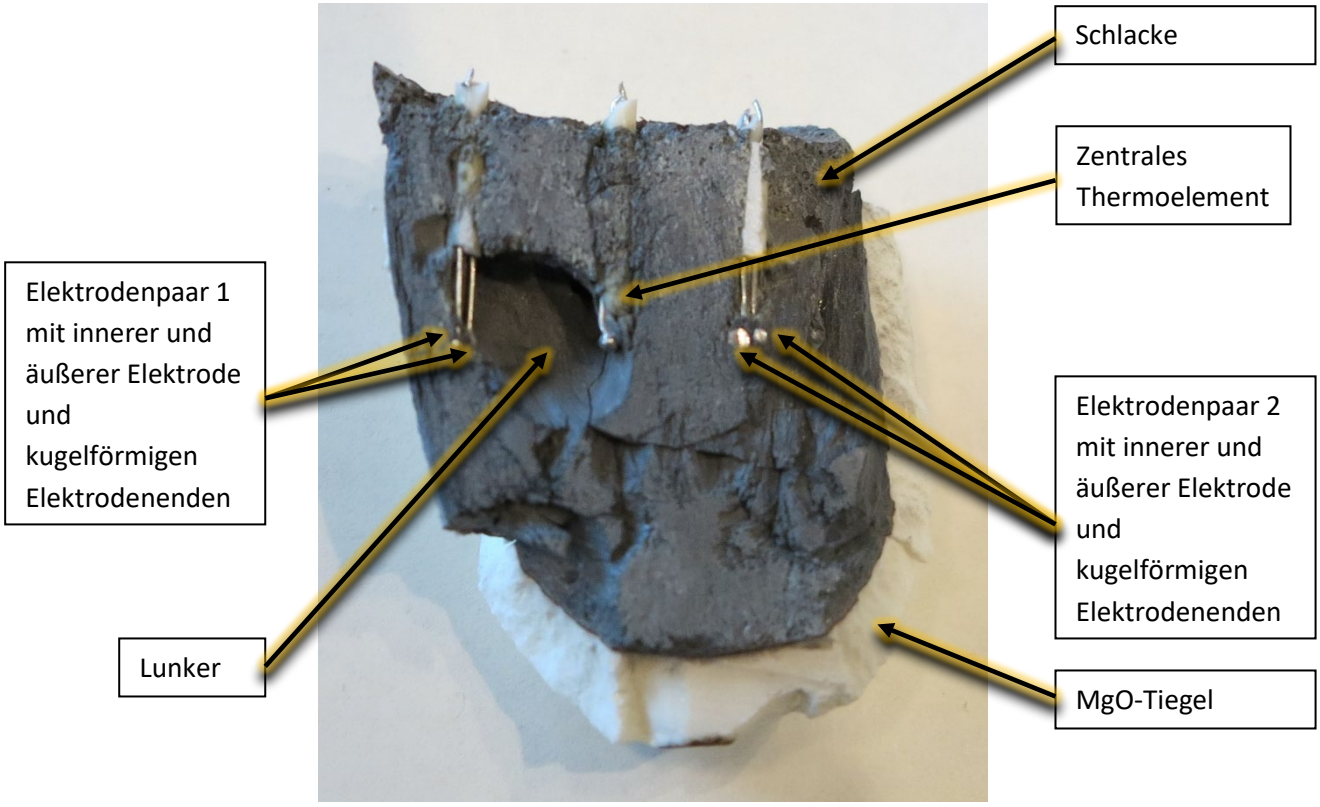


Abb. 107: Schnitt durch den erkalteten Tiegel des Versuchs RKD 7 (eigene Aufnahme)

Die chemische Zusammensetzung des Versuchs RKD 8 entsprach der folgenden Zusammensetzung (gerundet): 3 % Al_2O_3, 9 % FeO, 40 % MgO, 48 % SiO_2.

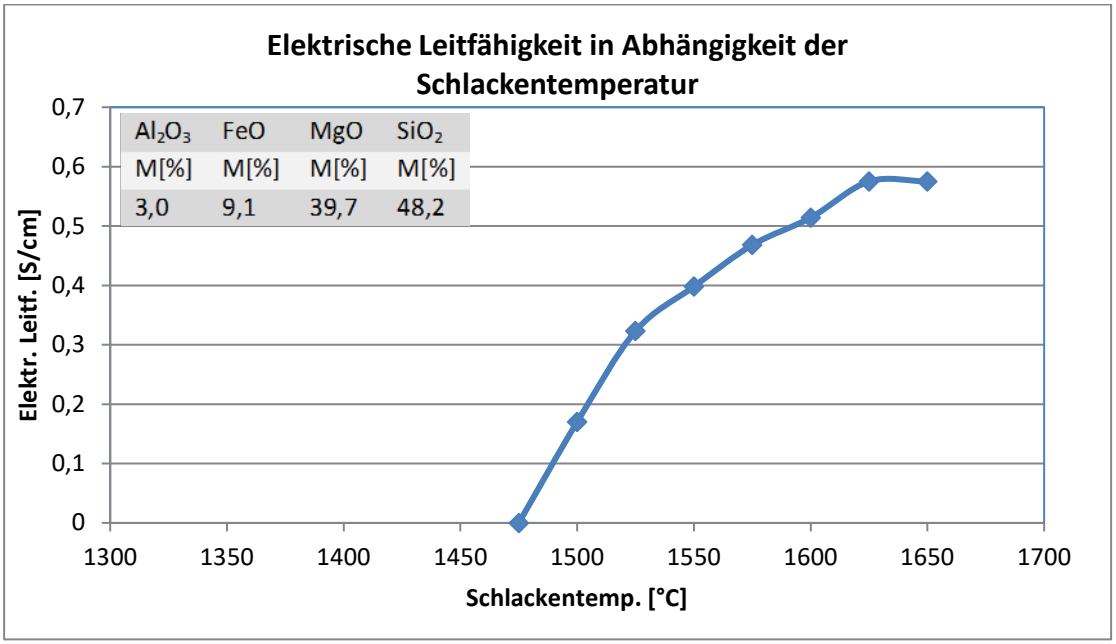


Abb. 108: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 8

Beim Erschmelzen der Schlacke wurde eine noch um 25 °C höhere Temperatur erreicht als beim Versuch RKD 7; interessanterweise zeigt die in **Abb. 108** dargestellte Leitfähigkeit bei der höchsten

Temperatur zunächst einen ähnlichen nahezu waagerechten Verlauf wie beim Versuch RKD 7. Da dies allerdings hier auf einem etwas höheren Temperaturniveau der Fall ist, ist dies ein Indiz dafür, das es zu Messungsbeginn, wie bei dem Versuch RKD 7, zunächst Probleme mit dem elektrischen Kontakt an den Elektroden oder der Temperaturverteilung gab.

Der höhere Gehalt an FeO bewirkt unmittelbar eine etwa 50 % höhere Leitfähigkeit der Schlacke. Verglichen mit den Versuchen RKD 3 und RKD 1 liegt die elektrische Leitfähigkeit vom Versuch RKD 8 wie die metallurgische Zusammensetzung auf einer gedachten Verbindungslinie (**Abb. 109** und **Abb. 110)** zwischen den Versuchen RKD 1 und RKD 3.

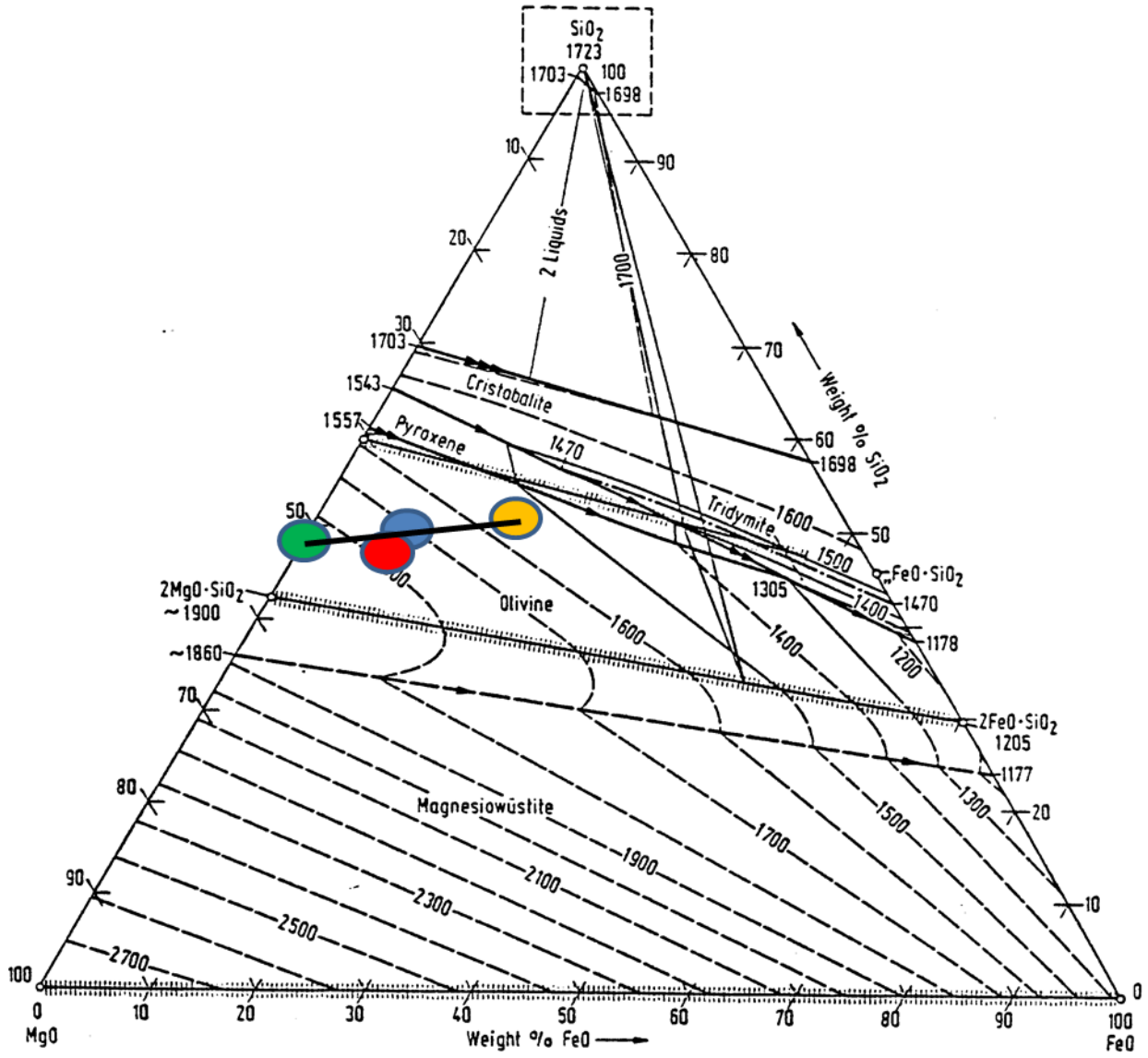


Abb. 109: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 8 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke, Vergleich mit den Versuchen RKD 1 (orange) und RKD 3 (grün) (jeweils SOLL-Werte)

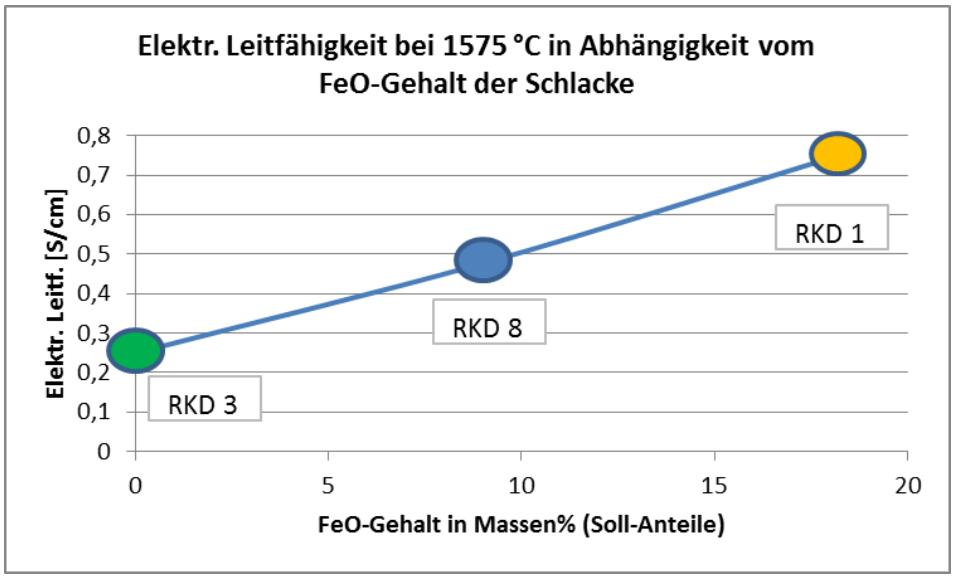


Abb. 110: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten der Versuche RKD 1, RKD 3 und RKD 8 bei einer Temperatur von 1.575 °C in Abhängigkeit vom FeO-Gehalt

Wie bei den anderen Versuchen in diesem Bandbereich kam es auch hier nur zu geringen Abweichungen zwischen der SOLL- und IST-Analyse.

Die Messung RKD 9 liegt mit einer Zusammensetzung der Schlacke von gerundet 40 % MgO, 40 % SiO_2 und 18 % FeO links unten im Ternärdiagramm (vgl. **Abb. 103**) etwa mittig auf einer gedachten Linie vom zentralen Punkt RKD 1 zum äußeren Messpunkt RKD 4. Der gegenüber dem Versuch RKD 8 nahezu verdoppelte Anteil an FeO, der gleichfalls erhöhte MgO-Anteil und der dementsprechend reduzierte Anteil an SiO_2 ließen eine deutlich höhere Leitfähigkeit erwarten. Gleichfalls sollte es beim Vergleich der Stoffanteile in der Schlacke nur geringe Veränderungen zwischen den Zuständen vor und nach dem Versuch geben.

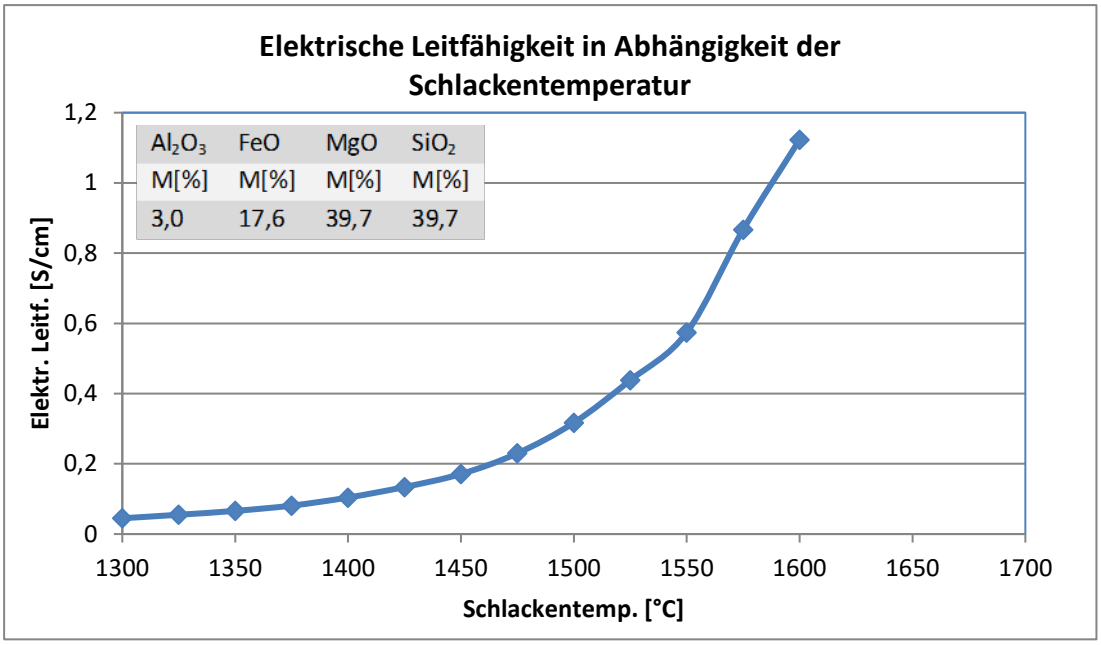


Abb. 111: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 9

Der Kurve in **Abb. 111** ist die erwartete höhere elektrische Leitfähigkeit im Vergleich mit dem Versuch RKD 8 zu entnehmen. Auch im Vergleich mit dem zugehörigen Versuch RKD 4 (**Abb. 91**) ist eine höhere elektrische Leitfähigkeit erkennbar: Der Versuch RKD 9 zeigt bei 1.600 °C eine Leitfähigkeit von 0,9 S/cm und von 0,3 S/cm bei 1.500 °C, der Versuch RKD 4 weist Werte von 0,3 S/cm bei 1.600 °C und 0,1 S/cm bei 1.500°C auf. Trotz ähnlicher chemischer Zusammensetzungen wird hier der Einfluss des beim Versuch RKD 4 höheren Schmelzpunktes deutlich, was im Verlauf der Messung zu früherer Erstarrung und niedrigerer elektrischer Leitfähigkeit führt.

Der Graph der elektrischen Leitfähigkeit des Versuchs RKD 4 (**Abb. 91**) zeigt den gleichen, bei fallender Temperatur zunächst steilen Abfall der Leitfähigkeit wie der Graph der elektrischen Leitfähigkeit des Versuchs RKD 3 (**Abb. 89**). Der Charakter des entsprechenden Graphen des Versuchs RKD 9 (**Abb. 111**) unterscheidet sich von dem der vorgenannten Versuche durch eine andere Krümmung. Der Graph RKD 9 weist eine Linkskrümmung auf, die Kurven der Versuche RKD 5 bis RKD 8 sind überwiegend rechtsgekrümmt. Dass die elektrische Leitfähigkeit bis ca. 1.500 °C noch gut ist und auch bei niedrigen Temperaturen zwischen 1.300 °C und 1.500 °C lange erhalten bleibt, lässt auf einen niedrigen Schmelzpunkt schließen.

Aus **Abb. 112** ist zu entnehmen dass die SOLL- und IST- Analysen bei diesem Versuch gut übereinstimmen. Die Zusammensetzungen liegen im Bereich der Olivingruppe auf einer Linie des gedachten Schmelzpunktes von etwa 1.750 °C.

Auffällig ist, dass die Schlacke in diesem Bereich, durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit bewiesen, sehr wohl schmelzflüssig ist. Die Linien der gedachten bzw. erwarteten Schmelzpunkte scheinen daher einer Prüfung wert.

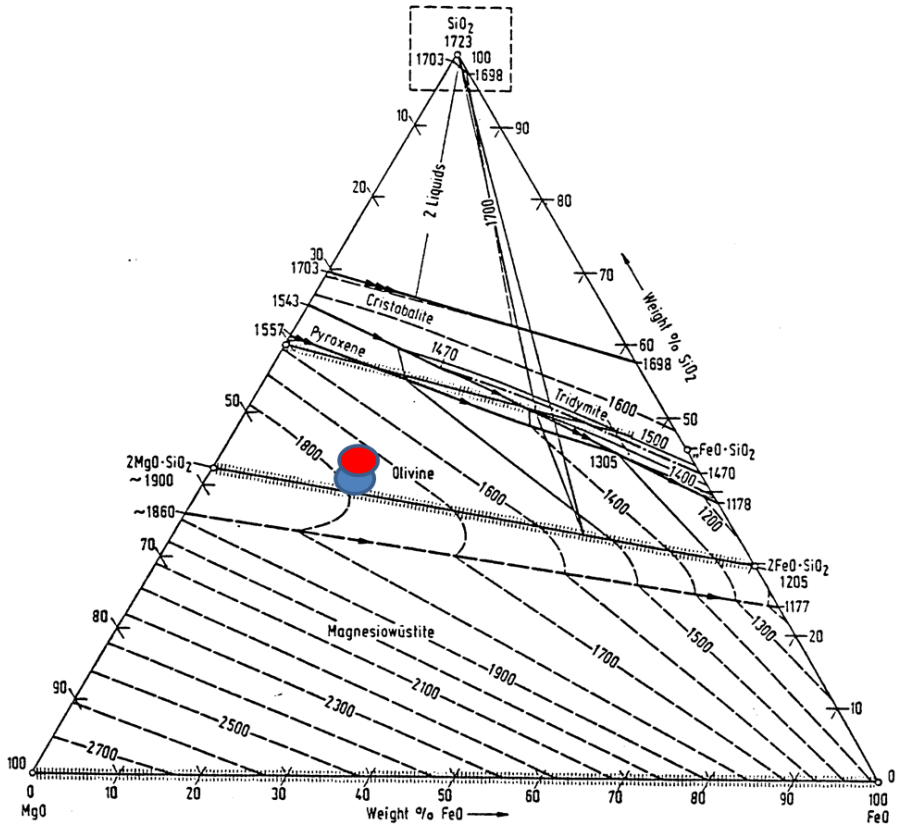


Abb. 112: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 9 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Der Versuch RKD 10 gehörte zu den Messungen mit geringem MgO-Gehalt. Die Zusammensetzung der synthetischen Schlacke aus den Komponenten 20 % MgO, 40 % FeO und 40 % SiO_2 bei wiederum 3 % Al_2O_3 ließ Reaktionen mit der Ausmauerung (dem Tiegel) und eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit als bei den Vorversuchen erwarten. Mit dieser chemischen Zusammensetzung liegt der Versuch RKD 10 in **Abb. 103** zwischen den chemischen Zusammensetzungen der Versuche RKD 1 und RKD 5.

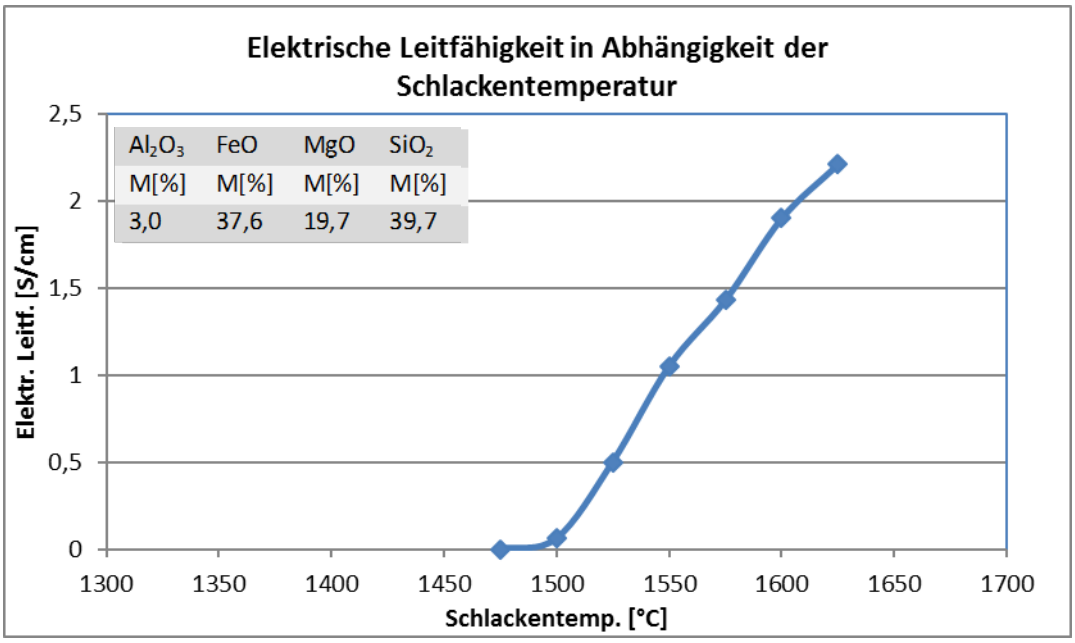


Abb. 113: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 10

Wie in **Abb. 113** zu erkennen ist, wurden auch bei RKD 10 wie bei RKD 7 Maximaltemperatuten von über 1.625 °C erreicht, so dass die Messungen ab 1.625 °C ausgewertet werden können. Wird auch hier ähnlich wie in **Abb. 110** wieder ein Vergleich mit Messungen auf einer Linie, d.h. RKD 1, RKD 5 und RKD 10, hergestellt (**Abb. 114**), so zeigt sich, wie die Werte zueinander passen und insbesondere vom FeO-Gehalt abhängig sind.

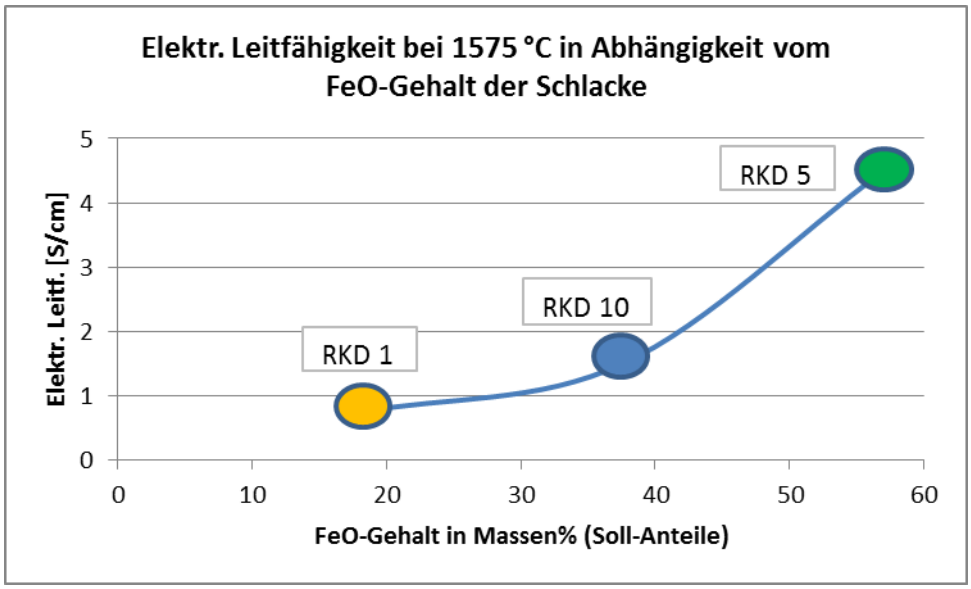


Abb. 114: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten der Versuche RKD 1, RKD 5 und RKD 10 bei einer Temperatur von 1.575 °C in Abhängigkeit vom FeO-Gehalt

Auffallend in **Abb. 113** ist der steile, fast senkrechte Abfall der Leitfähigkeit mit abfallender Temperatur. Nach 0,5 S/cm bei 1.525 °C liegt bereits bei 1.500 °C nur noch ein eine minimale Leitfähigkeit vor, die bereits auf eine Verfestigung des Materials hinweist.

Das ternäre Zustandsdiagramm in **Abb. 115** zeigt beim SOLL-/IST-Vergleich der Schlackenzusammensetzungen einen – wie erwartet – angestiegenen MgO-Gehalt (aus dem Tiegel) und einen nur leicht veränderten SiO_2-Gehalt. Die letztendlich größere Schlackenmasse durch Lösung von MgO aus dem Tiegel verschiebt die Gesamtverteilung der Anteile der Komponenten, anteilsmäßig nehmen bei starker Zunahme des MgO-Anteils die Anteile der anderen Bestandteile ab. Dabei steigt die Schmelztemperatur von etwa 1.500 °C auf etwa 1.630 °C an. Die Verfestigung erfolgt somit bei sich ändernder Schlackenzusammensetzung noch früher und der steile Abfall der elektrischen Leitfähigkeit ist somit folgerichtig.

Zu dieser Problematik findet sich in **Abschnitt 6.1.1** noch eine weiterführende Untersuchung.

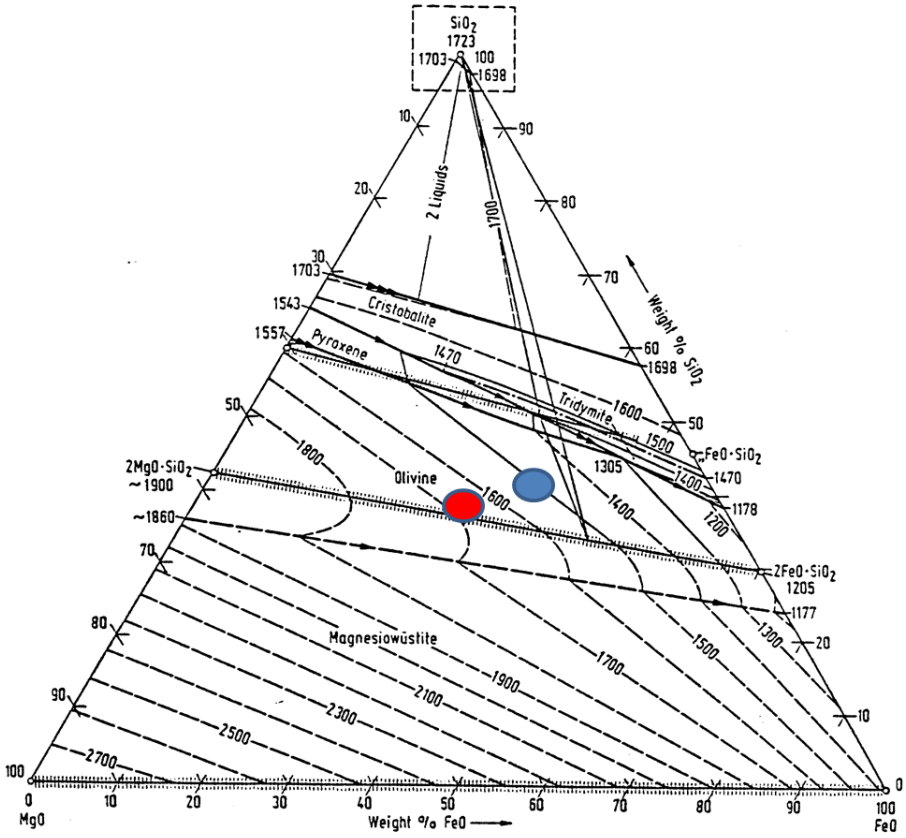


Abb. 115: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 10 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Da der ausgewählte Messbereich (Kernbereich) in dem ternären Zustandsdiagramm einem trapezähnlichem Vieleck und nicht einem Dreieck entspricht (vgl. **Abb. 103**), liegen mehr Messpunkte auf der im Diagramm linken Seite des zentralen Messpunktes RKD 1 bzw. im Bereich geringerer FeO- und MgO-Gehalte als auf der rechten Seite. Der Versuch RKD 11 ist der letzte Punkt bei der beschriebenen „inneren Umrundung“ von RKD 1 entgegen dem Uhrzeigersinn – mit rund 20 % FeO, 60 % SiO_2 und wiederum nur 20 % MgO – und dem bekannten kleinen Anteil Al_2O_3.

Das ternäre Zustandsdiagramm in **Abb. 116** zeigt, dass der MgO-Gehalt im Verlauf des Versuchs stark angestiegen ist und sich nahezu verdoppelt hat. MgO wurde von der Schlacke aus dem Tiegel gelöst, der Tiegel demzufolge deutlich geschwächt. Wenn der relative Anteil an MgO so deutlich zunimmt, ändern sich folgerichtig die relativen Anteile des SiO_2 und FeO, da deren absolute Massen konstant bleiben.

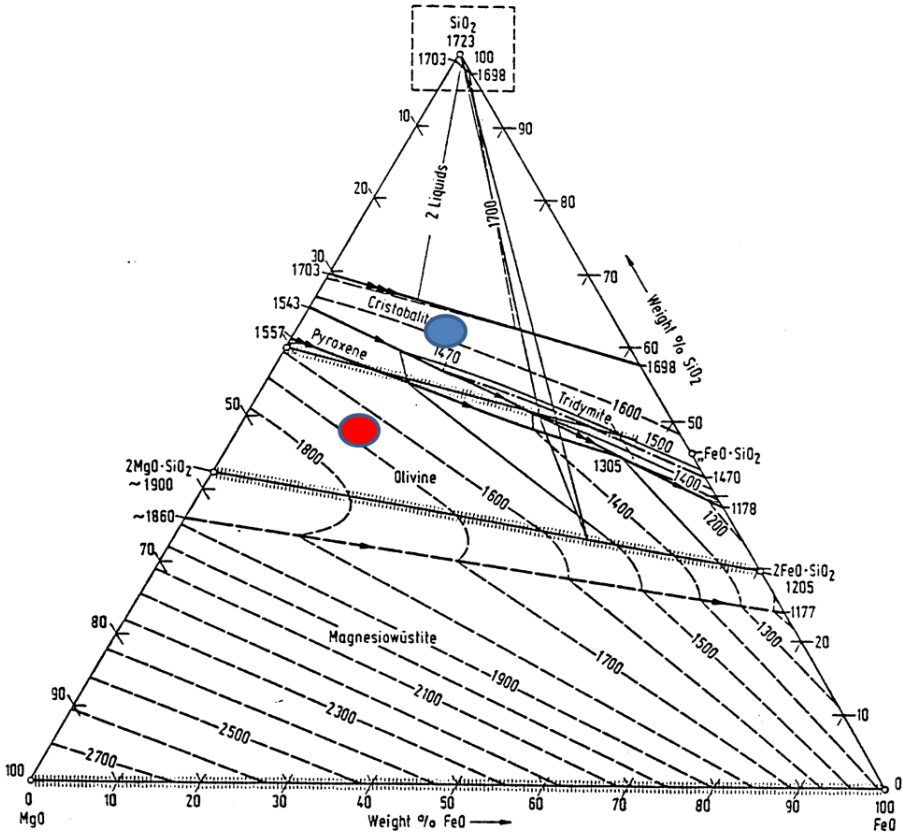


Abb. 116: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 11 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Prinzipiell wurde eine vom Typ her andere Schlacke bei Versuchsende vorgefunden, was die Auswertung (siehe **Abschnitt 6.1.1**) beeinflusst hat.

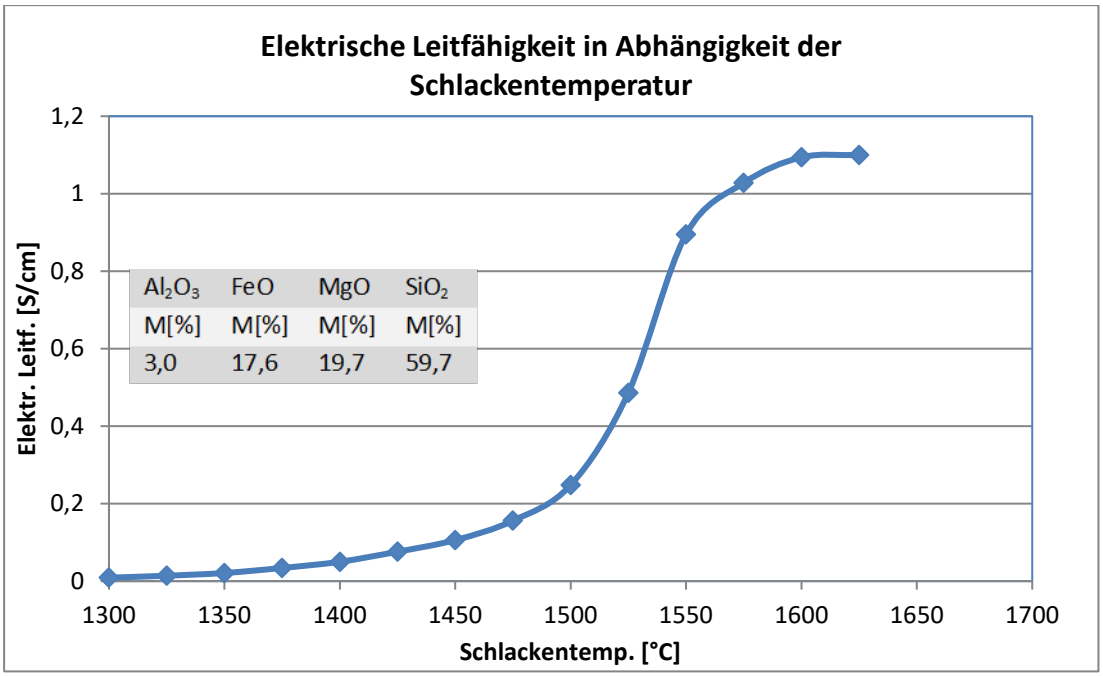
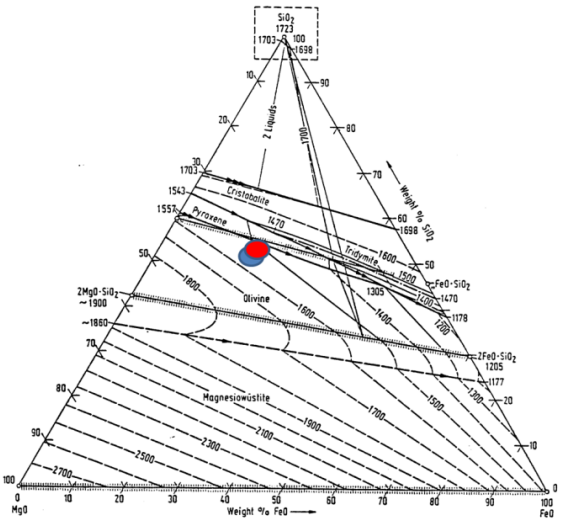


Abb. 117: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 11

Der Verlauf der Leitfähigkeit in **Abb. 117** lässt keine Rückschlüsse oder Hinweise auf die Veränderung der Schlacke zu. Der Charakter der Kurve, das heißt Krümmung und Wendepunkt, zeigt eine Ähnlichkeit zu RKD 1.

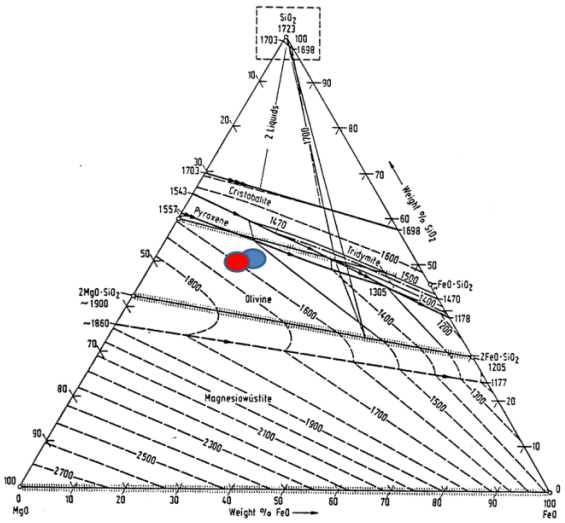
Dem Versuch RKD 12 kommt in doppelter Hinsicht eine Bedeutung zu. Zum einen stellt der Versuch RKD 12 einen Wiederholungstest dar, und er dient gemeinsam mit dem Versuch RKD 1 dem Ziel, zu untersuchen wie sich erhöhte Chromgehalte auf die elektrische Leitfähigkeit der Schlacke auswirken. In beiden Ausgaben des Schlackenatlas gibt es Hinweise, dass schon geringe Cr_2O_3-Gehalte die Leitfähigkeit einer Schlacke deutlich erhöhen (vertiefte Behandlung in **Abschnitt 5.4.2**). Andererseits wurden solche Experimente bisher nie mit den hier getesteten, bei der FeNi-Herstellung üblichen Schlacken durchgeführt, insbesondere nicht bei Temperaturen oberhalb von 1.300 °C. Betriebserfahrungen aus FeNi-Anlagen zeigen keinen eindeutigen und deutlich erkennbaren Einfluss.

Eine Voraussetzung für diese Untersuchung war, dass es auch in diesem Fall zu keinerlei wesentlichen Reaktionen zwischen Schlacke und Tiegel kommen durfte und dass sich die Schlackenzusammensetzung gegenüber der Ausgangskomposition nicht deutlich verändern durfte.



RKD 1

Abb. 84: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 1 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke (Wiederholung zum Vergleich mit **Abb. 118**)



RKD 12

Abb. 118: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 12 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Der Vergleich der beiden Versuche in **Abb. 84** und **Abb. 118** zeigt, dass sich die chemischen Zusammensetzungen ausgehend von nahezu identischen Ausgangszusammensetzungen im Verlauf der Versuche unterschiedlich verändert haben. Im Versuch RKD 1 ist zu erkennen, dass tendenziell die FeO- und SiO_2-Gehalte im Verlauf des Versuchs zugenommen haben. Demgegenüber ist im Versuch RKD 12 eine Abnahme des FeO-Gehaltes und eine Zunahme des MgO-Gehaltes zu erkennen. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit im Versuch RKD 12 (vgl. **Abb. 119**) zeigt trotz ähnlicher Form der Kurve Abweichungen zum Versuch RKD 1.

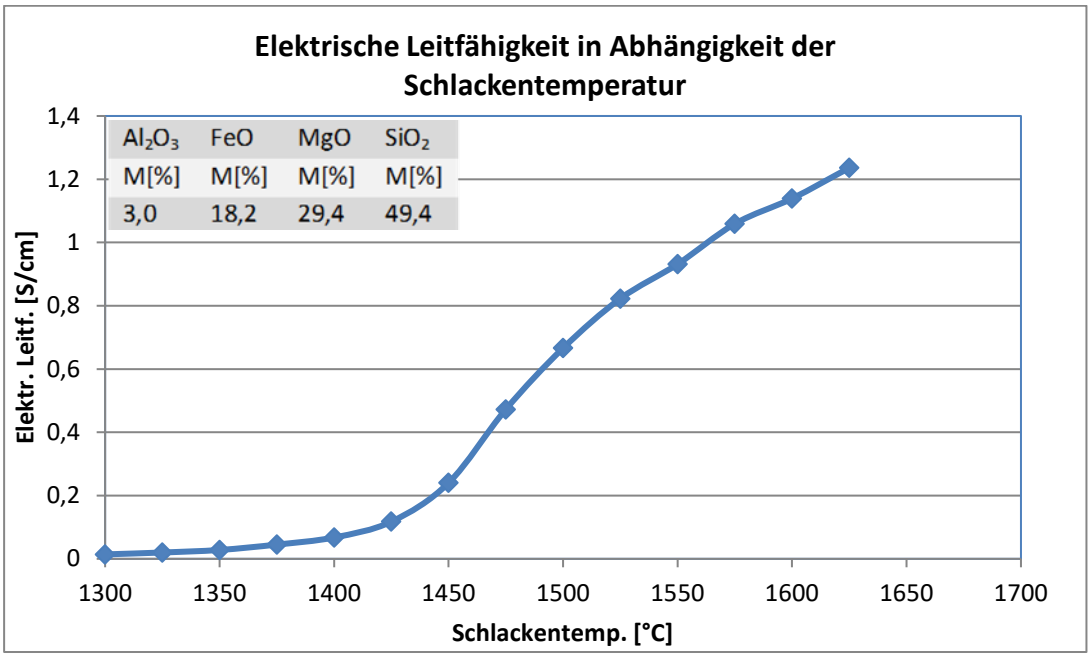


Abb. 119: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 12

Eine vergleichende Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeiten der beiden Versuche (**Abb. 120**) zeigt, dass insbesondere im Temperaturbereich oberhalb 1.500 °C die Ergebnisse des Versuchs RKD 12 eine im Vergleich zu RKD 1 etwa 40 % höhere elektrische Leitfähigkeit zeigen. Unterhalb von 1.500 °C fällt die elektrische Leitfähigkeit des Versuchs RKD 12 stärker ab, so dass bei tieferen Temperaturen die elektrischen Leitfähigkeiten in beiden Versuchen nahezu identisch sind.

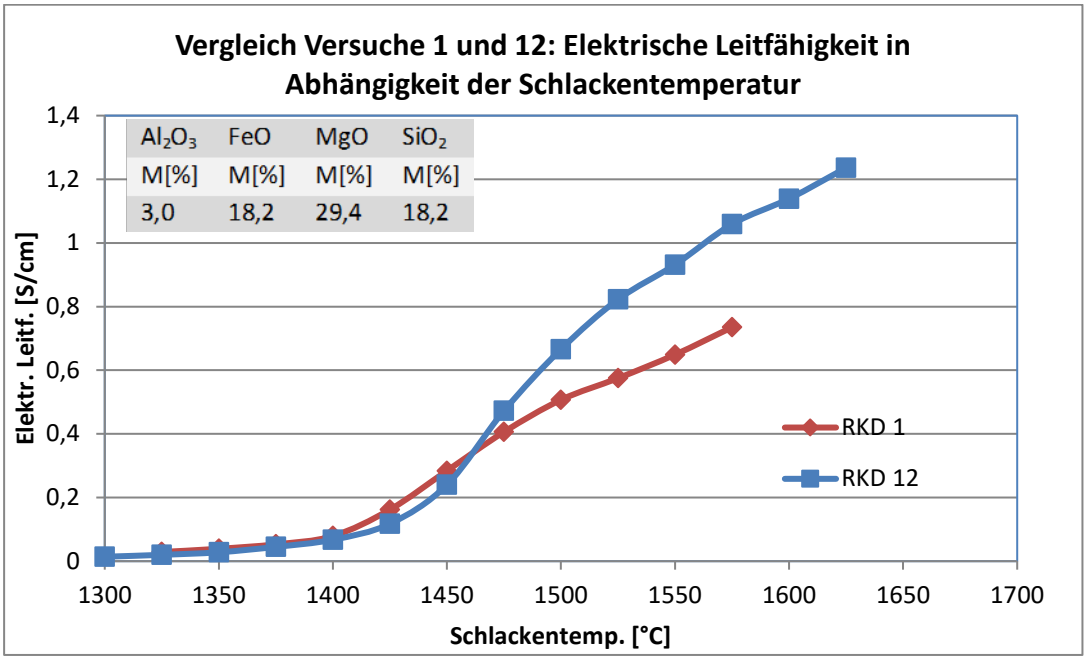


Abb. 120: Vergleich der Leitfähigkeiten in den Versuchen RKD 1 und RKD 12 bei identischen Schlacken

Die chemische Endanalyse der Schlacke des Versuchs RKD 11 kommt der der Schlacke des Versuchs RKD 12 recht nah. Das Verhalten ist ebenfalls ähnlich. Zusammen mit den nachfolgend behandelten Versuchen RKD 14 und RKD 15 kann gefolgert werden, dass der wahrscheinlichste Verlauf der elektrischen Leitfähigkeiten einer Schlacke mit der Zusammensetzung der Versuche RKD 1 und RKD 12 im Bereich oberhalb 1.500 °C zwischen den Messwerten der beiden Versuchen liegt.

Der Versuch RKD 13 wird im **Abschnitt 5.4.3** beschrieben.

5.4.2 Messungen mit einer Referenzschlacke und veränderlichem Cr_2O_3-Gehalt

Mit den Versuchen RKD 12 und RKD 14 bis RKD 16 sollte untersucht werden, wie sich dreiwertiges Chromoxid (Cr_2O_3) in der Schlacke auf die elektrische Leitfähigkeit auswirkt. Der Einfluss auf Schlacken wird bereits in beiden Ausgaben des Schlackenatlas beschrieben. Dabei werden einer Referenzschlacke, im Schlackenatlas oft als „Mutterschlacke“ bezeichnet, jeweils geringe Mengen einzelner Oxide, u.a. auch Cr_2O_3, beigemengt. Ein Beispiel zeigt **Abb. 121;** markiert ist die Verdoppelung der elektrischen Leitfähigkeit bei Zugabe von nur 2 % Mol Cr_2O_3. Dieses Beispiel bezieht sich jedoch auf eine Schlacke mit 14 Mol% Al_2O_3, 43 Mol% CaO und 43 Mol% SiO_2. Eine Übertragbarkeit auf andere Schlackensysteme ist nicht gegeben; Tendenzen können vermutet werden. Dieses Messprinzip der Dotierung einer Referenzschlacke diente als Vorbild und wurde nun auf die FeNi-

Schlacken angewendet. Cr_2O_3 ist dabei ein häufiger typischer Bestandteil von FeNi-Schlacken mit einem Anteil von meist unter 10 Massen%. Die der **Abb. 121** auch entnehmbaren Metalloxide P_2O_5, TiO_2 und V_2O_5 sind in FeNi-Schlacken meist nicht oder nur in geringen Anteilen enthalten.

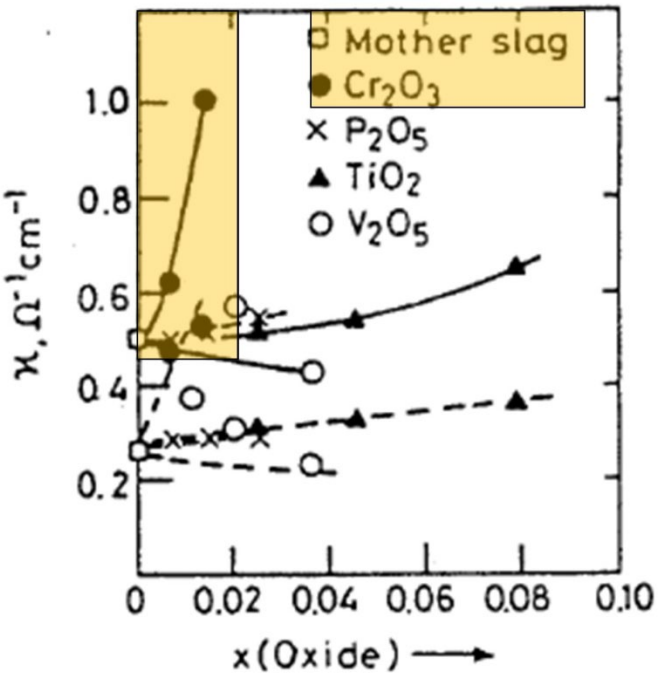


Abb. 121: Einfluss von Cr_2O_3 (farbig markiert) auf die Leitfähigkeit, Beispiel [Slagatlas 1995]

Für die Messung im Versuch RKD 14 wurde die Zusammensetzung so angepasst, dass die zu testende Schlacke 2,5 % Cr_2O_3 enthält. Ansonsten wurde die Messung nach den gleichen Prinzipien wie die anderen durchgeführt, wobei es sich im vorliegenden Fall um eine Schlacke aus 5 Komponenten handelt. Es wurde wiederum versucht, möglichst hohe Temperaturen zu erreichen.

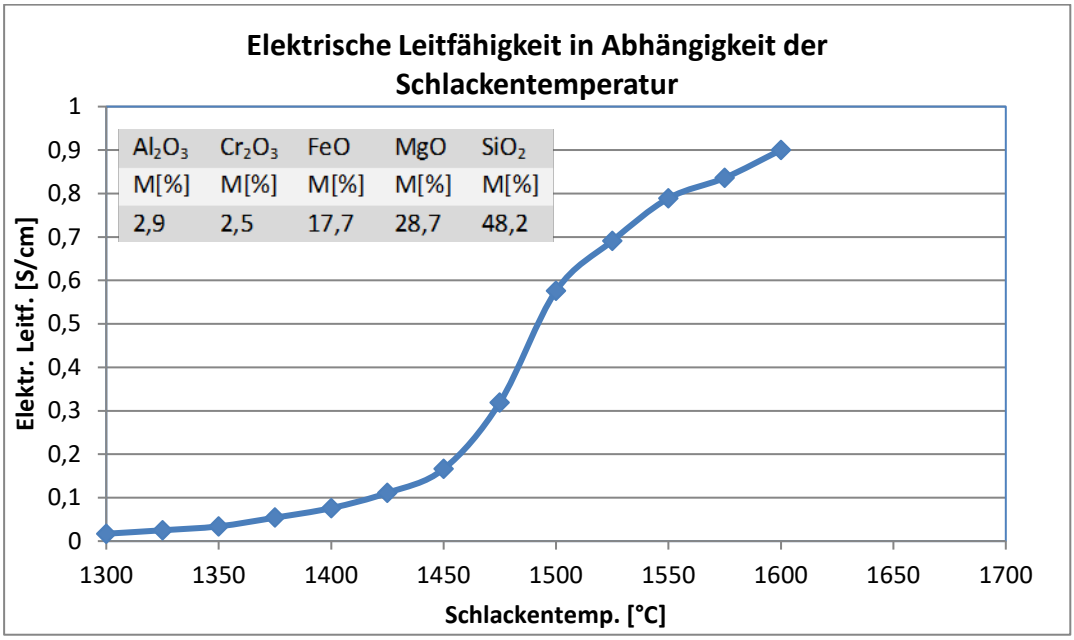


Abb. 122: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 14

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der Schlacke in **Abb. 122** ähnelt von der Form her stark dem Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit des Versuchs RKD 12 (**Abb. 119**). Als Maximaltemperatur wurden 1.600 °C erreicht. Aus der **Abb. 123** ist zu entnehmen, dass sich die chemische Zusammensetzung der Schlacke im Verlauf des Versuches dahingehend geändert hat, dass die FeO-Gehalte geringer und die MgO-Gehalte höher geworden sind.

