

Modellierung metallothermischer Reaktionen –

Berechnung der Einsatzmischung unter Berücksichtigung energetischer Effekte

Jan-Christoph Stoephasius, Bernd Friedrich

Im Gegensatz zu konventionellen metallurgischen Verfahren können bei metallothermischen Reaktionen weder Zusammensetzung noch Temperatur während des Prozesses nachjustiert werden. Der gesamte Prozess wird daher wesentlich über die Zusammensetzung der Einsatzmischung gesteuert. Um den nicht trivialen Zusammenhang zwischen Einfluss- und Zielgrößen darstellen zu können, wurde daher ein Modell entwickelt, mit Hilfe dessen aus der gewünschten Legierungszusammensetzung und Pro-

zesstemperatur anhand praxisnaher Parameter die Zusammensetzung der Einsatzmischung berechnet werden kann. Zur Darstellung der Leistungsfähigkeit dieses Modells wird die Berechnung der Einsatzmischung zur aluminothermischen FeV-Herstellung vorgeführt.

Schlagwörter:

Metallthermie – Modellierung – Ausbeute – Ferrovanadium – Prozesstemperatur

Modelling of Metallothermic Reactions – Impact of Energy Effects on the Calculation of the Reaction Mixture

A metallothermic reaction is the exothermic pyrometallurgical reduction of a metal oxide or halide by a metal with higher affinity to oxygen or to halide respectively (Eq. 1). The heat resulting from the reaction usually leads to temperatures of above 2000 °C. The process temperature should be about 200 °C above the liquidus temperature of the slag phase in order to allow for the separation of the slag and metal phases after the reaction. A schematic drawing of an aluminothermic reaction is shown in Figure 1.

Usually the intrinsic heat of the reaction is not sufficient for the requirements of the process. Therefore, it is necessary to add booster and stabilizers respectively. Moreover, sometimes slag viscosity must be decreased by adding fluxes. Often the acceptable range of the process parameters is so small that a lot of experiments is necessary in order to find an optimised composition of the reaction mixture. Currently-used models for calculating the reaction mixture are limited to simple systems and not able to describe industrial processes very properly. At the IME Process Metallurgy and Metal Recycling, a new model has been developed to enhance the quality of these calculations.

SHEMTCHUSHNY [2] expressed a rule which predicts the reaction behaviour of a metallothermic mixture depending on the heat of reaction produced by one gram of reaction mixture. The problem with this method is the impossibility of transferring the results of one metal to another due to different heat capacities and varying heating behaviour. DAUTZENBERG [3] improved Shemtchushnys model by using the heat of the reaction produced by one mol of active reaction metal in the reaction mixture. However, using his rule, it is impossible to account for fluxes and stabilizers which do not change the amount of active reaction metal, but certainly change the process temperature and the reaction behaviour (Eq. 3-5).

One of the dominating parameters for every metallurgical process is the process temperature. Therefore, metallothermic reactions should also be conducted using this temperature instead of energy density in the reaction mixture as a parameter. The calculation of the theoretical process temperature can be realised by using an iterative thermochemical method. The enthalpy of the components in the reaction mixture (disequilibrium) at room temperature reduced by the energy losses during the process is equal to the enthalpy of the components in equilibrium at process temperature. The schematic block diagram of this method is shown in Figure 3.

If the calculated temperature differs from the targeted temperature, the composition of the reaction mixture has to be changed. Because the composition in the final metal phase should be independent of the heat of reaction and therefore constant during this changing, a model with several independent influencing variables (temperature, composition/ mass of the metal/ slag phase, etc.) must be used. Eq. 8 shows the reaction of any component in the reaction mixture concerning metal, slag and gas phase. The reaction is defined by the parameters η_{Me} , $\eta_{Me,G}$, $\eta_{O,Me}$ and $\eta_{R,G}$. They describe the yield of the target metal in the metal phase, the losses of the target metal in the gas phase, the yield of the oxygen removal from the metal phase and the losses of the reduction metal in the gas phase. Further fixed parameters in this equation are the stoichiometric coefficients of oxygen for each element in each phase.

The amounts of the different reaction materials are subject to the calculation. Therefore, for each reaction material, one condition has to be defined. For all calculations, the first condition leads to the total mass of one phase or the reaction mixture; the second condition fixes the ratio between reduction metal and oxide and the third condition

defines the target temperature (energy balance). Further conditions can be used to define amounts of special elements in one of the phases.