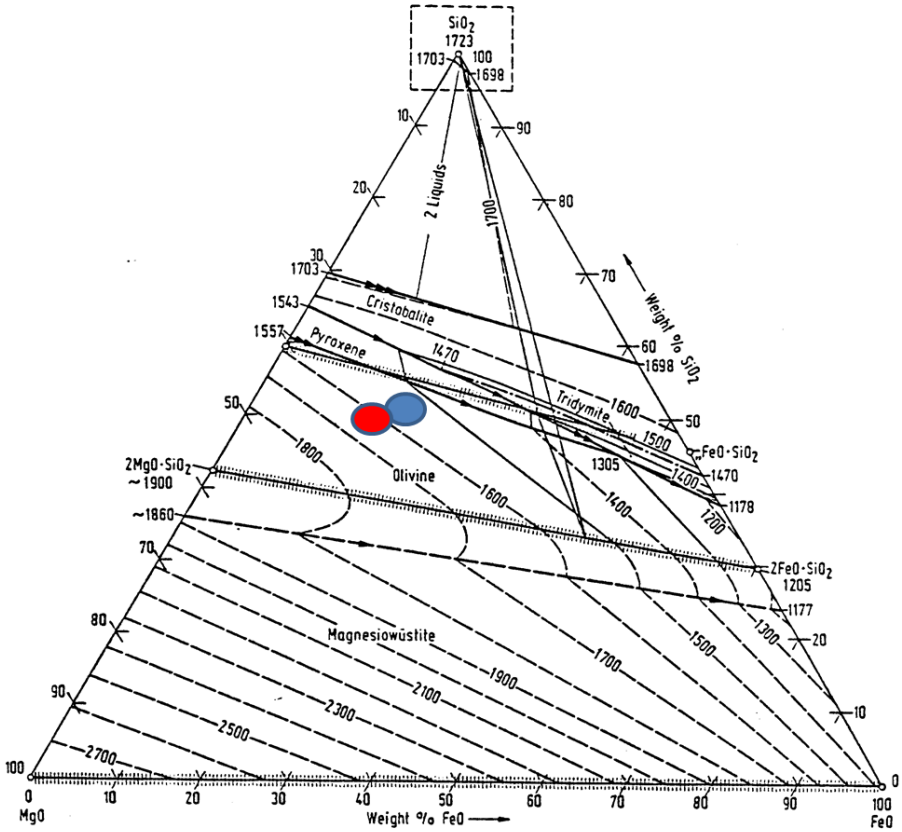


Abb. 123: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 14 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Der Versuch RKD 15 entspricht vom Grundsatz her dem Versuch RKD 14 – mit dem Unterschied, dass anstelle von nur 2,5 % Cr_2O_3 jetzt 5 % Cr_2O_3 zugesetzt wurden; die anderen Komponenten finden sich entsprechend in geringeren Verhältnissen in der Schlacke wieder. In diesem Versuch wurde ebenfalls die gleiche maximale Schlackentemperatur von 1.600 °C erreicht. Die Aufzeichnung der elektrischen Leitfähigkeit – beginnend bei 1.600 °C bis hin zur erkennbaren Erstarrung – zeigt wiederum einen ähnlichen Verlauf wie die beiden zugehörigen Vorversuche RKD 12 und RKD 14.

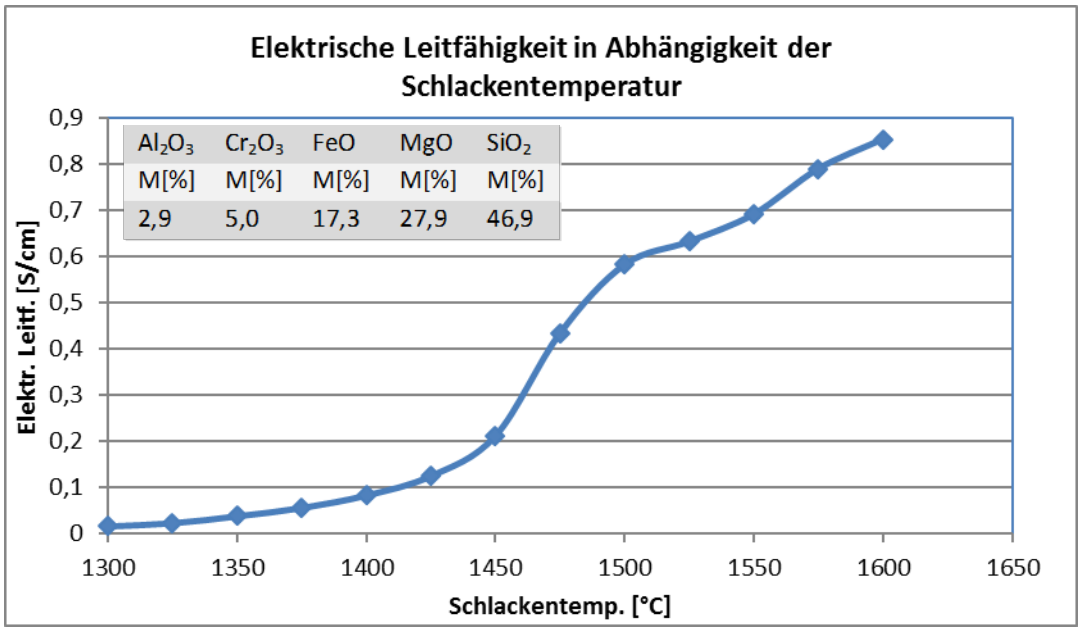


Abb. 124: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 15

Die **Abb. 124** zeigt einen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit mit einem doppelten Wechsel der Krümmung bei etwa 1.525 °C. Möglicherweise existiert hier ein Haltepunkt. Charakteristisch für die Referenzschlacke und ihre Varianten ist der Wechsel der Krümmung der Leitfähigkeitskurven bei stets ca. 1.450 °C, vgl. **Abb. 120**, **Abb. 122** und **Abb. 124**.

Die Ergebnisse des Versuchs RKD 15, wie auch die des Versuchs RKD 14, deuten nicht darauf hin, dass die elektrischen Leitfähigkeiten der Schlacken durch die Chromoxidzugabe beeinflusst worden sind. Wird der Verlauf des Graphen der elektrischen Leitfähigkeit des Versuchs RKD 1, der leider bei 1.575 °C endet, bis 1.600 °C extrapoliert, so kann von einer Leitfähigkeit von etwa 0,85 S/cm ausgegangen werden. RKD 14 und RKD 15 erreichen bei 1.600 °C jeweils 0,85 S/cm und 0,9 S/cm. Demgegenüber zeigen die Ergebnisse des Versuchs RKD 12, der von der chemischen Zusammensetzung her dem des Versuchs RKD 1 entspricht, mit ca. 1,15 S/cm eine höhere elektrische Leitfähigkeit.

Der Vergleich der Zusammensetzungen der Schlacke des Versuchs RKD 15 vor und nach dem Versuch, dargestellt in **Abb. 125**, zeigt ein nahezu identisches Bild wie die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung im Verlauf des Versuchs RKD 14 (**Abb. 123**).

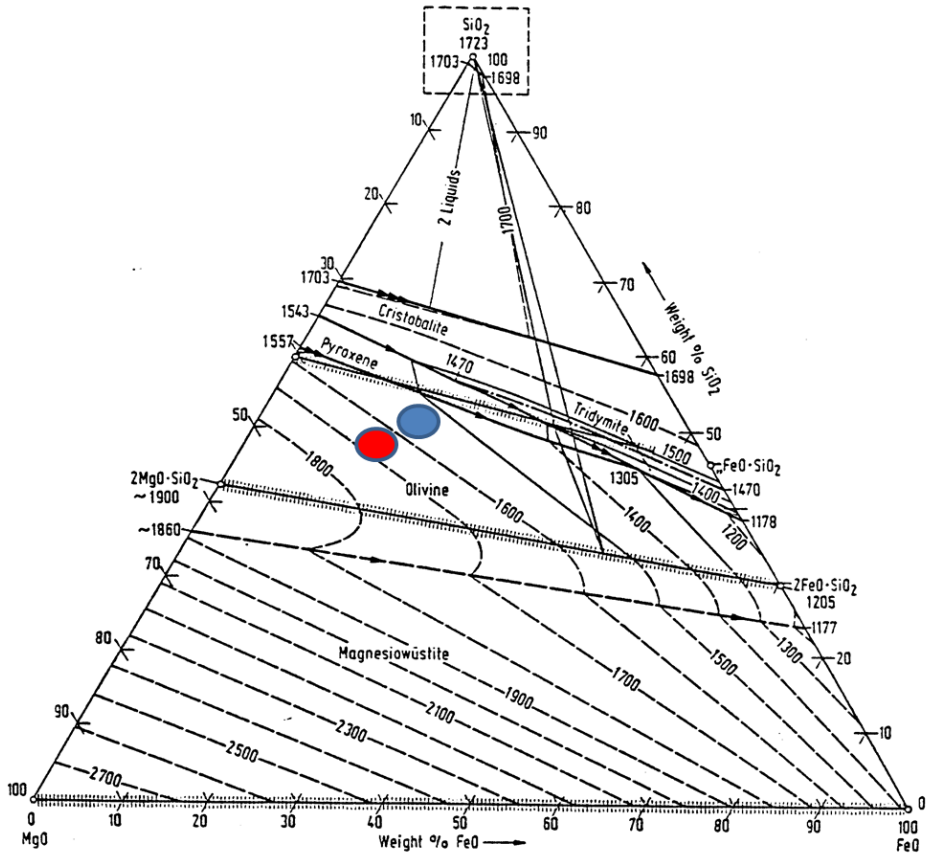


Abb. 125: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 15 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Im Versuch RKD 16 wurde die Schlacke so geändert, dass die Ausgangszusammensetzung der Schlacke einen Gehalt von 10 % an Chromoxid aufwies. Im ternären Zustandsdiagramm wirkt sich dies erwartungsgemäß kaum aus, weil von den 5 Stoffen nur die drei wesentlichen dargestellt werden können und deren Anteile dementsprechend skaliert werden. Die Eintragung in das Zustandsdiagramm dient der Kontrolle, ob die Schlacke nach Beendigung des Versuchs noch weitgehend der eingesetzten Schlacke entspricht.

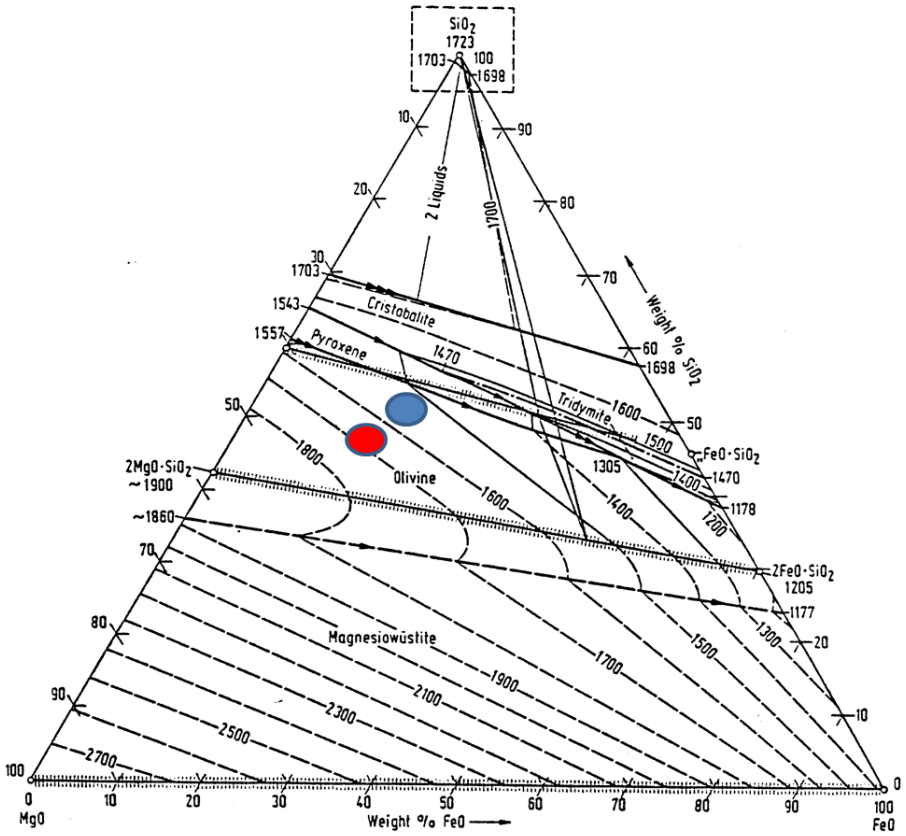


Abb. 126: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 16 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Die **Abb. 126** unterscheidet sich aus den genannten Gründen auf den ersten Blick kaum von den anderen Ternärdiagrammen. Vergleiche der chemischen Zusammensetzungen der Versuche RKD 1/RKD 12 als Startversuche und den Versuchen RKD 14 (**Abb. 123**) und RKD 15 (**Abb. 125**) sowie dem Versuch RKD 16 (**Abb. 126**) als Schlussversuch zeigen, wie sich die Abstände zwischen den Ausgangsanalysen und den Endanalysen jeweils von Versuch zu Versuch geringfügig vergrößern – mit geringer werdendem Ausgangs-MgO-Gehalt von 29,4 % bis 25,5 %. Diese Beobachtung lenkt einen Blick auf die in den Versuchen mit geringen MgO-Gehalten (Versuche RKD 5, RKD 6, RKD 10, RKD 11) beschriebenen Veränderungen der Schlacke im Laufe der Versuche. Die dort beschriebenen größeren Verschiebungen der Zusammensetzung der Schlacke kommen nur bei MgO-Gehalten in der Ausgangsschlacke unterhalb von 20 %, sehr stark vor allem unterhalb von 10 %, vor. Es kann gefolgert werden, dass die Sättigungsgrenze bei MgO-Gehalten unterhalb von etwa 25 % liegt.

Das Verhalten einer Schlacke gegenüber feuerfesten Zustellungen wird nicht nur durch die Sättigung, sondern auch durch die Basizität der Schlacke beeinflusst [Routschka 2007]. Die Basizität einer Schlacke mit 25 % MgO, ohne CaO und mit 45 % SiO_2, liegt bei 0,55 und somit deutlich im sauren Bereich. Die Schlacken der Versuche RKD 1/12 haben eine Basizität von 0,6 und einen etwas neutraleren Charakter, sind aber immer noch sauer. Die Schlacke des Versuchs RKD 8, deren Zusammensetzung sich nur wenig weiter links im Diagramm findet, ist mit einer Basizität von 1 als neutral zu bezeichnen.

Der Ausmauerungsanbieter Refratechnik stellt diesen Zusammenhang in einem Diagramm (**Abb. 127**) dar. Bei neutraler Schlacke, d.h. Basizität als Quotient der Gewichtsanteile von CaO und SiO_2 gleich 1, links im Diagramm, ist ein MgO-Gehalt in der Schlacke von über 17 %, im Diagramm abgeschätzt etwas über 20 % erforderlich, um Reaktionen zwischen Schlacke und MgO-haltiger Ausmauerung zu verhindern [Refratechnik 2012]. In der Praxis werden zu diesem Zweck entsprechende MgO-Zugaben zur Schlacke, und somit allerdings auch zum Prozess, von Herstellern wie z.B. Refratechnik empfohlen.

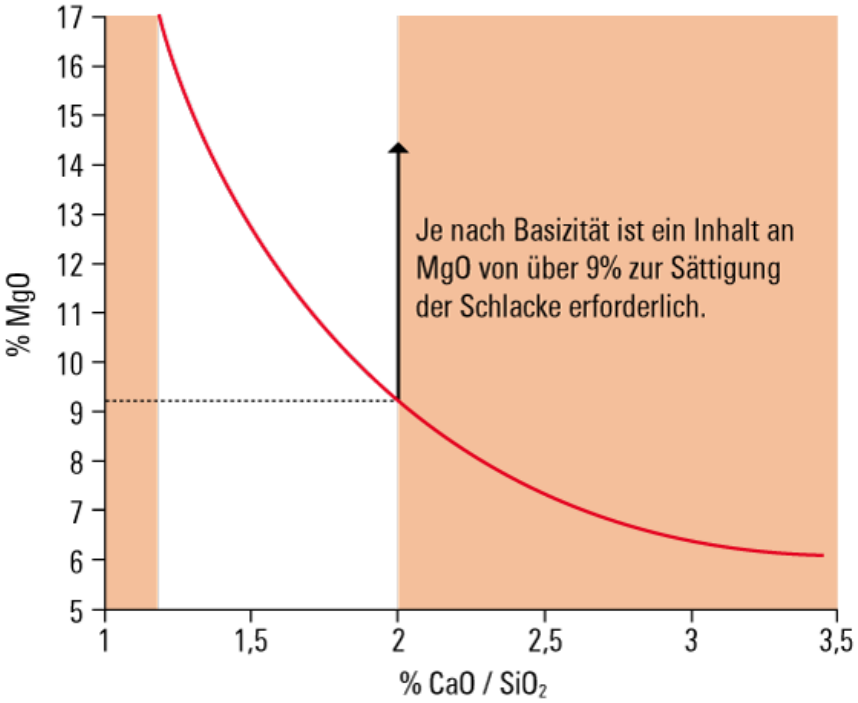


Abb. 127: Sättigung einer Schlacke als Funktion des MgO-Gehaltes [Refratechnik 2012]

Bei Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit in **Abb. 128** sind nun im Versuch RKD 16 bei 10 % Chromoxid-Zusatz die gemäß **Abb. 121** erwarteten höheren Leitfähigkeiten zu verzeichnen. In dem Versuch konnten deutlich höhere Temperaturen erreicht werden und die Messungen begannen bei 1.650 °C. Die Leitfähigkeit bei 1.650 °C liegt bei 2,2 S/cm. Bei Betrachtung der wichtigen Vergleichspunkte 1.600 °C und 1.550 °C ist die Leitfähigkeit mit 1,8 S/cm und 1,45 S/cm fast doppelt so hoch wie bei den Versuchen mit Chromanteilen bis zu 5 %.

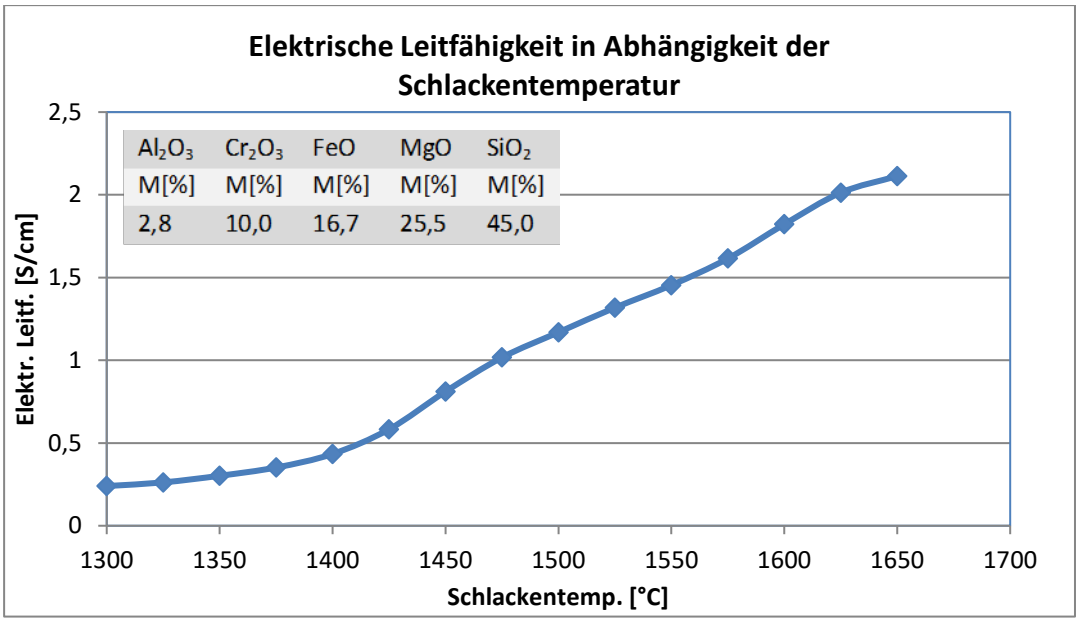


Abb. 128*:* Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 16

Für einen abschließenden Vergleich wurden die Ergebnisse der Versuche mit der Referenzschlacke und Zugabe von dreiwertigem Chromoxid in einem Diagramm zusammengefasst (**Abb. 129**). Aus den Werten der beiden Versuchen RKD 1 und RKD 12 wurde der Mittelwert gebildet und so als Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der Referenzschlacke ohne Cr_2O_3 eingetragen. Der zu vernachlässigende Einfluss geringer Cr_2O_3-Gehalte der Schlacke auf die elektrische Leitfähigkeit ist dem Diagramm (**Abb. 129**) zu entnehmen.

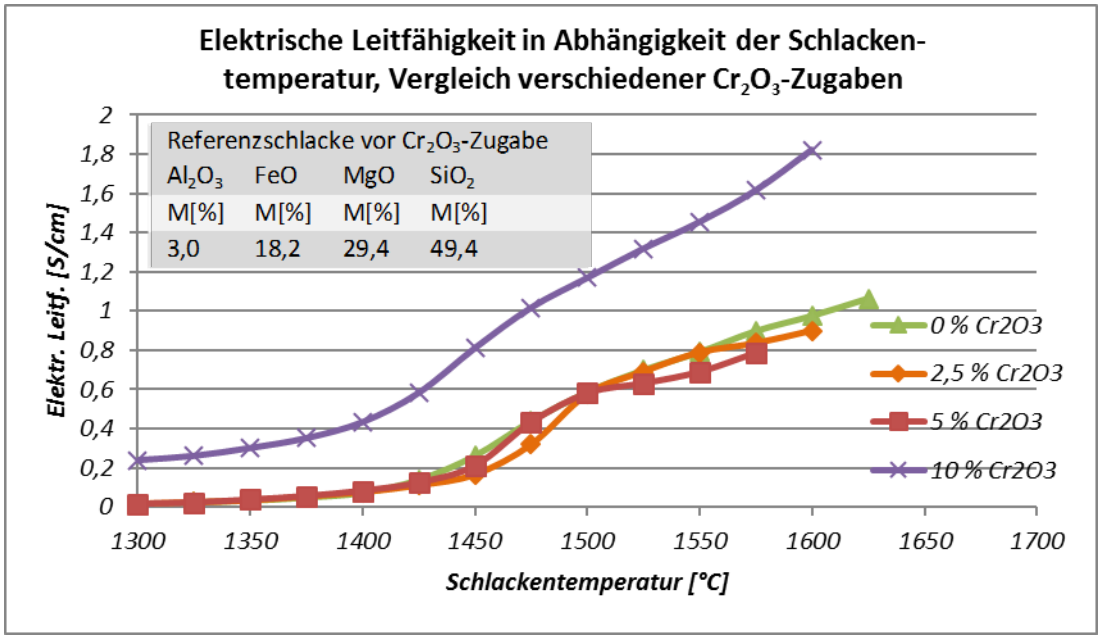


Abb. 129: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur in den Versuchen RKD 1/12 (0 % Cr_2O_3), RKD 14 (2,5 % Cr_2O_3), RKD 15 (5 % Cr_2O_3) und RKD 16 (10 % Cr_2O_3)

5.4.3 Nachmessungen im Kernbereich und zugehörige Modifikationen

Die beschriebenen Versuche zeigten, dass Schlacken mit geringer Basizität und geringem MgO-Gehalt unter 25 % im gewünschten Bereich der Zusammensetzung hinsichtlich ihrer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit schwer gemessen werden konnten. Es gab mehr oder weniger ausgeprägte, offensichtliche Reaktionen des Schlackenmaterials mit dem MgO-Tiegelmaterial. Einerseits bewähren sich diese Tiegel im Tammannofen mit vielen verschiedenen Schlacken und auch bei hohen Temperaturen, andererseits eignet sich das Material für MgO-arme Schlacken nur bedingt. Daher wurden Anstrengungen unternommen, um weitere Messungen mit höherer Genauigkeit durchführen und somit in diesem Bereich die Datenlage verbessern zu können.

Untersucht wurden mehrere Ansätze:

- Wiederholung einzelner Versuche,
- Beschichtung der MgO-Tiegel,
- Wahl eines anderen Tiegelmaterials,
- Auskleidung des Tiegels.

Im Fokus standen die Versuche RKD 5, RKD 6 und RKD 11. Diese Versuche zeigten die größten Veränderungen zwischen Ausgangs- und Endanalysen der Schlacken.

Wie die nachfolgende Beschreibung zeigt, führte eine Wiederholung des Versuchs RKD 5 als neuer Versuch RKD 13 nicht zu deutlich besseren Ergebnissen. Obwohl der verwendete Tiegel sorgfältig ausgewählt wurde, mit größter Vorsicht chargiert, gerührt und vermischt und eine zu hohe Temperatur vermieden wurde, wurde das Tiegelmaterial angegriffen. Eine Gegenüberstellung der Versuche RKD 3 und RKD 13 zeigt Unterschiede (v. a. hinsichtlich Leitfähigkeit) **(Abb. 130)** und Gemeinsamkeiten (v. a. Analytik) (**Abb. 98** und **Abb. 131**).

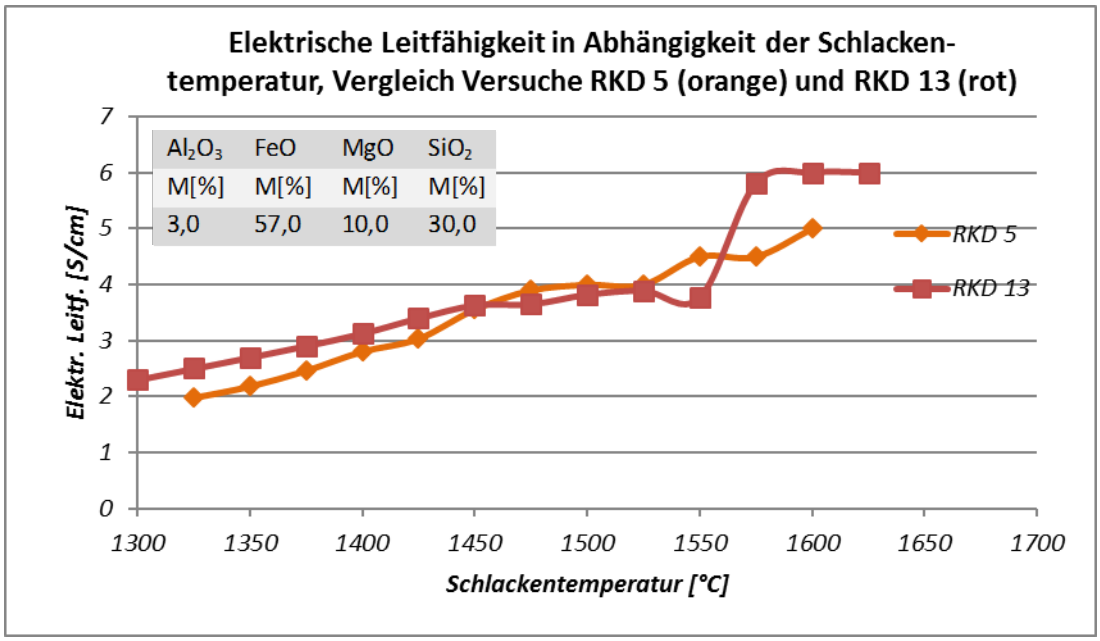
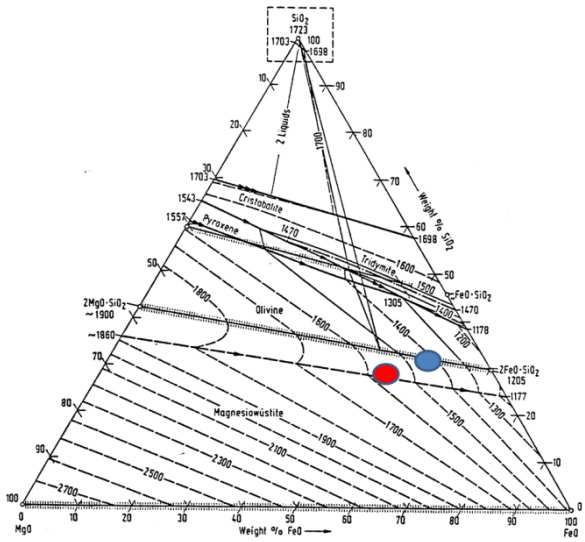
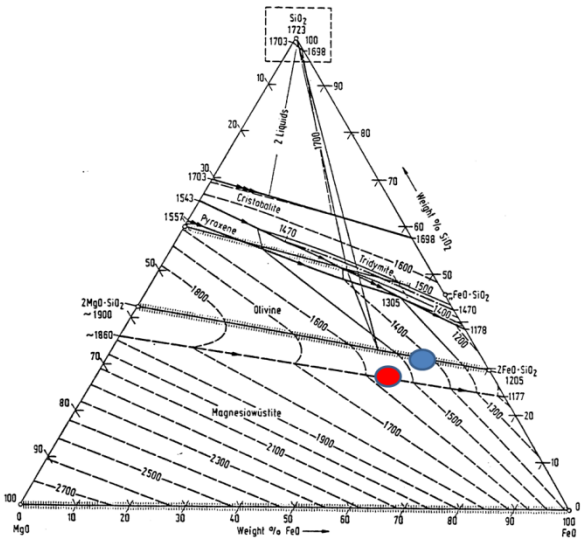


Abb. 130: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur in den Versuchen RKD 5 und RKD 13



RKD 5

Abb. 98: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 5 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke (Wiederholung zum Vergleich mit **Abb. 131**)



RKD 13

Abb. 131: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 13 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit ist von 1.300 °C bis 1.550 °C nahezu identisch. Untypisch ist hingegen der Verlauf der Kurve bei Temperaturen zwischen 1.550 °C und 1.625 °C. Bei nahezu konstanten Werten zwischen 1.625 °C und 1.575 °C fällt die Leitfähigkeit zwischen 1.575 °C und 1.550 °C sprunghaft um 30 % ab. Nach allen vorhergehenden Erfahrungen mit Messungen hat solch ein Verhalten keine metallurgischen Gründe, vielmehr hat sich das Niveau der Schmelze im Tiegel verändert, weil es zu Reaktionen im Tiegel oder zu Kontaktproblemen zwischen den Elektroden und der Schlacke gekommen ist.

Eine wichtige Schlussfolgerung wird jedoch aus beiden Tests ersichtlich: Ein hoher FeO-Gehalt der Schlacke führt zu geringen elektrischen Widerständen und im Umkehrschluss zu hohen elektrischen Leitfähigkeiten. Dieser Einfluss des FeO wird auch nicht durch das grundsätzlich schlecht leitende SiO_2 kompensiert.

Der Versuch RKD 11 wurde als Versuch RKD 17 wiederholt. Hierbei konnte in ähnlicher Art wie bei dem Versuch RKD 13 eine Verschiebung der Schlackenzusammensetzung beobachtet werden, wie in der **Abb. 132** erkennbar. Auch hier wurde MgO aus dem Tiegel herausgelöst und der Anteil des MgO in der Schlacke stieg bis zum Versuchsende an. Da die Gesamtmasse an Schlacke dadurch erhöht und kein weiteres Al_2O_3, FeO oder SiO_2 zugeführt wurde, verringerten sich trotz konstanter Masse dieser Komponenten die relativen Anteile dieser Stoffe an der Schlacke.

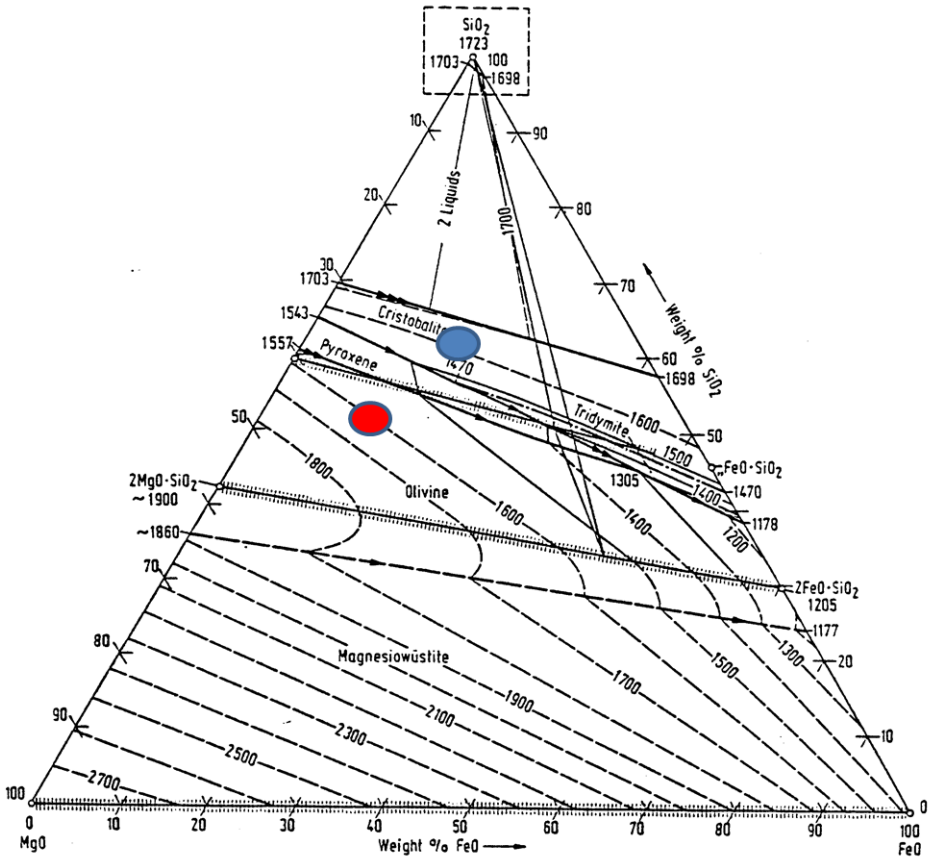


Abb. 132: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 17 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Da zunächst der Eindruck entsteht, dass sich die Schlacke tendenziell hin zu einer Schlacke mit einer ähnlichen Zusammensetzung der des Versuchs RKD 1 verschoben hat, ist nachfolgend in **Abb. 133** in orange auch noch die Soll-Zusammensetzung der Versuche RKD 1 bzw. des Wiederholungsversuchs RKD 12 mit eingezeichnet. Außerdem ist die Endanalyse des zugehörigen Versuchs RKD 11 in Gelb eingezeichnet, um einen unmittelbaren Vergleich der Versuche RKD 11 und RKD 17 mit ihrer Ausgangsanalyse und ihren Endanalysen sowie der Ausgangsanalyse der Versuche RKD 1/RKD 12 zu ermöglichen.

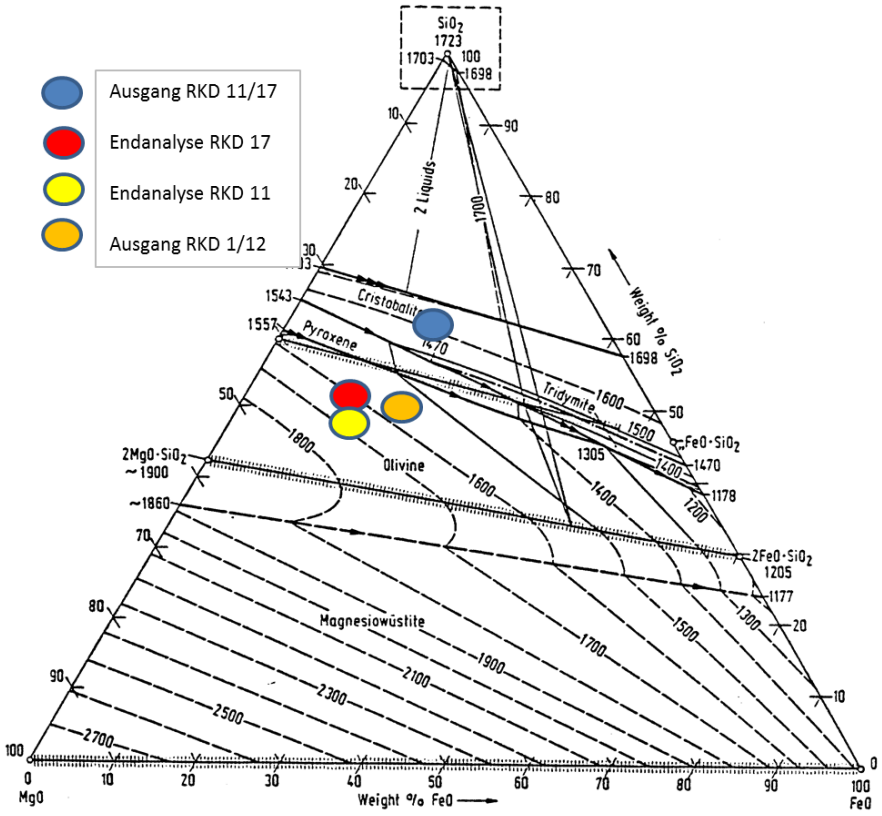


Abb. 133: Ternäres Zustandsdiagramm der Versuche RKD 1/12 mit RKD 11 und RKD 17 mit Vergleich der SOLL- und IST-Analysen (Ausgangsanalyse, Endanalyse)

Der unmittelbare Vergleich im Diagramm bestätigt die Ähnlichkeit mit dem Versuch RKD 1 nur teilweise. Zwar liegt der IST-Wert der Analyse der Schlacke des Versuch RKD 17 nahe an der Zusammensetzung der Schlacke der Versuche RKD 1 und RKD 12, weist aber einen höheren MgO-Gehalt auf, gleichzeitig jedoch auch einen geringeren FeO-Gehalt bei annähernd gleichem SiO_2-Gehalt. Die Analyse der Endschlacke nach dem Versuch RKD 11, ausgehend von der gleichen Zusammensetzung wie der Versuch RKD 17, weist einen noch etwas höheren MgO-Gehalt und auch etwas höheren FeO-Gehalt aus wie der Versuch RKD 17.

Den temperaturabhängigen Verlauf der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit des Versuchs RKD 17 zeigt die folgende **Abb. 134**:

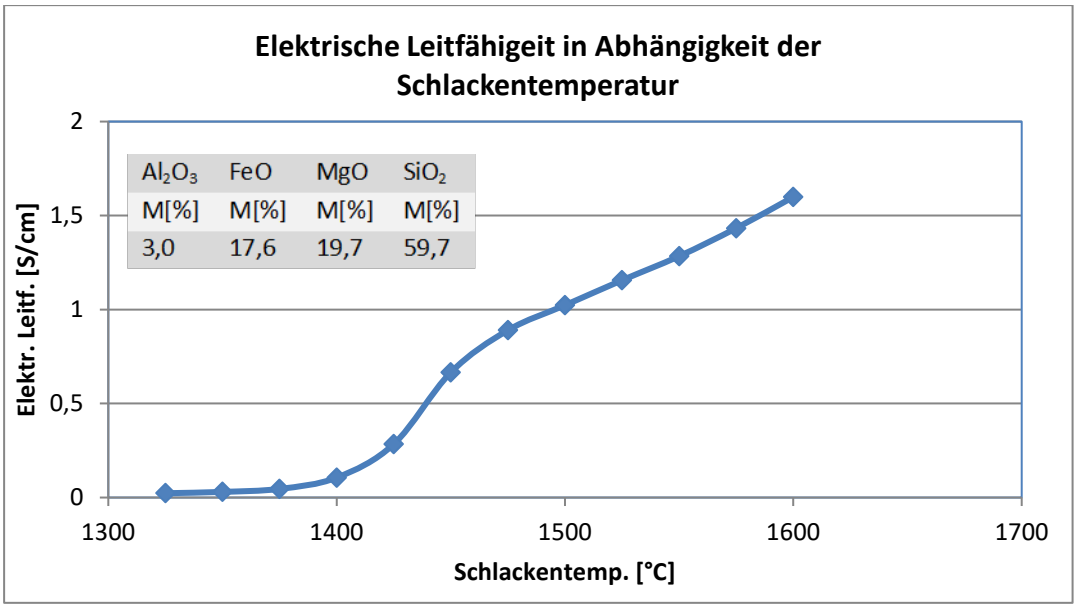


Abb. 134: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 17

Die elektrische Leitfähigkeit der Schlacke im Versuch RKD 17 liegt deutlich über dem Niveau des Versuchs RKD 11 (**Abb. 135**) – trotz gleicher Ausgangsanalyse und nahezu identischer Endanalyse. Insbesondere zwischen 1.450 °C und 1.600 °C lassen sich im Vergleich deutliche Unterschiede der Messwerte feststellen.

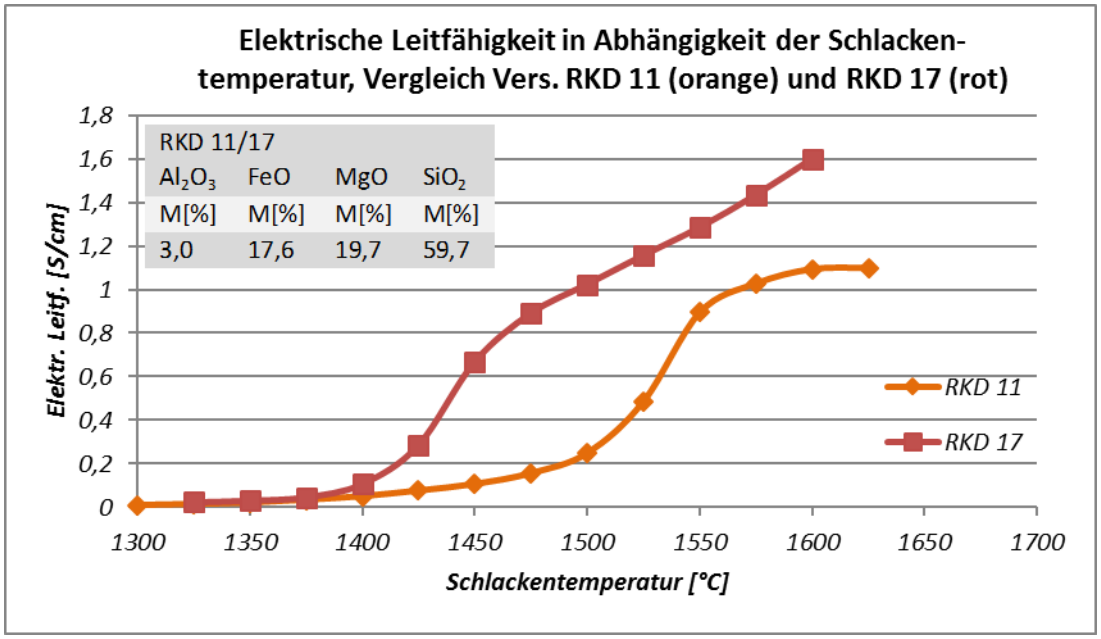


Abb. 135: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur in den Versuchen RKD 11 und RKD 17

Diese deutlichen Unterschiede über einen Temperaturbereich von etwa 150 °C im Zentrum des Versuchsbereichs lassen eine, zumindest im Laufe des Versuchs, sich verändernde Charakteristik der Schlacke vermuten. Sie zeigen aber auch, dass in dieser Region schon kleinere Änderungen der Schlackenzusammensetzung einen größeren Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit haben. Hinzu

kommt, dass in diesem Bereich die Änderungen des Schmelzpunktes je nach Zusammensetzung die Charakteristik der Schlacke beeinflussen. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schlacke liegt bei gleicher Temperatur teilweise eine deutliche Überhitzung vor, teilweise liegt die Schlackentemperatur aber nur knapp oberhalb des Schmelzpunktes.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Auswertungen der Versuche mit einer MgO-armen Ausgangsschlacke erschwert sind, weil sich die Zusammensetzung der Schlacken über die Dauer der Versuche und auch über die Dauer der Datenaufzeichnung in unbekannter zeitlicher Abfolge ändert. Um das Lösungsvermögen der Schlacke für MgO besser beschreiben zu können, wurde mit einer Schlacke vom Typ des Versuchs RKD 11 ein reiner Analysetest durchgeführt, vgl. **Abschnitt 6.1.1**.

Die Wiederholungsversuche (RKD 5/RKD 13 und RKD 11/RKD 17) waren nur bedingt erfolgreich. Vor der Wiederholung des Versuchs RKD 6 war zu klären, wie den Problemen der Kombination MgO-Tiegel und niedriger MgO-Gehalt der Schlacke begegnet werden könnte.

Durch ein Schlichten mit hochreinem Ruß sollte zwischen der Tiegelinnenseite und der Schlacke eine sehr dünne, schützende Schicht aus reduzierten Schlackenbestandteilen gebildet werden. Der Gedanke war eine Abwandlung des in großen Schmelzanlagen teilweise eingesetzten Systems des „Freeze-Lining“: Mittels intensivierter, optimierter Kühlung wird in Kombination mit wärmeleitendem Feuerfestmaterial eine Schlackenschicht als Eigenschutz der Seitenwand angefroren. Das Aufheizen der Schlacke im Tammannofen von außen macht eine Realisierung einer solchen Idee wärmetechnisch unmöglich, sollte aber chemisch-physikalisch trotzdem versucht werden. Einer wirkungsvollen Beschichtung stand allerdings das hochverdichtete MgO-Tiegelmaterial im Wege, welches nur minimale Porosität aufwies. Die am Ende aufgetragene dünne Rußschicht verbrannte trotz inerter Atmosphäre sehr schnell.

Als Alternative zum schnell abbrennenden Kohlenstoff wurde SiO_2 in Form von flüssiger Kieselsäure wie Farbe aufgetragen, aber letztendlich konnte auch hier aufgrund der sehr glatten Oberfläche des Tiegels keine sinnvolle Beschichtung erzielt werden.

Die eigentlich naheliegende Variante ist die zumindest zeitweilige Wahl eines Schmelztiegels aus einem anderen Material. Seitens des Instituts für Technologien der Metalle an der Universität Duisburg-Essen wurde ein SiO_2-Tiegel zur Verfügung gestellt, der prinzipiell Industrieware darstellt. Gerade für die Versuche mit hohem SiO_2-Gehalt, also für die Wiederholung der Versuche RKD 6 und RKD 11, bot sich der Tiegel an. Dieser ausgewählte, alternative Tiegel wurde in einem größeren Tammannofen am o.g. Institut getestet, vgl. **Abb. 136** und **Abb. 137**. Leider erwies sich das Tiegelmaterial als nicht temperaturbeständig genug, wie die **Abb. 138** und **Abb. 139** belegen.

Abb. 136: Tammannofen Uni Duisburg-Essen (eigene Aufnahme)

Abb. 137: Schmelze im SiO_2-Tiegel im Tammannofen (eigene Aufnahme)

Durch einen Wiederholungsversuch im Tammannofen des FEhS (Institut für Baustoff-Forschung e.V., Duisburg) wurde dies bestätigt. In beiden Tests kam es zu einem Durchbruch des Tiegels und die Schlacke lief aus. Systemische Ursache war die Ähnlichkeit des Tiegelmaterials mit dem Hauptbestandteil der Schlacke. Demzufolge gab es ähnliche Schmelzpunkte der Materialien (etwa 1.700 °C). Das langsame Aufschmelzverhalten des pulverförmigen Ausgangsmaterials und das Erhitzen der Schlacke nach dem Prinzip des Tammannofens vom Tiegelrand zur Mitte hin, führt zu höheren Tiegel- als Schlackentemperaturen, was dann zu einem Schmelzen des Tiegels vor dem Erreichen einer schmelzflüssigen Schlacke führt.

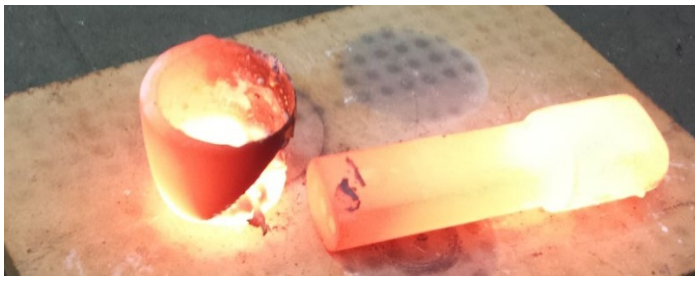


Abb. 138: Zerstörter SiO_2-Tiegel nach Versuch am FEhS (eigene Aufnahme)

Abb. 139: Zerlaufener SiO_2-Tiegel nach Versuch an der Uni Duisburg-Essen (eigene Aufnahme)

Eine Reaktion zwischen SiO_2-Tiegelmaterial und der Schlacke erfolgte weitgehend nicht, wie in **Abb. 140** die mikroskopische Aufnahme der Grenzschicht zeigt.

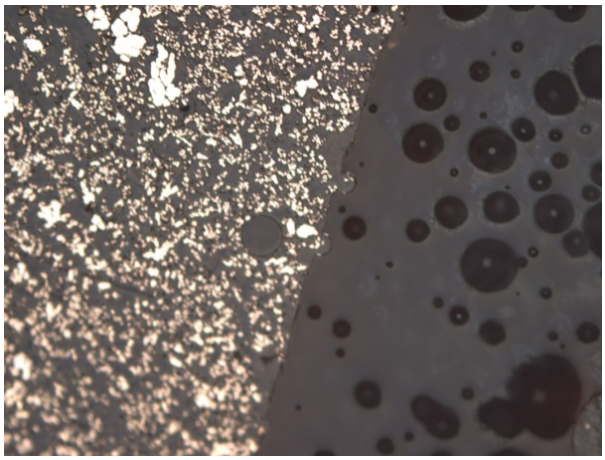


Abb. 140: Grenzschicht zwischen der Schlacke (rechts) und dem SiO_2-Tiegelmaterial (links) (eigene Aufnahme)

Vor dem Hintergrund der Suche nach einer Tiegelalternative, die die Temperaturbeständigkeit der MgO-Tiegel mit der chemischen Stabilität der SiO_2-Tiegel in sich vereinte, wurde Platin gewählt. Ziel war es, mittels einer Lage Platin eine nicht reagierende, neutrale Trennschicht zwischen Tiegel und Schlacke zu erzielen. Dazu wurden zwei Varianten näher untersucht.

Labortiegel werden unter anderem aus dem Material PtIr5, das heißt 95 % Platin und 5 % Iridium, hergestellt. Der Zusatz von Iridium erhöht die Festigkeit des Tiegels und die Schmelztemperatur. Der Schmelzpunkt liegt bei 1.780 °C [Laborplatina 2010]. Dieser im Vergleich mit MgO recht niedrige Schmelzpunkt mit früher Erweichung und die schon aus Kostengründen erforderlichen geringen Wandstärken erfordern eine äußere, stützende Form um den Tiegel. Bei Erprobung des Platintiegels, vgl. **Abb. 141**, wurde ein größerer Kohlenstofftiegel so angepasst, dass der Platintiegel eingesetzt und auf diese Weise Formstabilität erreicht werden konnte.

Abb. 141: Beispielhafte Darstellung von Platintiegeln [Laborplatina 2010]

Die Wahl eines Kohlenstofftiegels (wegen der guten Bearbeitbarkeit) für den Versuch RKD 18 als Fassung für den Platintiegel zu wählen, erwies sich jedoch als falsch. Der Kohlenstoff oxidierte trotz prinzipiell vorhandener Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) und der Platintiegel wurde durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Kohlenstoffs über die Schmelztemperatur hinaus erhitzt. Infolge dieser Umstände erodierte der Tiegel und der größte Teil der Schlacke lief aus. Aufgrund des daher abfallenden Badniveaus im Tiegel konnten keine verwertbaren Messergebnisse, auch keine Analysen aufgenommen werden. Insofern erwies sich der Versuch RKD 18 als der einzige Fehlversuch.

Basierend auf den Erfahrungen des Versuchs RKD 18 wurde für den Versuch RKD 19 erneut der MgO-Tiegel gewählt. Da die Geometrie vorgegeben war und das Material mit üblichen Mitteln nicht bearbeitet werden kann, wurde der Tiegel mit Platinblechen von 10 cm x 10 cm Größe und mit kleineren Blechen lagenweise versetzt, aber volumensparend, ausgelegt. Die dünnen Bleche wurden in die Tiegelrundung hineingedrückt. Die Auskleidung diente dazu, den direkten Kontakt der Schlacke zum MgO-Tiegel weitgehend zu unterbinden. Lokale Reaktionen durch zu erwartende Fugenläufer wurden in Kauf genommen, ebenso solche an der Oberkante der Blechauskleidung, welche je nach Schlackenbadstand im Tiegel wahrscheinlich waren. Eine Reaktion zwischen der Schlacke und dem Platinblech konnte ausgeschlossen werden, da testweise vorab ein Stück Platinblech in einem der MgO-Tiegel in der Versuchsschlacke erhitzt wurde, bis die Schlacke geschmolzen war und das Platinblech einschloss. Das eingeschlossene Blech wurde durch die Schmelze nicht erkennbar verändert, wie **Abb. 142** mit herausgelöstem Schlackenstück mit Platin-Blechstreifen zeigt. Mit diesem Test wurde indirekt auch die Eignung der Elektrode (gleichfalls Platin) belegt.

Abb. 142: Schlacke mit Platinstreifen zu Testzwecken (eigene Aufnahme)

Um das Einschmelzen zu erleichtern und geringere Reaktionen und somit eine geringere Veränderung der Schlackenzusammensetzung zu erreichen, wurde die Komposition der Schlacke zusätzlich verändert (etwas höherer MgO-Anteil). Die Versuchsvoraussetzungen wurden auf diese Art erleichtert. Durch eine Abkehr von den absoluten Randgebieten der getesteten Schlackenzusammensetzungen wurde eine am Ende deutlich stabilere Schlackenqualität im Laufe des Versuchs erwartet.

Komponente	*Al_2O_3*	*FeO*	*MgO*	*SiO_2*
Anteil [Massen%]	3	23	14	60

Tab. 22: Angepasste Schlackenzusammensetzung für den Versuch RKD 19

Für diese spezielle Zusammensetzung gemäß **Tab. 22** wurde mittels Bildanalyse der Erweichungspunkt bestimmt, vgl. **Abb. 143**.

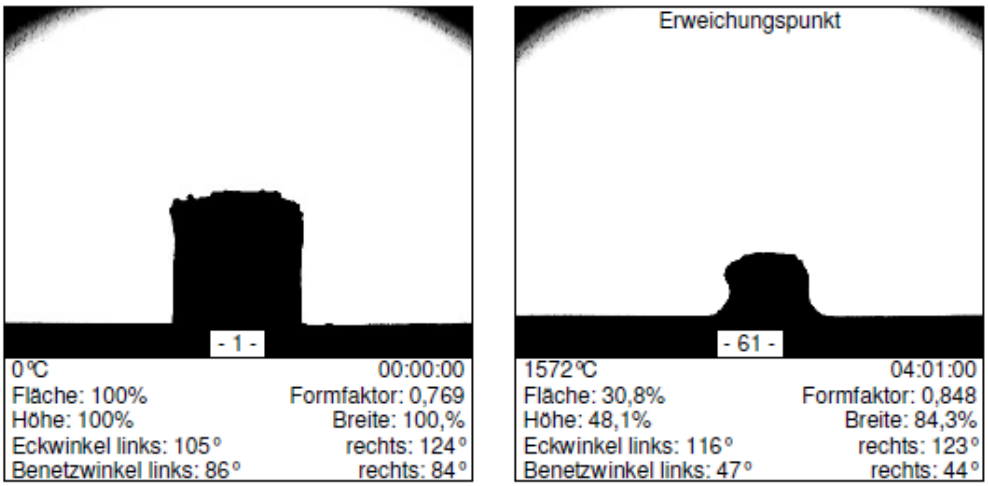


Abb. 143: Erweichungspunkt für den Versuch RKD 19

Mit einer Erweichungstemperatur von 1.572 °C sollte sowohl ein Einschmelzen der synthetischen Schlackenbestandteile als auch eine ausreichend lange Messung bis zum Erstarren möglich sein. Somit waren sowohl die Schlackenzusammensetzung als auch der Tiegel speziell für diesen Randbereich des Ternärdiagramms optimiert worden.

Mit diesem mit Platin ausgekleideten MgO-Tiegel wurde der Versuch RKD 19 nach den beschriebenen Vorbereitungen durchgeführt. Das Ergebnis der erfolgreichen Messung zeigt **Abb. 144**.

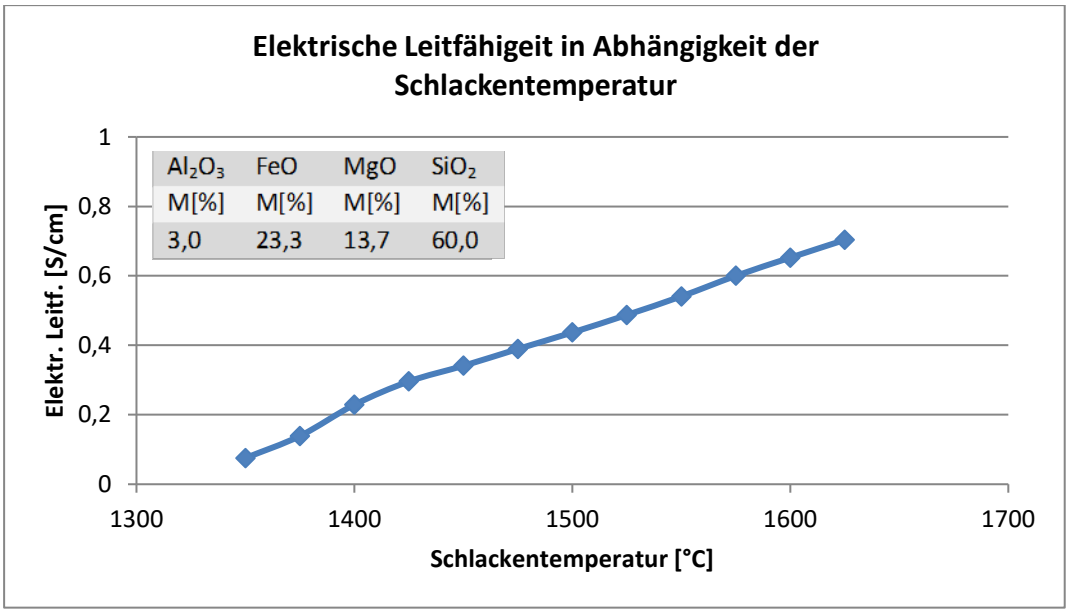


Abb. 144: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 19

Die Analytik der Schlackenprobe nach der Durchführung des Versuchs RKD 19 zeigt die Eignung des ausgekleideten Tiegels. Es wurde zwar auch bei diesem Versuch MgO aus dem Tiegelmateial gelöst, wahrscheinlich durch Reaktionen im nicht ausgekleideten oberen Bereich des Tiegels, aber der MgO-Gehalt änderte sich nur - im Vergleich mit den vorhergehenden Versuchen - um eher moderate +26 % und stieg bezogen auf seinen Anteil in der Schlacke von 13,7 % auf 18,5 % an, vgl. **Abb. 145**.

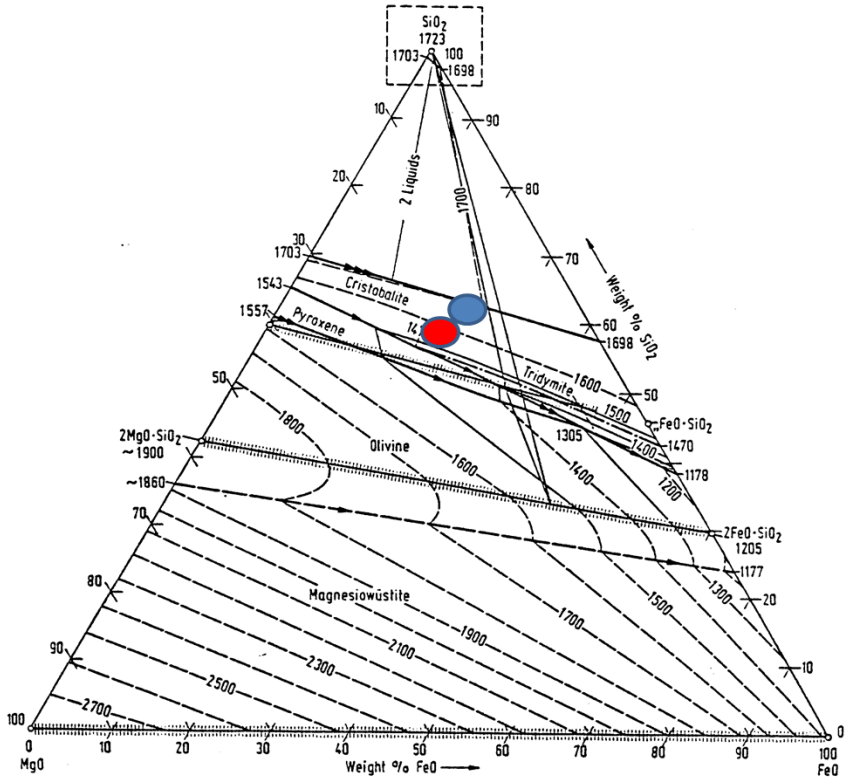


Abb. 145: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 19 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Die Messungen der Versuche RKD 11, RKD 17 und RKD 19 (alle mit relativ niederigem MgO-Gehalt) in der **Abb. 146** zeigen im Versuch RKD 19 im schmelzflüssigen Bereich (> 1.572 °C, vgl. **Abb. 143**) eine geringere elektrische Leitfähigkeit als bei den beiden anderen Versuchen. Der beim Versuch RKD 19 höhere FeO-Gehalt steht hierbei zunächst im Gegensatz zu der **Abb. 114**, die zeigt, dass im Vergleich der Versuche RKD 11 und RKD 17 höhere FeO-Gehalte zu höheren elektrischen Leitfähigkeiten führen. Mit diesem Beispiel wird aber auch die Bedeutung der Schlackentemperatur im Zusammenhang mit dem Schmelzverhalten erkennbar. Die Temperatur von 1.600 °C der Schlacke liegt im Versuch RKD 19 im Bereich ihres Schmelzpunktes, in den Versuchen RKD 11/RKD 17 (beide mit identischer Ausgangsanalyse) jedoch bereits etwa 130 °C oberhalb ihres Schmelzpunktes - bei einer hohen elektrischen Leitfähigkeit. Die Schlacke im Versuch RKD 11 hat bezogen auf ihre Endanalyse, also Richtung Versuchsende und niedriger Schlackentemperaturen im Test, jedoch einen Schmelzpunkt von ca. 1.700 °C, vgl. **Abb. 133**, wird sich im Verlauf des Versuchs demzufolge in kurzer Zeit verfestigt haben. Diese schnelle physikalischeÄnderung wird auch im starken Abfall der elektrischen Leitfähigkeit im Versuch RKD 11 zwischen 1.550 °C und 1.500 °C erkennbar. Die Schlacke im Versuch RKD 17 zeigt eine etwas geringere Änderung des Schmelzpunktes durch die Änderung der Schlackenzusammensetzung im Verlaufe des Versuchs und weist auch einen weniger stark ausgeprägten Abfall der Leitfähigkeit auf. Somit erklärt sich die auf den ersten Blick überraschend geringe elektrische Leitfähigkeit der Schlacke im Versuch RKD 19 im direkten Vergleich mit den beiden anderen Schlacken.

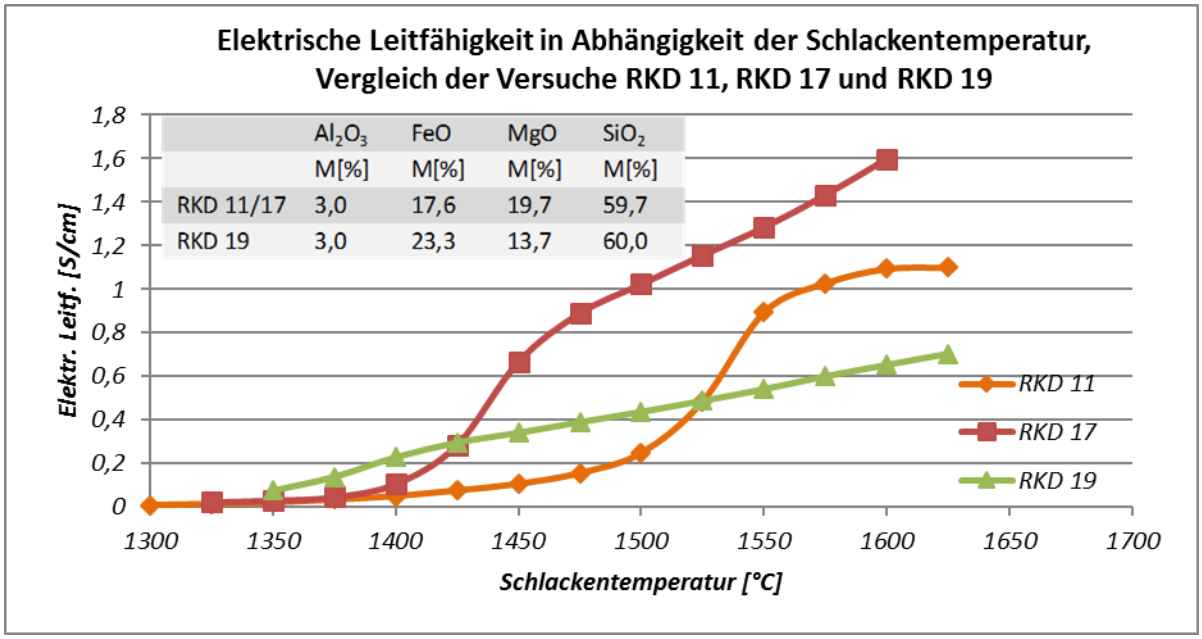


Abb. 146: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten in den Versuchen RKD 11, RKD 17 und RKD 19 als Funktion der Schlackentemperatur

Eine Gesamtübersicht der Versuche mit ihren jeweiligen Zusammensetzungen im Ternärdiagramm stellt die **Abb. 147** dar.

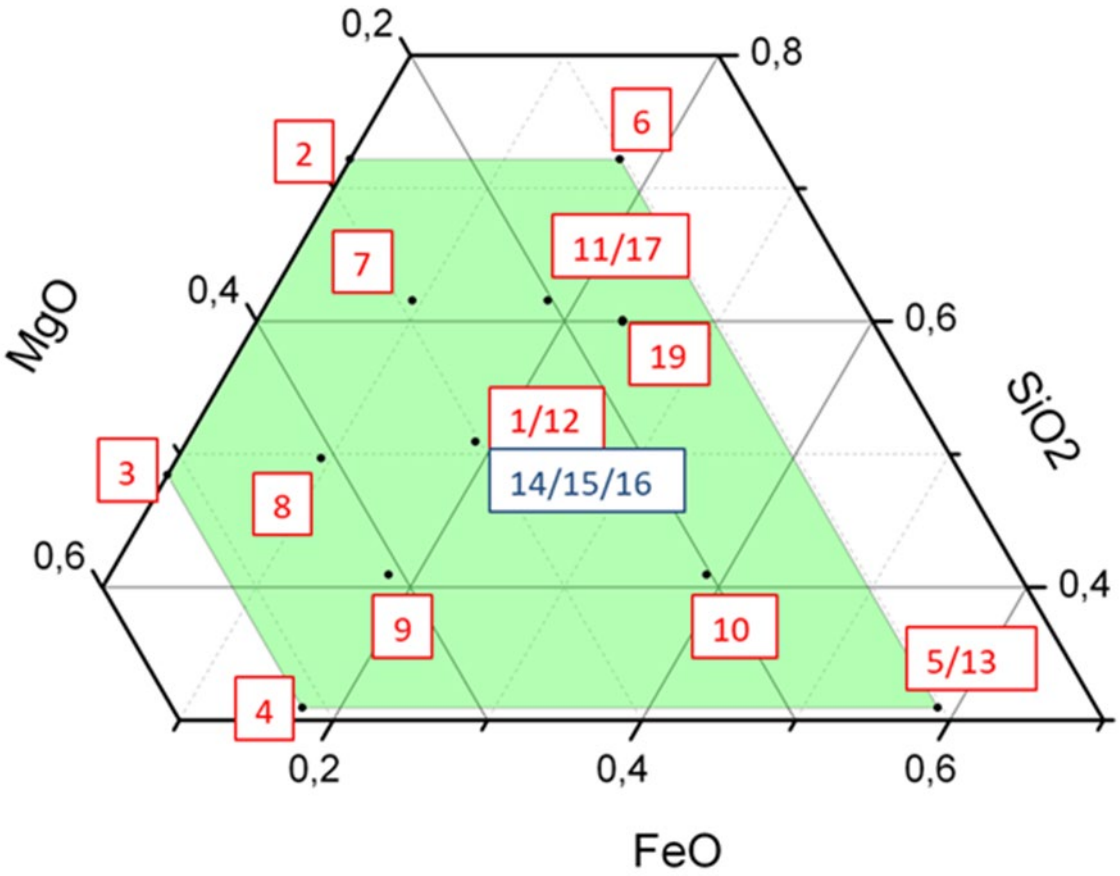


Abb. 147: Versuchsplan, Reihenfolge der Messungen im Vierstoffsystem Al_2O_3-FeO-MgO-SiO_2 (rote Ziffern) und im Fünfstoffsystem Al_2O_3-Cr_2O_3-FeO-MgO-SiO_2 (blaue Ziffern)

Mit dem Versuch RKD 19 wurde die Messreihe der FeNi-Schlacken abgeschlossen.

5.4.4 Abgleich mit einer realen FeNi-Betriebsschlacke

Im Vorfeld dieser Arbeit wurden, wie in **Abschnitt 5.2** beschrieben, bereits Messungen an einer realen Schlacke eines großen südamerikanischen Anlagenbetreibers durchgeführt.

Element	Originalschlacke		Orig.schl. nach Versuch	
	kpl. analys. [M%]	normiert [M%]	kpl. analys. [M%]	normiert [M%]
SiO_2	**48,8**	**52,5**	**43**	**46,2**
MgO	**27,2**	**29,6**	**33,7**	**36,2**
FeO	**11,9**	**17,9**	**16,4**	**17,6**
Fe_2O_3*	4			
$Fe_{met.}$	0,98			
Al_2O_3	4,19		4,97	
Cr_2O_3	1,15		0,81	
$Cr_{met.}$	0,24			
CaO	0,65		0,78	
MnO	0,39		0,35	
NiO	0,11			
$Ni_{met.}$	0,01			
TiO_2	0,1		0,1	
SUMME	99,7	100,0	100,1	100,0

* Fe_2O_3 für Normierung umgerechnet in FeO

Tab. 23: Schlackenzusammensetzung (Masssenanteile) der Original-Betriebsschlacke, vor und nach dem Versuch

Die in **Tab. 23** beschriebene reale Schlacke, im weiteren als Versuch RKD real bezeichnet, wird in **Abb. 148** in Relation zum zentralen Punkt der Messreihe, den Versuchen RKD 1/RKD 12 (in der Soll-Komposition) gesetzt. Die vollständige Analyse dieser Schlacke aus dem realen Ofenbetrieb zeigt, dass sie sich gut in den hier untersuchten Ausschnitt des Schlackendiagramms einordnet. Durch die Konzentration auf die drei Hauptbestandteile und der daraus folgenden Normierung bleibt die spezifische Besonderheit der Schlacke, die vielen Elemente mit geringem Anteil, weitestgehend unberücksichtigt. Insbesondere der Al_2O_3-Gehalt ist mit 4,2 % etwas höher als der bei den anderen, synthetischen Schlacken mit 3 % Al_2O_3. Der FeO-Gehalt ist etwas niedriger als bei den Versuchen RKD 1/RKD 12, der SiO_2-Gehalt bei nahezu konstantem MgO-Gehalt etwa im gleichen Maße höher.

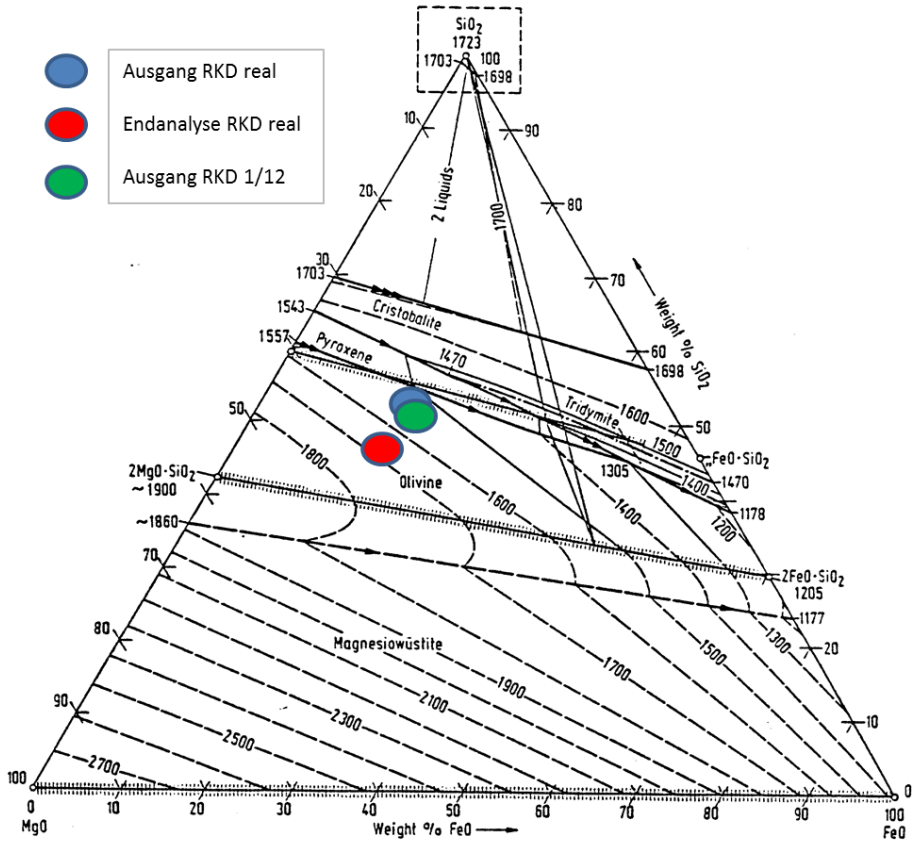


Abb. 148: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD real mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke und Vergleich mit der SOLL-Analyse (grün) der Schlacke im Versuch RKD 1/12

In **Abb. 148** werden diese Unterschiede zu der Schlacke in den Versuchen RKD 1/RKD 12 aufgrund der Normierung nur zum Teil ersichtlich. Die Unterschiede im Detail werden mit als Ursache für die gemessene, recht geringe elektrische Leitfähigkeit angesehen. Diese liegt im Vergleich zu dem Versuch RKD 1 etwas darunter; im Vergleich mit dem Versuch RKD 12 ist sie nur etwa halb so groß. Eine Besonderheit bei der Messung der realen Schlacke stellt die tatsächlich erreichte, sehr hohe maximale Schlackentemperatur dar; es wurden 1.675 °C erreicht.

Im Zuge der Auswertung aller Messungen wurden die Werte des Versuchs RKD real mit den in **Abb. 149** gezeigten Messwerten in die Auswertung und Darstellung der Ergebnisse der Versuche RKD 1 bis RKD 17 und RKD 19 integriert, wodurch die Datenbasis vergrößert wurde.

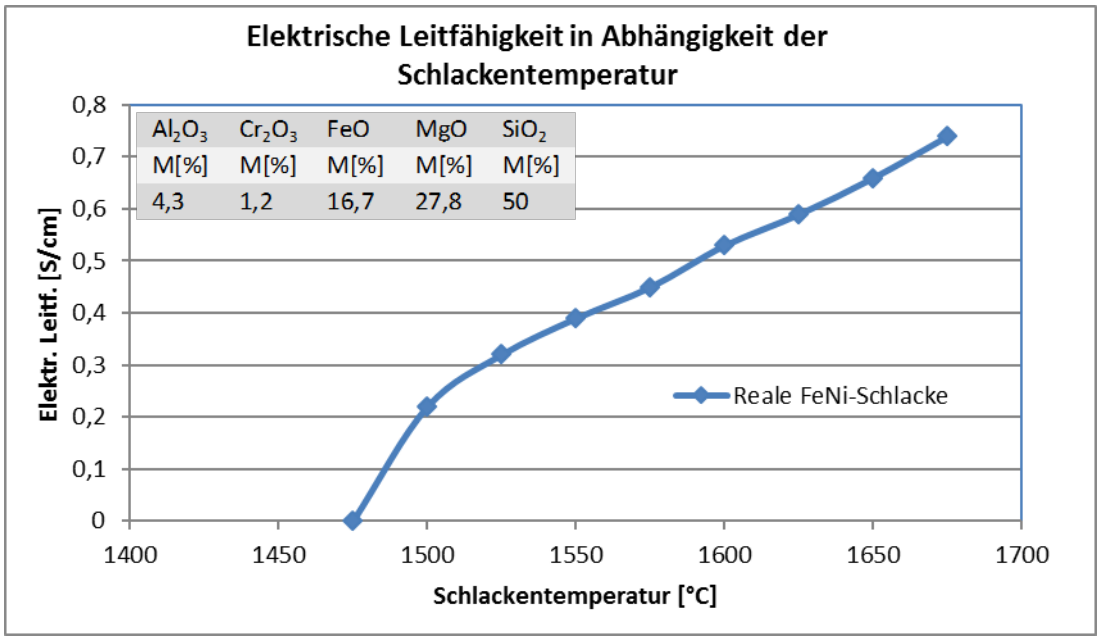


Abb. 149: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD real

5.4.5 Messung mit einer synthetisch hergestellten weiteren Ferrolegierungsschlacke

Im Hinblick auf Aussagen über die Bedeutung der Erkenntnisse dieser Arbeit wurde nachträglich eine Schlacke aus der Ferrolegierungsproduktion eines mit Lichtbogen betriebenen großen SAF untersucht, da für diesen Ofen weitere Daten vorlagen [SMS Daten 2017] und das elektrische System nicht identisch, aber ähnlich ist. Die Schlacke ist von der Zusammensetzung her eine SiO_2-MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-Schlacke (**Tab. 24**). Des Weiteren ist CaO zu etwa 1 % enthalten, sonstige vorhandene Metalloxide wurden für die Herstellung der synthetischen Schlacke zu 0,8 % FeO zusammengefasst.

SOLL-Analyse vor dem Versuch					
CaO [M%]	SiO_2 [M%]	MgO [M%]	Al_2O_3 [M%]	FeO [M%]	Cr_2O_3 [M%]
1,1	20,0	46,0	27,0	0,8	5,1
IST-Analyse nach dem Versuch					
1,0	21,0	47,5	25,0	0,5	5,0

Tab. 24: Analyse der Ferrolegierungsschlacke (Massenanteile) im Versuch RKD FeLeg, nach [SMS Daten 2017]

Die Schlacke kann gut in einem Ternärdiagramm der Komponenten SiO_2-MgO-Al_2O_3 dargestellt werden, vgl. **Abb. 145**. Das Chromoxid kann dabei am ehesten dem MgO zugeordnet werden; erst

danach erfolgt in diesem Fall die Normierung der Bestandteile auf eine Summe von 100 %. Somit ergibt sich eine normierte Schlacke mit 20,3 % SiO_2, 52,2 % MgO sowie 27,5 % Al_2O_3. Aufgrund der geringen Unterschiede der Schlackenanalysen vor und nach dem Versuch wurde zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit auf die Eintragung der IST-Analyse in **Abb. 150** verzichtet.

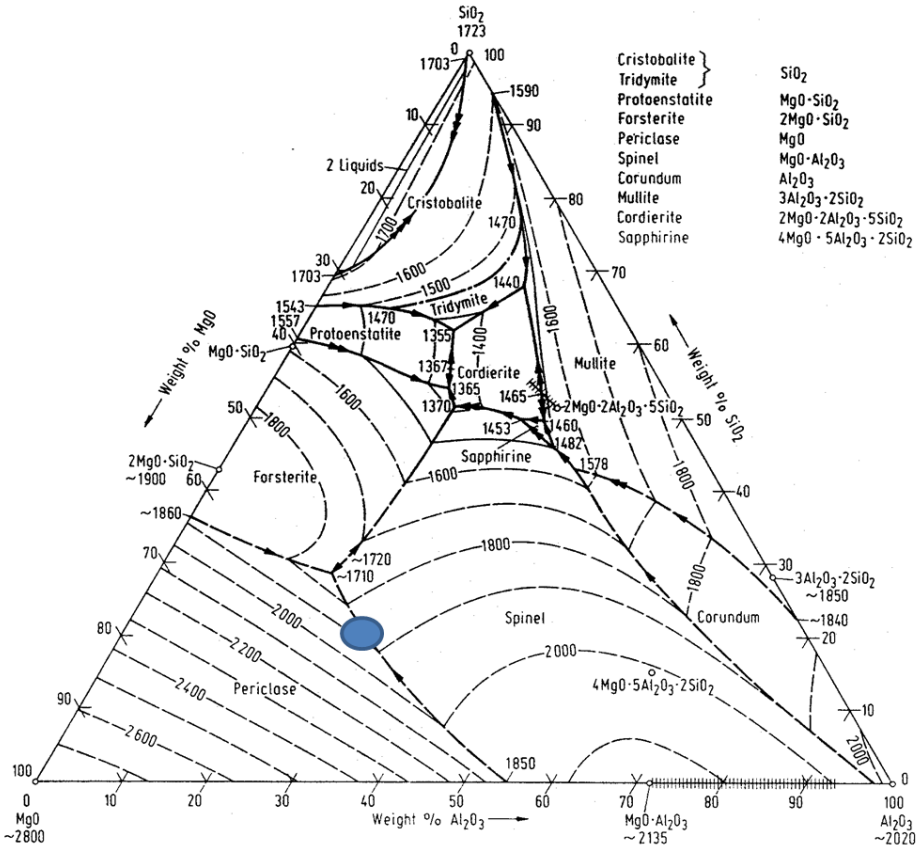


Abb. 150: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD FeLeg-Schlacke mit Darstellung der Ausgangsanalyse

Aufgrund einer nach Abschluss der Versuche mit den FeNi-Schlacken und vor diesem Versuch erfolgten Modernisierung des verwendeten Tammannofens mit einer leistungsstärkeren Elektrik und neuer Messtechnik konnten im Versuch RKD FeLeg deutlich höhere Temperaturen erreicht werden, die für diese Art Ferrolegierungsschlacken mit ihren höheren Schmelzpunkten auch erforderlich sind und den realen Betriebsbedingungen in der Praxis entsprechen.

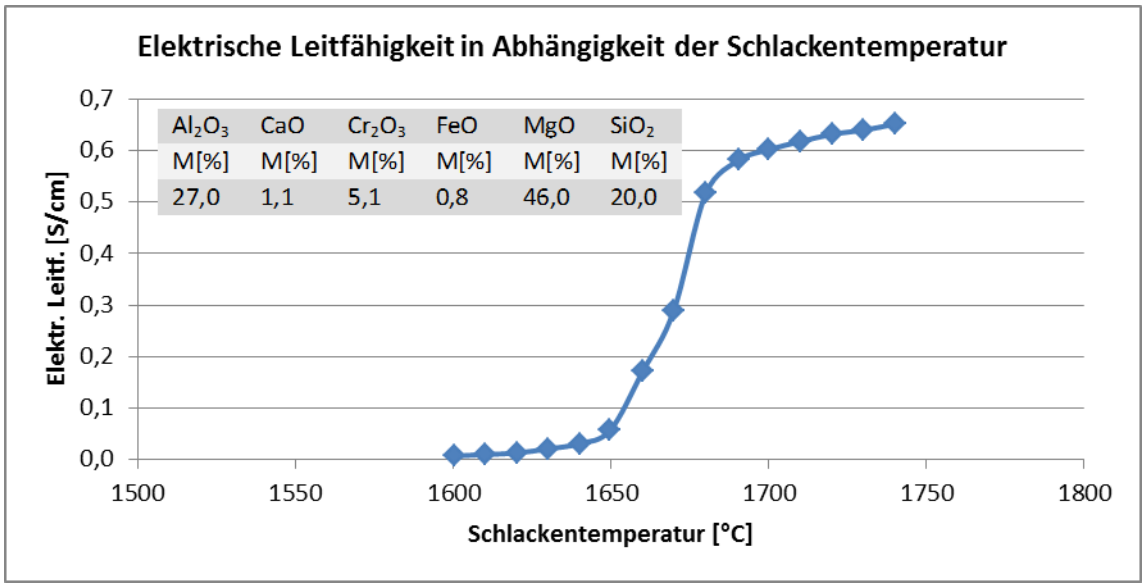


Abb. 151: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD FeLeg

Der Versuch zeigt, wie in **Abb. 151** zu erkennen ist, eine starke Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Schlackentemperatur. Der im Vergleich mit den anderen durchgeführten Versuchen steile Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zwischen 1.650 °C und 1.700 °C ist auffällig. Er weist auf den hohen Schmelzpunkt dieser Schlacke bei etwa 1.700 °C hin. Der im ternären Zustandsdiagramm abzulesende Schmelzpunkt kann durch die erfolgte Normierung der Zusammensetzung verschoben sein. Aber auch darüber hinaus, oberhalb 1.700 °C, steigt die Leitfähigkeit weiter an, zwar schwächer, aber geradlinig und es ist kein oberer Grenzwert erkennbar.

6. Versuchsergebnisse

6.1 Neues Leitfähigkeitsdiagramm für FeNi-Schlacken

Die Versuche führten zu zahlreichen Messwerten der elektrischen Leitfähigkeit, abhängig von den jeweiligen Schlackenzusammensetzungen und -temperaturen. In einigen Fällen wurden die Messungen durch die im **Abschnitt 5.4** im Rahmen der Versuchsbeschreibungen aufgezeigten chemischen Reaktionen zwischen dem Tiegel und der Schlacke beeinträchtigt. Dies zog weitere Untersuchungen, Analysen und Bewertungen nach sich, bevor im weiteren Verlauf zu allen wesentlichen Schlackentemperaturen gesonderte, farbig differenzierte Dreistoff-Leitfähigkeitsdiagramme erstellt werden konnten.

6.1.1 Reaktionsmodell MgO

Um die Messungen der Schlacken mit geringen MgO-Gehalten und die beobachteten Änderungen der Zusammensetzungen im Verlauf der Versuche mit den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen verstehen zu können, Messabweichungen in ihren Bedeutungen eliminieren und somit die Qualität der Messungen bei diesen Schlacken deutlich anzuheben zu können, galt es die Dynamik für die Abweichungen zu untersuchen und zu beschreiben, wie diese in einem möglichst einfachen Modell berücksichtigt werden könnten. Ziel des Modells war eine weitgehende Zuordnung der gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten zu den wahrscheinlichen tatsächlichen Schlackenzusammensetzungen bei einzelnen Schlackentemperaturen.

Die Beobachtungen (auch der abgebrochenen Versuche) lassen den Schluss zu, dass die Reaktionen zwischen der Schlacke und dem Tiegel nicht sofort bei Erreichen einer Schmelztemperatur beginnen, sondern dass dieser Prozess im Wesentlichen erst bei Erreichen der maximalen Temperatur einsetzt und dann im zeitlichen Verlauf der Messung stattfindet.

Um diese Reaktionen besser einordnen, besser bewerten und solch ein spezielles Modell für eine weitgehende rechnerische Kompensation aufstellen zu können, wurde der letzte Versuch im Rahmen der Messreihe für diese Arbeit ohne Messung der elektrischen Leitfähigkeit, dafür aber mit vielfacher Analytik im Laufe der fiktiven Dauer einer Leitfähigkeitsmessung durchgeführt. Eine der reaktivsten Schlacken, der Typ des Versuchs RKD 11, wurde ausgewählt; diese synthetisch hergestellte Schlacke wurde wie in den anderen Testreihen zuvor aufgeschmolzen, und ab Erreichen der Zieltemperatur wurden im Zwei-Minuten-Abstand Analysen gezogen. Auf diese Art konnten für einen der reaktivsten Fälle Erkenntnisse darüber gewonnen werden, in welchem Zeitraum, in welchem Maße und bei welchen Temperaturen es zu Reaktionen zwischen der Schlacke und dem Tiegel mit der Folge einer MgO-Anreicherung der Schlacke kommt. Für die Temperaturaufzeichnungen der Schlacke wurden die Werte des Thermoelementes im Tammannofen herangezogen, dessen Messwerte seit der Modernisierung des Ofens des FEhS in höherem Maße den Temperaturen im Tiegel entsprachen. Auf eine Messung der Schlackentemperatur in der Schlacke selbst wurde zugunsten der regelmäßigen Probennahme verzichtet; der kleine Tiegeldurchmesser, eine notwendige Halterung eines Thermoelementes und die häufige Tauchprobennahme ließen sich konstruktiv und ablauftechnisch nicht

vereinbaren. Der Ofen wurde in Annäherung an den Ablauf der vorangegangenen Leitfähigkeitsmessungen auf 1.650 °C erwärmt; nach Chargieren der Schlacke und etwa acht Minuten Wartezeit (in Anlehnung an die vorherigen Versuche) wurde der Ofen ausgeschaltet und es wurden regelmäßig Proben entnommen. Die Ergebnisse sind in **Tab. 25** zusammengefasst.

Der Vergleich mit der Soll-Mischung zeigt, dass die Schlacke im Ausgangszustand tatsächlich fast die gewünschte Zusammensetzung von 60 % SiO_2, 20 % MgO, 17 % FeO und 3 % Al_2O_3 aufweist.

Probennr.	Zeit [min]	Ofentemperatur [°C]	Ofenstatus	Analyse [M%]			
				Al_2O_3	FeO	MgO	SiO_2
Soll				3	17	20	60
1	0	1.650	Ein	3,12	16,8	18,8	58,6
2	2	1.650	Ein	3,14	15	21,2	57,6
3	4	1.650	Ein	2,98	15,1	22,4	56,8
4	6	1.650	Ein	2,99	15,4	22,4	56,4
5	8	1.650	Aus	2,96	15,2	22,9	56,1
6	11	1.631	Aus	2,97	15,2	23,0	56
7	13	1.555	Aus	2,95	15	23,5	55,8
8	15	1.480	Aus	2,91	14,9	24,2	55,3
9	17	1.410	Aus	2,87	14,7	24,8	54,9
10	19	1.355	Aus	2,72	14,2	27,8	52,6
11	21	1.305	Aus	2,8	14,7	28,9	50,7

Tab. 25: Zeit- und Probenplan mit Analysen im Versuch RKD 20

Die Proben 1-4 simulieren näherungsweise die letzte Phase des Schmelzens, bei konstanten Temperaturen. Die Proben 5-11 stellen den zeitlichen Verlauf einer typischen Leitfähigkeitsmessung bis hin zur allmählichen Erstarrung dar. Es zeigt sich, dass weniger die absolute Temperatur als vielmehr die Verweil- bzw. Reaktionszeit entscheidend sind für das Maß der Herauslösung von MgO aus dem Tiegel in die schmelzflüssige Schlacke. Diese Zunahme des MgO in der Schlacke, die auch in **Abschnitt 5.4** beschrieben wurde, zeigt sich auch hier. Das nachfolgende Diagramm, **Abb. 152**, beschreibt den zeitlichen Verlauf:

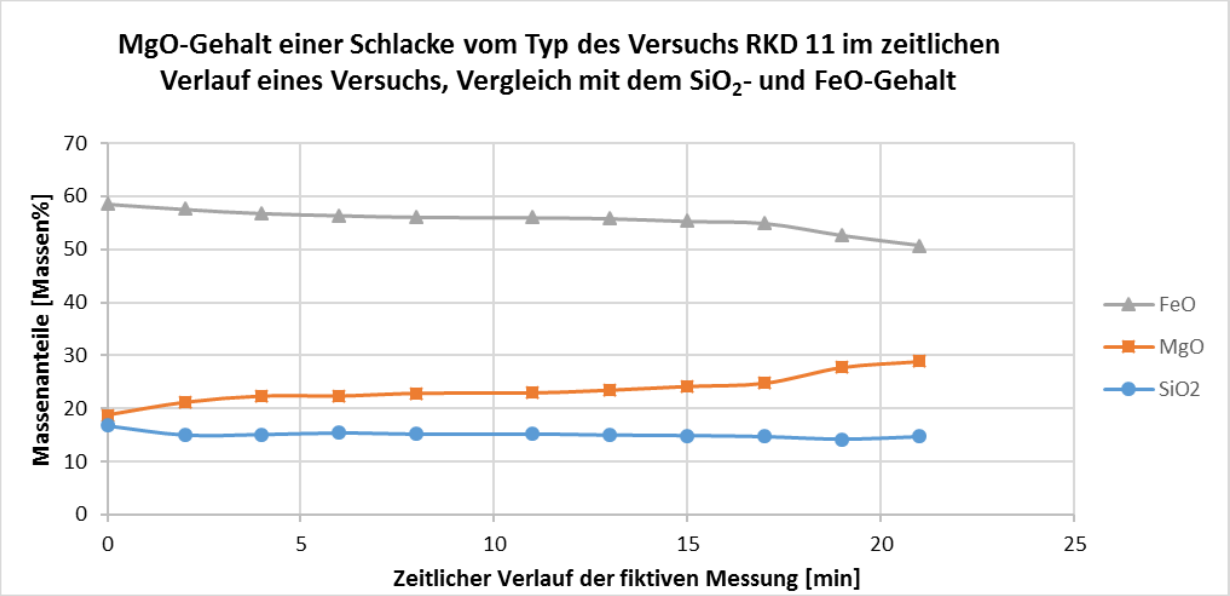


Abb. 152: Veränderung des MgO-Gehaltes in der Schlacke während einer Messung mit MgO-armer Schlacke, als Funktion der Zeit und mit Vergleich der Änderungen des SiO_2- und FeO-Gehaltes

Nach einem mäßigen Anstieg des MgO-Gehaltes der Schlacke zu Versuchsbeginn ist danach ein langsamer Anstieg des MgO-Gehaltes im Verlauf einer typischen Leitfähigkeitsmessung zu erkennen. Erst gegen Ende, nach etwa einer Viertelstunde, kann ein stärkerer Anstieg des MgO-Gehalts beobachtet werden.

Als Funktion der Schlackentemperatur betrachtet ist der **Abb. 153** ein ähnliches Verhalten zu entnehmen. Es zeigt sich über ein Temperaturintervall von fast 200 °C ein fast linearer Verlauf, im Diagramm gelb markiert.

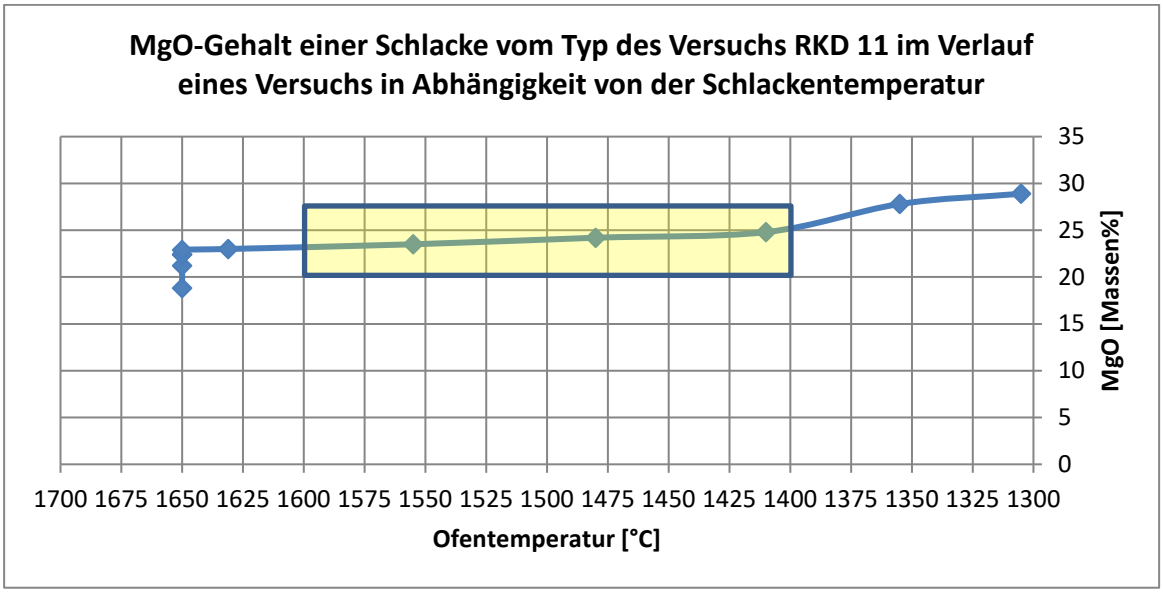


Abb. 153: Veränderung des MgO-Gehaltes in der Schlacke während einer Messung mit MgO-armer Schlacke, als Funktion der Ofentemperatur

Am Ende des Versuchs zeigte auch dieser Tiegel eine Leckage am Boden (**Abb. 154**). Hiermit zeigt sich die Realitätsnähe dieser Untersuchungen, und die Löslichkeit von MgO aus dem Tiegel in die Schlacke ist bewiesen.

Abb. 154: MgO-Tiegel der Messreihe für das Reaktionsmodell nach dem Versuch (eigene Aufnahme)

Diese Beobachtungen wurden der Ausgangspunkt für eine Bewertung und eine Eingruppierung der gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten mit den zugehörigen Temperaturen. Daher wurde ein Modell aufgestellt, das folgende drei Bereiche und Zuordnungen enthält:

1. **Bereich: Zu Beginn der Messung**

   Dieser Bereich erstreckt sich über das Schmelzen, die jeweilige erreichte maximale Schlackentemperatur und 50 K darunter (bei der beginnenden Abkühlphase). Für diesen wird die Soll-Analyse angenommen.

2. **Bereich: Abkühlphase**

   Für den Bereich der nächsten 200 K Temperaturdifferenz während der Abkühlphase wird ein Mittelwert aus der Ausgangs- und der Endanalyse angesetzt, mit einer unten beschriebenen Ausnahme.

3. **Bereich: Endphase der Messung**

   Für den Bereich ab 250 K unterhalb der Ausgangstemperatur bis zum Ende der Messung, mindestens aber für die letzten zwei Messwerte mit gerundeten Leitfähigkeiten > 0,1 S/cm – was in diesem Fall als Ausnahme den mittleren Bereich verkleinert –, wird die Endanalyse verwendet.

6.1.2 Datenauswertung

Die Fülle der aufgezeichneten Daten für die Nutzung im Alltag aufzubereiten, erfordert eine Fokussierung auf ausgewählte Bereiche und Messwerte. Die Daten der Leitfähigkeitsmessungen wurden so extrahiert, dass in Schritten von jeweils 25 K die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten den jeweiligen Temperaturen und der zugehörigen Analyse zugeordnet wurden. Das oben beschriebene Modell der Messwert-Zuordnung bedeutet für die **ausgewählten Messwerte (d.h. alle 25 K)** folgendes:

- Für die jeweils ersten drei Messwerte (d.h. ab Start 50 K abwärts) werden die gewünschten und vorgesehenen Analysen berücksichtigt.
- Für den vierten bis elften Messwert (d.h. weitere 200 K weniger) wird der lineare Mittelwert zwischen der Ausgangs- und der Endanalyse angesetzt, es sei denn, es verbleiben danach weniger als zwei Messwerte mit einem gerundeten Wert > 0,1 S/cm bis zum Ende der Datenaufzeichnung.
- Für die letzten der ausgewählten Messwerte, mindestens aber zwei Messwerte mit einem gerundeten Wert > 0,1 S/cm wird jeweils die analysierte Endzusammensetzung berücksichtigt.

Das beschriebene System der Messwert- und Analysen-Zuordnung eignet sich für alle Messreihen mit Ausnahme des Versuchs RKD 2, da diese Messung nur über eine Bandbreite von 150 K erfolgte, und des Versuchs RKD 3, da diese Schlacke nur in einem recht kleinen Temperaturfenster leitend war; hier wurde in Abweichung zur oben definierten Regel der mittlere Bereich auf genau einen Messwert (für den Versuch RKD 2 auf 1.525 °C bzw. für den Versuch RKD 3 auf 1.575 °C) beschränkt.

In einigen Fällen wurden die eigentlich angestrebten Maximaltemperaturen aus unterschiedlichen Gründen nicht erreicht. Bei einigen Messreihen zeigte sich aber auch im hohen Temperaturbereich ein nahezu linearer Verlauf, wie z.B. im Versuch RKD 5 (vgl. **Abb. 155**). Im Versuch RKD 9 konnte ein angenäherter exponentieller Verlauf beobachtet werden (vgl. **Abb. 156**), im Versuch RKD 11 ein bedingt prognostizierbarer polynomischer Verlauf 2. Grades (vgl. **Abb. 117**) und bei den Messreihen in den Versuchen RKD 12, RKD 14 und RKD 15 ein angenähert polynomischer Verlauf 3. Grades. Daher wurden diese gut prognostizierbaren Messungen bei Nichterreichen der eigentlich gewünschten Maximaltemperaturen um 25 K (RKD 11) oder 50 K bis zu maximal 1.675 °C durch Extrapolation fortgeschrieben und in der **Tab. 26** farbig markiert. Die **Abb. 155** und die **Abb. 156** zeigen beispielhaft die verwendeten Trendlinien, jeweils mit Prognosen für die beiden höchsten Temperaturwerte im Diagramm.