A typical example which demonstrates the use of this model is given in Table 3, whereby six possible input materials are given in order to produce Ferrovandium. Apart from the three above-mentioned conditions the V-content in the metal phase, the (Ca) : (Al)-ratio in the slag phase and the (flue dust) : (reaction mixture)-ratio are fixed. In consideration of experimental results and thermochemical calculations the yields for each component are defined. Tables 4 and 5 show the result of the calculation of the model for this example. Back coupling of these results with

the chemical analysis of the phases and mass balances can easily be done by adjusting the yield coefficients. Therefore, it is possible to describe a real system, even if it cannot be described by the thermochemical equilibrium.

A MS Windows 9x/ NT/ 2000/ XP-compatible program for these calculations is being developed at present. It allows for the IME Process Metallurgy and Metal Recycling to optimize industrial metallothermic processes in cooperation with companies.

Keywords:

Metallothermic reduction – Modelling – Yield – Ferrovandium – Process temperature

Modelage des réactions metallothermiques – calcul du mélange en tenant compte des effets énergétiques de la réaction

Modelación de reacciones metalotérmicas – Cálculo de mezcla considerando los efectos energéticos de la reacción

1 Einleitung

Unter Metallothermie versteht man die pyrometallurgische Gewinnung von Metallen oder Legierungen durch in der Regel stark exotherme Umsetzung zwischen dem Zielmetalloxid bzw. -halogenid und einem Metall, das kostengünstig verfügbar ist und eine höhere Affinität zu Sauerstoff bzw. Halogenen hat als das Zielmetall bzw. die Zielmetalllegierung. Eine typische allgemeine Darstellung der Reaktion gibt Gleichung 1.



Durch die bei der Umsetzung freigesetzte Reaktionsenthalpie werden bei metallothermischen Abbränden Metall und Schlacke aufgeschmolzen sowie ggf. einzelne Komponenten verdampft. Damit eine gute Metall-Schlacke-Trennung gewährleistet ist, muss die Viskosität insbesondere der Schlacke so niedrig sein, dass sich dispergierte Metalltropfen innerhalb weniger Sekunden absetzen können. Vorteilhaft ist, wenn die Liquidustemperaturen der beteiligten Phasen möglichst ähnlich sind. Wegen der sehr hohen Temperaturen von oft über 2000 °C, die bei metallothermischen Abbränden erzeugt werden, ist sicherzustellen, dass einzelne Komponenten nicht oder nur in geringem Maße in die Gasphase übergehen, um die Gefahr von Deflagrationen zu minimieren. Als guter Richtwert für die notwendige theoretische Überhitzung der Schlacke inkl. Berücksichtigung der Energieverluste durch Wärmestrahlung und -leitung können für Abbrände im 20 bis 25 kg-Maßstab 200 °C angenommen werden, sofern der Schmelzpunkt oberhalb dem des Metalls liegt. Abbildung 1 zeigt den schematischen Ablauf einer aluminothermischen Reaktion. Eine Mischung aus Metalloxyd, Aluminium, Zuschläge und ggf. Boostern wird zur Zündung gebracht. Die Reaktionsfront bewegt sich in die unreaktierte Mischung. Oberhalb der Reaktionsfront sammeln sich die flüssigen Reaktionsprodukte. Eigene Grundlagenuntersuchungen haben gezeigt, dass bereits während des Abbrands eine fast vollständige Metall-Schlacke-Trennung auftritt, sofern die Prozessparameter optimal eingestellt sind [1].

In der Regel sind diese Bedingungen für den gewünschten metallothermischen Abbrand nicht erfüllt, so dass die freigesetzte Wärmemenge sowie die Liquidustemperatur und Viskosität der Schlacke durch Zugabe von Boostern und Zuschlägen eingestellt werden müssen. Häufig ist das Prozessfenster zwischen unvollständiger Phasentrennung und unkontrollierter Reaktion so klein, dass durch Vorversuche das optimale Mischungsverhältnis der Einsatzstoffe ermittelt werden muss. Die Abbrandgrößen müssen dabei schrittweise auf Produktionsniveau angehoben werden, wobei ein max. Scale up-Faktor von 5 empfohlen wird. Nachfolgend werden die zur Zeit gängigen Verfahren zur Berechnung der optimalen Zusammensetzung einer Einsatzmischung in Bezug auf die zu erreichenden Reaktionstemperaturen dargestellt und ihre Grenzen aufgezeigt. Am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen, wurde ein neuer Vorschlag zur Verbesserung der Vorhersagen entwickelt, der im Folgenden vorgestellt wird.