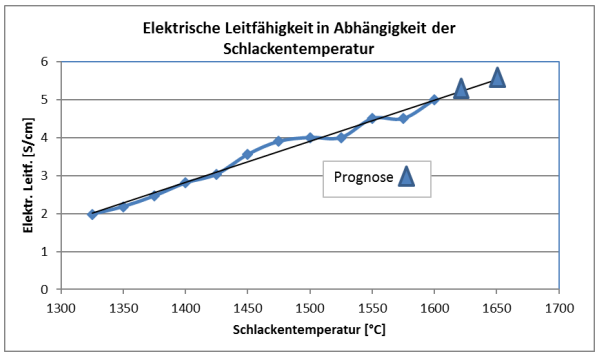


Abb. 155: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 5, mit linearer Trendlinie und Prognose für 1.625 °C und 1.650 °C, vgl. **Abb. 96**

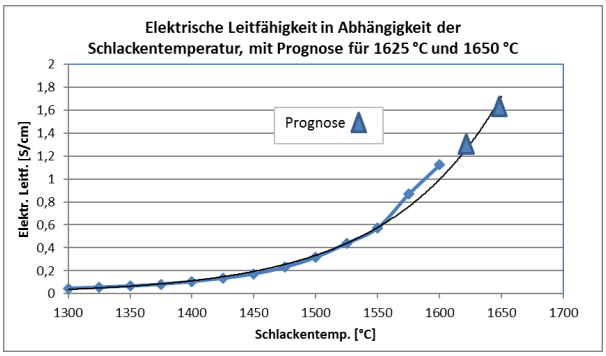


Abb. 156: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 9, mit exponentieller Trendlinie und Prognose für 1.625 °C und 1.650 °C, vgl. **Abb. 111**

Der Versuch RKD real aus dem Jahr 2013 mit einer FeNi-Schlacke aus einem realen Ofenbetrieb wurde mit in die Tabelle aufgenommen, um die Datenbasis zu vergrößern. Alle Werte sind **Tab. 26** zusammengefasst.

Messwerte und zugehörige Schlackentemperaturen und zugeordnete Analysen in den Versuchen RKD 1 bis RKD 19 und RKD REAL																	
RKD	Temp. [°C]	1300	1325	1350	1375	1400	1425	1450	1475	1500	1525	1550	1575	1600	1625	1650	1675
1	El. Leitf. [S/cm]		0,029	0,039	0,053	0,079	0,162	0,284	0,406	0,507	**0,575**	**0,649**	**0,735**	**0,81**	**0,89**		
2									0,072	0,149	**0,17**	**0,192**	**0,212**	**0,23**	**0,25**		
3							0,001	0,005	0,014	0,025	0,059	0,076	**0,237**	**0,311**	**0,36**	**0,42**	**0,49**
4			0,018	0,022	0,027	0,038	0,051	0,061	0,076	0,088	0,109	0,142	0,201	0,301	**0,584**	**0,819**	**0,879**
5			1,981	2,183	2,464	2,805	3,034	3,555	3,899	4	4	**4,5**	**4,5**	**5**	**5,3**	**5,6**	
6			0,005	0,007	0,009	0,014	0,026	0,079	0,152	0,158	0,182	**0,207**	**0,233**	**0,248**	**0,265**	**0,29**	
7			0,016	0,026	0,033	0,048	0,076	0,11	0,141	0,168	0,192	0,219	**0,246**	**0,274**	**0,275**	**0,285**	**0,29**
8									0	0,17	0,323	0,398	0,468	**0,514**	**0,575**	**0,575**	
9		0,045	0,055	0,066	0,081	0,104	0,134	0,171	0,23	0,317	0,438	**0,574**	**0,867**	**1,123**	**1,3**	**1,6**	
10									0	0,06	0,5	1,05	**1,43**	**1,9**	**2,21**	**2,5**	2,8
11		0,009	0,014	0,021	0,034	0,05	0,076	0,106	0,156	0,248	0,486	0,895	**1,028**	**1,094**	**1,1**	**1,15**	
12		0,014	0,02	0,028	0,045	0,0675	0,1175	0,24	0,4725	0,666	0,8225	0,9315	**1,059**	**1,139**	**1,236**	**1,31**	1,37
13		2,3	2,5	2,7	2,905	3,127	3,4	3,63	3,65	3,82	3,89	3,77	**5,81**	**6**	**6**		
14		0,017	0,025	0,034	0,054	0,076	0,111	0,166	0,319	0,576	0,691	**0,789**	**0,836**	**0,9**	**0,95**	**1**	
15		0,016	0,023	0,038	0,056	0,083	0,125	0,212	0,434	0,582	0,632	**0,691**	**0,789**	**0,853**	**0,91**	**0,96**	
16		0,24	0,262	0,302	0,352	0,434	0,583	0,811	1,017	1,169	1,318	1,454	1,615	**1,822**	**2**	**2,2**	
17			0,023	0,03	0,046	0,106	0,284	0,666	0,89	1,023	1,156	**1,284**	**1,433**	**1,599**	**1,75**	**1,85**	
18		unbrauchbar															
19				0,0755	0,139	0,229	0,296	0,341	0,3895	0,437	0,4875	0,541	**0,6**	**0,6525**	**0,7035**	**0,75**	0,8
REAL									0	0,22	0,32	0,39	**0,45**	**0,53**	**0,59**	**0,66**	**0,74**
Farbige Markierungen und berücksichtigte Analysen gemäß Abschnitt 6.1:							IST-Analyse		MITTELWERT-Analyse		SOLL-Analyse		SOLL-Analyse, extrapolierte Werte				

Tab. 26: Alle Messreihen, ohne FeLeg-Schlacke, mit Ergebnissen (Großdarstellung im **Anhang**)

Die zugehörigen Analysen, die sich in der Tabelle prinzipiell rechts anschließen, mit Ausgangszusammensetzungen, Endanalysen und Mittwerten, stellen sich wie folgt dar (**Tab. 27**):

Zusammstellung der Schlackenanalysen in den einzelnen Versuchen RKD 1 bis RKD 19 und RKD REAL																	
RKD	Anteile der Kom-	Al2O3			FeO			MgO			SiO2			Cr2O3		
	ponenten in Massen%	SOLL	IST	Ø	SOLL	IST	Ø	SOLL	IST	Ø	SOLL	IST	Ø	SOLL	IST	Ø
1		3	2,6	2,8	18,2	14,7	16,4	29,4	29,6	29,5	49,4	48,09	48,7			
2		3	2,7	2,9	0	0,1	0,0	27	30,8	28,9	70	62,93	66,5			
3		3	2,9	2,9	0	0,0	0,0	50	47,9	49,0	47	47,14	47,1			
4		3	2,7	2,8	17	14,1	15,6	50	50,9	50,5	30	29,55	29,8			
5		3	2,7	2,9	57	51,5	54,3	10	19,0	14,5	30	27,67	28,8			
6		3	2,6	2,8	17	12,3	14,7	10	25,6	17,8	70	58,21	64,1			
7		3	3,0	3,0	9,1	7,9	8,5	28,2	29,8	29,0	59,7	57,42	58,6			
8		3	3,2	3,1	9,1	8,2	8,7	39,7	41,8	40,8	48,2	44,76	46,5			
9		3	3,3	3,2	17,6	15,8	16,7	39,7	37,4	38,6	39,7	40,78	40,2			
10		3	2,9	3,0	37,6	29,6	33,6	19,7	27,3	23,5	39,7	35,66	37,7			
11		3	2,9	3,0	17,6	14,0	15,8	19,7	36,6	28,2	59,7	46,9	53,3			
12		3	3,0	3,0	18,2	15,1	16,7	29,4	31,8	30,6	49,4	47,51	48,5			
13		3	2,7	2,9	57	53,0	55,0	10	17,3	13,7	30	27,0	28,5			
14		2,9	2,9	2,9	17,7	14,4	16,1	28,7	32,6	30,7	48,2	46,13	47,2	2,5	2,4	2,5
15		2,9	2,6	2,7	17,3	13,5	15,4	27,9	31,4	29,7	46,9	40,98	43,9	5	4,9	5,0
16		3	3,3	3,1	16,3	13,4	14,9	26,4	31,2	28,8	44,4	40	42,2	10	7,9	8,9
17		3	2,9	3,0	17,6	12,2	14,9	19,7	32,9	26,3	59,7	47,9	53,8			
18	unbrauchbar	3	2,7	2,8	17	15,6	16,3	10	36,4	23,2	70	40,4	55,2			
19		3	2,8	2,9	23,3	21,4	22,4	13,7	18,5	16,1	60	55,9	58,0			
REAL		4,19	5,0	4,6	17,9	16,4	17,2	29,6	36,2	32,9	52,5	46,2	49,4			
SOLL-Analyse: Analyse der synthetisch hergestellten Ausgangsschlacke					IST-Analye: Analyse der getesteten Schlacke nach dem Versuch						Ø-Analyse: Mittelwert beider Analysen					

Tab. 27: Analysen der einzelnen Messreihen, jeweils zu Beginn, am Ende und als Mittelwert (Großdarstellung im **Anhang**)

Diese Werte sind in den folgenden Abschnitten für die verschiedenen Temperaturen ausgewertet.

6.2 Elektrische Leitfähigkeiten bei verschiedenen Schlackentemperaturen für MgO-SiO_2-FeO-Schlacken mit 3 % Al_2O_3

Ziel der Messungen und Interpretationen gemäß dem **Abschnitt 6.1** war es, für die meisten typischen Schlacken der FeNi-Produktion schnell und einfach spezifische elektrische Leitfähigkeiten aus geeigneten Dokumenten ablesen zu können. Für die Darstellung wurde der Weg gewählt, der auch in den Ausgaben des Schlackenatlas [Schlackenatlas 1981] [Slagatlas 1995] verwendet wird: eine ausschließlich temperatur- und stoffabhängige Darstellung. Daher wurden Diagramme in genau dieser Form erstellt, als ternäre Diagramme, und diese für einen Temperaturbereich von 1350 °C bis

1675 °C, jeweils in Stufen von 25 K Temperaturdifferenz. Eine Orientierung an Liquidustemperaturen, wie teilweise in der Literatur beschrieben [Handogo 1992], erfolgt nicht, da auch die elektrische Leitfähigkeit von Schlacken im Bereich der Erweichung von Interesse ist und vergleichende Betrachtungen erleichtert werden sollen. Für Detailbetrachtungen stehen die einzelnen Messergebnisse gemäß **Abschnitt 5.4** zur Verfügung, auch in Kombination mit dem Zustandsdiagramm. Nicht oder nur teilweise schmelzflüssige Schlacken haben von Natur aus nur noch eine geringe Leitfähigkeit, überhitzte Schlacken hingegen kommen, gerade bei Betrieb mit einem Lichtbogen, insbesondere unterhalb der Lichtbögen vor und sind daher in besonderem Maße relevant für die elektrische Auslegung und Bewertung.

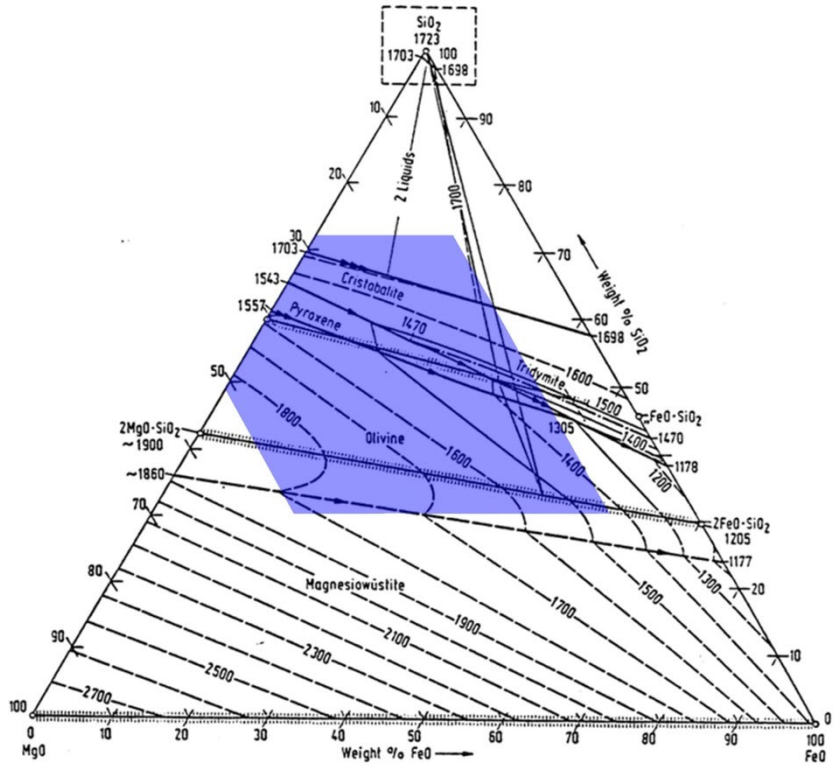


Abb. 157: Ternäres Zustandsdiagramm der untersuchten SiO_2-FeO-MgO-Schlacken (Messbereich farbig markiert) (vgl. **Abb. 80**)

Die **Abb. 157** stellt dar, dass insbesondere im Temperaturbereich bis 1.500 °C in den wenigsten Fällen von einer schmelzflüssigen Schlacke ausgegangen werden kann. Andererseits zeigten die Messungen, dass im Bereich 1.350 °C bis 1.500 °C durchaus elektrische Leitung und zumindest zähflüssige Schlacke beobachtet werden kann.

Bei 1.350 °C sind nur wenige Bereiche mit einer nennenswerten elektrischen Leitfähigkeit (vgl. **Abb. 158**) erkennbar; die meisten Schlacken sind bei dieser Temperatur nicht im schmelzflüssigen Zustand; für einige Bereiche (z. B. FeO 40 %) lag diese Temperatur unterhalb des Messbereichs. Bei hohen FeO-Gehalten nähern sich jedoch die Liquidustemperatur gemäß Diagramm **Abb. 157** und die Messtemperatur von 1.350 °C an. Da darüber hinaus Schlacken mit hohen FeO-Gehalten generell elektrisch gut leitend sind, können für den Bereich mit einem FeO-Gehalt um 60 % bereits bei dieser

Temperatur Leitfähigkeiten von rund 2 S/cm festgestellt werden – im Unterschied zu allen anderen bei 1.350 °C ermittelten elektrischen Leitfähigkeiten.

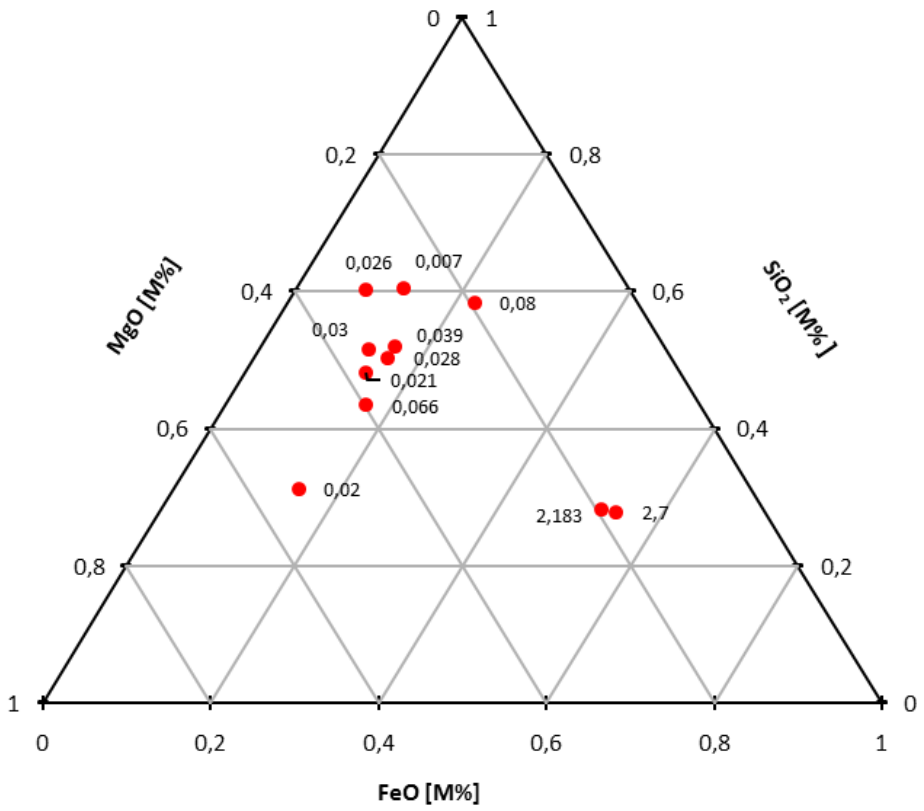


Abb. 158: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.350 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Die Messwerte wurden in eine Matrix übertragen und mittels der Software „ORIGIN 2018“ wurde für jede näher betrachtete Temperatur ein ternäres Flächendiagramm erstellt. Es wurden bei „ORIGIN 2018“ die lineare Interpolation und die Berechnung von Konturlinien mittels Delaunay-Triangulierung genutzt. Für die Darstellung der einzelnen Leitfähigkeitsbereiche wurde eine Skalierung gewählt, die sich jeweils am Maximalwert der Leitfähigkeit orientiert und Stufen von 0,2 S/cm berücksichtigt; erst bei Temperaturen oberhalb von 1.550 °C und Leitfähigkeiten oberhalb von 4 S/cm wurde zur Verbesserung der Ablesbarkeit bei der Darstellung der Bereiche eine Abstufung von 0,5 S/cm gewählt.

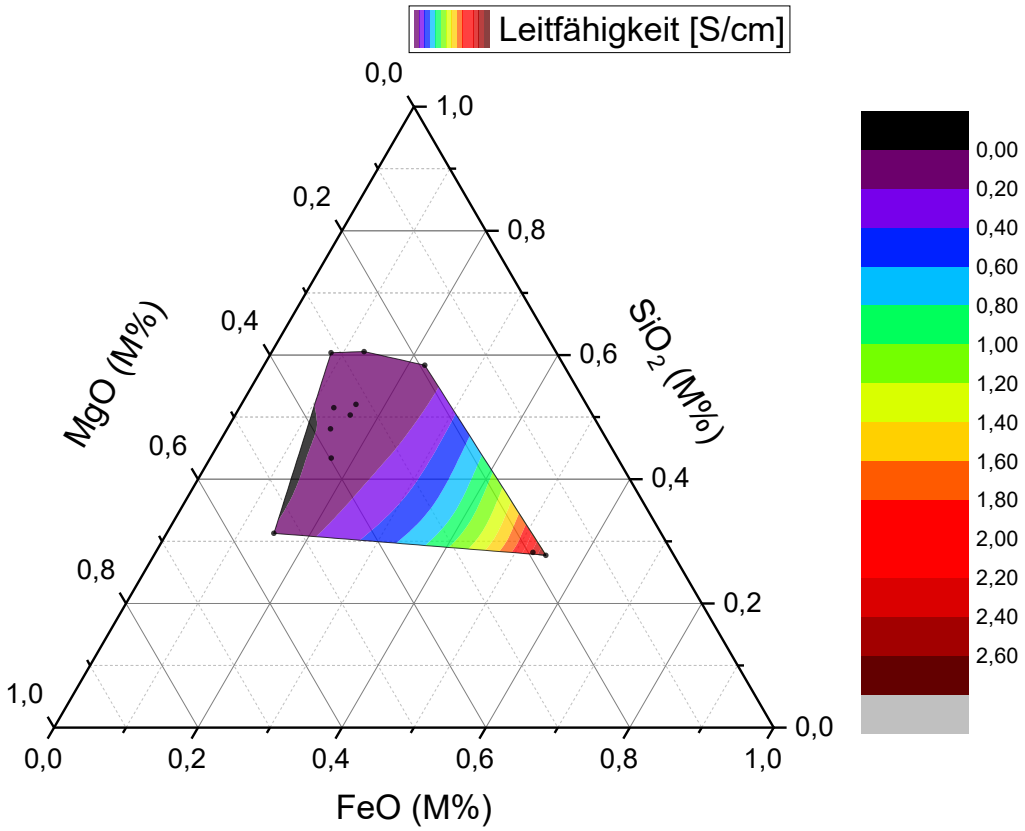


Abb. 159: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.350 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Den **Abb. 158** und **Abb. 159** ist zu entnehmen, dass bei 1.350 °C die FeNi-Schlacken mit Ausnahme derer mit hohen FeO-Gehalten fast im gesamten Messbereich keine nennenswerten elektrischen Leitfähigkeiten aufweisen, und von daher diese Schlackentemperatur für einen Ofenbetrieb praxisfern ist. Daher kann ein Nachteil der Darstellung in diesem Ternärdiagramm mit seiner linearen Interpolation zwischen den klein in schwarz eingetragenen Messpunkten, vgl. **Abb. 159**, in Kauf genommen werden: Im Bereich von FeO-Gehalten von rund 30 % bis 55 % liegen keine Messwerte vor. Das Diagramm zeigt daher in diesem Bereich einen linearen Verlauf.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Messwerten, die in einem gedachten Streifen von Schlackenzusammensetzungen mit etwa 15 % FeO liegen, sind minimal (vgl. **Abb. 158**); alle Messwerte dieser Schlacken liegen bei max. 0,1 S/cm und somit im gleichen farbig dargestellten Bereich der elektrischen Leifähigkeit.

Bei einer Schlackentemperatur von 1.375 °C ist ein ähnliches Bild wie bei einer Temperatur von 1.350 °C erkennbar. Eine nennenswerte elektrische Leitfähigkeit kann nur für FeO-Gehalte von etwa 60 % festgestellt werden, wie der **Abb. 160** zu entnehmen ist. Alle anderen Werte liegen auch hier wieder unterhalb 0,1 S/cm. Eine Ausnahme bildet die elektrische Leitfähigkeit des Versuchs RKD 19, die einen Wert von 0,14 S/cm aufweist. Dies ist bei einem FeO-Gehalt von ca. 18 % erklärbar. Die beiden Messungen der Schlacken mit 51,5 % und 53 % FeO (Versuche RKD 5 und RKD 13) zeigen bei der elektrischen Leitfähigkeit eine in der **Abb. 160** auffällige Differenz von etwa 18 % (vgl. **Abb. 130**),

die aber angesichts der unterschiedlichen FeO-Gehalte von der Tendenz her auch folgerichtig ist. **Abb. 161** zeigt das interpolierte ternäre Flächendiagramm.

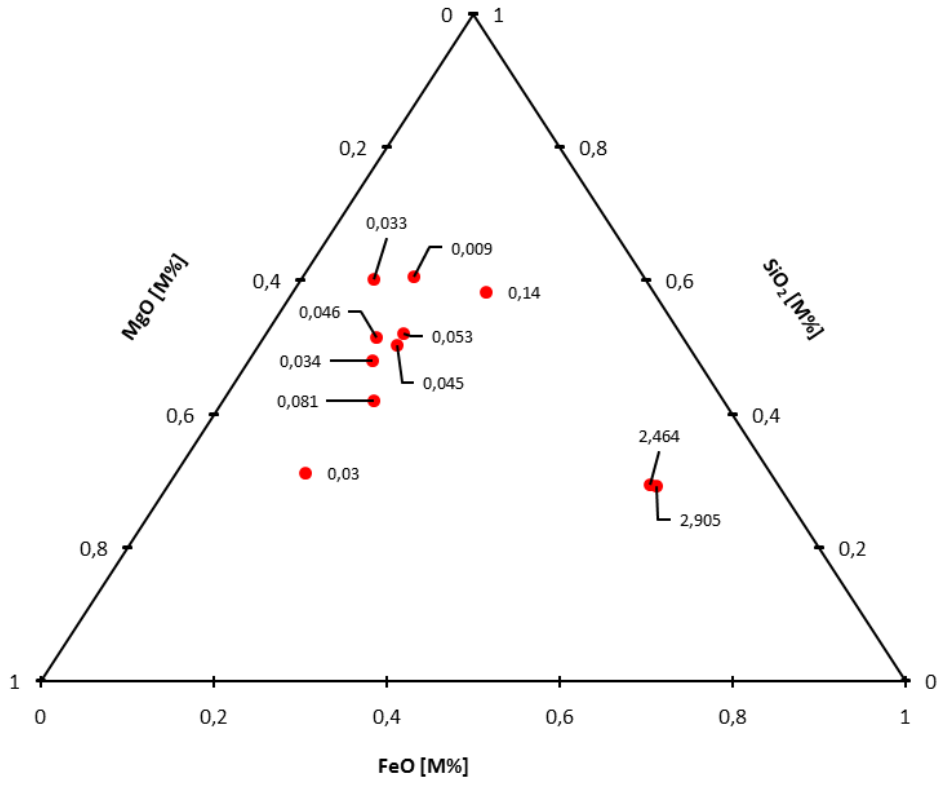


Abb. 160: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.375 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

In Randbereichen des Messbereichs, bei 10 % FeO-Gehalt der Schlacke, ergibt die Interpolation im Flächendiagramm auch Werte von Null. Insgesamt zeigt **Abb. 161** einen ähnlichen Verlauf und eine ähnliche Verteilung wie **Abb. 159** für 1350 °C.

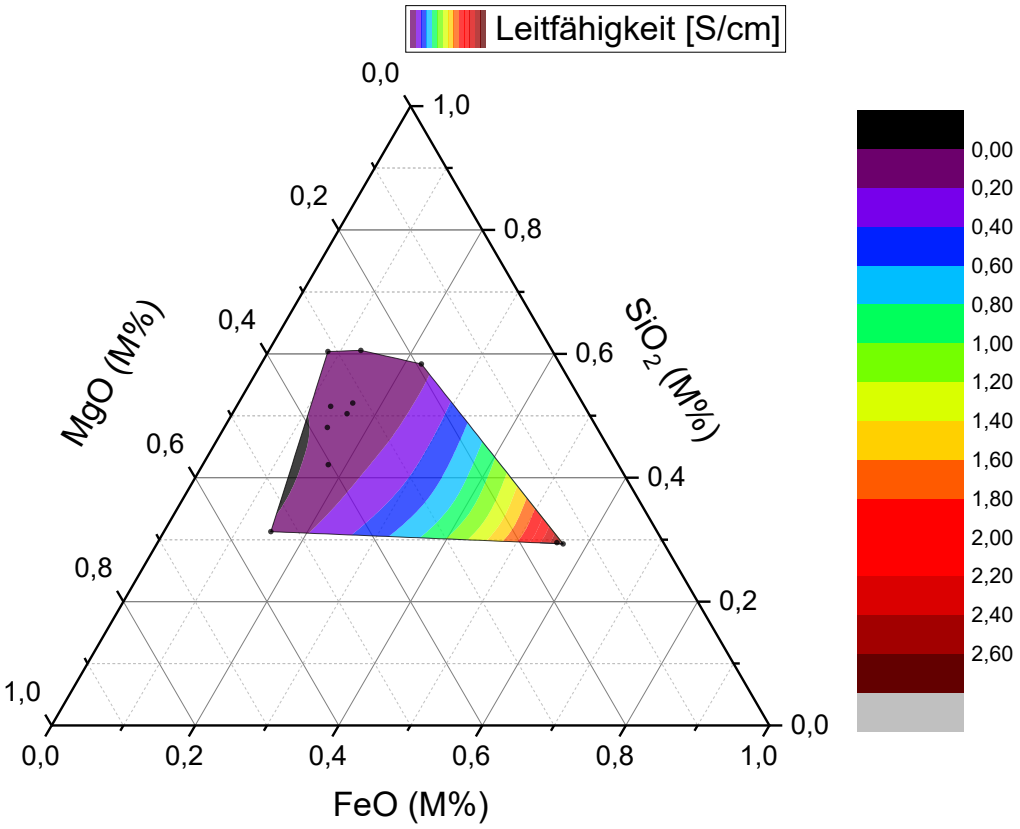


Abb. 161: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.375 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Bei 1.400 °C liegen sowohl die Schlacken mit hohen FeO-Gehalten als auch solche mit hohen SiO_2-Gehalten nahe an ihrer jeweiligen Liquiduslinie. Dies wird gut bei der Messung im Versuch RKD 19 sichtbar, die mit 0,23 S/cm schon eine nennenswerte elektrische Leitfähigkeit für den spezifischen elektrischen Widerstand aufweist. Bei FeO-Gehalten um ca. 60 % ist ein weiterer, temperaturabhängiger Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten. Bei weiteren Schlackenzusammensetzungen wurden elektrische Leitfähigkeiten von 0,1 S/cm gemessen, vgl. **Abb. 162**. Der Darstellung im interpolierten ternären Diagramm, **Abb. 163**, sind qualitativ und in weiten Bereichen auch quantitativ ähnliche Verteilungen wie bei 1350 °C (**Abb. 159**) und 1375 °C (**Abb. 161**) zu entnehmen.

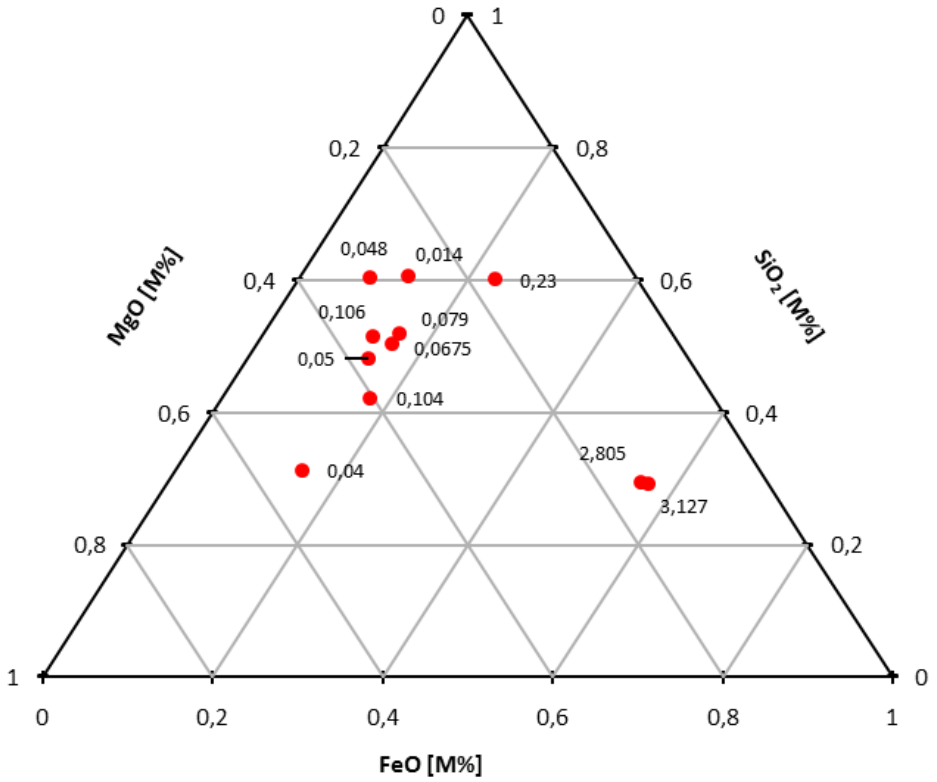


Abb. 162: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.400 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

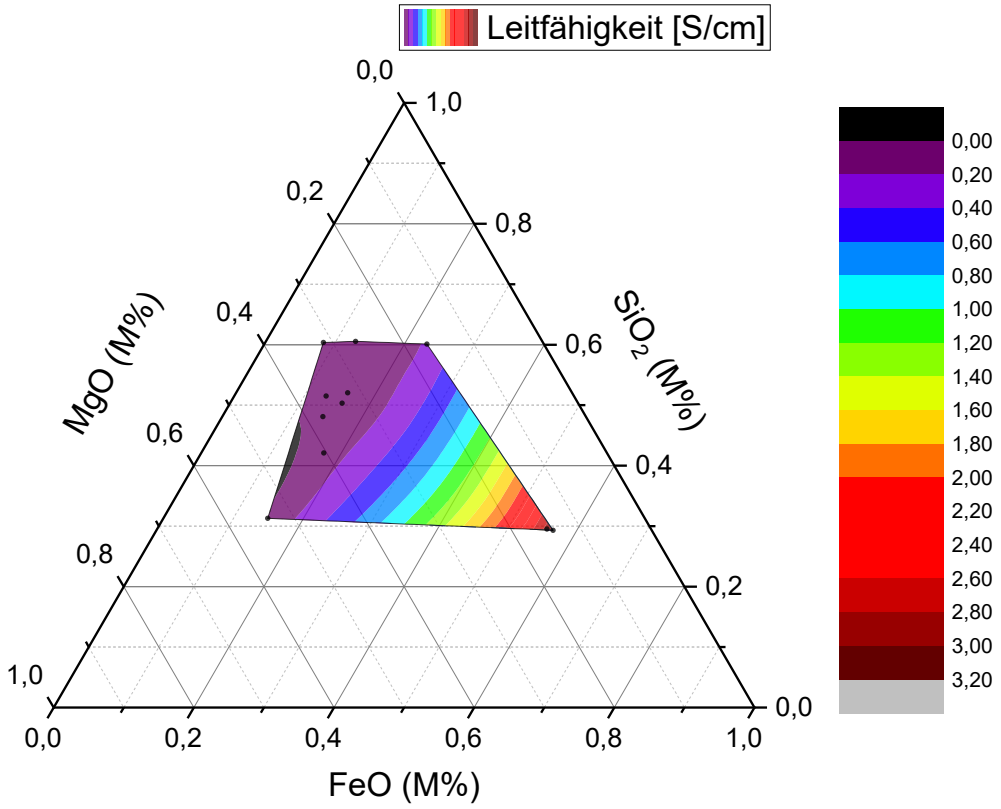


Abb. 163: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.400 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Ab 1.425 °C weisen mehr Schlacken eine messbare elektrische Leitfähigkeit auf, ist eine größere Zahl an Messpunkten verwertbar. Das Vorliegen von Messwerten für Schlacken ohne FeO-Anteil vergrößert den in **Abb. 164** erkennbaren Messbereich, der sich nun dem angestrebten Messbereich gemäß der **Abb. 79** und der **Abb. 80** annähert.

Entsprechend der fast allgemeingültigen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei zunehmender Schlackentemperatur sind bei allen Messpunkten höhere elektrische Leitfähigkeiten nachweisbar. Im Detail zeigt **Abb. 164** sowohl für RKD 17 als auch für RKD 19 Leitfähigkeiten von etwa 0,3 S/cm.

Das Ternär-Flächendiagramm **Abb. 165** zeigt ein anderes Bild der Verteilung der Leitfähigkeiten, als es bei 1.350 °C bis 1.400 °C (**Abb. 159, Abb. 161**, **Abb. 163**) zu erkennen war. Zwar nimmt die elektrische Leitfähigkeit weiterhin mit zunehmendem FeO-Gehalt zu, aber für etwa alle Bereiche der Schlackenzusammensetzung mit einem FeO-Gehalt größer 20 % liegen Leitfähigkeiten von mindestens 0,2 S/cm vor. Auffallend ist eine Art Insel etwas größerer elektrischer Leitfähigkeit bei ca. 13 % FeO, 35 % MgO und 52 % SiO_2 (Versuch RKD 17, IST-Analyse).

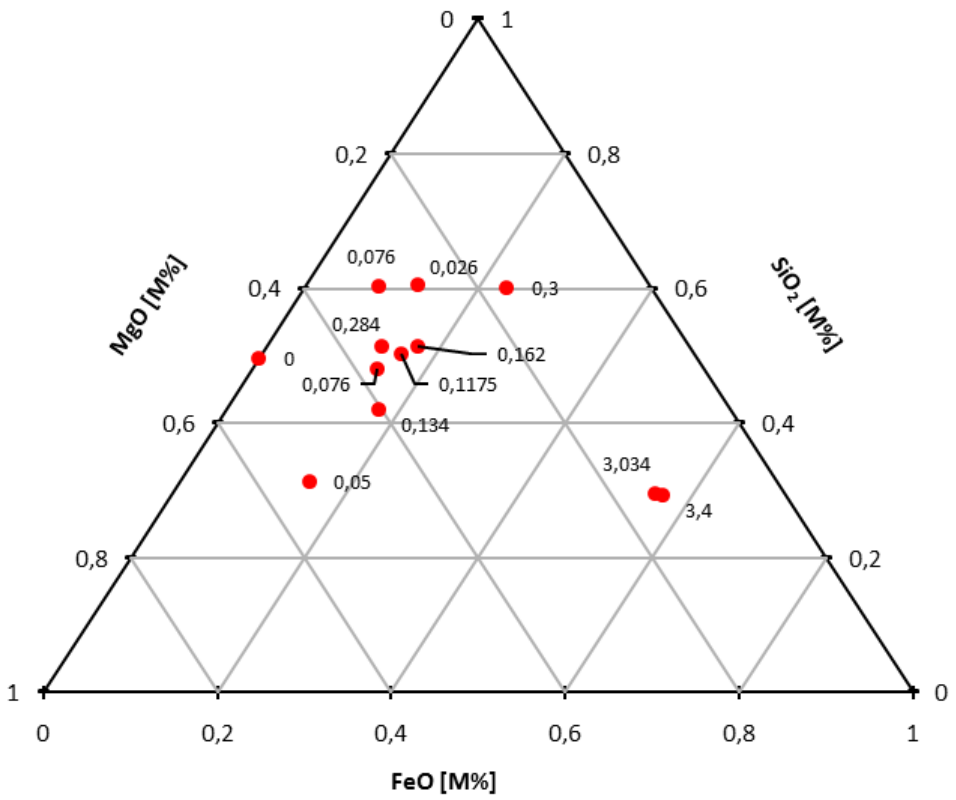


Abb. 164: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.425 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

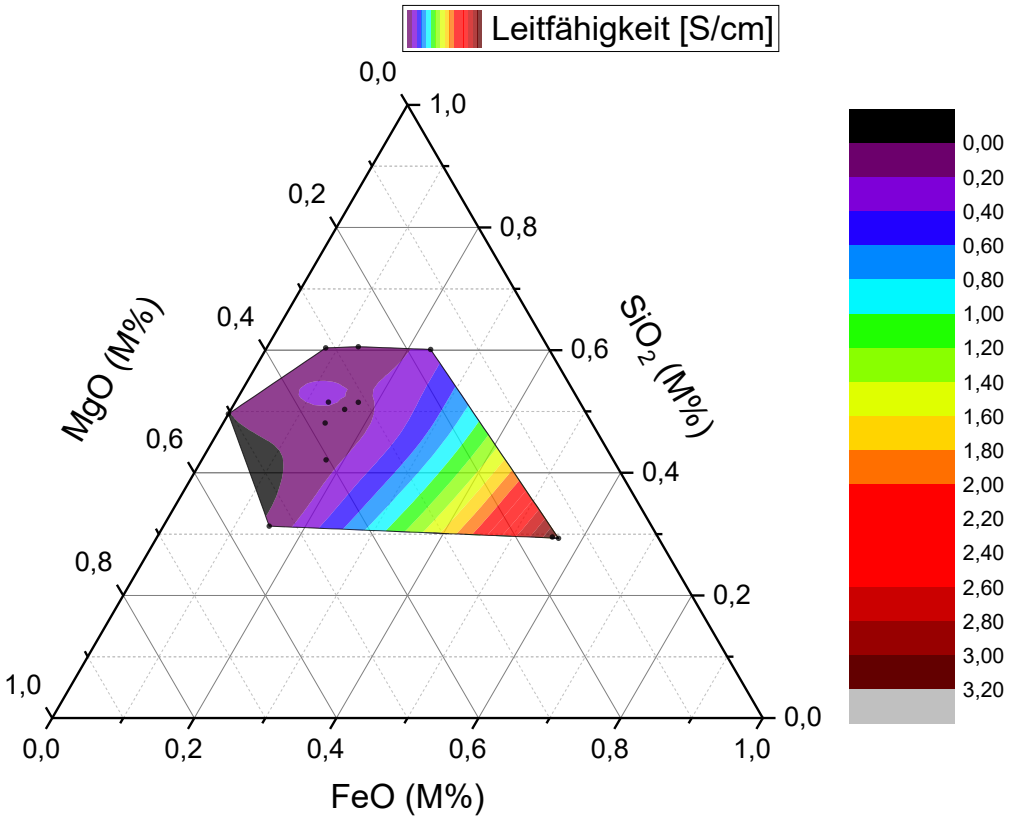


Abb. 165: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.425 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Eine Schlackentemperatur von 1.450 °C stellt in einigen nickelproduzierenden Betrieben eine realistische Betriebstemperatur der Schlacken dar. Die überwiegende Anzahl der Messungen, eingetragen in **Abb. 166**, weist elektrische Leitfähigkeiten ≥ 0,2 S/cm auf, Werte, die grundsätzlich in der Praxis bei FeNi-Anlagen einen Energieeintrag über ein elektrisches Widerstandssystem ermöglichen. Noch höhere Widerstände sind nur in Bereichen mit niedrigem FeO-Anteil bei gleichzeitig hohem MgO-Anteil zu finden; diese Schlacken weisen aufgrund ihres hohen MgO-Gehaltes Schmelzpunkte von deutlich oberhalb von 1.450 °C auf. Diese Bereiche sind im ternären Diagramm, **Abb. 167**, als schwarze Flächen erkennbar. Diese Konstellationen weisen nur minimale elektrische Leitfähigkeiten auf.

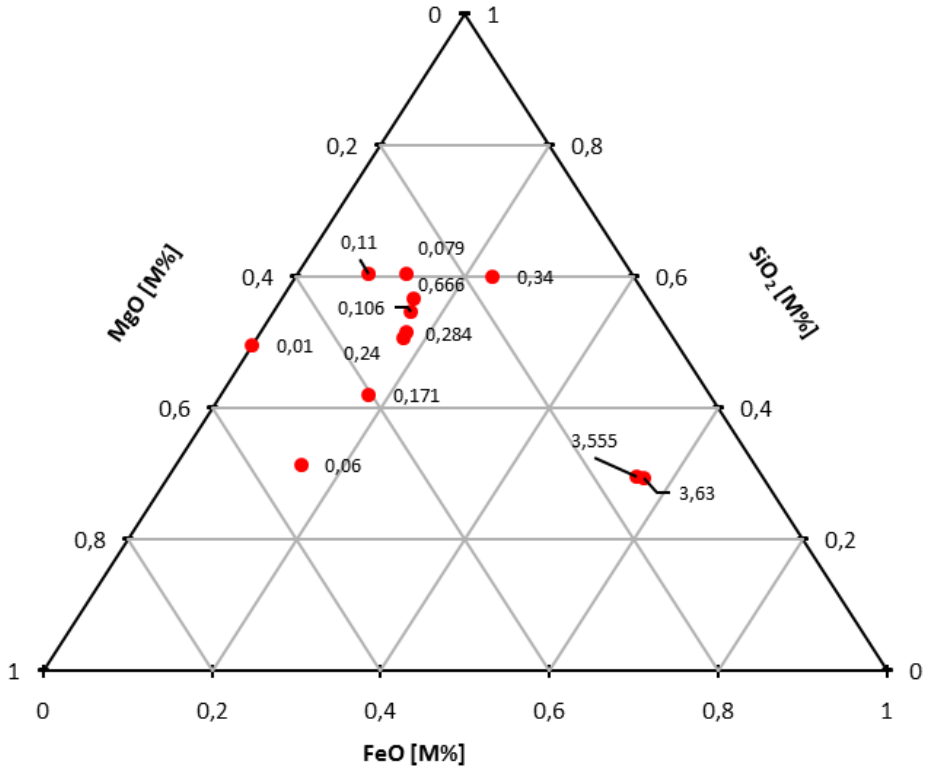


Abb. 166: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.450 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

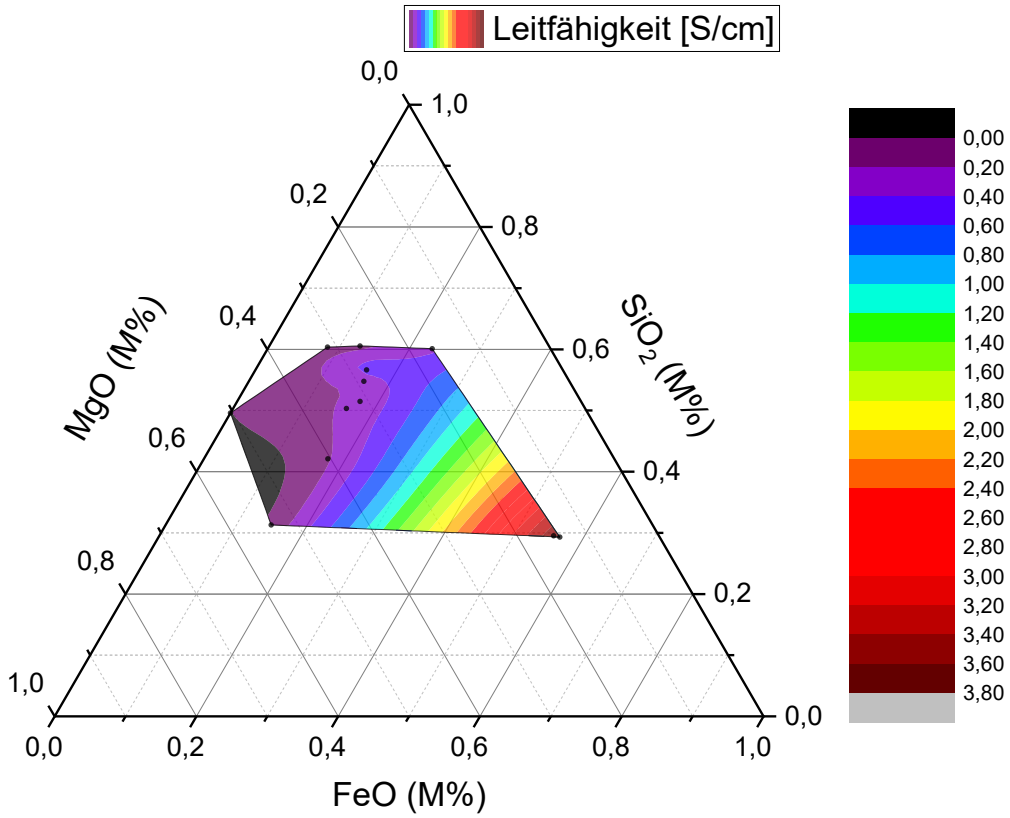


Abb. 167: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.450 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Wie bereits in den Beschreibungen der Einzelmessungen ersichtlich, ist im Temperaturfenster zwischen 1.450 °C und 1.500 °C allgemein ein starker Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zu verzeichnen. Gleichzeitig vergrößert sich auch die Bandbreite der Leitfähigkeit innerhalb des Messbereichs: Auf der einen Seite leiten die Schlacken mit hohen Schmelztemperaturen (oberhalb 1.500 °C) nur minimal Strom, auf der anderen Seite besitzen die Schlacken mit hohen FeO-Gehalten sehr hohe elektrische Leitfähigkeiten, um 4 S/cm, vgl. **Abb. 168**. Diese zunehmende Differenzierung wird auch im ternären Flächendiagramm**, Abb. 169**, und dort in den ausgeprägten Bereichen erkennbar: Die schräg im Zustandsdiagramm (vgl. **Abb. 157**) verlaufenden Liquiduslinien sind andeutungsweise als Grenzlinie zwischen 0,2 S/cm und 0,4 S/cm wiederzuerkennen.

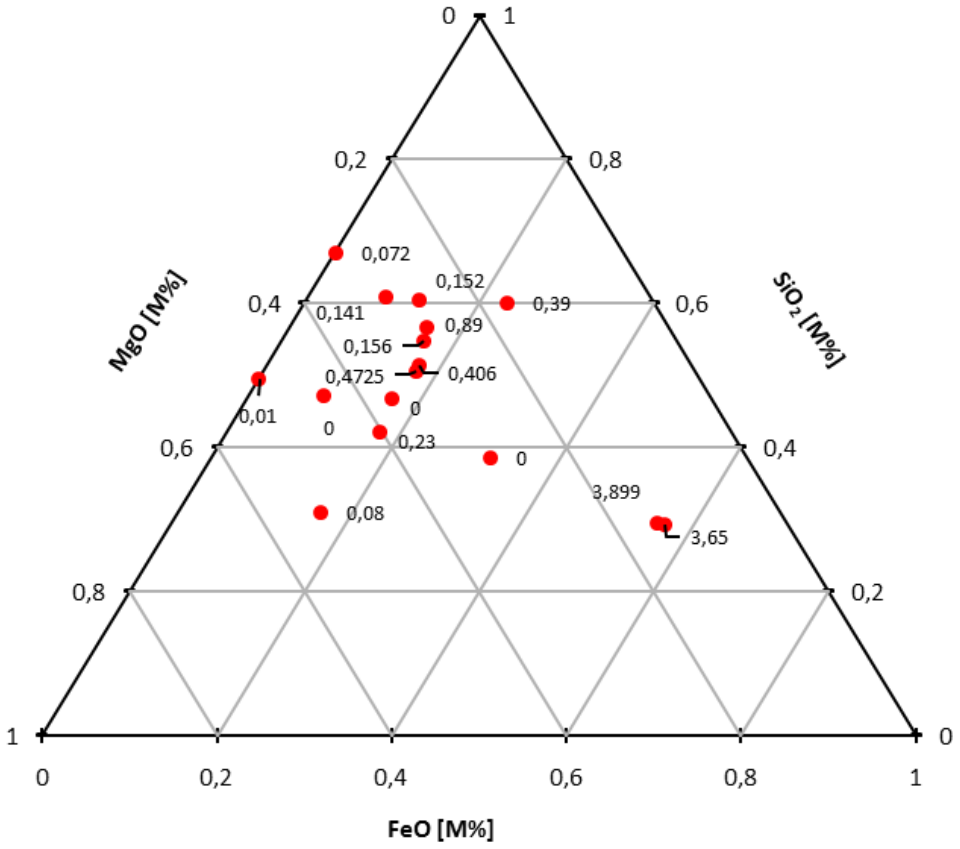


Abb. 168: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.475 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

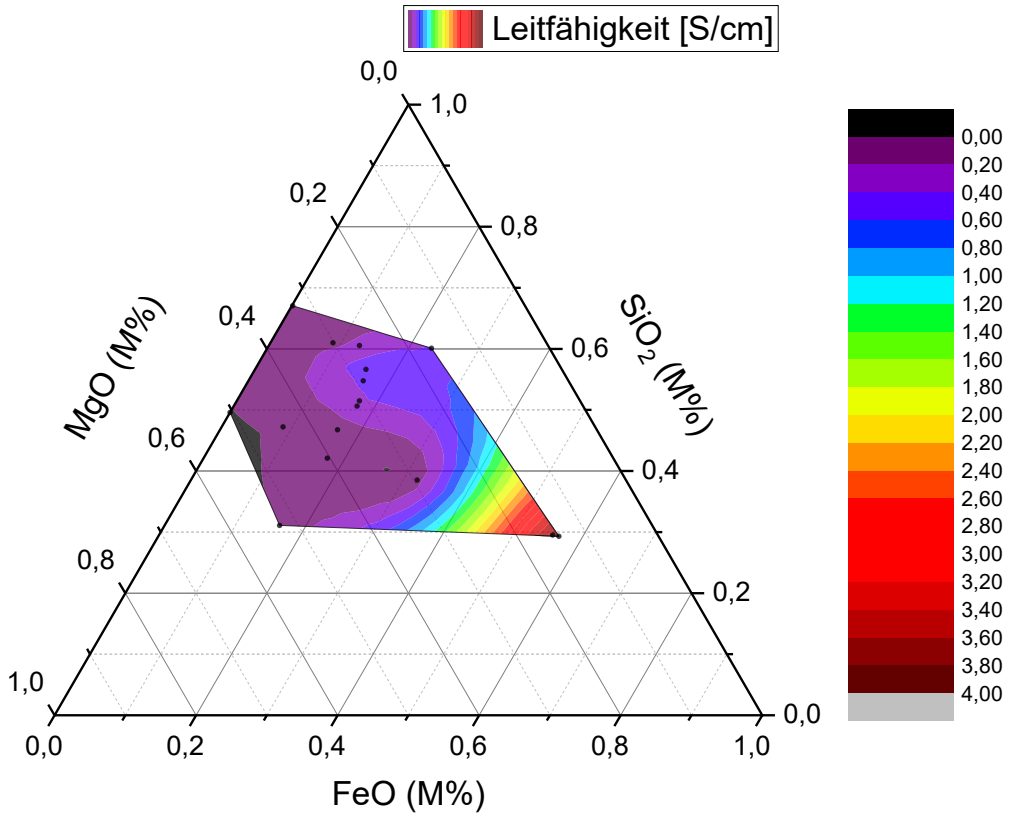


Abb. 169: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.475 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Für eine Schlackentemperatur von 1.500 °C (und einige höhere Temperaturen) gibt es aus den Versuchen die meisten Messergebnisse, wobei auch die Messung der Betriebsschlacke genutzt werden konnte. Die Werte sind in **Abb. 170** eingetragen. Mit dem Versuch RKD 10 ist nun auch der Bereich mit FeO-Gehalten von rund 40 % (IST-Analyse) abgedeckt (bei rund 30 % MgO und 30 % SiO_2); die zum Messpunkt zugehörige Schlacke mit ihrer Zusammensetzung liegt bei 1.500 °C aber noch mindestens 100 °C unterhalb ihrer Liquidustemperatur. Die elektrische Leitfähigkeit ist entsprechend niedrig.

Elektrische Leitfähigkeiten von 0,2 S/cm bis 0,6 S/cm sind typische Widerstandsbereiche für Elektro-Reduktionsöfen. Über die Hälfte der durch die Versuche abgedeckten Fläche des Ternär-Flächendiagrams in der **Abb. 171** weist einen Wert dieser Größenordnung auf. Ein interessanter Nebenaspekt ist, dass bei den benachbarten Versuchen RKD 5 (55 % FeO, 15 % MgO, 30 % SiO_2) und RKD 13 (57 % FeO, 14 % MgO, 29 % SiO_2) bei höheren Temperaturen die Probe mit dem etwas höheren FeO-Gehalt nun im Gegensatz zur **Abb. 166** den niedrigeren Leitfähigkeitswert aufweist. Dies kann mit dem individuellen Verlauf der Messung gemäß der **Abb. 130** erklärt werden.

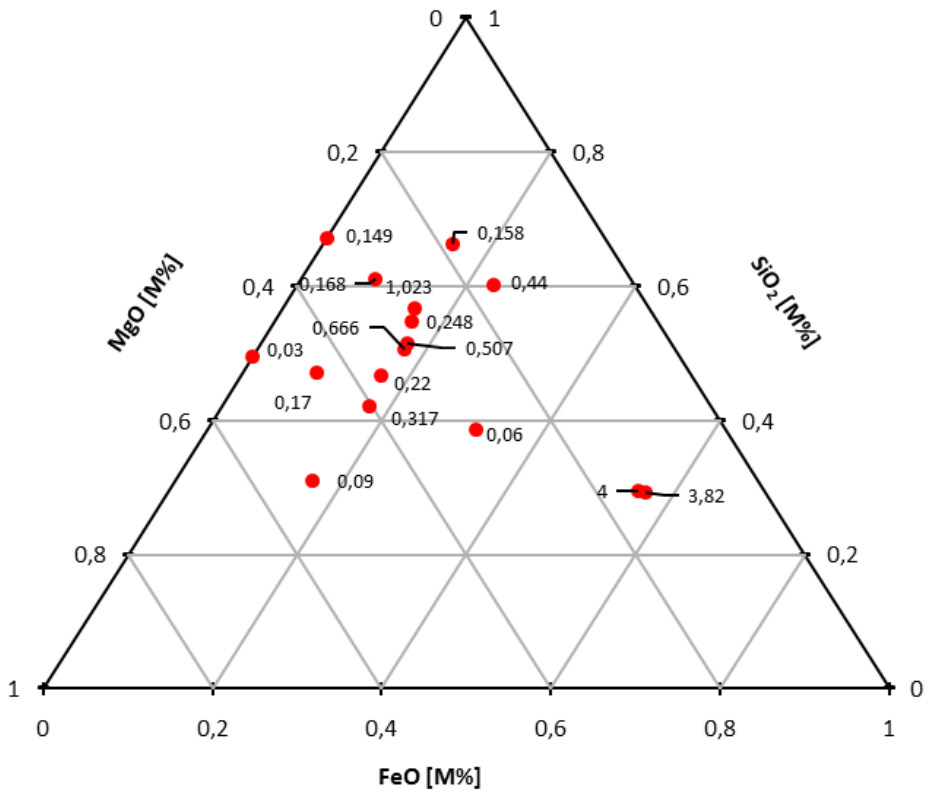


Abb. 170: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.500 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

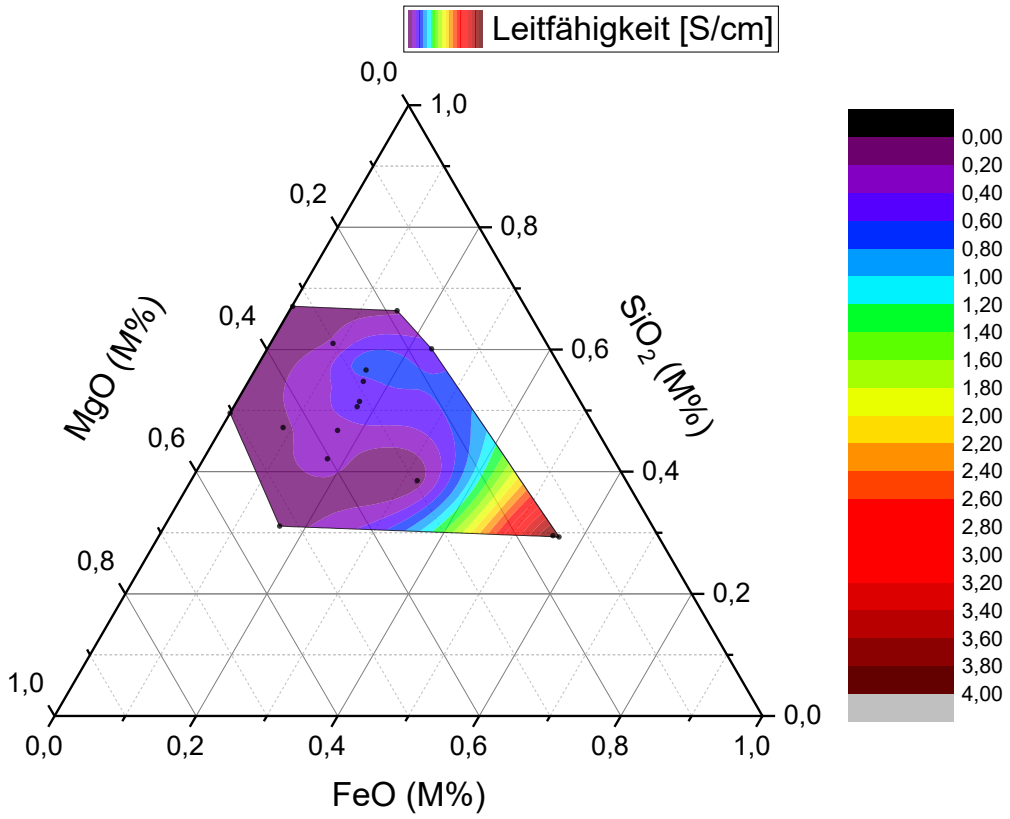


Abb. 171: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.500 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Die nächsthöhere ausgewertete Temperatur ist 1.525 °C. Auf dem zugehörigen Leitfähigkeitsdiagramm, **Abb. 172**, ist ein deutlicher Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit gegenüber den Werten für 1.500 °C zu erkennen – bei einer Temperaturdifferenz von lediglich 25 K. Auffallend ist, dass der Messpunkt des Versuchs RKD 10 (zugehörige IST-Analyse 32 % FeO, 29 % MgO, 39 % SiO_2) noch bei 1.500 °C für eine wellenartige Struktur der farbigen Flächendarstellung der Leitfähigkeiten sorgt, vgl. **Abb. 171**, bei 1.525 °C das Diagramm aber eher eine prismenartige Struktur zeigt (vgl. **Abb. 173**), da die Schlacke im Versuch RKD 10 bereits bei 1.525 °C eine deutlich höhere spezifische elektrische Leitfähigkeit besitzt als bei 1.500 °C.

Der eingetragene Messpunkt RKD 17 (zugehörige Mittelwert-Analyse 16 % FeO, 28 % MgO, 56 % SiO_2) stellt eine kleine Insel höherer Leitfähigkeit dar. Der Wert der Leitfähigkeit liegt mit 1,156 S/cm etwa 15 % über der Grenze für den umliegenden Bereich. Allerdings liegen in diesem Bereich verschieden große elektrische Leitfähigkeiten, bei auf den ersten Blick recht ähnlichen Zusammensetzungen, dicht beieinander.

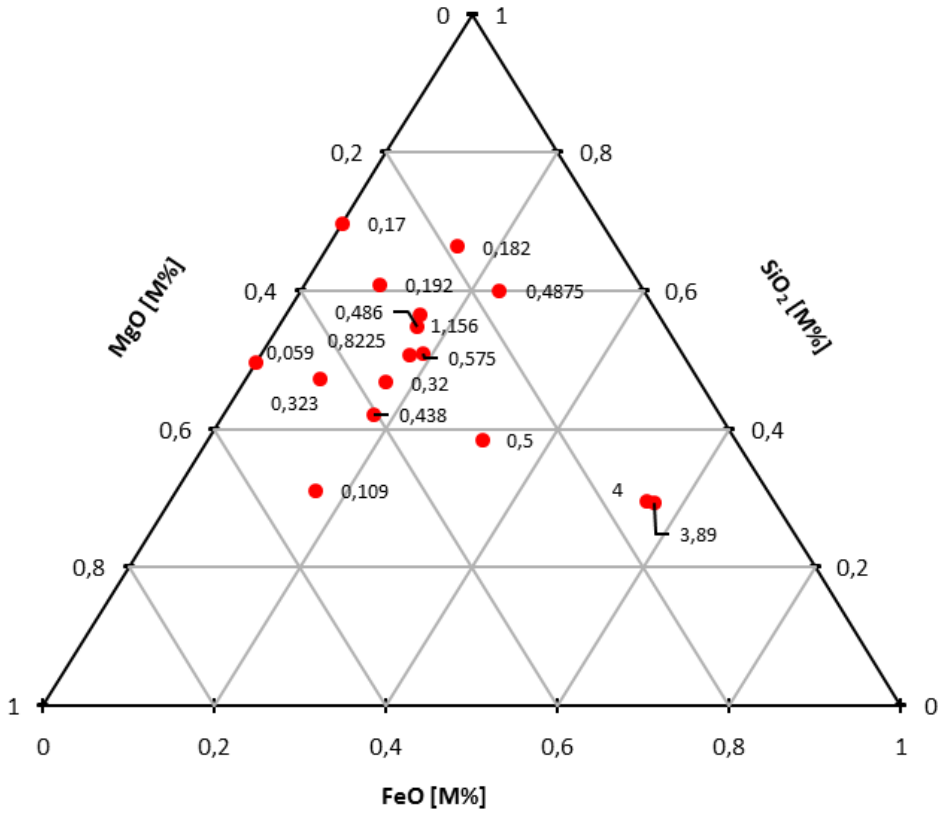


Abb. 172: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.525 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Die Interpolation der Werte in den Zwischenbereichen führt zu dem in **Abb. 173** dargestellten Ternärdiagramm und stellt eine klare Zuordnung der einzelnen Bereiche zu einzelnen Leitfähigkeitswerten her.

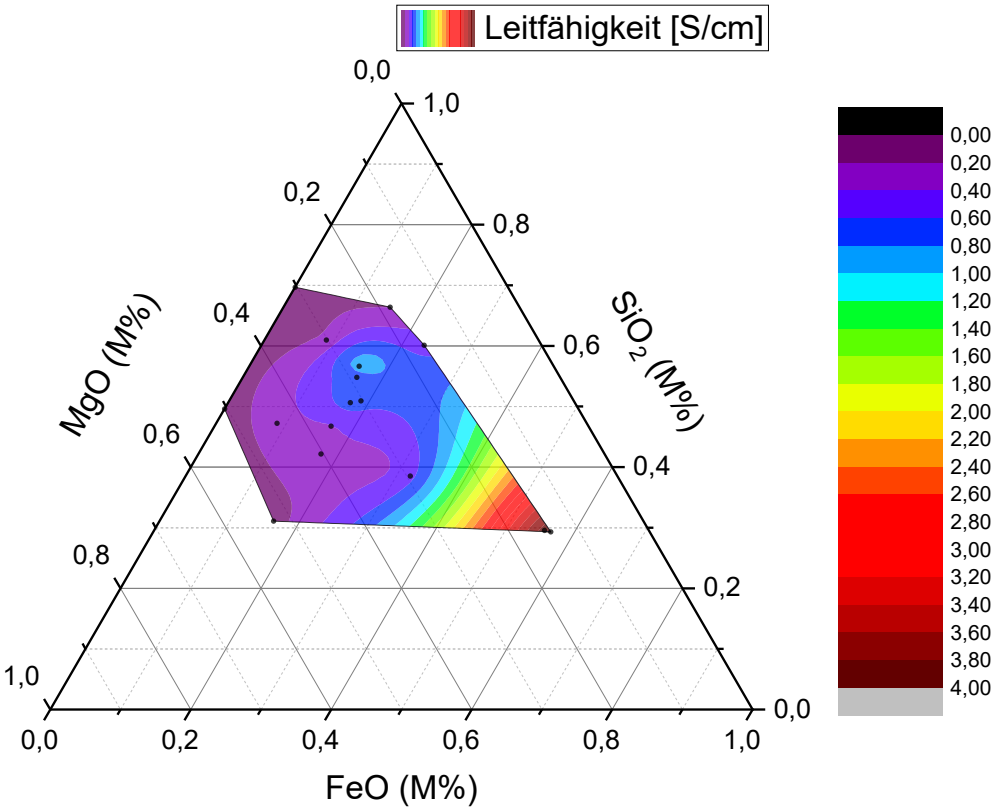


Abb. 173: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.525 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Der Trend zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit im Einklang mit einer höheren Schlackentemperatur setzt sich bei 1.550 °C fort. Gleichzeitig sind noch einzelne Punkte mit einer minimalen Leitfähigkeit im Bereich eines geringen FeO-Gehaltes erkennbar, vgl. **Abb. 174**. Um angesichts der Bandbreite der elektrischen Leitfähigkeit im Diagramm noch eine Übersichtlichkeit sicherzustellen, wurde in **Abb. 175** ab 1.550 °C eine andere Auflösung für die Skala gewählt und zwar in Stufen von 0,5 S/cm anstelle von 0,2 S/cm bei Temperaturen unterhalb 1.550 °C.

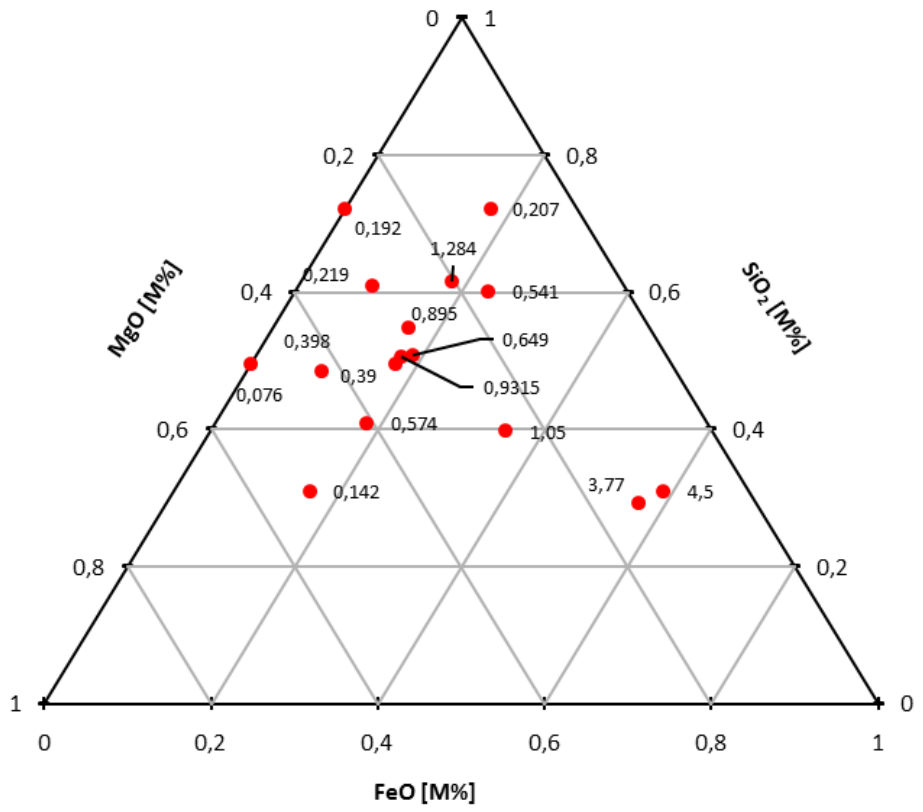


Abb. 174: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.550 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

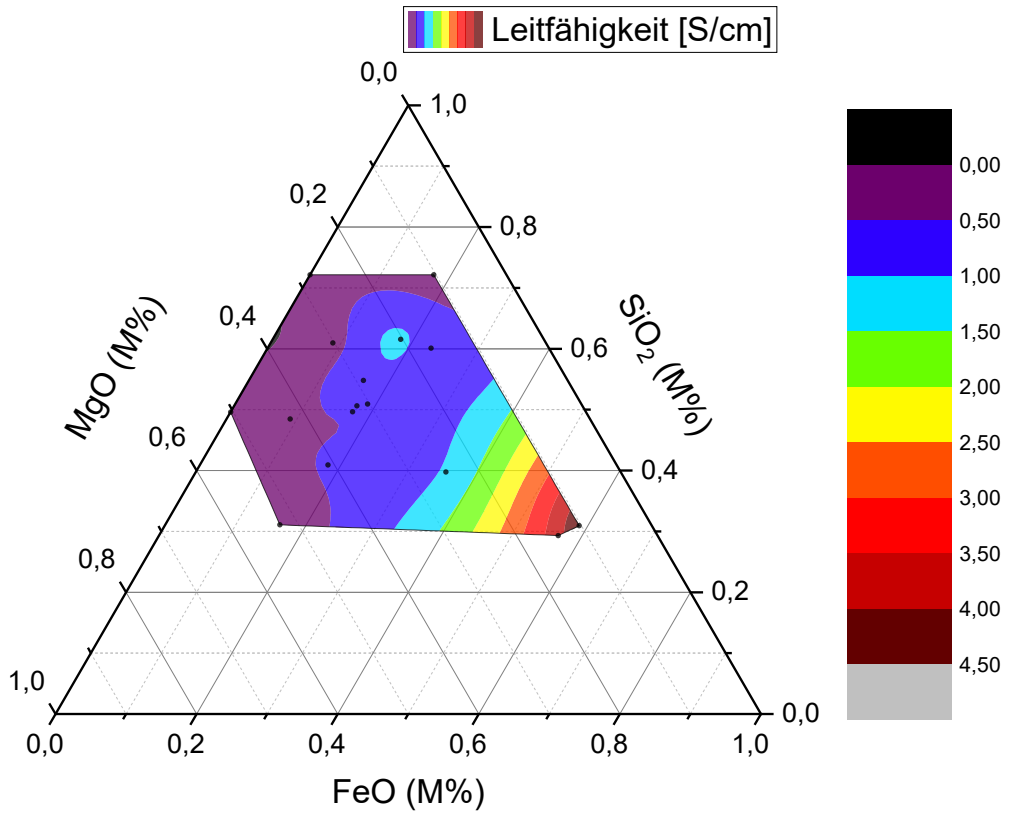


Abb. 175: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.550 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Ab 1.575 °C weist der gesamte Bereich der typischen FeNi-Schlacken eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von mindestens 0,2 S/cm auf, vgl. **Abb. 176**. Die Schlacken mit FeO-Gehalten oberhalb ca. 40 % sind deutlich leitfähiger als bei Elektroreduktionsöfen üblich [Hadogo 1992] [Degel 2007]. Es werden bei rund 60 % FeO sogar Leitfähigkeiten in der Größenordnung mancher Kokssorten überschritten [Ruhrkohle 1984].

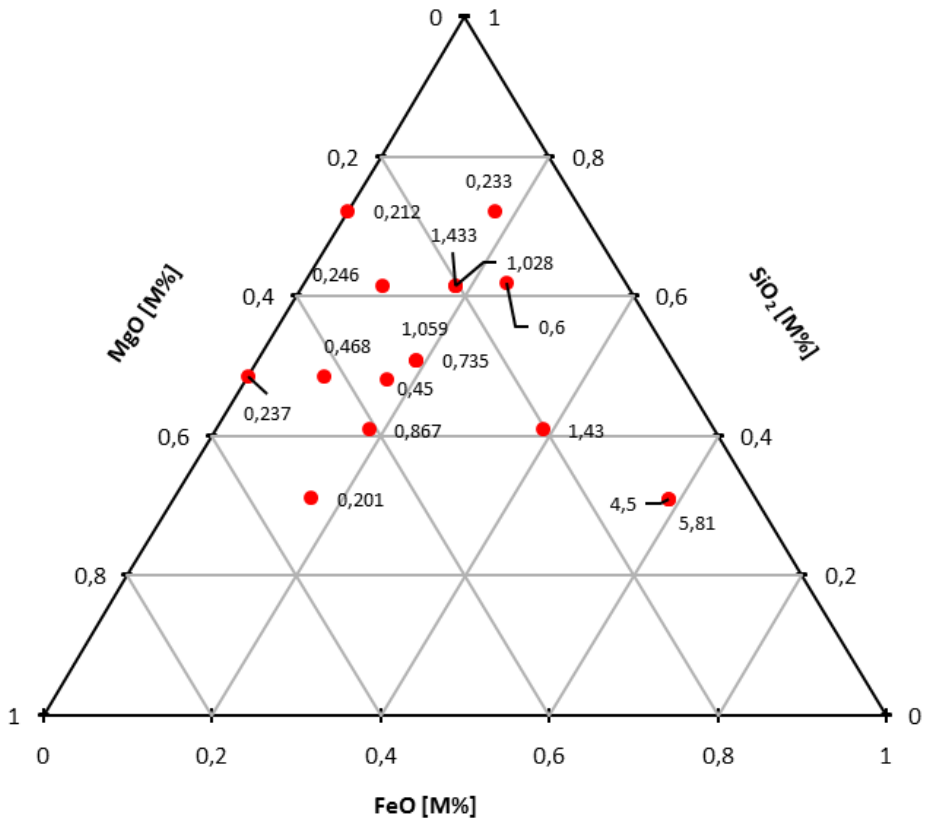


Abb. 176: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.575 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Aus der **Abb. 177** können sehr differenziert für verschiedene Zusammensetzungen die unterschiedlichen spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten entnommen werden. Für etwa die Hälfte des untersuchten Bereichs an Schlackenzusammensetzungen wird eine Leitfähigkeit zwischen 0,5 S/cm und 1,5 S/cm ausgewiesen.

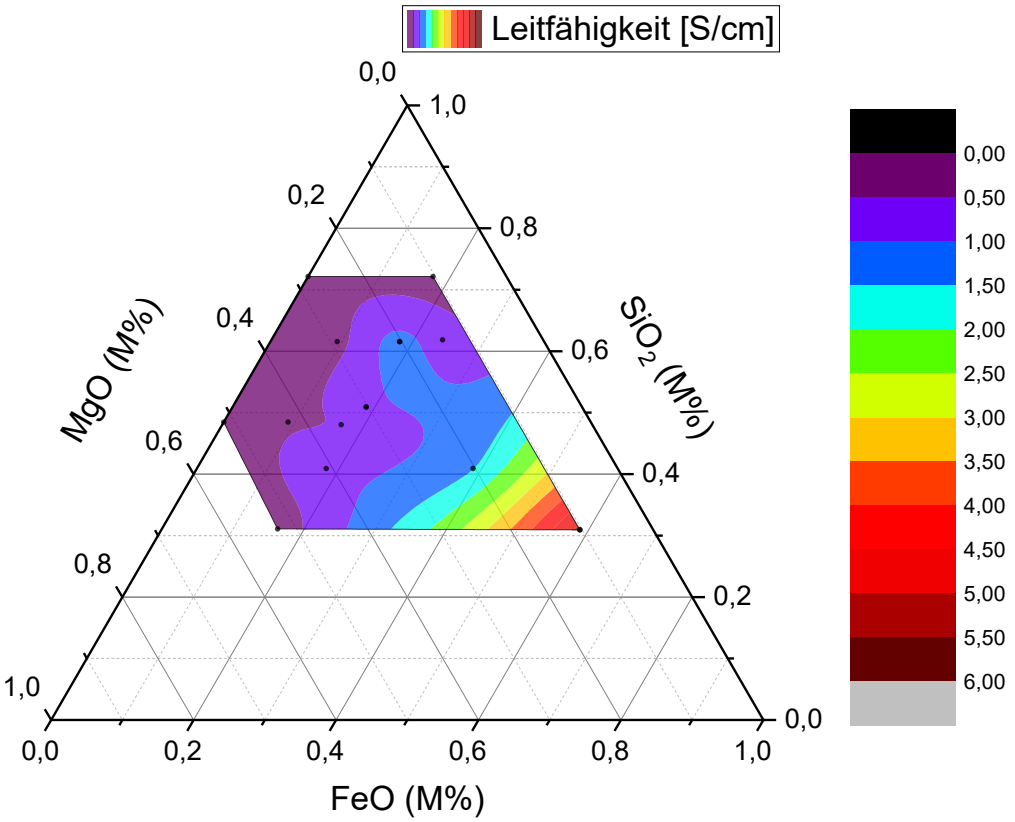


Abb. 177: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.575 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Auch für eine Schlackentemperatur von 1.600 °C konnten, wie bereits für alle Messungen ab 1.500 °C aufwärts, für alle getesteten Schlacken Leitfähigkeitswerte ermittelt werden. Höhere Leitfähigkeiten größer 0,3 S/cm konnten auch für die Schlacken mit hohen MgO-Gehalten ermittelt werden; im zentralen Bereich der Messungen liegen die Werte bei rund 1 S/cm, wie **Abb. 178** zu entnehmen ist. Am besten leitend sind wiederum die Schlacken mit sehr hohen FeO-Gehalten. Aber auch Schlacken mit sehr hohen SiO_2-Gehalten weisen elektrische Leitfähigkeiten von ca. 0,25 S/cm auf; diese Schlacken sind bei 1.600 °C allerdings schon teilweise überhitzt. Die interpolierte Darstellung der gemessenen Werte für die Leitfähigkeiten zeigt bei 1.600 °C eine Verteilung fast wie bei 1.575 °C, vgl. **Abb. 179**.

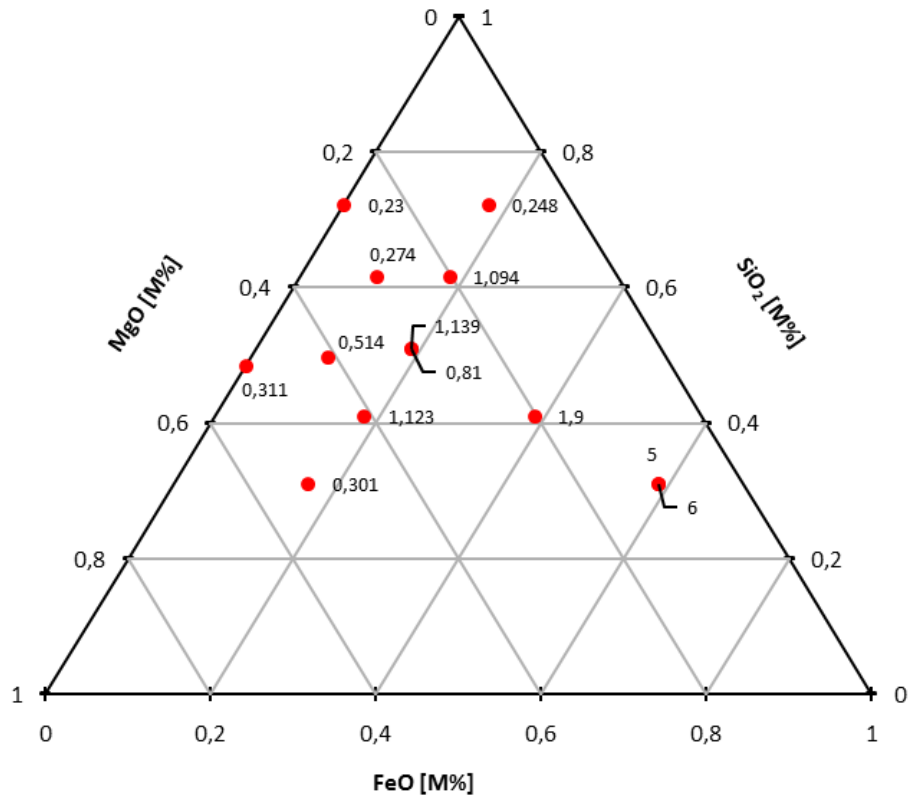


Abb. 178: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.600 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

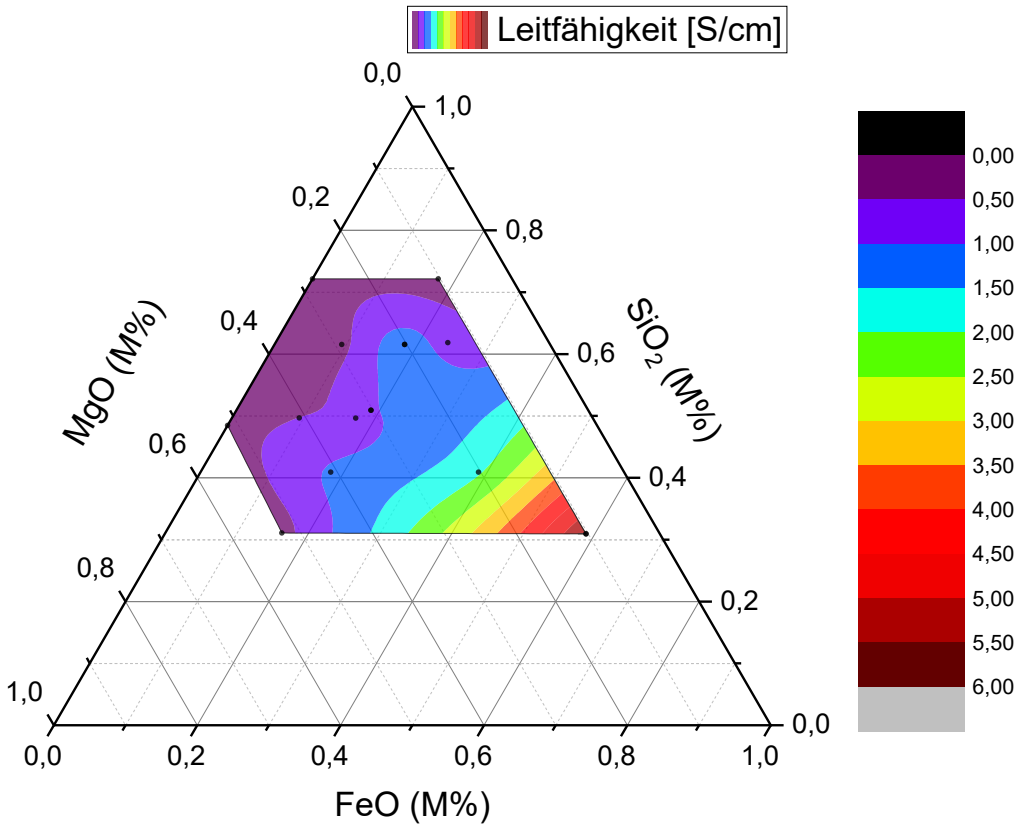


Abb. 179: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.600 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Durch die in **Abschnitt 6.1.2** beschriebene Extrapolation einiger Messverläufe liegen auch für eine Temperatur von 1.625 °C für alle Messpunkte im Diagramm Daten für die Leitfähigkeiten vor. Es zeigt sich in **Abb. 181** eine im Vergleich zu den vorherigen Diagrammen gleichmäßigere Struktur der Bereiche gleicher elektrischer Leitfähigkeit. Es ist eine starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom FeO-Gehalt zu erkennen, da die Grenzlinien zwischen den einzelnen Stufen der Leitfähigkeit etwa parallel zu den Linien des Massenanteils an FeO verlaufen.

Durch die Extrapolation in sechs Fällen steigt allerdings in Teilen zwangsläufig die Ungenauigkeit des Diagramms. Andererseits ist die für die Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit im Diagramm erforderliche Interpolation (Software ORIGIN) umso genauer, je mehr Messpunkte zur Berechnung zur Verfügung stehen. Insofern wird davon ausgegangen, dass sich beide Effekte gegeneinander weitgehend aufheben. Auffällig ist die Streuung der Messergebnisse im Bereich der zentralen Messpunkte (RKD 1, RKD 12, RKD real, rund 20 % FeO und rund 30 % MgO) zwischen 0,59 S/cm und 1,236 S/cm (**Abb. 180**). Der niedrigste Wert gehört zu dem Versuch RKD real. Bei der Einordnung dieses Messwertes ist zu beachten, dass in dieser Betriebsschlacke RKD real über die vier bis fünf Komponenten der anderen Schlacken hinaus noch weitere Komponenten enthalten sind, die bei einem unmittelbaren Vergleich beachtet werden sollten.

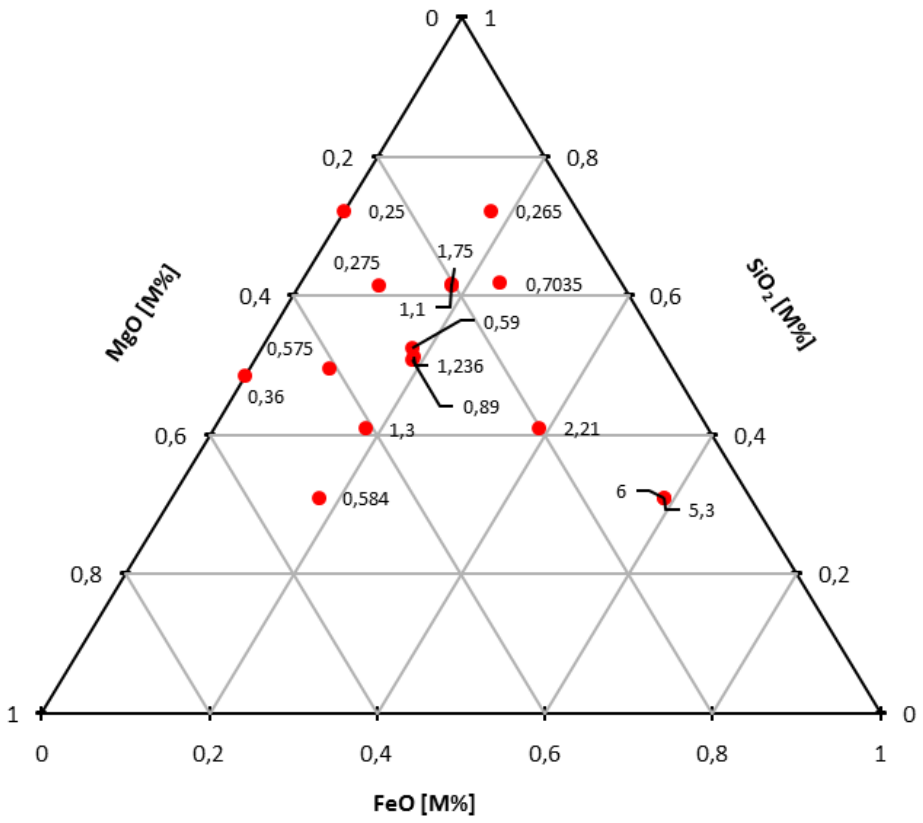


Abb. 180: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.625 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

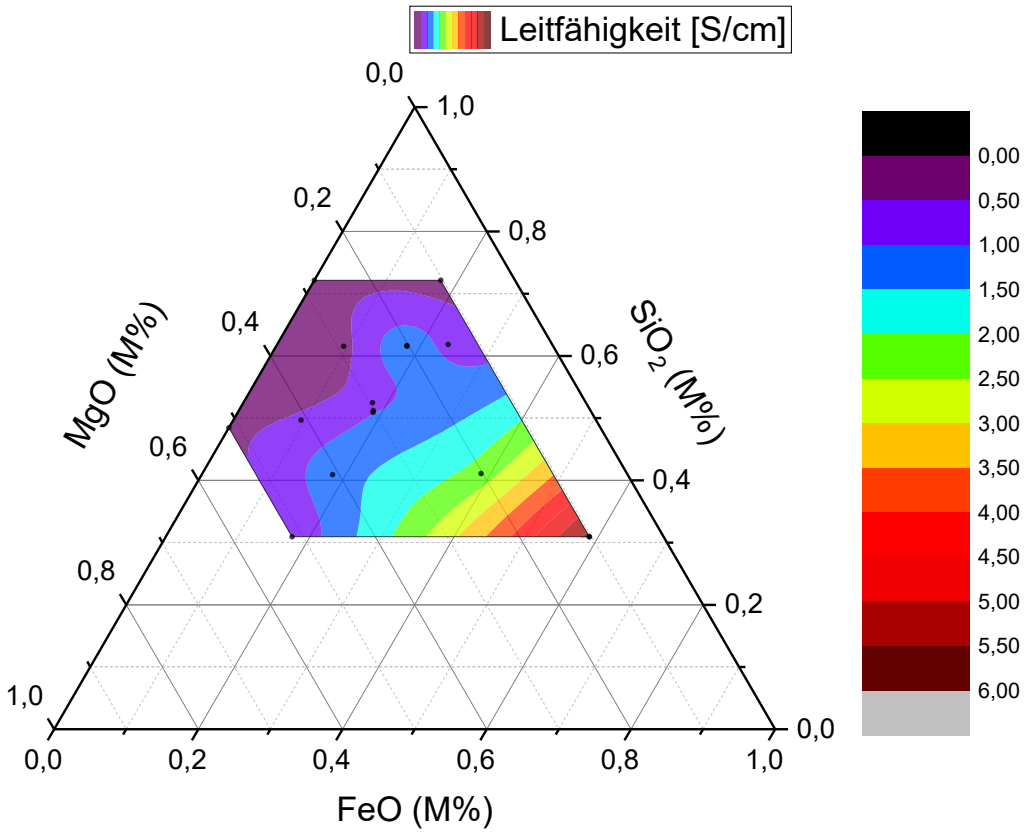


Abb. 181: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.625 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Die höchste Schlackentemperatur, für die diese hier beschriebene Art der Auswertung möglich war, betrug 1.650 °C. Mehr als die Hälfte der Messwerte entstammen allerdings der beschriebenen Extrapolation. Nur 50 % der in **Abb. 182** eingezeichneten Messwerte, aber etwa 75 % der Fläche des Messbereichs in **Abb. 183**, weisen eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von über 1 S/cm auf. Diese Schlacken können im Reduktionsofen als sehr gut leitend eingestuft werden.

Die geringere Anzahl der Messwerte im Bereich niedriger MgO-Gehalte und ohne FeO-Gehalte führte dazu, dass das interpolierte Diagramm in diesem Bereich nicht mehr dargestellt werden konnte, da die nötigen Randwerte fehlten.

Bei Betrachtung der zuvor für eine Schlackentemperatur von 1.625 °C beschriebenen Verläufe der Grenzlinien zwischen den Stufen der Leitfähigkeit (in Stufen von 0,5 S/cm) (**Abb. 181**) kann beobachtet werden, dass diese Linien vom Charakter her nun bei 1.650 °C (vgl. **Abb. 183**) nicht mehr ausgeprägt parallel zu den Linien der FeO-Gehalte verlaufen wie in der **Abb. 181**; die flachere Neigung spricht für einen größeren Einfluss des SiO_2.

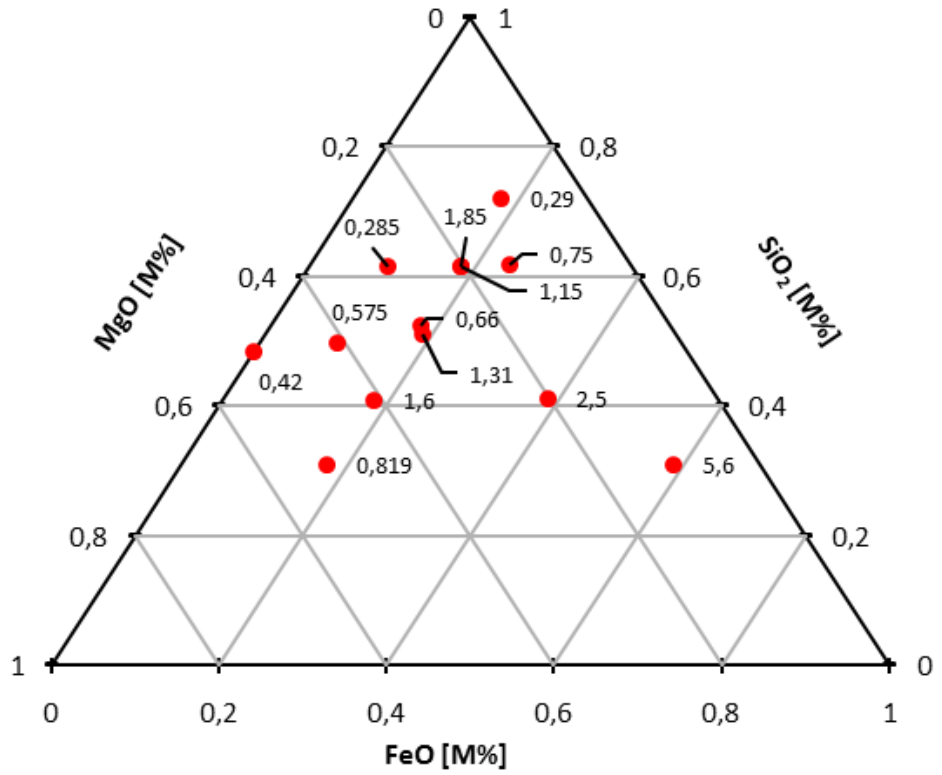


Abb. 182: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.650 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

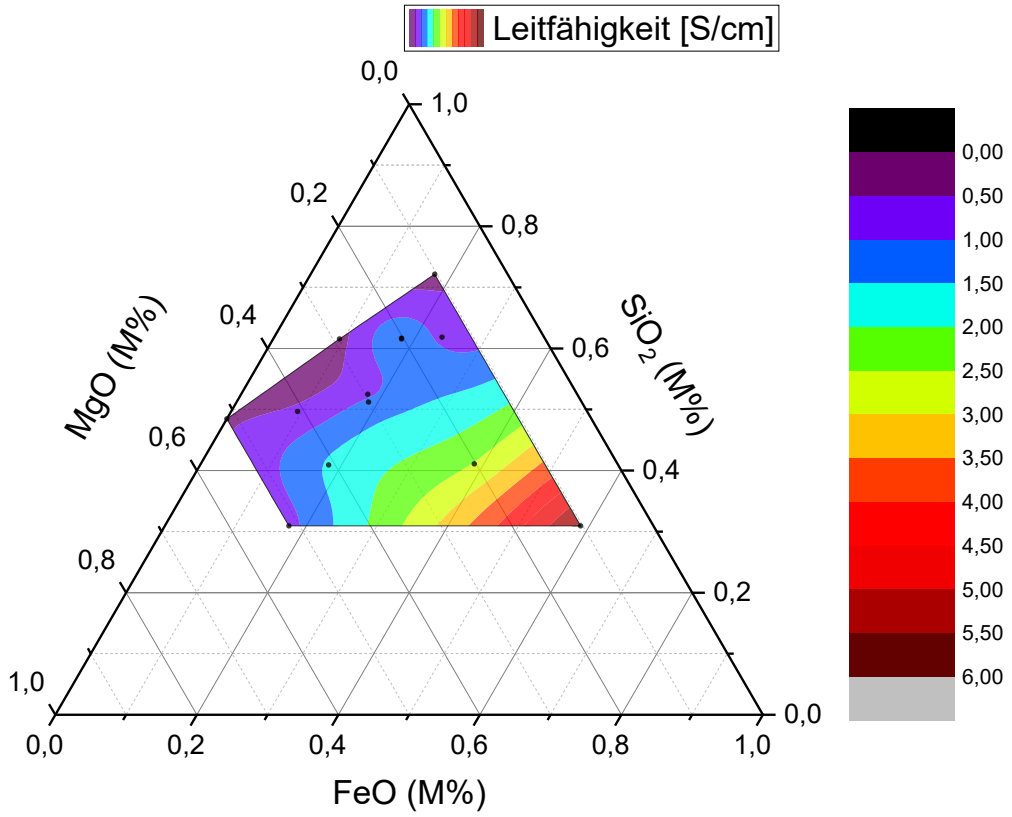


Abb. 183: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.650 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Gemäß **Tab. 24** liegen einschließlich vertretbarer Extrapolation 7 Messwerte für eine Schlackentemperatur von 1675 °C vor, vgl. **Abb. 184**. Nur zwei Werten liegen tatsächliche Messwerte zu Grunde. Da alle Werte für Schlacken mit FeO-Gehalten bis 40 % ermittelt wurden, sind sie für Aussagen über die Leitfähigkeit in einem Teilbereich der untersuchten Schlackenzusammensetzungen geeignet.

In **Abb. 185** kann folgerichtig auch nur ein Teilbereich abgebildet werden. In diesem Bereich sind die Leitfähigkeiten für Schlacken mit FeO-Gehalten bis ca. 30 % aber noch gut und differenziert ablesbar.

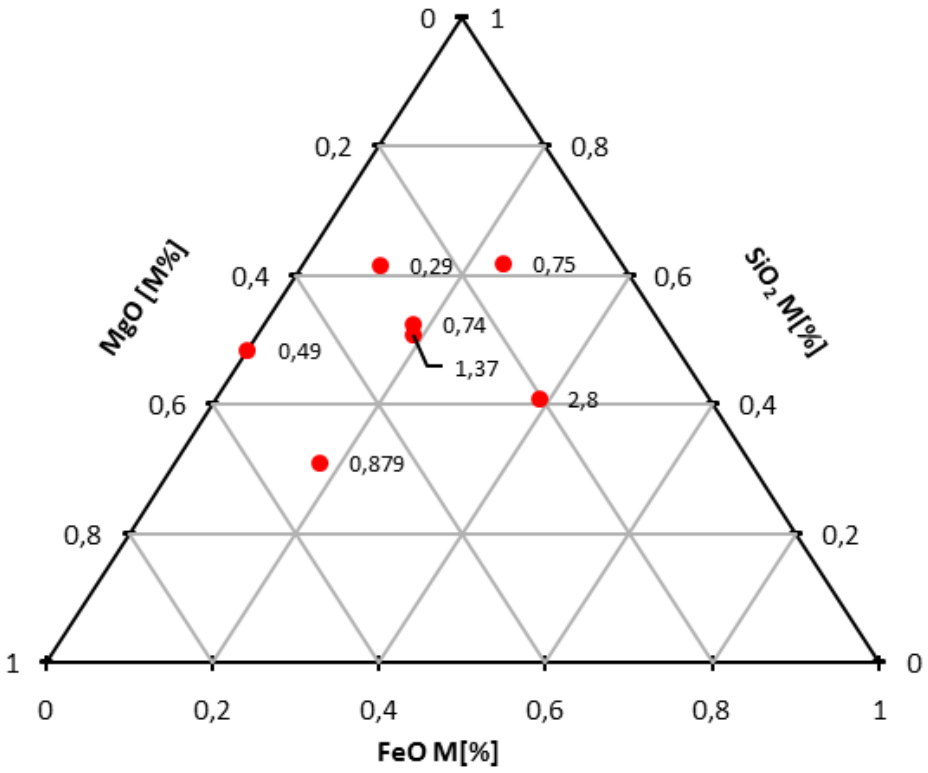


Abb. 184: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.675 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

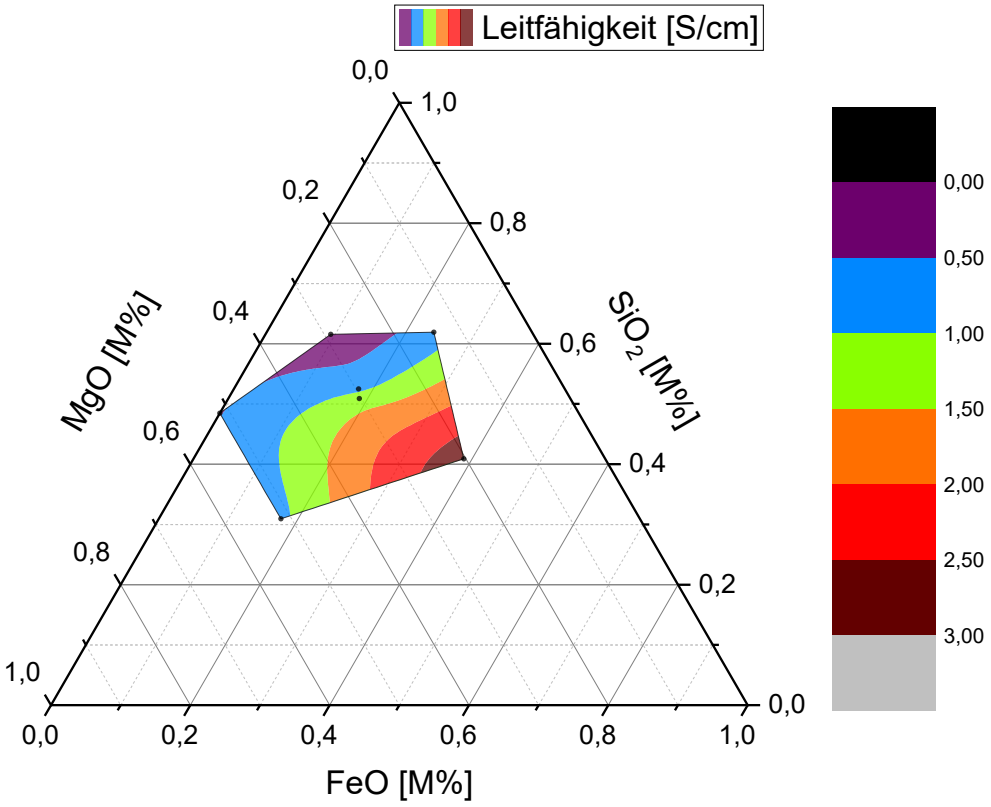


Abb. 185: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.675 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

6.3 Auswirkungen von Variationen (Cr_2O_3)

Viele Schlacken der FeNi-Herstellung enthalten Chromoxide, in der Mehrzahl der Fälle mit einem Anteil unter 5 %. Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Schlacken ist der Einfluss dieses meist als Cr_2O_3 vorliegenden Bestandteils schwer zu berücksichtigen. In Dreistoffdiagrammen kann eine vierte Komponente nicht dargestellt werden und in der Literatur finden sich für die üblichen MgO-SiO_2-FeO-Schlacken kaum Anhaltspunkte (vgl. **Abschnitt 2.5**).