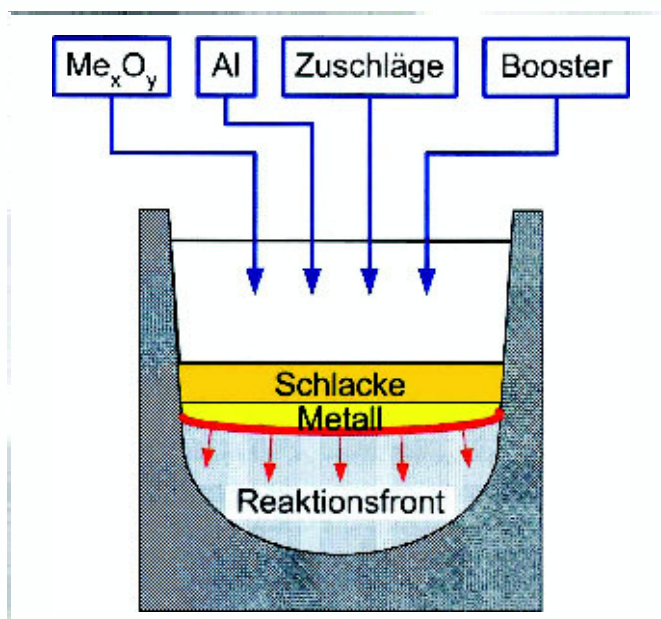


Abb. 1: Schematischer Ablauf einer aluminothermischen Reaktion

2 Gängige Methoden zur Berechnung der Einsatzmischung metallothermischer Reaktionen und ihre Grenzen

2.1 Berechnungsmethode nach Shemtchushny

Ein entscheidender Parameter für die Prozesstemperatur bei einem metallothermischen Abbrand ist die bei der Reaktion freigesetzte Energie inkl. sämtlicher Effekte, die auf interatomare bzw. intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen sind, also z.B. Mischungswärmen und Enthalpien von Phasenumwandlungen. SHEMTCHUSHNY [2] formulierte eine Regel, nach der aluminothermische Reaktionen zur Gewinnung von Metallen der Eisengruppe selbstgänglich ablaufen, wenn ihre spezifische freigesetzte Wärmemenge mindestens 2300 J pro g Einsatzmischung beträgt. DAUTZENBERG [3] präzierte diesen Wert mit 2700 J/g für allgemeine Reaktionen im Gramm-Maßstab. Nach aktuellen Untersuchungen von HAMMERSCHMIDT [4] ist auch dieser Wert in vielen Fällen zu niedrig. Für aluminothermische Abbrände zur Herstellung von Titanlegierungen sollte er oberhalb 3000 J/g liegen. Der Vorteil einer massenbezogenen Energiedichte als prozessbeschreibende Kenngröße ist die einfache Handhabung. Die Reaktionsenthalpien der meisten stöchiometrischen Reaktionen sind hinreichend bekannt und allgemein verfügbar. Bei der Berechnung der spezifischen Energiedichte können sowohl der Einfluss von Zuschlägen, z.B. CaO, als auch die Co-Reduktion mehrerer Metalloxide bzw. Boosterreaktionen berücksichtigt werden. Je genauer die thermodynamischen Daten des vorliegenden Systems bekannt sind, desto präziser können Mischungseffekte und unvollständige Umsetzungen erfasst werden.

Der gravierende Nachteil dieses Verfahrens ist die mangelhafte Übertragbarkeit der optimalen Energiedichte eines metallothermischen Systems auf ein anderes. Während z.B. bei der kommerziellen aluminothermischen Fe-Gewinnung (Thermitreaktion, Mischung aus Fe, Fe₃O₄ und Al) etwa 2980 J/g freigesetzt werden müssen, erfordert die aluminothermische W-Al-Herstellung aus WO₃, bei der stark überstöchiometrisch Aluminium zugegeben wird, Energiedichten von ca. 1900 J/g. Das Prozessfenster (tolerierbare Abweichung) liegt jeweils in der Größenordnung von ± 50 bis 100 J/g. Im System TiO₂-Nb₂O₅-Al, dessen Prozessfenster bei etwa ± 25 J/g liegt, zeigte sich in eigenen Untersuchungen, dass bereits eine geringfügige Änderung des Nb-Gehaltes in der Ziellegierung die Anpassung der Energiedichte erforderte.