Mit den Versuchen RKD 12 und RKD 14 bis RKD 16 wurde genau dieser Einfluss von dreiwertigem Cromoxid durch dessen definierte Zugabe zu einer FeNi-Referenzschlacke untersucht (vgl. **Abschnitt 5.4.2**). Im Schlackenatlas [Schlackenatlas 1981] [Slagatlas 1995] wird für solche Untersuchungen der Begriff „Mutterschlacke“ für die Referenzschlacke verwendet. Einer standardisierten Schlacke werden jeweils unterschiedliche Komponenten zugeführt und die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit dieser Schlacke bezogen auf den Referenzwert werden untersucht. In der **Abb. 186** ist das Prinzip sehr übersichtlich beim Test mit FeO, MgO und MnO dargestellt [Kato 1969]. Der **Abb. 187** ist das Ergebnis der Zugabe von Cr_2O_3, P_2O_5, TiO_2 und V_2O_5, jeweils in kleinen Molanteilen, zu einer Al_2O_3-CaO-SiO_2-Schlacke bei 1.400 °C und 1.500 °C zu entnehmen [Kato 1969]. Demnach ist beinahe eine Verdoppelung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bei der Zugabe von zwei Molanteilen Cr_2O_3 zu erkennen. Die **Abb. 188** zeigt einen ähnlichen Versuch, für deutlich mehr Komponenten, aber bei gleichen Werten für Cr_2O_3 [Kato 1969].

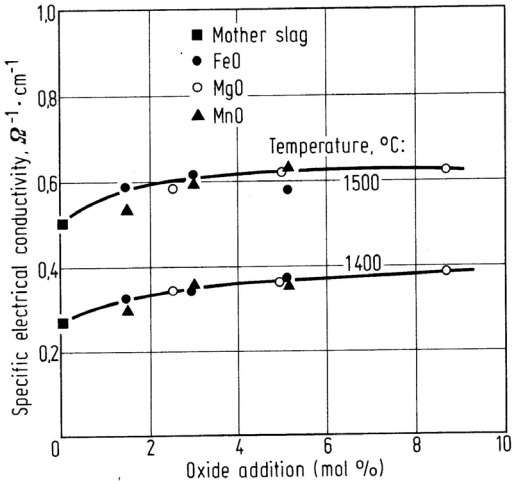


Abb. 186: „Mutterschlacke“ und Metalloxid-Zusatz [Kato 1969]

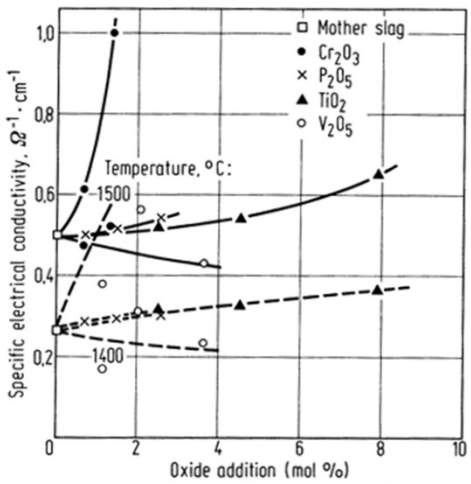


Abb. 187: „Mutterschlacke“ und Zusatz u.a. von Cr_2O_3 [Kato 1969]

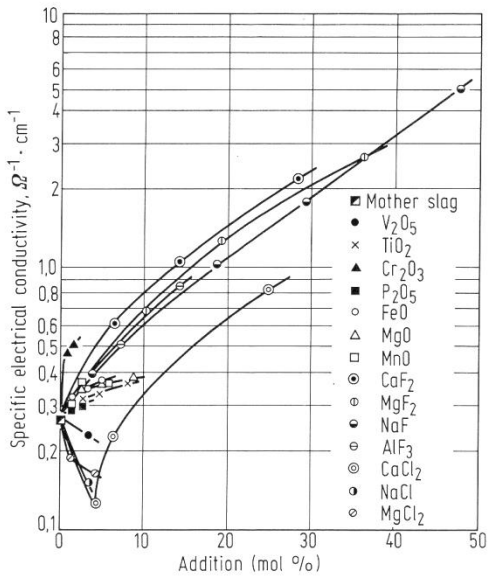


Abb. 188: „Mutterschlacke“ und unabhängiger Zusatz zahlreicher Komponenten [Kato 1969]

Der **Abb. 129** in Abschnitt 5.4 ist zu entnehmen, dass der leitfähigkeitserhöhende Einfluss von Cr_2O_3 bei FeO-MgO-SiO_2-Schlacken bei Chromoxidanteilen bis zu 5 % in der Praxis zu vernachlässigen ist, bei Anteilen größer als 5 %, nachweislich 10 %, allerdings sehr groß ist.

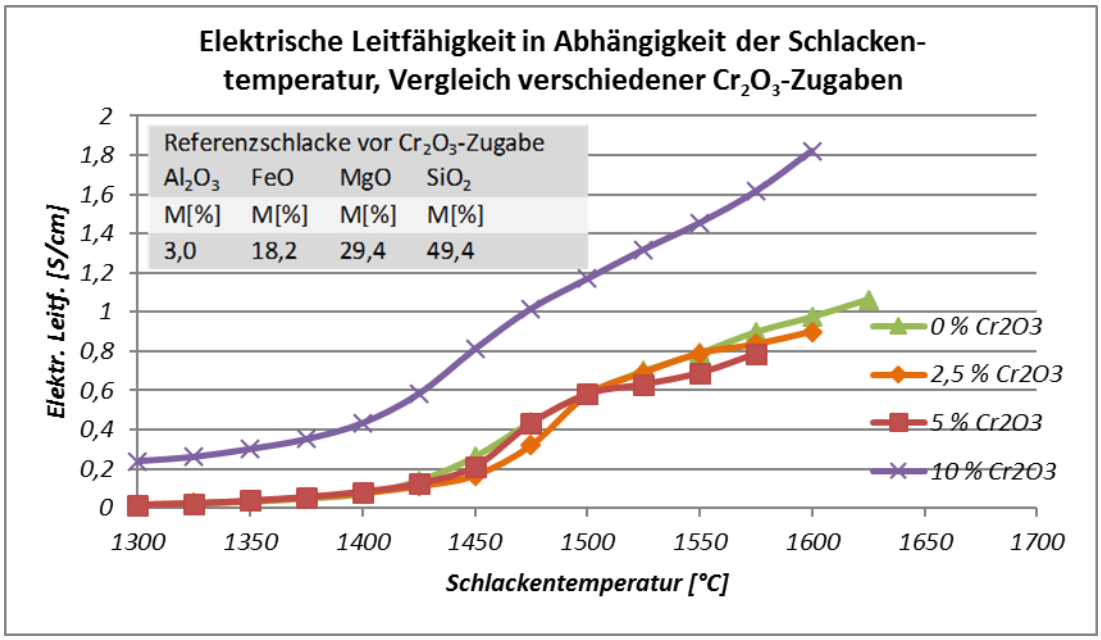


Abb. 129: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur in den Versuchen RKD 1/12 (0 % Cr_2O_3), RKD 14 (2,5 % Cr_2O_3), RKD 15 (5 % Cr_2O_3) und RKD 16 (10 % Cr_2O_3)

Bei einem 10 %igen Chromoxidgehalt ist die elektrische Leitfähigkeit über den ganzen betrachteten Temperaturbereich annähernd doppelt so hoch wie bei der Referenzschlacke. Daher steigen die absoluten Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur deutlich an. In der **Abb. 189** ist diese Beziehung dargestellt; wie in **Abb. 129** wurden aus den Messwerten der Versuche RKD 1 und RKD 12 Mittelwerte gebildet. Diese wurden bis 1.650 °C extrapoliert.

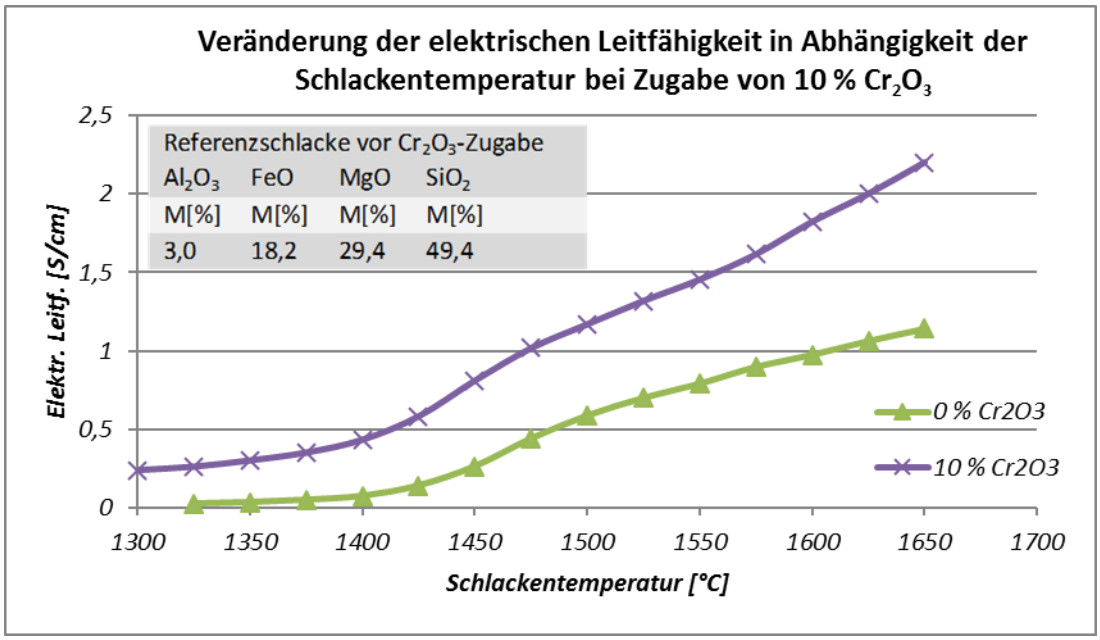


Abb. 189: Vergleich der Versuche RKD 1/12 (Mittelwerte beider Reihen, extrapoliert) und RKD 16; FeNi-Schlacke der angegebenen Zusammensetzung ohne Cr_2O_3-Zusatz (RKD 1/12) und mit 10 % Cr_2O_3-Zusatz (RKD 16)

Der dargestellte Zusammenhang gilt streng genommen nur für Schlacken des Typs 20 % FeO, 30 % MgO und 50 % SiO_2, ggf. mit 3 % Al_2O_3-Zusatz, kann aber zumindest auf ähnliche Schlacken übertragen werden. Für Schlacken im Randbereich der untersuchten Schlackenzusammensetzungen ist dieses Ergebnis nur eine Indikation dafür, dass bei Cr_2O_3-Anteilen von etwa 10 % eine höhere spezifische Leitfähigkeit erwartet werden kann als bei entsprechenden Schlacken ohne Chromoxid-Anteil und dies im Bedarfsfall näher zu evaluieren ist. Insgesamt liegt es aber nahe, dass der Einfluss von nur wenigen Prozent Chromoxid auf die Leitfähigkeit von FeNi-Schlacken eher vernachlässigt werden kann.

7. Diskussion

7.1 Vergleich der Ergebnisse

Die Untersuchungen und Auswertungen zeigen, dass die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten von Schlacken der FeNi-Produktion des Typs MgO-SiO_2-FeO in weiten Bereichen der Schlackenzusammensetzungen stark von der Temperatur abhängen, vgl. **Abb. 190**.

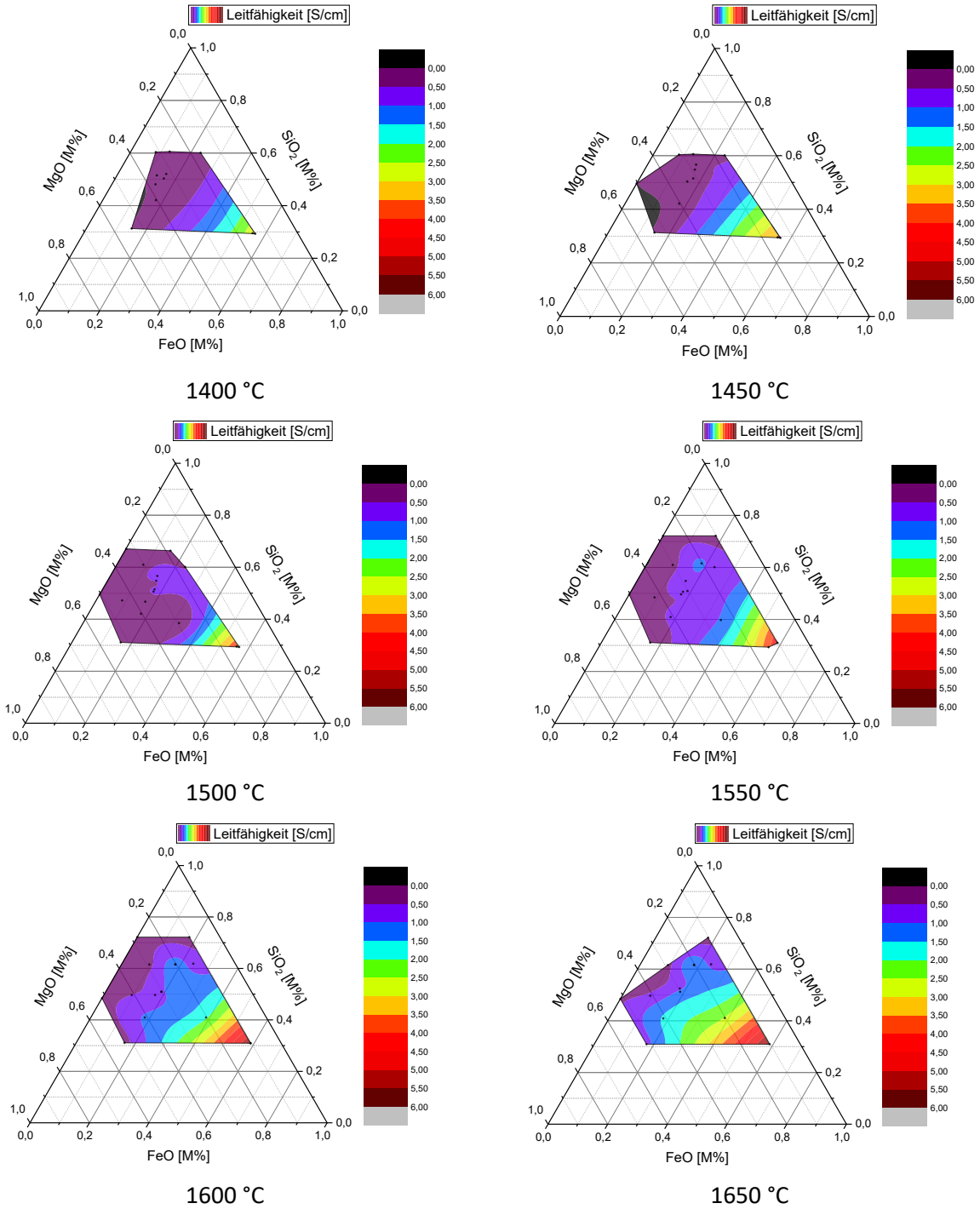


Abb. 190: Vergleich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten bei verschiedenen Temperaturen

Bei Betrachtung des relativen Anstiegs der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur ist zu erkennen: Der Anstieg ist umso größer, je kleiner der FeO-Gehalt in der Schlacke ist. Ein hoher FeO-Gehalt von z.B. 55 % führt bereits bei 1.400 °C zu Leitfähigkeiten um 3,5 S/cm, ein Wert von 6 S/cm bei 1.650 °C bedeutet nur eine Verdoppelung. Andererseits steigt die Leitfähigkeit einer Schlacke mit nur rund 20 % FeO von etwa 0,3 S/cm bei 1.400 °C auf etwa 1,1 S/cm, was nahezu eine Vervierfachung bedeutet. Folglich ist festzuhalten, dass gerade Schlacken mit niedrigeren FeO-Gehalten bei steigenden Temperaturen ihr elektrisches Verhalten verändern. Dies gilt auch für lokal höhere Schlackentemperaturen, wie sie z. B. unterhalb von Lichtbögen auftreten.

Bei Temperaturen ab etwa 1.500 °C sind bei Schlacken mit etwa 20 % FeO größere Unterschiede bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit bei zum Teil nur geringen Änderungen der Zusammensetzung zu erkennen, vgl. **Abb. 171**. Es ist zu vermuten, dass dies mit den in diesem Bereich sehr differenziert verlaufenden Liquiduslinien zusammenhängt, aber auch mit den im Hinblick auf die Leitfähigkeit als Gegenspieler auftretenden Komponenten SiO_2 und MgO. Das Erkennen dieser Differenzierung wurde durch die in diesem Bereich eng zusammenliegenden Messpunkte mit dementsprechend ähnlichen Zusammensetzungen begünstigt. Für die Praxis erfordert dies besondere Beachtung, um Fehler z.B. bei der elektrischen Auslegung durch in diesem Bereich unzulässige Abschätzungen zu vermeiden.

Gleichzeitig wird bei Betrachtung der Leitfähigkeitsdiagramme aber auch erkennbar, dass nur vergleichsweise wenige Schlacken mit etwa 40 % FeO-Gehalt und deren jeweils zugehörige elektrische Leitfähigkeit gemessen wurden. Dies ist den chemischen Änderungen der Schlackenzusammensetzung durch Reaktionen während der Versuche mit den Tiegeln geschuldet. Auch wenn es grundsätzlich sinnvoll wäre, in diesem Bereich der Schlacken mit etwa 40 % FeO-Gehalt ergänzende Messungen zu tätigen, um die interpolierten Grenzlinien zwischen den einzelnen Widerstandsbereichen zu bestätigen oder im Verlauf zu verfeinern, ist festzuhalten, dass industrielle Schlacken mit 25 % bis 40 % FeO-Gehalt eher selten sind, vgl. **Abb. 79.** Für die betriebliche Praxis wichtige Bereiche wurden somit hinsichtlich Zusammensetzungen und Temperaturbereiche untersucht.

Für eine Bewertung der Messergebnisse bieten sich vor allem zwei Untersuchungen der Vergangenheit (s. **Abschnitt 2.5**) an: die von Victorovich [Victorovich 1984] und die sich auch auf Victorovich beziehende Untersuchung von Handogo [Handogo 1992].

Zu diesem Zweck wurde die **Abb. 52** in der Darstellung so geändert, dass sie in Bezug auf die Verteilung der Achsen im Dreistoffdiagramm der Darstellung in den Diagrammen der Versuche RKD 1 bis RKD 19 in **Abschnitt 6.1** entspricht, neu dargestellt in der **Abb. 191**.

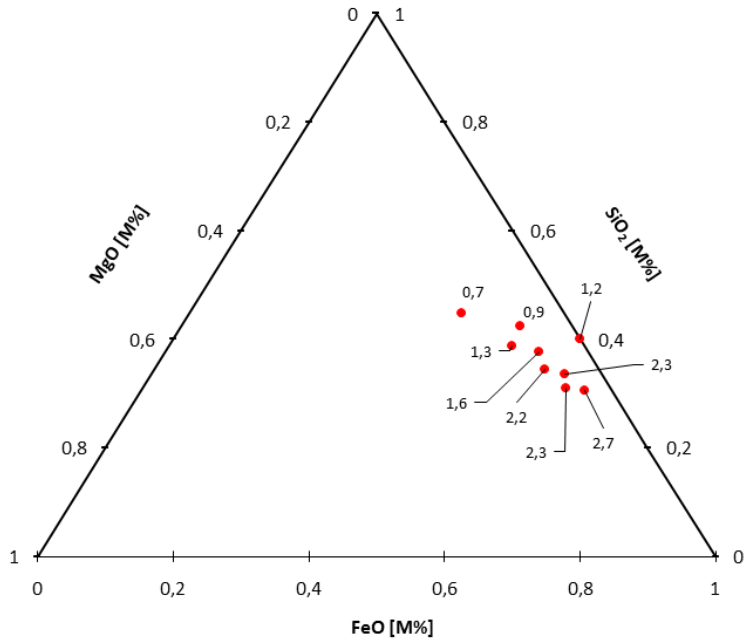


Abb. 191: Elektrische Leitfähigkeiten für ausgewählte FeO-MgO-SiO_2-Schlacken bei 1.400 °C , Variante der Darstellung der Versuche von Victorovich [Victorovich 1984] (vgl. **Abb. 52**) mit getauschten Diagrammachsen im Ternärdiagramm, nach [Victorovich 1984]

In der **Abb. 191** fällt auf, dass die untersuchten Schlacken von den Zusammensetzungen her alle sehr ähnlich sind. Bezogen auf den im Zuge der vorliegenden Arbeit abgedeckten Bereich wird nur ein Randbereich dargestellt. Dennoch zeigt ein unmittelbarer Vergleich der Messergebnisse mit gleicher Auswertemethodik, vgl. **Abb. 192**, dass sich die gemessenen Werte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in gleicher Größenordnung bewegen. Die Werte für Schlacken mit etwa 60 % FeO und 40 % SiO_2 betragen etwa 2,5 S/cm. Lediglich die zu erwartende genaue Lage der Leitfähigkeiten um etwa 1 S/cm bleibt etwas ungenau. Auf eine Zusammenfassung beider Messungen in einem Diagramm wurde zunächst verzichtet, da jeweils andere Rahmenbedingungen vorlagen.

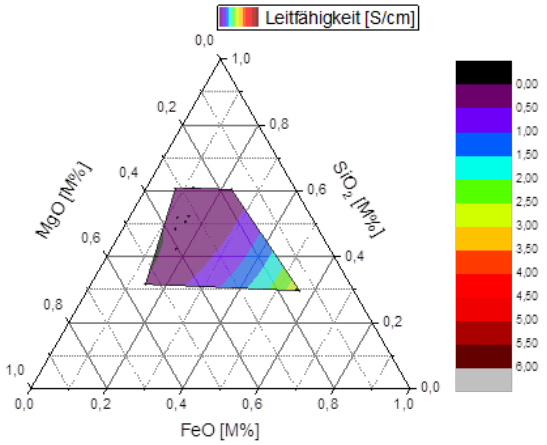


Abb. 163: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1400 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung (Wdh. zum Vergleich mit **Abb. 192**)

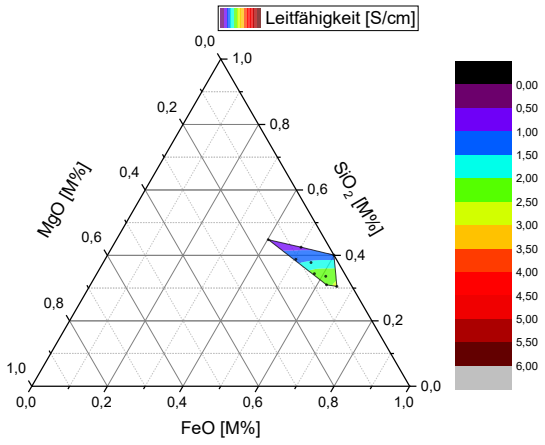


Abb. 192: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1400 °C aus den Versuchen von Victorovich [Victorovich 1984] (vgl. **Abb. 191**)

Durch die von Handogo [Handogo 1992] durchgeführten Messungen, vgl. **Abschnitt 2.5**, wird, bezogen auf die Zusammensetzung der Schlacken, ein größerer Bereich abgedeckt. Die Verhältnisse bei 1.600 °C werden bei Handogo [Handogo 1992], z. T. durch eine Fortschreibung und eine Interpolation von Messwerten, in einem ternären Flächendiagramm dargestellt, in der Art ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit. Auch wenn nicht allen Punkten Messungen zugrunde liegen (vgl. Datenübersicht in der Arbeit von Handogo [Handogo 1992]), wurde dieses Diagramm von Handogo [Handogo 1992] für 1.600 °C dem gleichartigen Diagramm der vorliegenden Arbeit graphisch überlagert (**Abb. 193**). Die drei ähnlich verlaufenden, gebogenen Linien stellen den Bereich der gemessenen Schlackenzusammensetzungen dar und stehen für Leitfähigkeiten von 1 S/cm, 1,5 S/cm und 2 S/cm. Der gemessene Bereich bezüglich der Zusammensetzungen der Schlacke entspricht einem Umfang von ca. 1/4 bis 1/3 des in der vorliegenden Arbeit behandelten Bereichs. Die von Handogo [Handogo 1992] gemessenen Werte liegen teilweise nur etwas höher, teilweise nur etwas niedriger als die in der vorliegenden Arbeit; selbst der grundsätzliche Verlauf der Kurven, die gebogene Form, kann in beiden Arbeiten gefunden werden.

Durch die graphische Überlagerung in der **Abb. 193** wird auch die Interpolation der Daten in den Diagrammen der vorliegenden Arbeit bestätigt, insbesondere für den Bereich mit etwa 40 % FeO-Gehalt, welcher in den Versuche RKD 1 bis RKD 19 wie beschrieben etwas unterrepräsentiert ist.

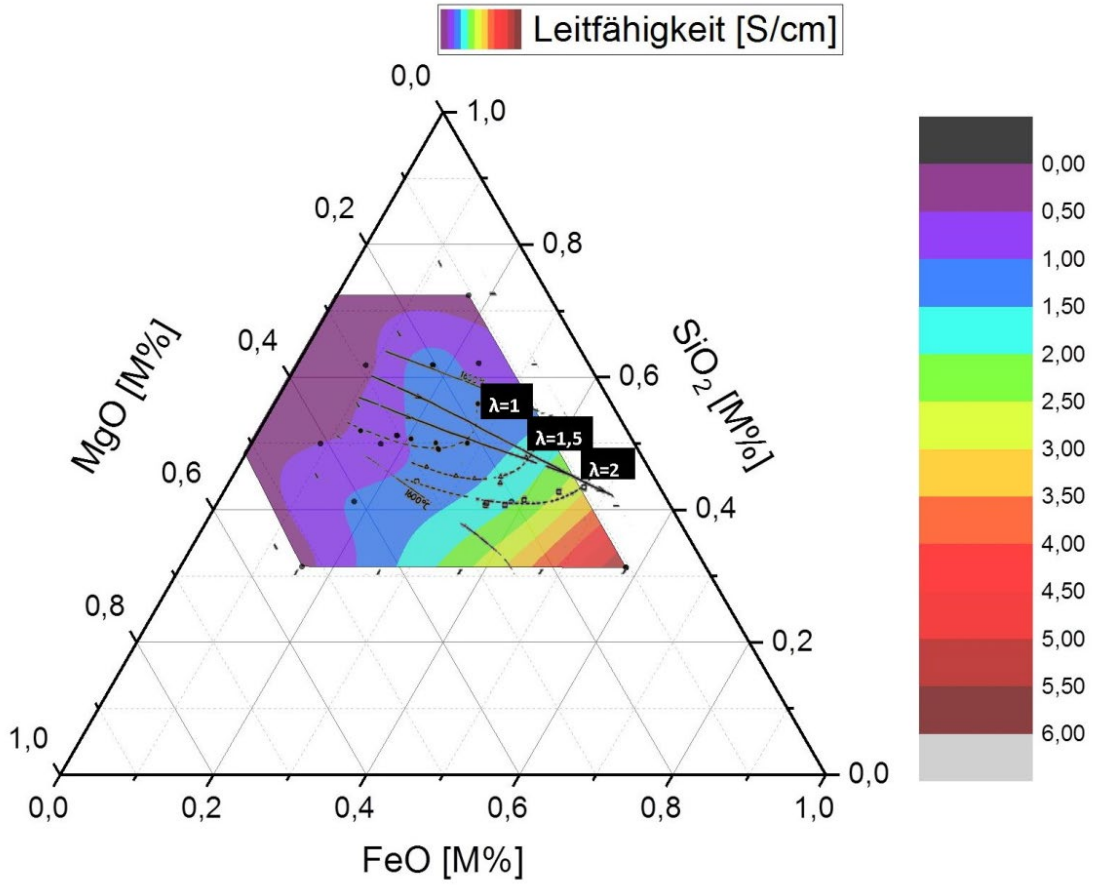


Abb. 193: Vergleich der Messungen für eine Schlackentemperatur von 1.600 °C der vorliegenden Arbeit (farbiger Bereich) mit der von Handogo [Handogo 1992] (schwarze, gebogene Linien)

Angesichts der teilweise extrapolierten Werte bei Handogo [Handogo 1992] und den notwendigen linearen Interpolationen in der vorliegenden Arbeit, kann der richtige, sich wechselseitig bestätigende Trend hinsichtlich der Leitfähigkeit und der Abhängigkeit von Temperatur und Schlackenkomponenten als wichtiger als die vorhandenen kleineren Differenzen bewertet werden.

Das ternäre Zustandsdiagramm der FeO-MgO-SiO_2-Schlacke, vgl. **Abb. 157**, weist zahlreiche Liquiduslinien auf; viele von ihnen sind gestrichelt eingetragen, als vermutete oder wahrscheinliche Linien. Gleichzeitig kann z.B. bei 1.500 °C in weiten Bereichen der Schlackenzusammensetzung eine elektrische Leitfähigkeit festgestellt werden, die grundsätzlich für einen weichen oder schmelzflüssigen Zustand der Schlacke spricht. Eine graphische Überlagerung des Zustandsdiagramms mit dem Leitfähigkeitsdiagramm für eine beispielhafte Schlackentemperatur von 1500 °C zeigt, dass deutlich leitende Eigenschaften auch schon temperaturbezogen oberhalb dieser Liquiduslinien zu erkennen sind, vgl. **Abb. 194**. Es kann demnach gefolgert werden, dass zumindest einige dieser Schlackenzusammensetzungen niedrigere Schmelzpunkte aufweisen als es die im Zustandsdiagramm verzeichneten Liquiduslinien erwarten lassen.

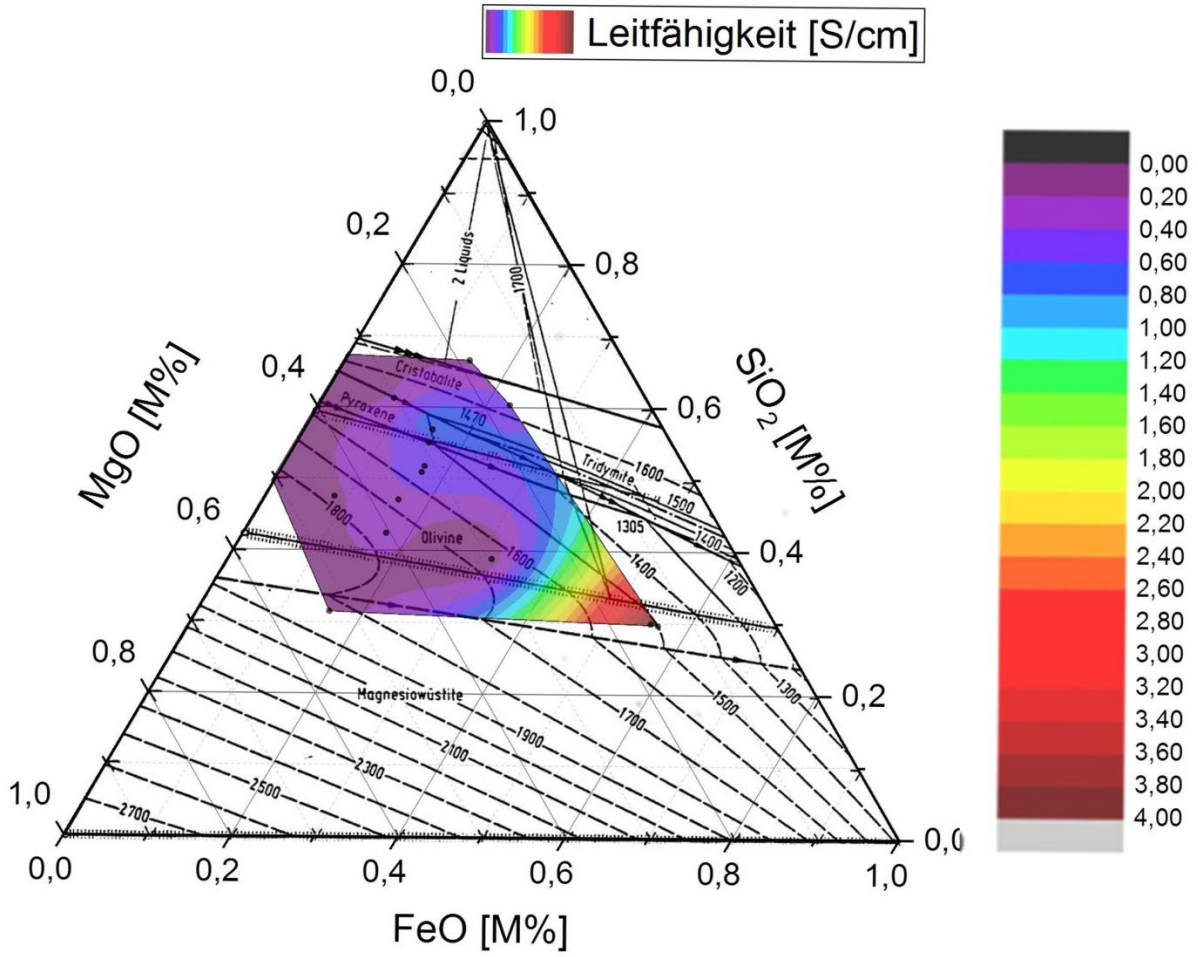


Abb. 194: Graphische Überlagerung von ternärem Leitfähigkeits- und Phasendiagramm (1.500 °C)

Zur Erklärung möge ein Beispiel dienen: Schlacken mit einem Massenanteil zwischen etwa 10 % und 40 % FeO sowie zwischen etwa 30 % und 40 % MgO weisen eine elektrische Leitfähigkeit zwischen etwa 0,1 S/cm und 0,4 S/cm auf. Dieser in **Abb. 195** markierte Bereich wird von den Liquiduslinien mit den Werten 1.600 °C und 1.700 °C durchzogen. Demzufolge müsste die Schlacke in weiten Teilen dieses Bereiches nicht schmelzflüssig sein. Da sie jedoch wie beschrieben in diesem beschriebenen Bereich elektrisch leitend ist, kann gefolgert werden, dass die im ternären Zustandsdiagramm verzeichneten vermuteten Liquiduslinien wahrscheinlich zu hohe Schmelztemperaturen ausweisen und die Liquidustemperaturen überprüfenswert sind.

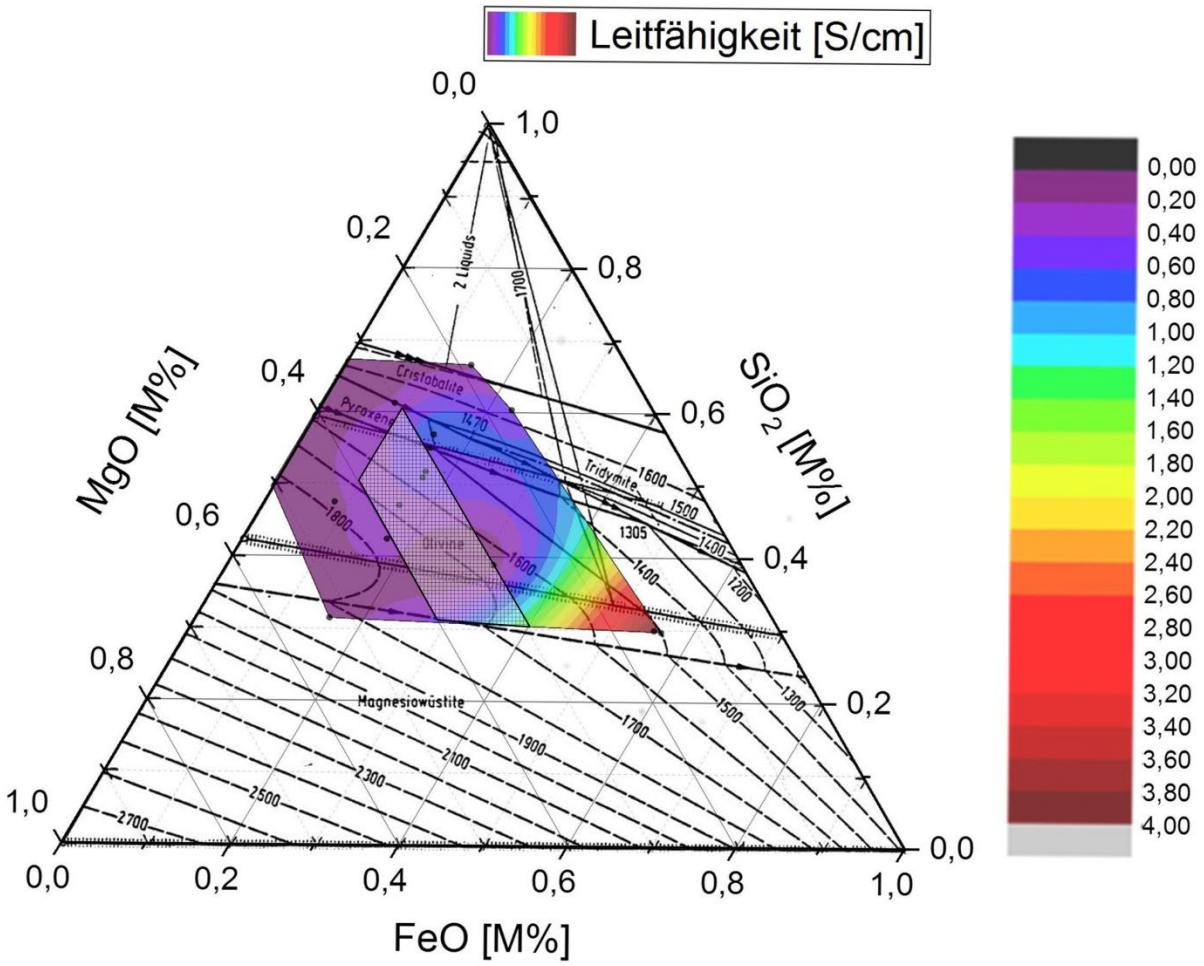


Abb. 195: Graphische Überlagerung von ternärem Leitfähigkeits- und Phasendiagramm (1.500 °C) mit markiertem (graues Raster) Beispiel für elektrische Leitfähigkeit im Bereich von Liquiduslinien

7.2 Abgleich der Ergebnisse mit Betriebsbeobachtungen

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die elektrische Leitfähigkeit sowohl in Abhängigkeit der Temperatur, als auch in Abhängigkeit der Zusammensetzung einer Schlacke stark ändert. Durch die bei höheren Temperaturen in der Regel beschleunigten metallurgischen Reaktionen besteht auch zwischen dem Prozess und der Elektrik über die genannten Einflussgrößen eine Abhängigkeit.

Nun ist das System des Energieeinbringens in ein Schlackenbad in einem elektrischen Widerstandsofen komplex, wie in **Abschnitt 2.3** beschrieben. Wie gleichfalls erläutert, ändert sich das Energieeinbringen im Betrieb unter Nutzung der Wärme eines Lichtbogens, vgl. **Abschnitt 3.1**.

Über die Temperaturen eines elektrischen Lichtbogens sind verschiedene Annahmen verbreitet. Von den Firmen Messer Group GmbH und Item GmbH wird eine Temperatur von 3.500 °C genannt [Messer Group 2018] [Item 2018], das „Handbuch Urformen“ nennt 5.000 K bis 15.000 K [Handbuch Urformen 2013].

Wird von einer Temperatur von etwa 4.000 K ausgegangen, also der knapp dreifachen Schlackentemperatur, führt dies nicht nur zu verstärkter Wärmestrahlung im Ofen, sondern auch zu einem sehr großen, insbesondere punktuell ausgerichteten Wärmeeintrag in die Schlacke. Eine hohe elektrische Leitfähigkeit der Schlacke, also ein niedriger elektrischer Widerstand, bedeutet, dass für das Einbringen einer bestimmten Leistung gemäß der Abhängigkeit

$$P \approx R \times I^2 \tag{15}$$

ein recht hoher, bestimmter elektrischer Strom erforderlich ist. Soll dieser Strom begrenzt werden, um die elektrischen Verluste zu limitieren, lassen sich höhere Leistungen nur über noch höhere Sekundärspannungen erzielen, über einen noch größeren Lichtbogenanteil, einen demzufolge noch längeren Lichtbogen. Gleichzeitig wird aber die Strömung der Schlacke eine dauerhafte lokale Überhitzung verhindern und dem Schmelzbereich immer wieder kältere Schlacke aus den Randbereichen zuführen. Die Temperaturverteilung in der Schlacke stellt exemplarisch die **Abb. 196** dar.

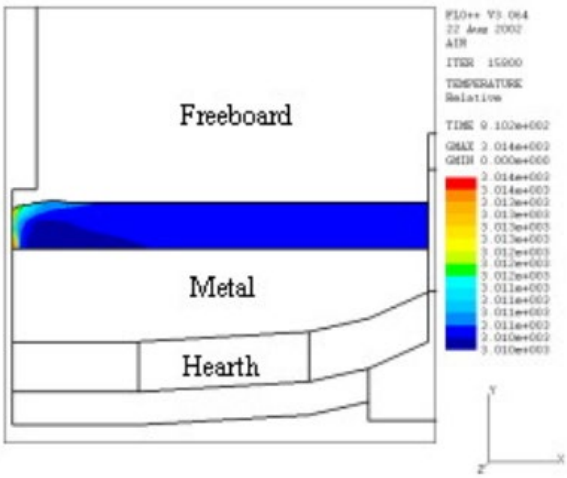
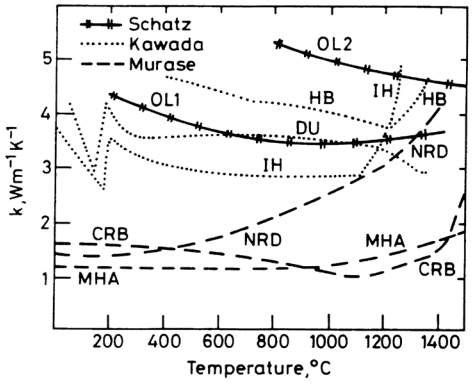


Abb. 196: Qualitative Darstellung der Temperaturverteilung im Schlackenbad bei Lichtbogenbetrieb (BLAU kalte Zonen, ROT heiße Zonen)[Henning 2004]

Die Strömung und die Wärmeverteilung im Schlackenbad und somit auch das Energieeinbringen wird des Weiteren in vielen Fällen durch die im Zuge der höheren Schlackentemperatur steigende thermische Wärmeleitfähigkeit beeinflusst. Als Beispiel (**Abb. 197**) diene eine Untersuchung für Mineralien und Gesteine mit schlackenähnlicher Zusammensetzung, wobei auch bei der Frage der thermischen Leitfähigkeit repräsentative Untersuchungen für Temperaturen oberhalb 1.400 °C kaum

verfügbar sind [Slag Atlas 1995]. Aus **Abb. 197** sind z. B. insbesondere für eine Temperatur von 1.400 °C unterschiedliche thermische Leitfähigkeiten bei prinzipiell ähnlichen Schlackenzusammensetzungen entnehmbar. Außerdem werden die physikalischen Bedingungen im Bereich des Energieeintrags bei Randbeschickung (vgl. **Abschnitt 2.3**) immer wieder durch (seitliche) Zufuhr bzw. Nachrutschen von Calcine unterbrochen.



Ref.	No.	Composition, mass %				
		SiO_2	MgO	CaO	FeO	Al_2O_3
[59]	HB	49.0	45.0	-	6.0	-
	I	45.0	46.0	0.5	7.0	1.5
	IH	45.0	42.0	4.0	5.0	4.0
	DU	43.5	38.5	-	13.0	(5 % Cr_2O_3)
[60] (RHF)	NRD	74.0	0.5	1.5	2.4	14.0 (+8 % Na_2O+ K_2O)
	LRB	60-75	-	Low	-	15-25
	MHA			-	-	-
[15] (MB)	01	40.8	49.3	-	9.9	-
	02	41.6	52.7	-	5.7	-
	DU	44.3	53.9	-	1.8	-

Abb. 197: Thermische Leitfähigkeit von schlackenähnlichen Gesteinen [Slag Atlas 1995]

Da sich die physikalischen Eigenschaften nicht beeinflussen lassen und das System des Energieeintrags bei FeNi-SAF mit Lichtbogenbetrieb komplex ist, kommt der Kenntnis und Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit eine große Bedeutung zu. Diese Daten müssen bei der Auslegung der Energieversorgung, der Steuerung und der Regelung berücksichtigt werden, um trotz der beschriebenen Komplexitäten möglichst belastbare Basisdaten zu verwenden.

Bei Inbetriebnahmen von FeNi-SAF kann beobachtet werden, dass feinstufige Leistungssteigerungen nur schwer zu erreichen sind. Höhere Lichtbogenanteile sind oft nur über einen längeren Zeitraum der Anpassung und Optimierung der Fahrweise erreichbar. Die Aufzeichnung der elektrischen Daten zeigt ein „nervöses“ Verhalten. Andererseits fallen diese Phasen der Inbetriebnahme meistens in sensible Phasen der Geheimhaltung, weshalb es keine umfangreichen Veröffentlichungen gibt.

Zu beobachten ist jedoch, dass sowohl von Seiten der Hersteller kompletter Ofenanlagen als auch von Lieferanten der elektrischen Ausrüstung große Anstrengungen unternommen werden, um den Energieeintrag in die FeNi-Reduktionsöfen zu stabilisieren, vgl. **Abb. 198**. Dabei kommen meist Thyristoren zur Steuerung des elektrischen Leistungseintrags zum Einsatz. Diese werden je nach Elektrokonzept auf der Primär- oder Sekundärseite der Energieversorgung eingesetzt [Degel 2007] [Voermann 2004]. Die Thyristoren ermöglichen eine schnelle elektronische Anpassung von Strom und Spannung (Phasenanschnitt) zur Kompensation des unruhigen Brennens des Lichtbogens. Eine klassische Regelung der Elektroden bzw. der Lichtbogenlänge durch Steuerung der Elektrodenposition führt zu starken Vibrationen innerhalb der Ofenanlage, da mit den Elektrodensträngen und den Elektroden selbst sehr große Massen auf und ab bewegt werden müssen.

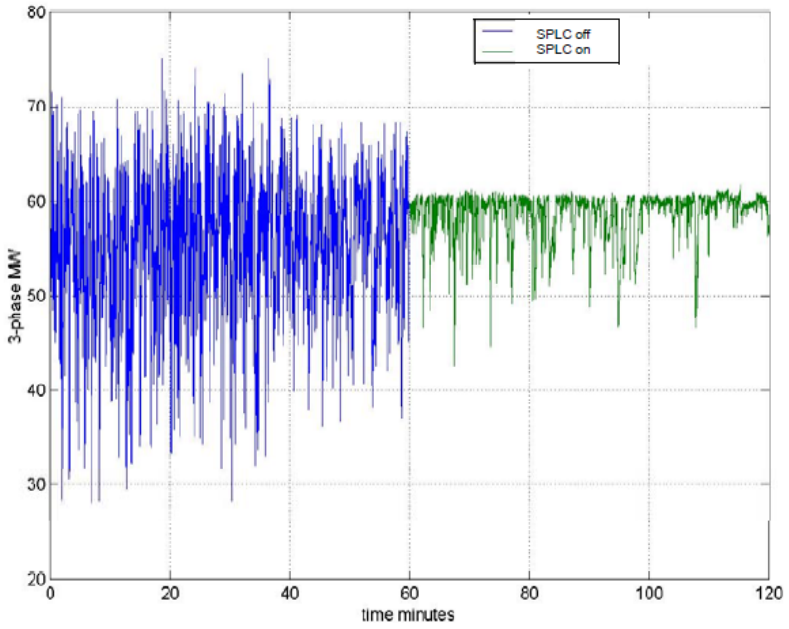


Abb. 198: Vergleich der Schwankungen des Leistungseintrags mit und ohne eingeschaltete Thyristorregelung [Voermann 2004]

Die Effektivität der thyristorgesteuerten Leistungsregulierung eines Reduktionsofens zeigt **Abb. 198.** Hier werden die Schwankungen der Wirkleistung mit und ohne Thyristoreinsatz gegenübergestellt [Voermann 2004]. Das Prinzip einer thyristorgesteuerten Ofenregelung zeigt **Abb. 199**; die Regelung erfolgt nicht nur hydraulisch über die Position der Elektrode, sondern auch thyristorgesteuert über den zugeführten Strom. Die hydraulische Positionsregelung kann als grobe, die elektronische Thyristorregelung als feine Regelung verstanden werden [Degel 2007].

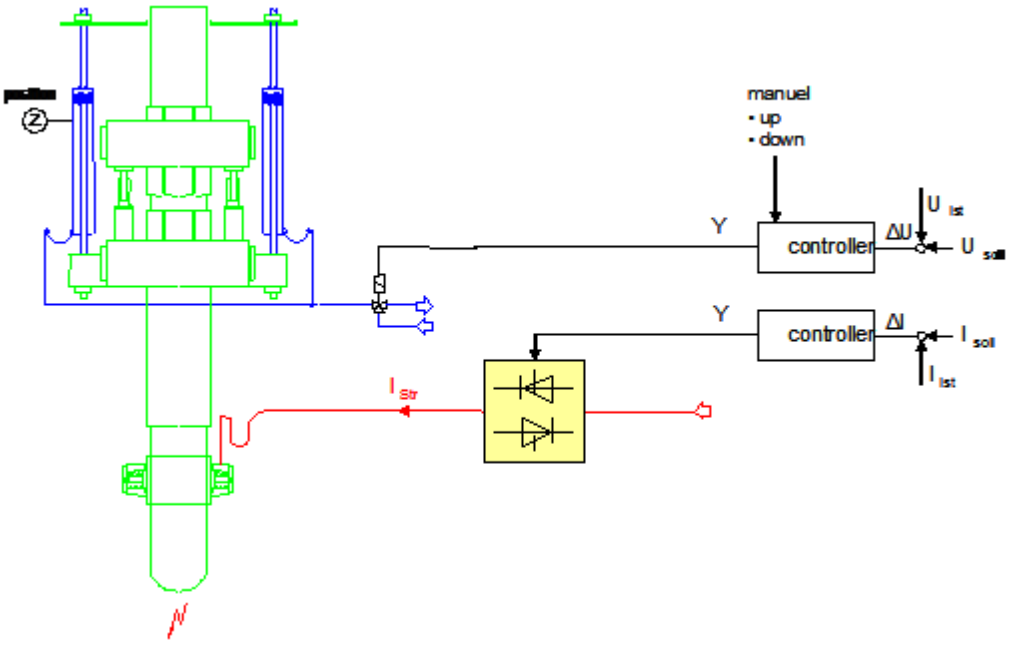


Abb. 199: Beispielhafte Basisverschaltung eines FeNi-SAF mit Thyristorsteuerung [Degel 2007]

Auch für die Auslegung der Regelungsparameter dieser Thyristortechnik ist die Kenntnis der tatsächlichen Widerstandsbereiche im Ofenbetrieb sehr wertvoll. Die nachgewiesenermaßen gerade unterhalb des Lichtbogens leitfähigere, wärmere Schlacke hat deutlich geringere Widerstände, als eine Ermittlung rein über die Abstichschlackentemperatur erwarten ließe.

Aufgrund der fehlenden Veröffentlichungen von Inbetriebnahmedaten lassen sich diesbezügliche Erfahrungsberichte von FeNi-Anlagen nicht unmittelbar nachweisen. Es bedürfte der parallelen Aufzeichnung von Schlackentemperaturen, elektrischen Daten und Analytik. Im nachfolgenden **Abschnitt 7.3** wird jedoch eine Herleitung über einen vergleichbaren Prozess beschrieben.

7.3 Analogie zwischen einem FeNi- und einem anderen Ferrolegierungs-Hochleistungsprozess

Die Suche nach verwertbaren Daten führte zu einem prinzipiell ähnlichen System, nicht vom Produkt und vom Ofentyp her, sondern in Bezug auf das System des Energieeintrags und der Beschickung.

Die meisten Gleichstromöfen werden mit nur einer Top-Elektrode als Kathode und einer Bodenelektrode als Anode betrieben. Aber nur in seltenen Fällen werden sie mit eingetauchten Elektroden eingesetzt, sondern meistens mit auf einer Schlacke brennendem Lichtbogen. Da Lichtbogenöfen gerne für staubförmige Materialien und wenig für stückige Rohstoffe genutzt werden, besteht hier trotz unterschiedlicher Technik ein vergleichbares elektrisches System rund um und unterhalb einer Elektrode, wie bei Wechselstrom-FeNi-SAF, die meist mit relativ feinem Calcine beschickt werden. Auch bei DC-Lichtbogen-SAF ist ein geteilter Widerstand zwischen Metallbad und Elektrode mit dem Lichtbogen- und dem Schlackenbadwiderstand zu finden, bei, trotz Unterschieden, grundsätzlich ähnlichen Badhöhen. Und auch bei einem DC-SAF werden in aller Regel Thyristoren eingesetzt. Die hier nicht weiter betrachtete FeNi-Anlage Koniambo auf Neu-Kaledonien setzt gleichfalls DC-SAF ein [Naudé 2010]. Eine beispielhafte Darstellung eines DC-SAF zeigt **Abb. 200**.

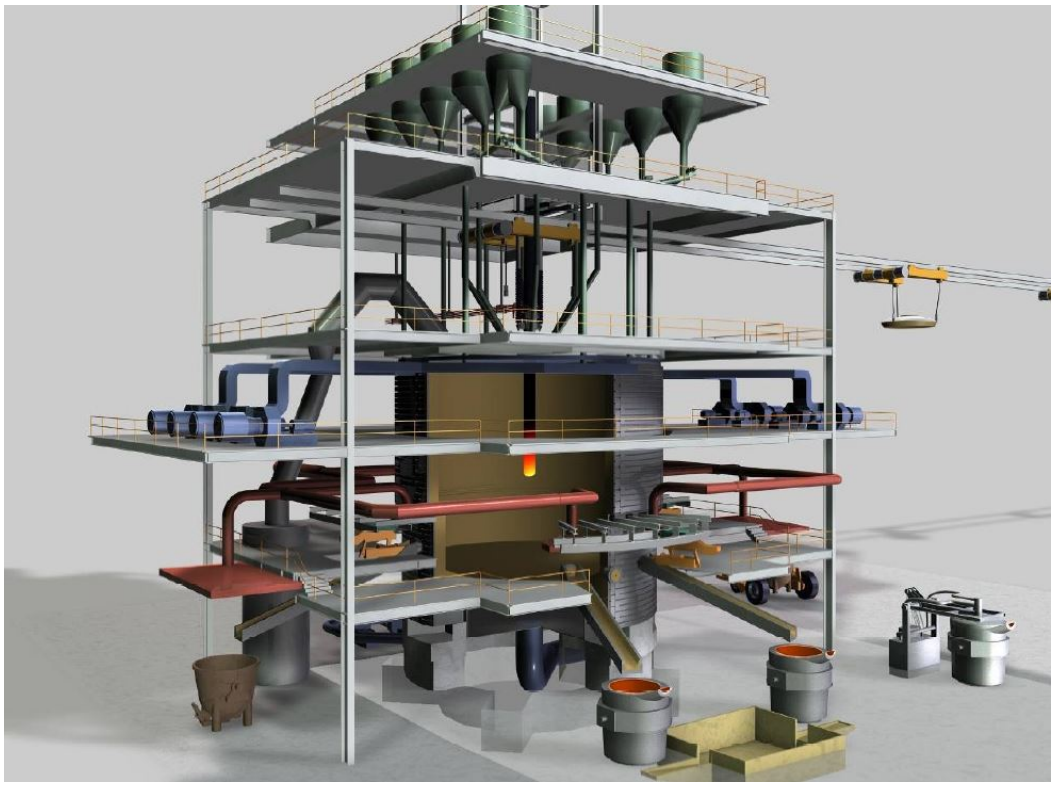


Abb. 200: Schematische Darstellung eines DC-SAF [DC Smelter 2011]

Bei solchen DC-Öfen wurden die Schlackentemperaturen bei der Herstellung einer anderen Ferrolegierung testweise über kurze Zeit, jedoch kontinuierlich, bei vergleichsweise konstanten Schlackenqualitäten zusätzlich zu den elektrischen Daten aufgezeichnet. Somit wurde eine Untersuchung des Einflusses der elektrischen Leitfähigkeit auf die Regelungsdynamik eines Ofens möglich.

Voraussetzung für eine solche Untersuchung war allerdings der Nachweis, dass bei den Schlacken des ausgewählten Ofens die spezifische elektrische Leitfähigkeit auch temperaturabhängig steigt. Zu diesem Zweck wurde die zeitgleich zu der entsprechenden Datenaufzeichnung verwendete bzw. sich bildende Schlacke ermittelt und in Folge synthetisch hergestellt. Die Schlacke hat folgende in **Tab. 28** leicht vereinfacht dargestellte Zusammensetzung:

Komponente	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	Summe
Massenanteile (gerundet) [M%]	47 %	27,5 %	20,5 %	5 %	100 %

Tab. 28: Vergleichsschlacke eines DC-SAF

Diese Schlacke wurde, wie bereits in **Abschnitt 5.4.5** beschrieben, mit dem gleichen Messsystem wie bei den vorne beschriebenen FeNi-Schlacken hinsichtlich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit untersucht. Das Ergebnis zeigt eine ähnliche Abhängigkeit bei etwas anderen Absolutwerten. Dank einer modernisierten Ofenelektrik des verwendeten Tammannofens konnten zielgerichteter auch

hohe Temperaturen erreicht werden; der MgO-Tiegel erwies sich als unempfindlich gegenüber dieser MgO-SiO_2-Al_2O_3-Schlacke.

Wird das unter **Abschnitt 5.4.5** beschriebene Ergebnis einer typischen FeNi-Schlacke gegenübergestellt, sind in **Abb. 201** die unterschiedlichen Temperaturniveaus und elektrischen Leitfähigkeiten, aber auch der von den FeNi-Schlacken bekannte, ähnliche s-förmige Verlauf der Messkurven bei beiden Schlackentypen erkennbar. Die Krümmungen in den jeweiligen Bereichen (Start und Ende der Messung) sind gleich, es sind jeweils zwei verschieden stark ausgeprägte Wendepunkte erkennbar.

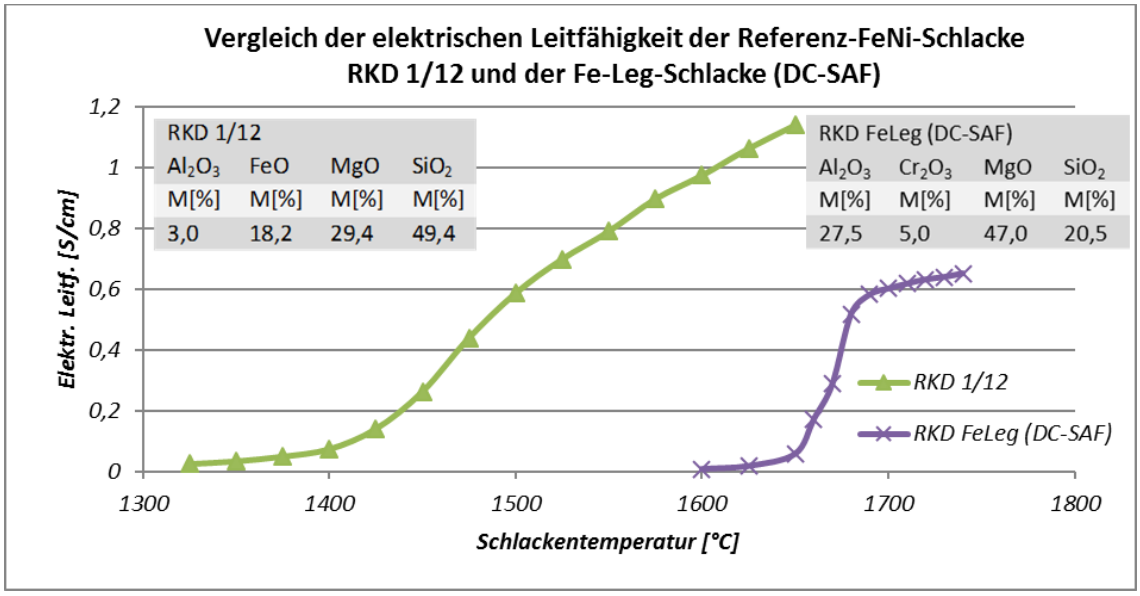


Abb. 201: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit der MgO-SiO_2-Al_2O_3-Schlacke aus dem Versuch RKD FeLeg mit der Schlacke des Versuchs RKD 12

Der Versuch bestätigt die starke Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der ausgewählten Ferro-Legierungsschlacke. Insbesondere zwischen 1.650 °C und 1.700 °C lassen sich große Unterschiede schon bei kleinen Temperaturdifferenzen feststellen. Der Anstieg erfolgt zwar oberhalb von 1.700 °C nicht mehr so steil, die absoluten Werte steigen aber je 10 °C Temperaturerhöhung mit 0,02 S/cm immer noch etwa halb so stark wie bei der als repräsentativer Mittelwert ausgewählten FeNi-Schlacke aus RKD 12 links in **Abb. 201** mit 0,04 S/cm.

Somit sind aber die Grundvoraussetzungen erfüllt, von Daten eines DC-Betriebs auf Charakteristika eines FeNi-AC-Betriebs zu schließen:

- eine Schlackenbadhöhe zwischen etwa 800 mm und 1.000 mm,
- ein Betrieb mit nicht in das Schlackenbad eingetauchter Elektrode,
- ein auf der Schlacke brennender Lichtbogen,
- ein elektrischer Widerstand mit Anteilen aus einem Lichtbogenwiderstand und einem Schlackenbadwiderstand,
- eine starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Schlacke,
- ein hohes Leistungsniveau deutlich oberhalb etwa 20 MW.

Wesentliche Unterschiede sind die absolute elektrische Leitfähigkeit (im Betriebsbereich etwa Faktor 2), der Elektrodendurchmesser (DC-SAF sind meist mit Graphitelektroden im Vergleich zu einem AC-SAF mit Söderberg-Elektroden ausgestattet) und die Stromcharakteristik Wechselstrom/Gleichstrom. Da diese drei genannten Größen den grundsätzlichen Charakter des elektrischen Systems nicht verändern, ist dieser Vergleich zulässig.

Für eine Auswertung wurden vollständige Betriebsdatenaufzeichnungen (mittels IBA-Analyzer) und in Zeiten eines stabilen Betriebs zeitweilig durchgeführte kontinuierliche Schlackentemperaturmessungen bezüglich eines Zusammenhanges hin untersucht. Die Messungen der Schlackentemperatur wurden mit einer IR-Kamera der Firma Optris GmbH durchgeführt.

Abb. 202: Typische IR-Temperaturmess-Kamera [Optris 2019]

Dieser Kameratyp, beispielhaft dargestellt in **Abb. 202**, gibt optische Bilder aus und wertet diese mittels einer Software auf die Temperaturverteilung und -peaks hin aus, vgl. **Abb. 203**. Es können mehrere zu betrachtende Messfenster definiert werden und auch rückwirkend variabel analysiert werden. Durch die kontinuierliche Messung ergeben sich neue Möglichkeiten der Prozessbeobachtung und -steuerung. Diese sind jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

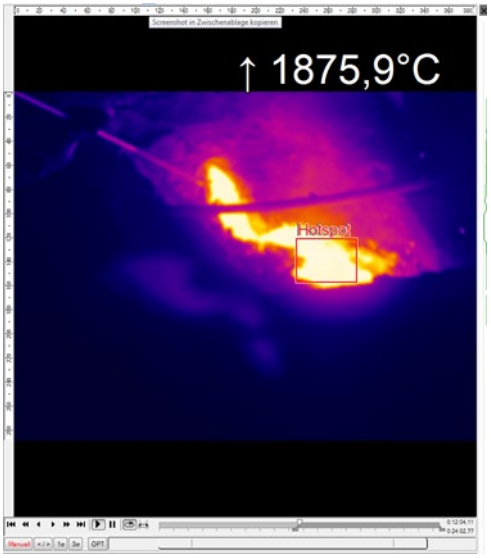


Abb. 203: Beispiel einer Aufzeichnung einer IR-Schlackentemperatur-Messkamera mit Messfeld und Temperaturanzeige [SMS 2017]

Im Zuge der Auswertung wurden an einem aufgrund der Randbedingungen geeigneten Tag zwei zeitlich folgende Schlackenabstiche eines Ofens dieses Typs ausgewählt, einer zum Zeitpunkt 9.15 Uhr, der andere zum Zeitpunkt 14.00 Uhr desselben Tages. Die gemessenen Schlackentemperaturen wurden einzelnen Messbereichen der elektrischen Betriebsdaten zugeordnet. Die Betriebsleistung während der betrachteten Periode war weitgehend konstant, die Schlackenzusammensetzungen waren nahezu identisch. Die Temperaturen der aus dem Ofen ausfließenden Schlacke änderten sich teilweise im Verlauf der Dauer eines Abstichs. Dies rührt aus unterschiedlichen Badständen, Möller- und Temperaturprofilen im Ofeninneren.

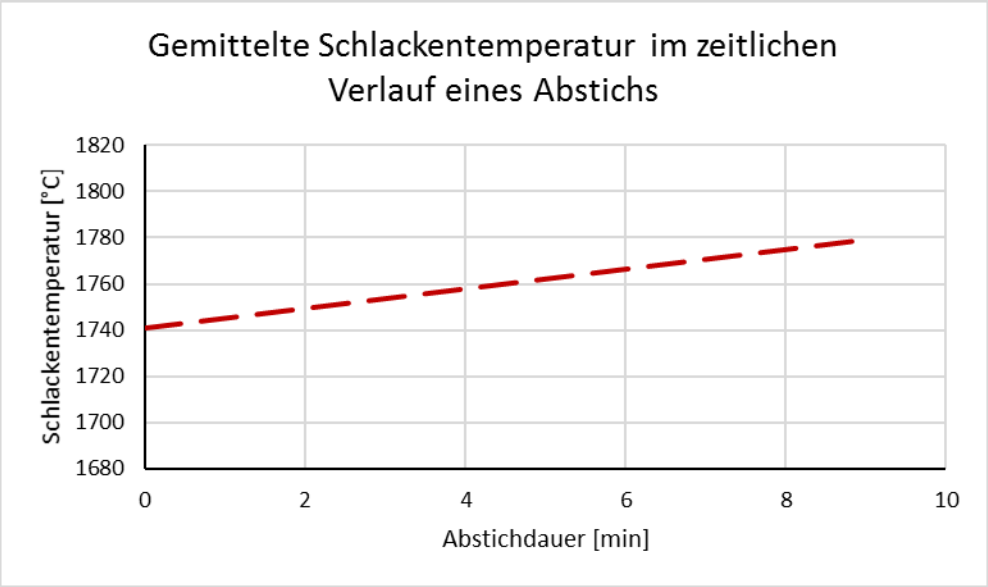


Abb. 204: Gemittelte Schlackentemperatur im zeitlichen Verlauf des Abstichs „9.15 Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

Aus **Abb. 204** ist der zeitliche Verlauf der Temperatur der abgestochenen Schlacke während der Dauer des ersten betrachteten Abstichs zu entnehmen. Die Bandbreite der Schlackentemperatur liegt zwischen 1.740 °C und 1.780 °C (Mittelwert 1.760 °C). Als relevante elektrische Daten wurden der Elektrodenstrom, die Elektrodenspannung, der Elektrodenwiderstand sowie die Wirkleistung (= Betriebsleistung) des entsprechenden Ofens ausgewählt und in **Abb. 205** (von oben nach unten) zusammengestellt. Dargestellt ist ein Zeitraum von 5 min vor Beginn des Abstichs bis 15 min nach dessen Beginn. Der Beginn des etwa 10 Minuten dauernden Abstichs ist am leichten Spannungsabfall um 9.16 Uhr zu erkennen; im weiteren Verlauf sind die durch das fallende Bad verursachte typischen Störungen des elektrischen Leistungseinbringens durch etwas schwankende Werte erkennbar.

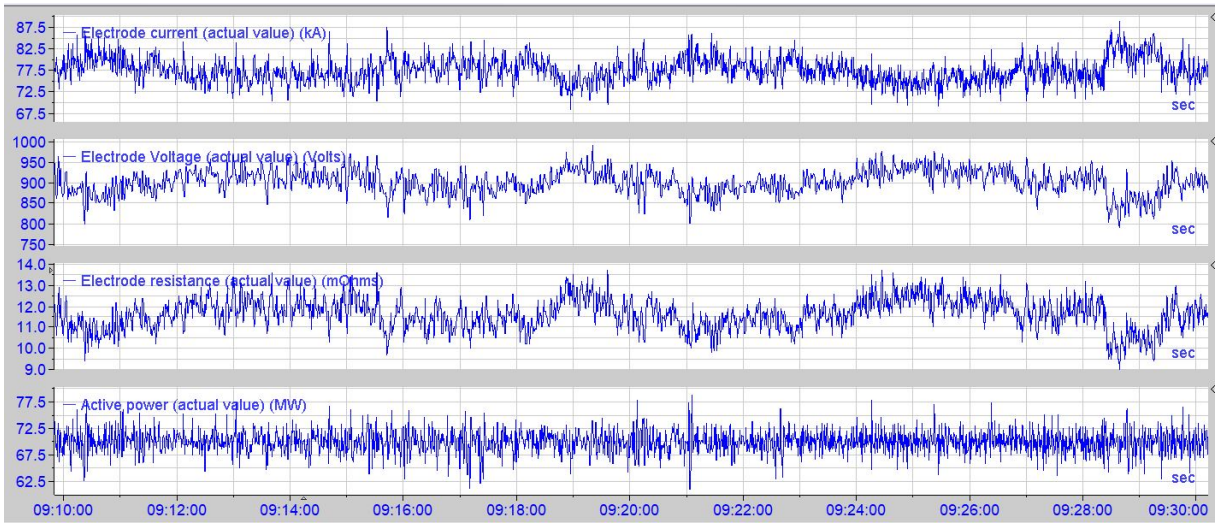


Abb. 205: Elektrische Betriebswerte im zeitlichen Verlauf des Schlackenabstichs „9.15 Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

Beim zweiten betrachteten Schlackenabstich, Abstich „14.00 Uhr“, wurden deutlich höhere Schlackentemperaturen gemessen, im Unterschied zum ersten Abstich mit fallender Tendenz im zeitlichen Verlauf eines Abstichs. Der **Abb. 206** ist eine mittlere Schlackentemperatur von ca. 1815 °C zu entnehmen. Die in **Abb. 207** in gleicher Weise wie in **Abb. 205** dargestellten elektrischen Betriebswerte zeigen einen sehr ausgeprägten Spannungsabfall zum Zeitpunkt des dokumentierten Beginns des Abstichs.

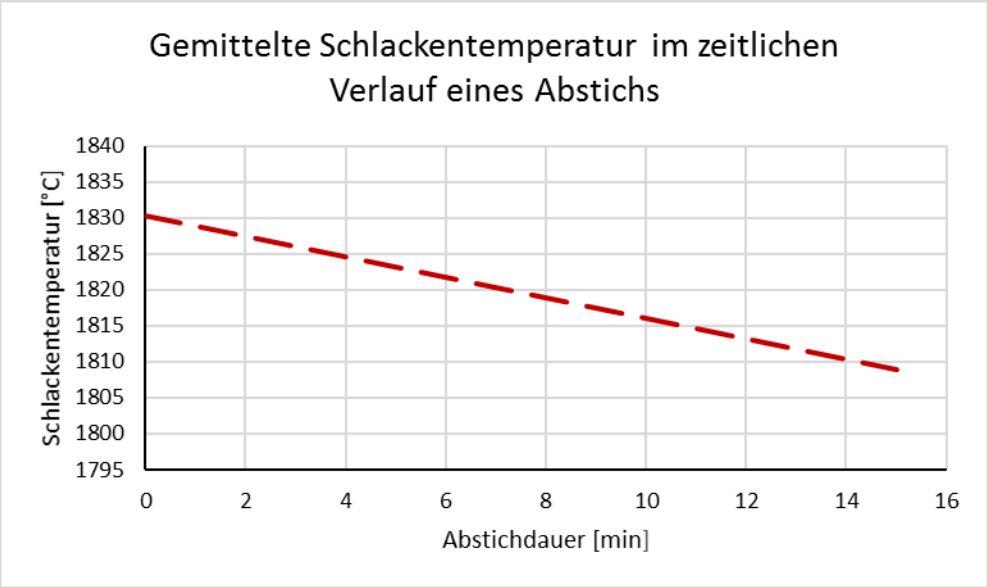


Abb. 206: Gemittelte Schlackentemperatur im zeitlichen Verlauf des Abstichs „14.00 Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

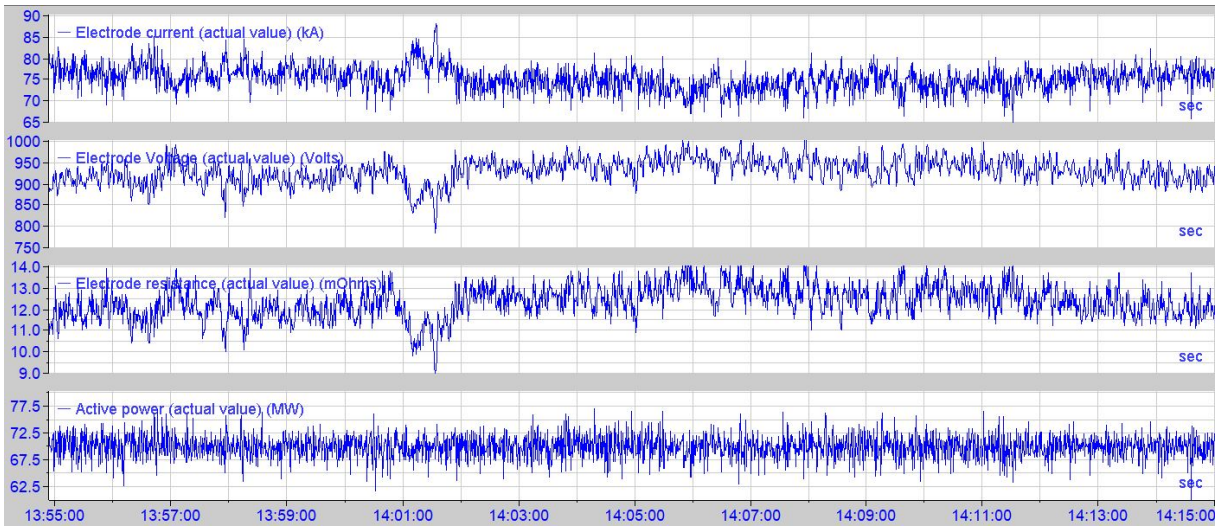


Abb. 207: Elektrische Betriebswerte im zeitlichen Verlauf des Schlackenabstichs „14.00 Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

Für eine vergleichende Betrachtung der elektrischen Stabilität wurden die Aufzeichnungen der elektrischen Leistung in den 5 Minuten jeweils vor dem Beginn des Abstichs gegenübergestellt. Aus den **Abb. 208** und **Abb. 209** kann eine identische Leistung von ca. 70 MW entnommen werden.

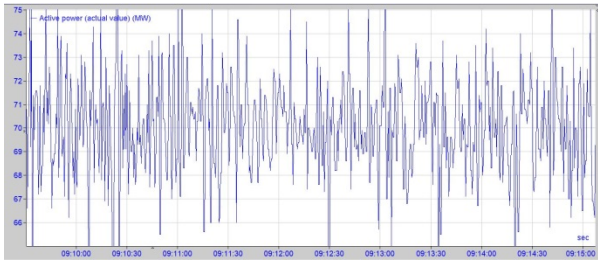


Abb. 208: Aufgezeichnete elektrische Leistung in den 5 Minuten vor dem Abstich „9.15 Uhr“ (Auszug aus **Abb. 205**) (zum Vergleich mit **Abb. 209**), nach [SMS Daten 2017]

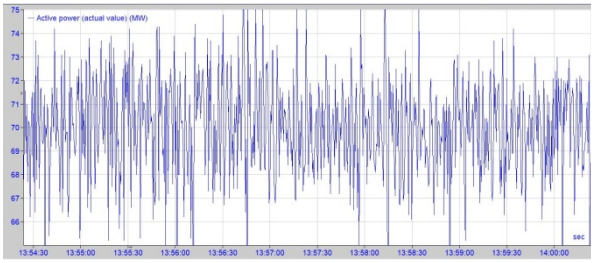


Abb. 209: Aufgezeichnete elektrische Leistung in den 5 Minuten vor dem Abstich „14.00 Uhr“ (Auszug aus **Abb. 207**), nach [SMS Daten 2017]

Der visuelle Eindruck zeigt beim zweiten Abstich **in Abb. 209** größere Variabilität, ein insgesamt instabileres Verhalten. Dieses kann auch analytisch bestätigt werden. Die effektive Leistung schwankt verschieden stark um den Mittelwert 70 MW. Eine Ermittlung der Anzahl der Ausschläge unter eine Leistung von 68 MW hinaus in einem Zeitraum von jeweils 5 Minuten zeigt bei der niedrigeren Schlackentemperatur in **Abb. 210** 57 Werte, bei der höheren Schlackentemperatur in **Abb. 211** 84 Werte. Durch diese Differenz wird auch mathematisch das zumindest theoretisch unruhigere Verhalten der Ofenanlage aufgezeigt.

Abb. 210: Ermittlung der Anzahl der Leistungsschwankungen > 2 MW während 5 min. vor Abstich „9.15 Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

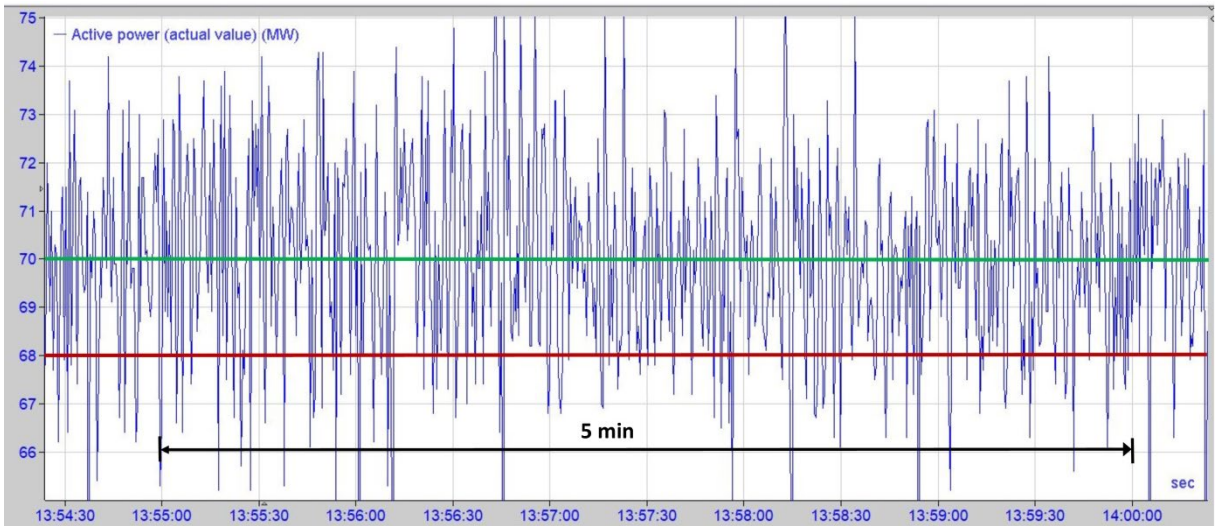


Abb. 211: Ermittlung der Anzahl der Leistungsschwankungen > 2 MW während 5 min. vor Abstich „14.00 Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

Eine Zuordnung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten zu den gemessenen Temperaturen ergibt gemäß **Abb. 151** einen Wert von ca. 0,65 S/cm für 1.760 °C und lässt in Extrapolation der Messwerte einen Wert von 0,7 S/cm für 1.815 °C erwarten. Die elektrische Leitfähigkeit ist bei der höheren Temperatur also ca. 8 % höher.

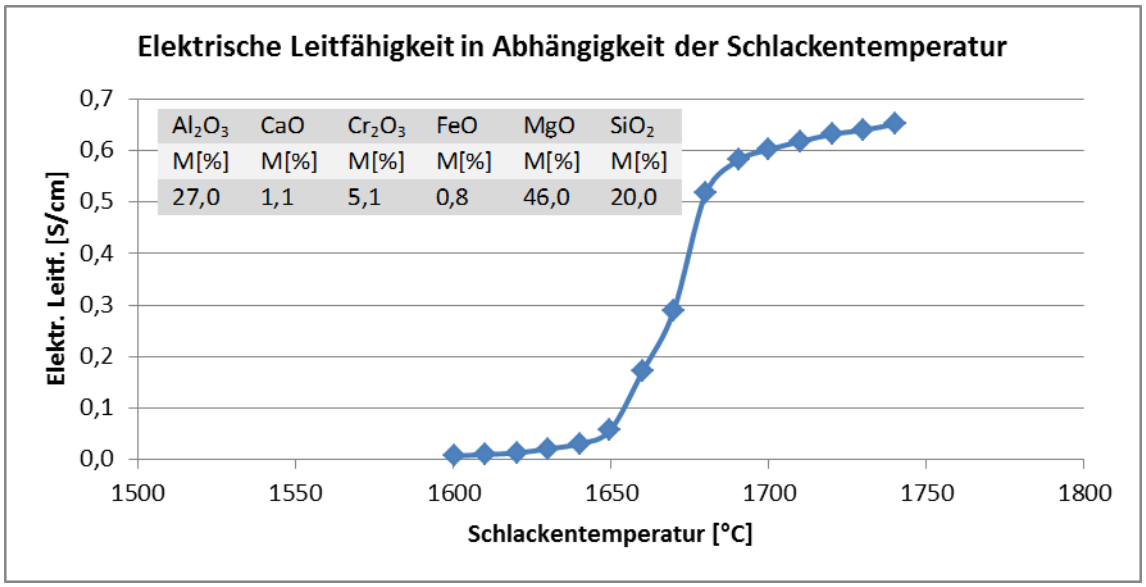


Abb. 151: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD FeLeg

Dies zeigt sich auch in der für die Leistung notwendigen Sekundärspannung; sie liegt etwa 40 V höher, vgl. **Abb. 212** und **Abb. 213**. Hieraus und aus der gemäß Aufzeichnungen um 40 mm höheren Elektrodenposition lässt sich eine größere Lichtbogenlänge ableiten, die notwendig wird, um auch bei geringeren Schlackenbadwiderständen eine konstante Leistung einzubringen.

Der Zusammenhang Elektrodenposition und elektrische Spannung passt auch zum nicht nur im Ofenbau vielfach benutzten Richtwert, dass 10 V elektrische Spannung 1 cm Lichtbogenlänge entsprechen [Rüdenberg 1953]. Eine unmittelbare Berechnung der einzelnen elektrischen Größen ist allerdings wegen des komplexen Systems aus Lichtbogenlänge und Schlackenbadhöhe nicht möglich.

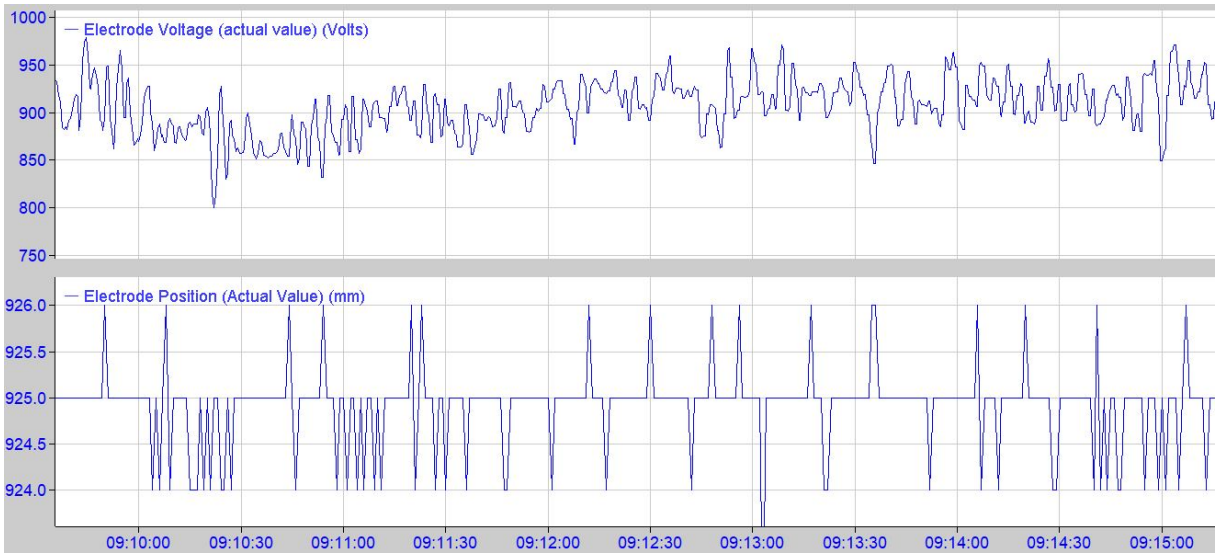


Abb. 212: Vergleich der aufgezeichneten elektrischen Spannung und der Elektrodenposition in den 5 Minuten vor dem Abstich „9.15 Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

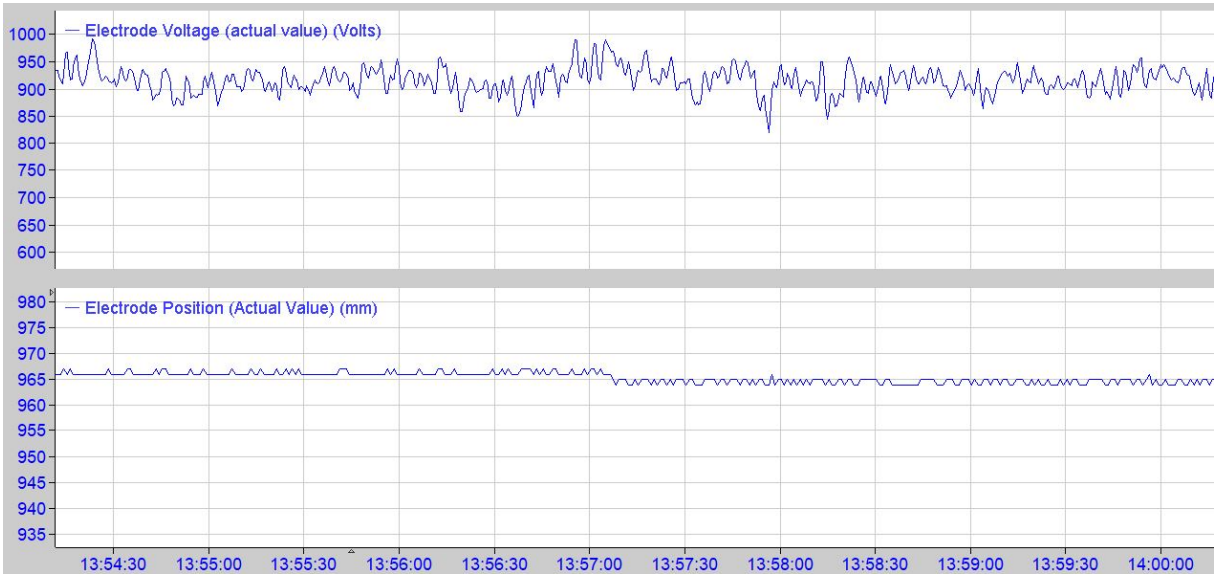


Abb. 213: Vergleich der aufgezeichneten elektrischen Spannung und der Elektrodenposition in den 5 Minuten vor dem Abstich „14.00Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

Auch wenn dieser Vergleich zweier Betriebszustände nur eine Momentaufnahme darstellt, so wird durch diese Betrachtung an einem exemplarischen Beispiel gezeigt, dass niedrigere Schlackenbadwiderstände zu höheren Anforderungen an die Regelungstechnik führen – und dies auch umsetzbar ist. Unterschiedliche Schlackenwiderstände beeinflussen die elektrischen Parameter und sind für die Auslegung der elektrischen (und in der Folge auch mechanischen) Komponenten bedeutsam.

8. Ausblick

8.1 Konsequenzen für die Dimensionierung künftiger Anlagen

Die dargestellten Versuchsergebnisse bringen bei entsprechender Nutzung einen wesentlichen Zugewinn vor allem für die elektrische und letztendlich auch mechanische Dimensionierung von Elektroreduktionsöfen. Für nahezu alle typischen Schlacken der FeNi-Produktion sind in einem Temperaturbereich von 1.350 °C bis 1.675 °C Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit der jeweiligen Schlackenzusammensetzung ermittelbar. Durch die Plausibilitätskontrollen mittels der Arbeiten von Victorovich [Victorovich 1984] und Handogo [Handogo 1992] konnten diese Werte auch in großen Teilen verifiziert werden.

Es kann festgehalten werden, dass der Einfluss geringer Menge Cr_2O_3 auf die Leitfähigkeit in Zukunft eher vernachlässigt werden kann; diesbezüglich führten Untersuchungen an anderen Schlacken in der Vergangenheit eher zu einer Übersensibilität.

Somit ist es nun möglich, in Kombination mit entsprechenden Widerstandsmodellen, d. h. Modellen für den räumlichen Stromfluss, sehr genau die tatsächlichen Badwiderstände zu ermitteln und auf diese Art das Strom-Spannungs-Verhältnis, die gesamte Energieversorgung und Elektromechanik zu optimieren. Dies gilt sowohl für den Betrieb im klassischen Modus mit eingetauchten Elektroden als auch für den modernen Betrieb mit auf der Schlacke brennendem Lichtbogen in Verbindung mit Randbeschickung.

Dabei kann auch gezeigt werden, dass sich die elektrischen Widerstände der Schlacken aufgrund von Unterschieden in der Metallurgie von Projekt zu Projekt stark unterscheiden werden; schon geringere Veränderungen der Schlackenzusammensetzungen können größere Einflüsse auf die Leitfähigkeit haben. Durch diese Erkenntnis wird die Bedeutung der korrekten Ermittlung der spezifischen elektrischen Schlackenwiderstände betont. Es empfiehlt sich, ggf. auch individuelle Tests durchzuführen.

Die belegte, leitfähigkeitserhöhende Wirkung steigender Schlackentemperaturen sollte in Auslegungsmodellen Berücksichtigung finden: zum einen über die Zuordnung von Werten gemäß den Tabellen der vorliegenden Arbeit oder anderer Untersuchungen, aber auch durch Wahl von Betriebsschlackentemperaturen für die Auslegung, welche die durch den Lichtbogenanteil höheren Temperaturen berücksichtigen. Die Abstichtemperaturen sind nur selten die zu berücksichtigenden Betriebsschlackentemperaturen. Unter Beachtung der Strömungsverhältnisse im Ofen, der Länge des Lichtbogens und dem vom Lichtbogen beeinflussten Bereich scheint es plausibel zu sein, bei Betrieb mit Lichtbögen für die Berechnung bzw. Auswahl des Schlackenbadwiderstands von einer im Mittel 100 °C höheren als metallurgisch für Betrieb und Abstich als notwendig definierten Schlackentemperatur auszugehen.

Der sich bedingt durch Lichtbogen und Strömung angenommene stetige Wechsel von heißerer und kälterer Schlacke unterhalb der Elektrode könnte durch entsprechende CFD-Simulationen näher

untersucht werden. Die sich schnell ändernden Widerstandsverhältnisse erfordern eine durch Thyristoren unterstützte Regelungstechnik mit kurzen Reaktionszeiten.

Insgesamt zeigt sich, dass der Kenntnis des elektrischen Systems bei der Auslegung ausreichend Raum eingeräumt werden muss. Eine einfache Übertragbarkeit von EAF-Systemen ist nicht zulässig, da andere Schlacken und vor allem auch keine widerstandserhöhende Schaumschlacke Verwendung finden.

8.2 Mögliche Verbesserungen und Folgeuntersuchungen

Die Untersuchungen haben weitreichende neue Erkenntnisse bezogen auf die untersuchten Schlacken der FeNi-Herstellung zur Folge. Die Messeinrichtung mit den zugehörigen Geräten für Datenerfassung und -auswertung hat sich ausdrücklich bewährt. Zur weiteren Evaluierung wären noch einzelne Messungen rund um eine Zusammensetzung von 40 % FeO, 25 % MgO und 35 % SiO_2 wünschenswert, desweiteren ergänzende Messungen von Schlacken mit geringen MgO-Gehalten bei Verwendung eines beständigen Tiegels.

Der am FEhS verwendete und kurz vor Abschluss der Messreihen bezüglich der Energieversorgung (bei unveränderter Geometrie) modifizierte Tammannofen eignet sich seit der Ausrüstung mit dieser neuen Elektrik auch für Temperaturen um etwa 1700 °C, so dass bei künftigen Versuchen auch Tests mit noch höheren Temperaturen möglich sein sollten.

Zwei der zu Beginn der Untersuchungen gesetzten Ziele konnten nicht vollumfänglich erreicht werden: die Ermittlung des Einflusses von weiteren Elementen als nur Cr_2O_3 auf die Gesamtschlacke (aufgrund der limitierten Anzahl der Versuche) und der unmittelbare Abgleich mit Betriebsdaten von FeNi-Reduktionsöfen wegen begrenzter Datenverfügbarkeit (Ersatz durch vergleichende Betrachtung in **Abschnitt 7.3**).

Neben Cr_2O_3 wäre eine Untersuchung weiterer Komponenten wünschenswert, z.B. CaO oder ZnO. Dies sollte in ähnlicher Art wie für Cr_2O_3 erfolgen. Für einen prinzipiell in der Praxis wichtigen Vergleich zwischen elektrischen Betriebsdaten, Schlackenzusammensetzungen und -temperaturen ist eine Kooperation mit einem Ofenbetreiber bzw. FeNi-Produzenten während einer stabilen Ofenbetriebsphase wünschenswert. Die modernen Datenaufzeichnungssysteme wie IBA-Analyzer, die beschriebenen IR-Temperaturmesskameras und schnelle Analytik ermöglichen dies grundsätzlich. Es wäre begrüßenswert, wenn hier Partner für eine Kooperation gefunden werden könnten.

9. Zusammenfassung

Der weltweite Bedarf an Nickel wächst. Dieser höhere Bedarf führte und führt zu größeren und leistungsstärkeren Produktionseinheiten. Je größer und leistungsstärker elektrische Metallgewinnungsöfen neu gebaut oder rekonstruiert werden, desto sensibler ist ihr Betrieb. Diese Empfindlichkeit und die Notwendigkeit eines effizienten und stabilen Ofenbetriebs verlangen eine Optimierung der elektrischen Ausrüstung und als Basis hierzu eine Kenntnis über den Prozess des Einbringens der elektrischen Energie. Dieser folgt grundsätzlich der bekannten Gesetzmäßigkeit, dass Leistung das Produkt aus einem Widerstand und dem Quadrat des Stromes ist.

Die konkreten Zusammenhänge und die stetige Weiterentwicklung von Modellen für die Dimensionierung von Elektroreduktionsöfen (SAF) wurden vor dem Hintergrund unterschiedlicher Ofentypen, der geschichtlichen Entwicklung, den wachsenden Anforderungen und den technischen Möglichkeiten beschrieben, vom Roheisen- und Karbidofen über Siliziumöfen bis zu den Hochleistungs-FeNi-Öfen.

Der elektrische Widerstand wird durch die Schlacke gebildet, die beim metallurgischen Prozess anfällt. Um eben diesen Widerstand zu definieren, sind die Stoffeigenschaften (Analyse, elektrische Leitfähigkeit) der Schlacke zwingend erforderlich. Die Produktion von Ferrolegierungen stellte lange Zeit eher ein Randgebiet der Eisenhüttenindustrie dar, weshalb sich im Vergleich zum Gebiet der Stahlherstellung wenig Literatur findet. Die vorliegende Arbeit leistet hierzu einen Beitrag.

Kernpunkt ist die Kenntnis um die elektrische Leitfähigkeit der verschiedensten in der FeNi-Produktion vorkommenden Schlacken. Hierzu liefert die vorliegende Arbeit neue und leicht zu verwendende Daten. Vor dem Hintergrund der noch jüngeren Technologie der mit Lichtbogen betriebenen Hochleistungsöfen zur FeNi-Herstellung wurden die Bedeutung und die Abhängigkeiten der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Schlacken dieser Prozesse näher untersucht. Dazu wurden Schlacken des Systems SiO_2-FeO-MgO-Al_2O_3 über die ganze Bandbreite üblicherweise vorkommender Schlackenzusammensetzungen mittels einer Vier-Elektroden-Messtechnik auf ihre Leitfähigkeit hin getestet und analysiert. Für einen Temperaturbereich von 1.350 °C bis 1.675 °C wurde mit Hilfe linearer Interpolation die Werte für die Leitfähigkeiten in Ternärdiagrammen in 25 K-Schritten visualisiert. Die Messreihen und Auswertungen zeigen eine Bandbreite von minimaler elektrischer Leitfähigkeit bis hin zu einer Leitfähigkeit etwa 6 S/cm. Bei einer Schlackentemperatur von z. B. 1.600 °C, einem Gehalt von etwa 20 % FeO und 20 % - 40 % MgO-Gehalt konnten elektrische Leitfähigkeiten von ca. 0,5 S/cm2 bis 1 S/cm² gemessen werden. Eine ausgeprägte Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur konnte nachgewiesen werden; besonders ein sehr großer Einfluss des FeO-Gehaltes war auffällig. An einer Referenzschlacke wurde der Einfluss von Chromoxid Cr_2O_3 als häufigem, zusätzlichem Schlackenbestandteil mit untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass ein Einfluss von Cr_2O_3 auf die Leitfähigkeit erst bei Anteilen von mindestens 5 % bis 10 % zu beachten ist.

Es wird in dieser Arbeit eine wesentliche, neue Grundlage für die elektrische und in Folge auch mechanische Dimensionierung von FeNi-Produktionsanlagen vorgestellt. Die Ausrüstung kann mit

den gewonnenen Daten sensibel für unterschiedliche Einsatzmaterialien angepasst werden. Außerdem ist es möglich, durch Rückrechnung von elektrischen Betriebsdaten die Modelle der Berechnung des geometrischen Widerstandsvolumens zu verfeinern und Betriebsdaten hinsichtlich ihrer Güte zu beurteilen.

Anhang: Versuchsergebnisse in Tabellenform

Messwerte und zugehörige Schlackentemperaturen und zugeordnete Analysen in den Versuchen RKD 1 bis RKD 19 und RKD real

Zusammenstellung der Schlackenanalysen in den einzelnen Versuchen RKD 1 bis RKD 19 und RKD real

Messwerte und zugehörige Schlackentemperaturen und zugeordnete Analysen in den Versuchen RKD 1 bis RKD 19 und RKD REAL

RKD	Temp. [°C]	1300	1325	1350	1375	1400	1425	1450	1475	1500	1525	1550	1575	1600	1625	1650	1675
1	El. Leitf. [S/cm]		0,029	0,039	0,053	0,079	0,162	0,284	0,406	0,507	**0,575**	**0,649**	**0,735**	**0,81**	**0,89**		
2									0,072	0,149	**0,17**	**0,192**	**0,212**	**0,23**	**0,25**		
3							0,001	0,005	0,014	0,025	0,059	0,076	**0,237**	**0,311**	**0,36**	**0,42**	**0,49**
4			0,018	0,022	0,027	0,038	0,051	0,061	0,076	0,088	0,109	0,142	0,201	0,301	**0,584**	**0,819**	**0,879**
5			1,981	2,183	2,464	2,805	3,034	3,555	3,899	4	4	**4,5**	**4,5**	**5**	**5,3**	**5,6**	
6			0,005	0,007	0,009	0,014	0,026	0,079	0,152	0,158	0,182	**0,207**	**0,233**	**0,248**	**0,265**	**0,29**	
7			0,016	0,026	0,033	0,048	0,076	0,11	0,141	0,168	0,192	0,219	**0,246**	**0,274**	**0,275**	**0,285**	**0,29**
8									0	0,17	0,323	0,398	0,468	**0,514**	**0,575**	**0,575**	
9		0,045	0,055	0,066	0,081	0,104	0,134	0,171	0,23	0,317	0,438	**0,574**	**0,867**	**1,123**	**1,3**	**1,6**	
10									0	0,06	0,5	1,05	**1,43**	**1,9**	**2,21**	**2,5**	2,8
11		0,009	0,014	0,021	0,034	0,05	0,076	0,106	0,156	0,248	0,486	0,895	**1,028**	**1,094**	**1,1**	**1,15**	
12		0,014	0,02	0,028	0,045	0,0675	0,1175	0,24	0,4725	0,666	0,8225	0,9315	**1,059**	**1,139**	**1,236**	**1,31**	1,37
13		2,3	2,5	2,7	2,905	3,127	3,4	3,63	3,65	3,82	3,89	3,77	**5,81**	**6**	**6**		
14		0,017	0,025	0,034	0,054	0,076	0,111	0,166	0,319	0,576	0,691	**0,789**	**0,836**	**0,9**	**0,95**	**1**	
15		0,016	0,023	0,038	0,056	0,083	0,125	0,212	0,434	0,582	0,632	**0,691**	**0,789**	**0,853**	**0,91**	**0,96**	
16		0,24	0,262	0,302	0,352	0,434	0,583	0,811	1,017	1,169	1,318	1,454	1,615	**1,822**	**2**	**2,2**	
17			0,023	0,03	0,046	0,106	0,284	0,666	0,89	1,023	1,156	**1,284**	**1,433**	**1,599**	**1,75**	**1,85**	
18		unbrauchbar															
19				0,0755	0,139	0,229	0,296	0,341	0,3895	0,437	0,4875	0,541	**0,6**	**0,6525**	**0,7035**	**0,75**	0,8
REAL									0	0,22	0,32	0,39	**0,45**	**0,53**	**0,59**	**0,66**	**0,74**

Farbige Markierungen und berücksichtigte Analysen gemäß Abschnitt 6.1: IST-Analyse MITTELWERT-Analyse SOLL-Analyse SOLL-Analyse, extrapolierte Werte

Zusammstellung der Schlackenanalysen in den einzelnen Versuchen RKD 1 bis RKD 19 und RKD REAL

RKD	Anteile der Kom-	Al2O3			FeO			MgO			SiO2			Cr2O3		
	ponenten in Massen%	SOLL	IST	Ø	SOLL	IST	Ø	SOLL	IST	Ø	SOLL	IST	Ø	SOLL	IST	Ø
1		3	2,6	2,8	18,2	14,7	16,4	29,4	29,6	29,5	49,4	48,09	48,7			
2		3	2,7	2,9	0	0,1	0,0	27	30,8	28,9	70	62,93	66,5			
3		3	2,9	2,9	0	0,0	0,0	50	47,9	49,0	47	47,14	47,1			
4		3	2,7	2,8	17	14,1	15,6	50	50,9	50,5	30	29,55	29,8			
5		3	2,7	2,9	57	51,5	54,3	10	19,0	14,5	30	27,67	28,8			
6		3	2,6	2,8	17	12,3	14,7	10	25,6	17,8	70	58,21	64,1			
7		3	3,0	3,0	9,1	7,9	8,5	28,2	29,8	29,0	59,7	57,42	58,6			
8		3	3,2	3,1	9,1	8,2	8,7	39,7	41,8	40,8	48,2	44,76	46,5			
9		3	3,3	3,2	17,6	15,8	16,7	39,7	37,4	38,6	39,7	40,78	40,2			
10		3	2,9	3,0	37,6	29,6	33,6	19,7	27,3	23,5	39,7	35,66	37,7			
11		3	2,9	3,0	17,6	14,0	15,8	19,7	36,6	28,2	59,7	46,9	53,3			
12		3	3,0	3,0	18,2	15,1	16,7	29,4	31,8	30,6	49,4	47,51	48,5			
13		3	2,7	2,9	57	53,0	55,0	10	17,3	13,7	30	27,0	28,5			
14		2,9	2,9	2,9	17,7	14,4	16,1	28,7	32,6	30,7	48,2	46,13	47,2	2,5	2,4	2,5
15		2,9	2,6	2,7	17,3	13,5	15,4	27,9	31,4	29,7	46,9	40,98	43,9	5	4,9	5,0
16		3	3,3	3,1	16,3	13,4	14,9	26,4	31,2	28,8	44,4	40	42,2	10	7,9	8,9
17		3	2,9	3,0	17,6	12,2	14,9	19,7	32,9	26,3	59,7	47,9	53,8			
18	unbrauchbar	3	2,7	2,8	17	15,6	16,3	10	36,4	23,2	70	40,4	55,2			
19		3	2,8	2,9	23,3	21,4	22,4	13,7	18,5	16,1	60	55,9	58,0			
REAL		4,19	5,0	4,6	17,9	16,4	17,2	29,6	36,2	32,9	52,5	46,2	49,4			

SOLL-Analyse: Analyse der synthetisch hergestellten Ausgangsschlacke IST-Analye: Analyse der getesteten Schlacke nach dem Versuch Ø-Analyse: Mittelwert beider Analysen

Literaturverzeichnis

[Adachi 1961] Adachi, A., Ogino, K., Yoyuen (Fused Salts) 1, Seite 151, 1961, zitiert nach **[Slagatlas 1995]**, Abb. 14.96, Seite 584

[Algermissen 2014] Algermissen, D., Mudersbach, D., König, R., Naujock, A., Rose, L., „Messung der elektrischen Leitfähigkeit von flüssigen Schlacken“, „Schlacken aus der Metallurgie“, Band 3, TK-VIVIS-Verlag, 2014

[Anglo 2019] Internetquelle, Anglo American PLC, Unternehmenshomepage, URL: https://www.angloamerican.com/products/platinum, abgerufen am 24.2.2019

[ARD Börse 2019] Internetquelle, Börse in der ARD, „Die Profiteure des Nickelbooms“, URL: https://boerse.ard.de/anlagestrategie/branchen/die-profiteure-des-nickel-booms100.html , abgerufen am 16.2.2019

[BGR 2017] Nickel, Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, September 2017

[Black Smith 2013] The World’s Worst 2013: The top ten toxic threats, Black Smith Institute, New York, 2013

[Bodnar 1975] Bodnar, L., Bobok, L., Schmiedl, J., „Electrical conductivity of slag systems Fe-O-SiO_2-X”, 3. International conference on molten salt chemistry”, Warschau, 1979

[COMETAL 2012] Produktinfo Ferro Nickel, COMETAL S.A. Spanien, 2012

[Coudurier 1985] Coudurier, L., Hopkins, D.W., Wilkomirsky, I., “Fundamentals of Metallurgical Processes”, 2nd Edition, Seiten 212-219, Pergamon Press, Oxford, 1985

[CUNICO FENI 2015] Unternehmensbroschüre CUNICIO, “Europe`s Leading Ferronickel Producer”, Cunico Resources, Oktober 2015

[Cunico Process 2013] Desevedavy/Traykov, “From ore to ferronickel – a step by step description of our process”, FENI INDUSTRIES, Cunico Resources, Juli 2013

[DC Smelter 2011] Degel, R. ,Schmale, K., Köneke, M., Schmieden, H., „Application potential of SMS DC smelter technology for the pyrometallurgical industry in South Africa”, Southern African Pyrometallurgy, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, March 2011

[DE 102013224610 2015] König, R., et.al., Patentanmeldung „Ofenanlage“, DE 10 2013 224 610 A1, Offenlegung 2015

[Degel 2007] Degel, R., et.al. ,“Design of a modern large capacity FeNi smelting plant”, Innovation in Ferroalloy Industry, Infacon XI, 2007

[DERA Kupfer 2013] Deutsche Rohstoffagentur, Rohstoffrisikobewertung – Kupfer, Berlin, 2013

[Downing 1966] Downing, J. H., Urban. L., “Electrical Conduction in Submerged Are Furnaces”, Seiten 337-344, Journal of Metals, Vol. 18, März 1966

[Durrer 1942] Durrer, R., „Die Metallurgie des Eisens“, Seiten 817, 819, Verlag Chemie, 1942

[Durrer/Volkert 1972] Durrer/Volkert, „Metallurgie der Ferrolegierungen“, Springer-Verlag, 2 . Auflage, 1972

[DWN 2018] Internetquelle, in: Rohstoffe, „Nickel-Knappheit bedroht Zukunft der Elektro-Mobilität“, Deutsche Wirtschafts Nachrichten, veröffentlicht: 25.07.18 17:17 Uhr, URL: https://deutsche-wirtschafts-nachrichten.de/2018/07/25/nickel-knappheit-bedroht-zukunft-der-elektro-mobilitaet/, abgerufen am 26.07.2018)

[Eger 1956] Eger, G., „Handbuch der technischen Elektrochemie“, 4. Band, Elektroöfen, Akademische Verlagsgesellschaft Geest&Portig KG, Leipzig, 1956

[Eljutin 1953] Eljutin, W.P., Pawlow, J.A., Lewin, B.E., „Ferrolegierungen“, VEB Verlag Technik, Berlin, 1953

[Ferro Alloys Conference 2013] Liu, K., General Manager SinoMinemet Intl Co, China, “NPI Application in China”, 29TH INTERNATIONAL FERRO ALLOYS CONFERENCE Nov. 2013, Barcelona, Spanien, 2013

[Fischer 1975] Fischer, W.A., Janke, D., „Metallurgische Elektrochemie“, Abschnitt 4, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 1975

[FONA 2013] König, R., „Rohstoffintensive Produktionsprozesse - Erhöhung des Ausbringens hochwertiger Metalle aus Schlacken mit einem neuen Ofensystem“, 10. BMBF-Forum für Nachhaltigkeit, Leipzig, September 2013

[Gashi 2013] Gashi, Z., Gashi, I., Lohja, N., „Rotating Furnace Simulation Laboratory „Linder“ in Order of increasing Nickel-ores Prereduction“, Metalurgia international, Band 18, Seiten 149-151, Januar 2013

[Gasik Handbook Ferroalloys 2013] Gasik, M., „Handbook of Ferroalloys“, Abschnitte 4.1, 10.2 und 10.3, Elsevier Verlag, 2013

[Glencore 2013] GLENCORE Firmenveröffentlichung, “The Realities of the Nickel Market”, November 2013

[Habashi 1997] Habashi, F., “Handbook of Extractive Metallury”, Vol. 2, Kapitel 12.1 und 12.2, Wiley-VCH, 1997

[Handbuch Urformen 2013] Günter Spur , „HANDBUCH URFORMEN“, Kapitel 1.4, Seite 131, Carl Hanser Verlag, 2013

[Handogo 1992] Handogo, B. P., „Electrical conductivities in liquid ferromagnesium silicates”, Masterarbeit bei Prof. Toguri, Universität Toronto, 1992

[Hansmann 2018] Internetquelle, Godmade Trader der Börse Go AG, Hansmann, T., „Nickel markiert frisches 2018er-Tief“, URL: https://www.godmode-trader.de/artikel/nickel-markiert-frisches-2018er-tief,6625894 , abgerufen am 16.2.2019

[Hanssen 2011] Hanssen, T.G.,” Information Technology and Melting Furnaces”, The Engineering Conference Southern Norway, May 2011

[Hasse 2000] Hasse, S., „Giesserei Lexikon“, Seite 1095, Fachverlag Schiele & Schoen, Berlin 2000

[Investing News 2018] Internetquelle, Innspired Investing News, in: „Nickel Bull Market Tied to Strong Growth in Stainless Steel and Electric Vehicle Demand”, veröffentlicht 29.Mai 2018, URL: https://investingnews.com/daily/resource-investing/base-metals-investing/nickel-investing/global-nickel-production-and-demand-tied-to-strong-growth-in-stainless-steel-and-electric-vehicle-demand/ , abgerufen am 14.2.2019

[Item 2018] Internetquelle, Item GmbH, Unternehmenshomepage, URL: https://glossar.item24.com/glossarindex/artikel/item/lichtbogenofen.html, abgerufen am 7.12.2018

[IUPAC 2019] Internetquelle, IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2. Auflage. Herausgeber A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) erstellt von S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. URL: https://doi.org/10.1351/goldbook, abgerufen am 3.8.2019

[Ivanov 2002] Ivanov, O., „Metallurgische Grundlagen zur Optimierung von Hochofenschlacken mit Bezug auf die Alkalikapazität“, Dissertation, Abschnitt 3.1.1, Seiten 16-18, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2002

[Jaccard 2011] Jaccard, L.R., Submerged Arc Furnaces – ideal operational parameters”, 18. Steelmaking Conference IAS, Rosario, Santa Fe, Argentina, 2011

[Jiao 1988] Jiao, Q, Themelis, N.J., “Correlations of Electrical Conductivity of Slag Composition and Temperature”, Metallurgical Transactions B, Vol. 19B, Springer TMS ASM, Februar 1988

[JOM 2017] Warner et. al., “JOM World Nonferrous Smelter Survey” Part IV: Nickel sulfide, JOM Magazin der TMS, April 2007

[Kalisch 2017] Kalisch, et. al, „Effiziente Metallrückgewinnung aus NE-Metallschlacken – Potentiale des Elektrolichtbogenofens“, Mineralische Nebenprodukte und Abfälle, Band 4, TK-VIVIS-Verlag, 2017

[Kato 1969] Kato, M, Minowa, S., “Trans. Iron Steel Inst. Japan 9“, Seiten 39-49, 1969, zitiert nach **[Schlackenatlas 1981]**, Abb. 40/41, Abb. 45, Seite 277, Seite 279

[Kawabara 1978] Kawabara, M., Universität Kyushu, übersetzt aus dem Japanischen, “Elektrische Leitfähigkeit von Na_2O-SiO_2-MgO- und CaO-SiO_2-MgO-Schmelzen”, Vol. 42, Seiten 618-623, Nippon Kinzoku Gakkaishi, 1978

[König Haiduk 1988] König H. Chr., Haiduk, W., „Entwicklungstendenzen bei der Erzeugung von Silizium-Metall“, Dechema Monographien Band 112, VCH Verlagsgesellschaft, 1988

[König Köneke 2018] König, R., Köneke, M., Liedtke, A., Nörthemann, R., „Optimierung von Recycling-Prozessen durch Variationen in Prozess- und Konstruktionstechnik eines Submerged Arc Furnaces (Elektroreduktionsofen)“, Recycling und Rohstoffe, Band 11, VIVIS-Verlag, Berlin, 2018

[König Rath 1994] König, H., Rath, G., „Der Elektroofen – Sein Einfügen in die Komplexität der NE – Metallurgie“, Energieeinsparung bei metallurgischen Prozessen, Heft 72, GDMB, 1994

[König Schmidl 2013] König, R., Schmidl, J., Warczok, A., et.al.: “Highly efficient slag cleaning - latest results from pilot-scale tests”, Cobre 2013, Santiago de Chile, 2013

[Kunze 2001] Rath,G., Degel, R., Kunze, J., „Status Report on Pyrometallurgical Ferronickel Production”, SMS DEMAG AG, INFACAON 9, Quebec, Kanda, 2001

[Laborplatina 2010] Lieferprogramm Katalog, Labor-Platina Ltd., Pilisvörösvár, Ungarn, 2010

[L'état du monde 2005] „L'état du monde 2005, annuaire économique géopolique mondial“, La Découverte / Boréal, 2004

[Magnussen 2018] Magnussen, T. E., “Basic parameters in the operation and design of submerged arc furnaces, with particular reference to production of high-silicon alloys”, The Journal of the Southern African Institute for Mining and Metallurgy, Vol. 118, Juni 2018

[McDonough 2014] McDonough, W. F., “Compositional Model for the Earth's Core”, in: The Mantle and Core, Hrsg. R. W. Carlson, Treatise on Geochemistry, Bd. 3, Seiten 559–577, Elsevier, 2014

[McKinsey 2017] Campagnol, N. et.al., McKinsey & Company, “ The future of Nickel. A class act”, November 2017

[Merck 2019] Sicherheitsdatenblatt SiO_2, Merck Sigma-Aldrich, Taufkirchen, 2019

[Messer Group 2018] Internetquelle, Unternehmenshomepage, URL: https://www.messergroup.com/de/ironandsteel/steel/electricarcfurnace, abgerufen am 7.12.2018

[metals-hub 2019] Internetquelle, Unternehmenshomepage, URL: https://www.metals-hub.com/de/ , abgerufen am 26.2.2019

[Mills 2011] Mills, K., “The estimation of slag properties”, Short course, Kapitel 4.6.3, Seiten 25-26, Southern African Pyrometallurgy, 2011

[Möllenkamp 1971] Möllenkamp,F.-W., Haiduk, W., „Entwicklungstendenzen in der Erzeugung von Ferrolegierungen in Elektroreduktionsanlagen“, Klepzig Fachberichte, Heft 1, 1971

[Monasch 1934] Monasch B., „Die Entstehung des Lichtbogens“, in: Der elektrische Lichtbogen bei Gleichstrom und Wechselstrom und seine Anwendungen, Springer, Berlin, Heidelberg, 1934

[Mori 1952] Mori, K., Matsushita, Y., „Tetsu to Hagane 38“, Seiten 365ff. und 531ff., archiviert bei Japan Science and Technology Agency, 1952, , vgl. auch **[Schlackenatlas 1981]**, Seite 261, Abb. 6 und Seite 273, Abb. 32

[Mudd 2009] Mudd, G. M. et. al. “Nickel Sulfide Versus Laterite: The Hard Sustainability Challenge Remains”, Proc. “48th Annual Conference of Metallurgists”, Canadian Metallurgical Society, Sudbury, Ontario, Canada, August 2009.

[Narita 1975] Narita, K., et. al., The Electrical Conductivity of $CaO-SiO_2-Fe_tO$ Slag, Tetsu-to-Hagane 61, 1975

[Naudé 2010] Naudé, C. P., Shapiro, M. D., “Implementation of the first commercial scale DC smelter for ferronickel production from low grade laterite ores—technology building blocks and lessons learned”, The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 110, SAIMM, Johannesburg, 2010

[Nornickel 2019] Internetquelle, Unternehmenshomepage, https://www.nornickel.com/business/assets/south-africa/ , abgerufen am 25.07.2019

[NPE 2018] „Fortschrittsbericht 2018 Markthochlaufphase“, Nationale Plattform Elektromobilität, Gemeinsame Geschäftsstelle Elektromobilität der Bundesregierung (GGEMO), Berlin, Mai 2018

[NZZ 2015] Gmür, H., „Was vom neuen Unternehmen zu erwarten ist“, Neue Züricher Zeitung, Ausgabe 21.3.2015, Zürich 2015

[Optris 2019] Firmenbroschüre, Optris GmbH, Berlin, 2019

[Pawlek 2010] Pawlek, F., „Metallhüttenkunde“, Kapitel 32.2.2, de Gruyter, 1983, Nachdruck 2010

[Pierr 2019] Pierr, T., Siliciumdioxid (SiO_2) Stoffsteckbrief, Chemieingenieurwesen, FH Münster, 2019

[Rath 1974] Rath, G., Roth, H., „Beitrag zur Calciumkarbiderzeugung durch Elektroreduktion“, elektrowärme international, Heft A4, 1974

[Refratechnik 2012] Broschüre „Repromat, der ideale Schlackenkonditionierer“, Refratechnik Casting GmbH, Düsseldorf, Juli 2012

[Reinert 2002] Prof. Dr.-Ing. Uwe Reinert et. al., „Einfluss von Legierungselementen“, Hochschule Bremen university of applied sciences, Bremen, 2002

[Riss 1963] Riss, A., Khodorovsky, Y., ”Production of Ferroalloys”, Foreign Language Publishing House, Moskau, 1963

[Rohde 2017] Rohde, R., „Indonesien erlaubt weiter den Export bestimmter Metallerze“, in: GTAI Germany Trade and Invest, 23.1.2017

[Römpp 1995] Römpp Chemie Lexikon, Hrsg.: Falbe, J., Regitz, M., Paperback-Ausgabe, Thieme Verlag, Stuttgart, 1995

[Routschka 2007] Routschka, G. (Hrsg.), Woutnow, H., (Hrsg.), Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe: Aufbau – Eigenschaften – Prüfung, Vulkan-Verlag, Essen, 2007

[Rüdenberg 1953] Rüdenberg, R., Elektrische Schaltvorgänge, Springer Verlag, Berlin, 1953

[Ruhrkohle 1984] Ruhrkohlen-Handbuch, 6. Auflage, Seite 91, Verlag Glückauf, Essen, 1984

[Rutherford 2019] Internetquelle, Uniterra, Häufigkeit der Elemente, in : Rutherford Online – Lexikon der Elemente, veröffentlicht 1999, URL: http://www.uniterra.de/rutherford/tab_hauf.htm, abgerufen 14.02.2019

[Schlackenatlas 1981] Schlackenatlas, Kapitel 9, Seiten 258ff., Hrsg. VDEh, Verlag Stahleisen mbH Düsseldorf, 1981

[Slagatlas 1995] Slag Atlas, 2nd Edition, Kapitel 14f., Seiten 557ff., Seite 599, Hrsg. VDEh, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1995

[SMM 2019] Internetquelle, Unternehmenshomepage, SMM, Facility introduction, URL: http://www.smm.co.jp/E/corp_info/group_domestic/refining/hyuga/kyoten.html , abgerufen am 16.2.2019

[SMS Archiv 2012] SMS group GmbH, interne, archivierte, anonymisierte Projektierungsdaten, Düsseldorf, 2004-2012

[SMS IR 2014] SMS group GmbH, Verkaufsprospekt IR-Abstichtemperaturüberwachung, Düsseldorf, 2014

[SMS 2017] SMS group GmbH, interner Entwicklungsbericht, Düsseldorf, 2017

[SMS Daten 2017] SMS group GmbH, interne, anonymisierte Betriebsdatenaufzeichnungen aus Test, 2017

[SNNC 2019] Internetquelle, Unternehmenshomepage Posco SNNC Ltd., „Process and Products“, URL: http://www.snnc.co.kr/eng/pages/02product/product_list02.php, abgerufen am 26.2.2019

[Steel 1972] “Handbook on properties of liquid iron and slag”, Hrsg. “The Iron and Steel Institute of Japan”, Seiten 244-286, Tokio, 1972, zitiert nach **[Schlackenatlas 1981],** Seite 264, Abb. 12

[Sumitomo 2017] Sumitomo, Veröffentlichung, „Integrated Report 2017“ (Rechenschaftsbericht), 2017

[Thyssenkrupp Industrial Solutions 2002] Thyssenkrupp Industrial Solutions AG, Beckum, 2002 (Abdruck mit freundlicher Genehmigung)

[Tsingsghan 2008] Präsentation TSINGSGHAN HOLDING GROUP, Slide 15, Oktober 2008

[TUB 2011] TU Berlin, Fakultät III, Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie, Blockkurs Teil 2 „Statistische Versuchsplanung“, Berlin, 2011

[Uni Münster 2010] Skript “Anorganische und Analytische Chemie für Lehramt”, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (WWU), Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Münster, 2010

[USGS 1994-2018] “USGS Minerals Yearbook 1994”, USGS, 1994 bis “USGS Minerals Yearbook 2018”, USGS, 2018

[USGS 2015] “USGS Minerals Yearbook 2015”, Advance Release, World review, USGS, 2015

[USGS 2018] “Mineral Commodity Summaries”, USGS, January 2018

[Vernier 2019] Internetquelle, Dynatech Messtechnik, Messwerterfassung, Vernier Leitfähigkeitssensor, URL: https://www.dynatech.de/vernier-leitfahigkeitssensor.html?utm_source=1&gclid=EAIaIQobChMIzL3576jF3wIVjMqyCh0uPQivEAkYBiAEgK1yPD_BwE, abgerufen am 09.03.2019

[Victorovich 1984] Victorovich, G.S., Diaz, C., Vallbacka, D.K., “Electrical Conductivity of Ferromagnesian Silicates”, Proceedings of International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Seiten 907ff., Lake Tahoe, Nevada, USA, 1984

[Voermann 2004] Voermann, N., Gerritsen, T., Candy. I., Stober, F., Matyas, A., „Developments in Furnace Technology for Ferronickel”, Tenth International Ferroalloys Congress INFACON X, Kapstadt, Südafrika, Februar 2004

[wallstreet:online 2014] Internetquelle, Schulte, Jörg: Nickel, die Vorkommen, in: Wallstreet-online, veröffentlicht 19.11.2014, URL: https://www.wallstreet-online.de/nachricht/7187914-rohstoff-nickel-nickel-vorkommen , abgerufen am 14.2.2019

[Werkstoffkunde 2011] Schwab, R., Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung, Wiley Verlag, 2011

[Westly 1975] Westly, J., “Critical Parameters in Design and Operation of Submerged arc furnaces”, Ferroalloy and environmental activities 47, 1975

[Winterhager 1961] Winterhager, H., Kammel, R., „Struktur und Eigenschaften der Metallhüttenprozesse“, Erzmetall, Band 14, Heft 9, GDMB, Clausthal-Zellerfeld, 1961

[Winterhager Greiner 1966] Winterhager, H., Greiner, L., Kammel, R., „Untersuchungen über die Dichte und die elektrische Leitfähigkeit von Schmelzen der Systeme CaO-Al_2O_3-SiO_2 und CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Schmelzen“, Forschungsberichte des Landes NRW Nr.1630, Köln/Opladen, 1966

[Winterhager Kammel 1961] Winterhager, H., Kammel, R., „Struktur und Eigenschaften der Metallhüttenprozesse“, Erzmetall, Band 14, Heft 7, GDMB, Clausthal-Zellerfeld, 1961

[Yokogawa 2014] Manual Messgerät, Firma Yokogawa, 2014

[Zahorszki 1999] Zahorszki, F., Specht, V., „Slag detection on IR basis with a slag detection system“, Stahl und Eisen, Heft 11, 1999

[Zhang 2009] Zhang, G.-H., Chou, K.-C., “A new model for evaluating the electrical conductivity of nonferrous slag”, International Journal of Minerals Metallurgy and Materials 16(5), Seiten 500-504, Oktober 2009

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1: Globale Nickelproduktion und globaler Verbrauch, mit einer Trendlinie für die Produktion [Mudd 2009]

Abb. 2: Verkauf von Elektro-PKW in Deutschland und Förderprogramme [NPE 2018]

Abb. 3: Nickelvorkommen und Nickelförderung, Vergleich 2011 und 2016 [BGR 2017]

Abb. 4: Nickelproduktion und Weltmarktpreis seit 1990, nach [USGS 1994-2018] und [BGR 2017]

Abb. 5: Anteile einzelner Firmen an der weltweiten Nickelförderung 2016 [BGR 2017]

Abb. 6: FeNi-Anlagen des Glencore-Konzerns [Glencore 2013]

Abb. 7: Spezifische Kosten (pro t) der NPI Produktion in China in 2008 [Tsingsghan 2008]

Abb. 8: Kostenstruktur der NPI Produktion in älteren Elektroöfen in China [Tsingsghan 2008]

Abb. 9: Kostenstruktur neuer NPI Projekte mit Elektroofen in China [Tsingsghan 2008]

Abb. 10: Ferronickelgewinnung Werk Doniambo, nach [Pawlek 2010]

Abb. 11: Prozessschaubild der Cunico FENI Anlage [CUNICO FENI 2015]

Abb. 12: Trommel zum Aufreiben [Cunico Process 2013]

Abb. 13: Drehrohr [Thyssenkrupp Industrial Solutions 2002]

Abb. 14: Prinzipskizze eines Elektroreduktionsofens, nach [Cunico Process 2013]

Abb. 15: Chargier-System zweier rechteckiger FeNi-SAF [Degel 2007]

Abb. 16: Schlackenzusammensetzungen verschiedener FeNi-Ofenanlagen mit Azidität [Degel 2007]

Abb. 17: Schlackenzusammensetzung einer südkoreanische Schlacke, eingezeichnet im Ternärdiagramm (blauer Punkt)

Abb. 18: Kelly-Faktor k für FeSi-SAF [Jaccard 2011]

Abb. 19: Leistungskurven, Leistungsfaktoren und Wärmebilanzierung eines Karbidofens [Rath 1974]

Abb. 20: Elektroden- und Elektroreduktionsofen-Geometrie [König Haiduk 1988]

Abb. 21: Eingefrorener Versuchsofen, SINTEF – Labor, Trondheim (eigene Aufnahme)

Abb. 22: Modell Reaktionszone und Energieeintrag [König Haiduk 1988]

Abb.23: Kumulierte Häufigkeit einzelner C3-Werte bei FeSi75-SAF (nach der Originaldarstellung) [Westly 1975]

Abb. 24: Vergleich der Auslegungsparameter J1, Kelly und C3 [Jaccard 2011]

Abb. 25: Blick auf die Mölleroberfläche und die Elektroden eines FeSi-SAF (eigene Aufnahme)

Abb. 26: Blick in einen SAF mit Schlackenbad [FONA 2013]

Abb. 27: System der elektrischen Widerstände im Schlackenbad in Aufsicht und Querschnitt [König Rath 1994]

Abb. 28: Aufteilung der horizontalen und vertikalen Widerstände [König Rath 1994]

Abb. 29: Horizontale und vertikale Widerstandsvolumina im Schlackenbad [König Rath 1994]

Abb. 30a-d: Einfluss von Parameteränderungen auf die Aufteilung des Energieeintrags für beispielhafte Ofenparameter [König Rath 1994]

Abb. 31: Bedeutung des Verlustwiderstandes in Abhängigkeit vom Nutz-/Badwiderstand [König Rath 1994]

Abb. 32: Beispielhafter Weg der elektrischen Auslegung

Abb. 33: Einfluss der Reaktanz auf die Transformatorleistung als Funktion des Gesamtwiderstands

Abb. 34: Auszug aus Patentschrift DE 102013224610, Original Handzeichnung [DE 102013224610 2015]

Abb. 35: Rechteckiger FeNi-SAF mit gerader Decke [SMS 2017]

Abb. 36: Rechteckiger FeNi-SAF mit gewölbter Decke [SMS 2017]

Abb. 37: 3D Simulation der Beschickung eines 6-Elektroden-SAF [Degel 2007]

Abb. 38: Metallabstich in eine Pfanne (eigene Aufnahme)

Abb. 39: Dreistoffdiagramm CaO-SiO_2-MgO [Slagatlas 1995]

Abb. 40: Dreistoffdiagramm mit skalierter Schlackenzusammensetzung, nach [Slagatlas 1995]

Abb. 41: Struktur von Siliziumoxiden, Kristallgitter, (a) fester Zustand, (b) schmelzflüssiger Zustand [Coudurier 1985]

Abb. 42: Einfluss von Flussmitteln/Zusätzen auf die Aktivierungsenergie einer SiO_2-Schmelze [Coudurier 1985]

Abb. 43: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von Al_2O_3-CaO Schlacken als Funktion der Temperatur [Mori 1952]

Abb. 44: Spezifische elektrische Leitfähigkeit für SiO_2-CaO Schlacken als Funktion der Temperatur [Steel 1972]

Abb. 45: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von FeO-MnO-SiO_2-Schmelzen [Mori 1952]

Abb. 46: Einfluss des Zulegierens von Metalloxiden zu einer Ausgangsschlacke mit 14 % Al_2O_3, 43 % CaO und 43 % SiO_2 bei 1.400 °C Schlackentemperatur [Schlackenatlas 1981]

Abb. 47: Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von FeOx-SiO_2-Schmelzen [Slagatlas 1995]

Abb. 48: Linien gleicher elektrischer Leitfähigkeit von Al_2O_3-MgO-SiO_2-Schmelzen bei 1.500 °C, 1.600 °C und 1.700 °C, zusammengestellt aus mehreren Messungen [Slagatlas 1995]

Abb. 49: Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 1300 °C aufgetragen in ein Pseudo-Ternärdiagramm [Slagatlas 1995]

Abb. 50: Leitfähigkeiten in logarithmischer Darstellung für drei ausgewählte Schlackenproben [Victorovich 1984]

Abb. 51: Elektrische Leitfähigkeiten für ausgewählte FeO-MgO-SiO_2-Schlacken bei 1.400 °C [Slagatlas 1995]

Abb. 52: Neue Auswertung und Darstellung der elektrischen Leitfähigkeiten der von Victorovich [Victorovich 1984] gemessenen Schlacken, Angaben in Massen-Anteilen, Leitfähigkeit in S/cm

Abb. 53: Elektrische Leitfähigkeiten unterschiedlicher Schlackenzusammensetzungen (**Tab. 19**) in Abhängigkeit der Temperatur [Winterhager 1961]

Abb. 54: Elektrische Leitfähigkeit einer MgO-CaO-SiO_2-Schlacke als Funktion des MgO-Gehalts bei 1.550 °C [Kawabara 1978]

Abb. 55: Elektrische Leitfähigkeit einer MgO-CaO-SiO_2-Schlacke als Funktion des MgO-Gehalts bei verschiedenen SiO_2-Gehalten bei 1.550 °C [Kawabara 1978]

Abb. 56: Linien gleicher elektrischer Leitfähigkeit einer MgO-CaO-SiO_2-Schmelze bei 1.550 °C [Kawabara 1978]

Abb. 57: Versuchsapparatur an der Universität Toronto [Handogo 1992]

Abb. 58: Vergleich der von [Victorovich 1984] untersuchten Schlacken Δ mit den von [Handogo 1992] untersuchten Schlacken • [Handogo 1992]

Abb. 59: Vergleich der Messergebnisse synthetischer Schlacken mit dem Messergebnis einer Originalschlacke mit ca. 20 % FeO des Werkes „Falcondo“ [Handogo 1992]

Abb. 60: Elektrische Leitfähigkeit einer SiO_2-FeO-MgO-Schlacke bei 18 % FeO-Gehalt und MgO-Anteilen zwischen 23 % und 28 %, nach [Handogo 1992]

Abb. 61: Elektrische Leitfähigkeit einer SiO_2-FeO-MgO-Schlacke bei 29 % FeO-Gehalt und MgO-Anteilen zwischen 20 % und 26 %, nach [Handogo 1992]

Abb. 62: Elektrische Leitfähigkeit einer SiO_2-FeO-MgO-Schlacke bei 29 % FeO-Gehalt und MgO-Anteilen bei 39 % FeO-Gehalt und MgO-Anteilen zwischen 13 % und 22 %, nach [Handogo 1992]

Abb. 63: System der Widerstände im FeNi-Lichtbogenbetrieb

Abb. 64: IR-Schmelzentemperatur-Messkamera (eigene Aufnahme)

Abb. 65: Auswertung des IR-Kamerabildes mit Temperaturskala [SMS IR 2014]

Abb. 66: Labormessgerät zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit [Vernier 2019]

Abb. 67: Testaufbauten zur Bestimmung von Leitfähigkeiten: a) Zwei-Elektroden-Messung zwischen Elektrode und Tiegel, b) Zwei-Elektroden-Messung mit einer Ringelektrode, c) Zwei-Elektroden-Messung mit zwei Stabelektroden, d) Vier-Elektroden-Messung mit Stabelektroden [Slagatlas 1995]

Abb. 68: Tammannofen am FEhS, Prinzipdarstellung [Algermissen 2014]

Abb. 69: Elektrodenhalterung und -führung (eigene Aufnahme)

Abb. 70: Zweimal zwei Elektroden und zentrales Thermoelement (eigene Aufnahme)

Abb. 71: Einflussgrößen für die Berechnung der Zellkonstante [Uni Münster 2010]

Abb. 72: Messumformer (rechts) und Datenlogger (links) (eigene Aufnahme)

Abb. 73: Vereinfachte, unvollständige Darstellung der Verfahren der Kupferproduktion

Abb. 74: Elektrische Leitfähigkeit im System FeO-SiO_2 in Abhängigkeit der inversen Temperatur [Slagatlas 1995]

Abb. 75: Elektrische Leitfähigkeit im System CaO-FeO-SiO_2 bei 1300 °C in S/cm [Slagatlas 1995]

Abb. 76: Messwerte des Versuchsaufbaus mit der beschriebenen „Kupferschlacke“ (FeO-SiO_2)

Abb. 77: Datenaufzeichnung von Temperatur und Leitfähigkeit der Original FeNi-Schlacke als Funktion der Zeit

Abb. 78: Schnitt durch den MgO-Tiegel mit erstarrter Schlacke nach Versuchsende (Originalschlacke) (eigene Aufnahme)

Abb. 79: Schlackenzusammensetzungen verschiedener FeNi-Ofenanlagen mit Azidität [Degel 2007], ergänzt um den geplanten Versuchsbereich (farbig transparent dargestellt)

Abb. 80: Messpunkte zur Bestimmung der Leitfähigkeiten im Ternärdiagramm FeO-MgO-SiO_2

Abb. 81: Schlackentemperatur und elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit im Verlauf des Versuchs RKD 1

Abb. 82: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 1

Abb. 83: Schnitt durch den erkalteten Tiegel des Versuchs RKD 1 (eigene Aufnahme)

Abb. 84: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 1 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 85: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 2

Abb. 86: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 2 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 87: Schnitt durch den erkalteten Tiegel des Versuchs RKD 2 (eigene Aufnahme)

Abb. 88: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 3 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 89: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 3

Abb. 90: Schnitt durch den erkalteten Tiegel des Versuchs RKD 3 (eigene Aufnahme)

Abb. 91: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 4

Abb. 92: Schnitt durch den erkalteten Tiegel des Versuchs RKD 4 (eigene Aufnahme)

Abb. 93: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 4 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 94: Elektrische Leitfähigkeit von FeO als Funktion der Temperatur [Slagatlas 1995]

Abb. 95: Elektrische Leitfähigkeit einer FeO-SiO_2-Schlacke mit 30 % SiO_2 (eingezeichnet), [Slagatlas 1995]

Abb. 96: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 5

Abb. 97: Schnitt durch den erkalteten Tiegel des Versuchs RKD 5 (eigene Aufnahme)

Abb. 98: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 5 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 99: Schnitt durch den erkalteten Tiegel des Versuchs RKD 6 (eigene Aufnahme)

Abb. 100: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 6

Abb. 101: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit von Versuch RKD 2 mit Versuch RKD 6 als Funktion der Schlackentemperatur

Abb. 102: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 6 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 103: Versuchsplan, Reihenfolge der Messungen im Vierstoffsystem Al_2O_3-FeO-MgO-SiO_2

Abb. 104: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 7

Abb. 105: Aufgezeichneter zeitlicher Verlauf der Schlackentemperatur und der elektrischen Leitfähigkeit im Versuch RKD 7

Abb. 106: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 7 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 107: Schnitt durch den erkalteten Tiegel des Versuchs RKD 7 (eigene Aufnahme)

Abb. 108: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 8

Abb. 109: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 8 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke, Vergleich mit den Versuchen RKD 1 (orange) und RKD 3 (grün) (jeweils SOLL-Werte)

Abb. 110: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten der Versuche RKD 1, RKD 3 und RKD 8 bei einer Temperatur von 1.575 °C in Abhängigkeit vom FeO-Gehalt

Abb. 111: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 9

Abb. 112: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 9 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 113: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 10

Abb. 114: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten der Versuche RKD 1, RKD 5 und RKD 10 bei einer Temperatur von 1.575 °C in Abhängigkeit vom FeO-Gehalt

Abb. 115: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 10 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 116: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 11 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 117: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 11

Abb. 118: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 12 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 119: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 12

Abb. 120: Vergleich der Leitfähigkeiten in den Versuchen RKD 1 und RKD 12 bei identischen Schlacken

Abb. 121: Einfluss von Cr_2O_3 (farbig markiert) auf die Leitfähigkeit, Beispiel [Slagatlas 1995]

Abb. 122: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 14

Abb. 123: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 14 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 124: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 15

Abb. 125: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 15 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 126: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 16 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 127: Sättigung einer Schlacke als Funktion des MgO-Gehaltes [Refratechnik 2012]

Abb. 128*:* Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 16

Abb. 129: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur in den Versuchen RKD 1/12 (0 % Cr_2O_3), RKD 14 (2,5 % Cr_2O_3), RKD 15 (5 % Cr_2O_3) und RKD 16 (10 % Cr_2O_3)

Abb. 130: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur in den Versuchen RKD 5 und RKD 13

Abb. 131: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 13 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 132: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 17 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 133: Ternäres Zustandsdiagramm der Versuche RKD 1/12 mit RKD 11 und RKD 17 mit Vergleich der SOLL- und IST-Analysen (Ausgangsanalyse, Endanalyse)

Abb. 134: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 17

Abb. 135: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur in den Versuchen RKD 11 und RKD 17

Abb. 136: Tammannofen Uni Duisburg-Essen (eigene Aufnahme)

Abb. 137: Schmelze im SiO_2-Tiegel im Tammannofen (eigene Aufnahme)

Abb. 138: Zerstörter SiO_2-Tiegel nach Versuch am FEhS (eigene Aufnahme)

Abb. 139: Zerlaufener SiO_2-Tiegel nach Versuch an der Uni Duisburg-Essen (eigene Aufnahme)

Abb. 140: Grenzschicht zwischen der Schlacke (rechts) und dem SiO_2-Tiegelmaterial (links) (eigene Aufnahme)

Abb. 141: Beispielhafte Darstellung von Platintiegeln [Laborplatina 2010]

Abb. 142: Platinstreifen zu Testzwecken in der Schlacke (eigene Aufnahme)

Abb. 143: Erweichungspunkt für den Versuch RKD 19

Abb. 144: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 19

Abb. 145: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD 19 mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke

Abb. 146: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten in den Versuchen RKD 11, RKD 17 und RKD 19 als Funktion der Schlackentemperatur

Abb. 147: Versuchsplan, Reihenfolge der Messungen im Vierstoffsystem Al_2O_3-FeO-MgO-SiO_2 (rote Ziffern) und im Fünfstoffsystem Al_2O_3-Cr_2O_3-FeO-MgO-SiO_2 (blaue Ziffern)

Abb. 148: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD real mit SOLL(blau)- und IST(rot)-Analyse der Schlacke und Vergleich mit der SOLL-Analyse (grün) der Schlacke im Versuch RKD 1/12

Abb. 149: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD real

Abb. 150: Ternäres Zustandsdiagramm des Versuchs RKD FeLeg-Schlacke mit Darstellung der Ausgangsanalyse

Abb. 151: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD FeLeg

Abb. 152: Veränderung des MgO-Gehaltes in der Schlacke während einer Messung mit MgO-armer Schlacke, als Funktion der Zeit und mit Vergleich der Änderungen des SiO_2- und FeO-Gehaltes

Abb. 153: Veränderung des MgO-Gehalts in der Schlacke während einer Messung mit MgO-armer Schlacke, als Funktion der Ofentemperatur

Abb. 154: MgO-Tiegel der Messreihe für das Reaktionsmodell nach dem Versuch (eigenes Foto)

Abb. 155: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 5, mit linearer Trendlinie und Prognose für 1.625 °C und 1.650 °C, vgl. **Abb. 96**

Abb. 156: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Schlackentemperatur im Versuch RKD 9, mit exponentieller Trendlinie und Prognose für 1.625 °C und 1.650 °C, vgl. **Abb. 111**

Abb. 157: Ternäres Zustandsdiagramm der untersuchten SiO_2-FeO-MgO-Schlacken (Messbereich farbig markiert)

Abb. 158: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.350 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 159: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.350 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 160: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.375 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 161: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.375 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 162: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.400 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 163: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.400 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 164: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.425 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 165: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.425 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 166: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.450 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 167: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.450 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 168: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.475 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 169: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.475 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 170: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.500 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 171: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.500 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 172: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.525 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 173: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.525 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 174: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.550 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 175: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.550 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 176: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.575 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 177: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.575 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 178: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.600 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 179: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.600 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 180: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.625 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 181: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.625 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 182: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.650 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 183: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.650 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 184: Elektrische Leitfähigkeit in S/cm bei 1.675 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 185: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.675 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Abb. 186: „Mutterschlacke“ und Metalloxid-Zusatz [Kato 1969]

Abb. 187: „Mutterschlacke“ und Zusatz u.a. von Cr_2O_3 [Kato 1969]

Abb. 188: „Mutterschlacke“ und unabhängiger Zusatz zahlreicher Komponenten [Kato 1969]

Abb. 189: Vergleich der Versuche RKD 1/12 (Mittelwerte beider Reihen, extrapoliert) und RKD 16; FeNi-Schlacke der angegebenen Zusammensetzung ohne Cr_2O_3-Zusatz (RKD 1/12) und mit 10 % Cr_2O_3-Zusatz (RKD 16)

Abb. 190: Vergleich der Schlackenleitfähigkeitsdiagramme bei verschiedenen Temperaturen

Abb. 191: Elektrische Leitfähigkeiten für ausgewählte FeO-MgO-SiO_2-Schlacken bei 1.400 °C , Variante der Darstellung der Versuche von Victorovich [Victorovich 1984] (vgl. **Abb. 52**) mit getauschten Diagrammachsen im Ternärdiagramm, nach [Victorovich 1984]

Abb. 192: Linear interpolierte Werte der Leitfähigkeit bei 1.400 °C aus den Versuchen von Victorovich [Victorovich 1984] (vgl. **Abb. 189**)

Abb. 193: Vergleich der Messungen für eine Schlackentemperatur von 1.600 °C der vorliegenden Arbeit (farbiger Bereich) mit der von Handogo [Handogo 1992] (schwarze, gebogene Linien)

Abb. 194: Graphische Überlagerung von ternärem Leitfähigkeits- und Phasendiagramm (1.500 °C)

Abb. 195: Graphische Überlagerung von ternärem Leitfähigkeits- und Phasendiagramm (1.500 °C) mit markiertem (graues Raster) Beispiel für die elektrische Leitfähigkeit im Bereich von Liquiduslinien

Abb. 196: Qualitative Darstellung der Temperaturverteilung im Schlackenbad bei Lichtbogenbetrieb (BLAU kalte Zonen, ROT heiße Zonen)[Henning 2004]

Abb. 197: Thermische Leitfähigkeit von schlackenähnlichen Gesteinen [Slag Atlas 1995]

Abb. 198: Vergleich der Schwankungen des Leistungseintrags mit und ohne eingeschaltete Thyristorregelung [Voermann 2004]

Abb. 199: Beispielhafte Basisverschaltung eines FeNi-SAF mit Thyristorsteuerung [Degel 2007]

Abb. 200: Schematische Darstellung eines DC-SAF [DC Smelter 2011]

Abb. 201: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit der MgO-SiO_2-Al_2O_3-Schlacke aus dem Versuch RKD FeLeg mit der Schlacke des Versuchs RKD 12

Abb. 202: Typische IR-Temperaturmess-Kamera [Optris 2019]

Abb. 203: Beispiel einer Aufzeichnung einer IR-Schlackentemperatur-Messkamera mit Messfeld und Temperaturanzeige [SMS 2017]

Abb. 204: Gemittelte Schlackentemperatur im zeitlichen Verlauf des Abstichs „9.15 Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

Abb. 205: Elektrische Betriebswerte im zeitlichen Verlauf des Schlackenabstichs „9.15 Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

Abb. 206: Gemittelte Schlackentemperatur im zeitlichen Verlauf des Abstichs „14.00 Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

Abb. 207: Elektrische Betriebswerte im zeitlichen Verlauf des Schlackenabstichs „14.00 Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

Abb. 208: Aufgezeichnete elektrische Leistung in den 5 Minuten vor dem Abstich „9.15 Uhr“ (Auszug aus **Abb. 203**) (zum Vergleich mit **Abb. 207**), nach [SMS Daten 2017]

Abb. 209: Aufgezeichnete elektrische Leistung in den 5 Minuten vor dem Abstich „14.00 Uhr“ (Auszug aus **Abb. 205**), nach [SMS Daten 2017]

Abb. 210: Ermittlung der Anzahl der Leistungsschwankungen > 2 MW während 5 min. vor Abstich „9.15 Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

Abb. 211: Ermittlung der Anzahl der Leistungsschwankungen > 2 MW während 5 min. vor Abstich „14.00 Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

Abb. 212: Vergleich der aufgezeichneten elektrischen Spannung und der Elektrodenposition in den 5 Minuten vor dem Abstich „9.15 Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

Abb. 213: Vergleich der aufgezeichneten elektrischen Spannung und der Elektrodenposition in den 5 Minuten vor dem Abstich „14.00Uhr“, nach [SMS Daten 2017]

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1: Nickelförderung und -reserven im Jahr 2017 in Tonnen und Reichweite der Minen, Stand 2017, nach [USGS 2018]

Tab. 2: Neuere Ferro-Nickel-Anlagen in China [Tsingsghan 2008]

Tab. 3: Typische Zusammensetzung einer FeNi-Legierung [CUNICO FENI 2015]

Tab. 4: Variationen der FeNi-Qualitäten auf dem Weltmarkt, Auszug [metals-hub 2019]

Tab. 5: Schlackenzusammensetzung SNNC [SNNC 2019]

Tab. 6: Kelly-Faktoren für verschiedene typische Produkte, nach [Gasik Handbook Ferroalloys 2013]

Tab. 7: Einfluss verschiedener Reduktionsmittel/Rohstoffqualitäten auf den Nutzwiderstand, nach [König Haiduk 1988]

Tab. 8: Entwicklungstendenzen bei Ferrolegierungsöfen aus Sicht des Jahres 1971 [Möllenkamp 1971]

Tab. 9: Auslegungsparameter für Ferrolegierungsöfen nach Gladkih und Kollegen [Gasik Handbook Ferroalloys 2013]

Tab. 10: Typische Herdbelastungen für typische Prozesse

Tab. 11: Vergleich zweier unterschiedlicher Erze mit ihrem Calcine, der entstehenden Schlacke und dem entstehenden Ferronickel sowie den zugehörigen Temperaturen [SMS Archiv 2012]

Tab. 12: Dichte verschiedener Legierungsmetalle [Durrer/Volkert 1972]

Tab. 13: Typische Schlacke eines SAF-Roheisenprozesses

Tab. 14: Elektrische Leitfähigkeit von CaO-Al_2O_3-SiO_2-Schmelzen [Winterhager Greiner 1966], Darstellung: [Schlackenatlas 1981]

Tab. 15: Elektrische Leitfähigkeit für MgO-SiO_2-Schmelzen [Fischer 1975]

Tab. 16: Berechnung dreier beispielhafter FeO-MgO-SiO_2-Schlacken, nach [Jiao 1988]

Tab. 17: Einfluss einiger Oxide auf das elektrische Leitvermögen von Eisenoxid-Silikatschmelzen [Winterhager 1961]

Tab. 18: Wechselwirkung von SiO_2/FeO und ZnO bzw. Al_2O_3 auf die elektrische Leitfähigkeit von Schlackenschmelzen [Winterhager 1961]

Tab. 19: Auszug aus der Untersuchung von Blei- und Kupferschlacken [Winterhager Kammel 1961]

Tab. 20: Von B. P. Handogo untersuchte Schlacken, Liquidustemperaturen und Leitfähigkeiten, nach [Handogo 1992]

Tab. 21: Analyse von Original FeNi-Schlacke aus Brasilien und Kontrollanalyse nach dem Versuch

Tab. 22: Angepasste Schlackenzusammensetzung für den Versuch RKD 19

Tab. 23: Schlackenzusammensetzung (Masssenanteile) der Original-Betriebsschlacke, vor und nach dem Versuch

Tab. 24: Analyse der Ferrolegierungsschlacke (Massenanteile) im Versuch RKD FeLeg, nach [SMS Daten 2017]

Tab. 25: Zeit- und Probenplan mit Analysen im Versuch RKD 20

Tab. 26: Alle Messreihen, ohne FeLeg-Schlacke, mit Ergebnissen (Großdarstellung im Anhang)

Tab. 27: Analysen der einzelnen Messreihen, jeweils zu Beginn, am Ende und als Mittelwert (Großdarstellung im Anhang)

Tab. 28: Vergleichsschlacke eines DC-SAF

Verzeichnis der Gleichungen

(1) Kalzinierung Nickelvorreduktion

(2) Kalzinierung Kobaltvorreduktion

(3) Kalzinierung Eisenvorreduktion

(4) Widerstand an der Elektrode

(5) Kelly-Faktor

(6) Der C3-Faktor

(7) Berechnung des elektrischen Badwiderstands

(8) Berechnung der Ofenleistung bei 3 Elektroden

(9) Berechnung der Ofenleistung bei 6 Elektroden

(10) Berechnung der Scheinleistung bei 3 Elektroden

(11) Berechnung der Blindleistung bei 3 Elektroden

(12) Berechnung der Blindleistung bei 6 Elektroden

(13) Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit einer FeO-CaO-MgO-Schlacke

(14) Berechnung der Zellkonstante

(15) Allgemeine Abhängigkeit der elektrischen Leistung vom elektrischen Widerstand und dem Quadrat des Stromes

Verzeichnis der wesentlichen Formelzeichen

A	Elektrodenverschiebung (Elektroofen)	[mm]
A	Fläche der Elektroden (Zellkonstante)	[cm²]
B	Basizität	[-]
d	Elektrodendurchmesser	[mm]
G	Gefäßdurchmesser	[mm]
H	Herddurchmesser	[mm]
I	Elektrodenstrom	[Ka]
j	Stromdichte in der Elektrode	[A/cm²]
P_b	Blindleistung	[kbW]
P_n	metallurgische Nutzleistung	[kW]
P_s	Scheinleistung/Transformatorleistung	[kVA]
P_v	Verlustleistung	[kW]
P_w	Wirkleistung	[kW]
Q	Heizenergie	[kW]
R	Widerstand	[mΩ]
R_b	Badwiderstand	[mΩ]
R_{hs}	Horizontaler, seitlicher Widerstand	[mΩ]
R_{hu}	Horizontaler Widerstand, Unterseite	[mΩ]
R_n	Nutzwiderstand	[mΩ]
R_v	Verlustwiderstand	[mΩ]
R_{vs}	Vertikaler, seitlicher Widerstand	[mΩ]
R_{vu}	Vertikaler Widerstand, Unterseite	[mΩ]
U_e	Elektrodenspannung	[V]
W	Wirkkreisdurchmesser	[mm]
X	Reaktanz	[mΩ]
Z	Impedanz	[mΩ]
λ	Spezifische elektrische Leitfähigkeit	[S/cm]

μ_{el}	Elektrischer Wirkungsgrad	[-]
κ	Spezifische elektrische Leitfähigkeit (beide Formelzeichen gebräuchlich)	[$\Omega^{-1}cm^{-1}$]
ρ	Dichte	[t/m^3]
$\cos \rho$	Leistungsfaktor Wirkleistung/Scheinleistung	[-]

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Offen im Denken

ub universitäts bibliothek

Diese Dissertation wird über DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/73750
URN: urn:nbn:de:hbz:464-20210119-132625-9

Alle Rechte vorbehalten.