2.2 Berechnungsmethode nach Dautzenberg

Der Grund für die z.T. erheblichen Abweichungen der aufzubringenden Energiedichten liegt in der unterschiedlichen massenbezogenen Wärmekapazität der gewonnenen Metalllegierungen. Sie beträgt für Eisen 445 J/kg·K und für Wolfram 132 J/kg·K bei 25 °C. Dautzenberg verbesserte den Ansatz Shemtchushnys, indem er die Reaktionsenthalpie nicht mehr auf die Masse der Einsatzmischung, sondern auf ein Mol des aktiven, d. h. des für die Reduktionsreaktion benötigten Reduktionsmetalls bezog. Er berücksichtigt

Tab. 1: Molare Wärmekapazitäten verschiedener Elemente

Element	M [g/mol]	c _p [J/g·K]	M·c _p [J/mol·K]
Al	27,0	0,900	24,30
Cr	52,0	0,454	23,61
Fe	55,8	0,445	24,83
Mn	54,9	0,478	26,24
Mg	24,3	1,024	24,88
Mo	95,9	0,249	23,88
Nb	92,9	0,266	24,71
Si	28,1	0,712	20,01
Ti	47,9	0,528	25,29
V	50,9	0,478	24,33
W	183,8	0,132	24,26
Zr	91,2	0,276	25,21
Durchschnitt			24,30
Standardabweichung			1,46

te damit, dass die molare spezifische Wärmekapazität von Metallen häufig annähernd konstant ist (Tabelle 1).

$$M_i \cdot c_{p,i} = \text{const.} \quad (2)$$

(M_i: Molmasse [g/mol]; c_{p,i}: spez. Wärmekapazität [J/g·K])

Dautzenberg gab als Grenzwert für die Selbstgängigkeit einer metallothermischen Reaktion eine negative Reaktionsenthalpie von 300 kJ pro mol aktivem Reduktionsmetall an. Sowohl für aluminothermische als auch für silikothermische Reaktionen wurde diese Regel bestätigt [3].

Das System TiO₂-Nb₂O₅-Al, dem zur Viskositätsverringern der Schlacke CaO zugegeben wird, hat bei optimaler Mischungszusammensetzung je nach Nb-Gehalt (0 bis 10 At.-%) nach Dautzenberg eine Energiedichte von 320 bis 326 kJ/mol. Die Abweichung zwischen Minimal- und Maximalwert ist mit 1,9 % bereits deutlich besser als bei der Berechnung nach Shemtchushny (3,4 %).

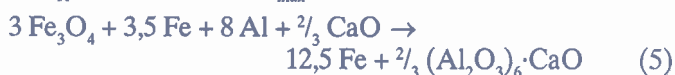
Im realen Einsatz ist die Regel im Gegensatz zu Shemtchushny nicht mehr uneingeschränkt anwendbar, da Zuschläge oder überstöchiometrisch zugeführtes Reduktionsmetall nicht berücksichtigt werden können. So setzen folgende exemplarisch aufgeführte Reaktionen nach Dautzenberg etwa dieselbe Energiemenge frei, da die eigentliche Reduktionsreaktion gleich ist und die Mischungsenthalpien zwischen Fe₃O₄ und CaO klein sind gegenüber der Reaktionsenthalpie. Thermochemische Berechnungen mit FactSage™ 5.2 [7] zeigen, dass trotz der gleichen Energiedichte unterschiedliche theoretische Prozesstemperaturen erreicht werden.



$$\Delta H_R^\circ = -418,8 \text{ kJ/mol}; \vartheta_{\text{max}} = 2809 \text{ °C}$$



$$(\Delta H_R^\circ = -418,8 \text{ kJ/mol}; \vartheta_{\text{max}} = 2535 \text{ °C})$$



$$\Delta H_R^\circ = -420,1 \text{ kJ/mol}; \vartheta_{\text{max}} = 2511 \text{ °C}$$

Beim sogenannten Gießschweißverfahren (Abbildung 2) wird die zweite Reaktion z.B. zum Verbinden von Schie-



Abb. 2: Thermitabbrand zum Verbinden von Eisenbahnschienen [6]

nen im 13 kg-Maßstab eingesetzt [5]. Eine Änderung in der Zusammensetzung der Einsatzmischung, die zu einer Reaktion nach Gleichung 3 oder 5 führen würde, bleibt allerdings in der Energiedichte nach Dautzenberg praktisch unberücksichtigt. Daher ist eine Beurteilung des Thermitprozesses basierend auf dieser Theorie nicht möglich. Bei Verringerung des Eisenanteils in der Einsatzmischung würde die Reaktion aufgrund der höheren theoretischen Prozesstemperatur ungewollt heftig ablaufen.

Theoretische Prozesstemperatur als Zielgröße der Metallothermie

Das Ziel einer optimalen Prozessführung ist das Erreichen einer definierten Prozesstemperatur, da diese maßgeblich für Aufschmelzen, Trennungverhalten und kleinstmögliche Gasentwicklung ist. Nur für Systeme, bei denen die Gesamtwärmekapazität unter Berücksichtigung der thermischen Effekte bei Phasenumwandlungen konstant ist, führt eine konstante Energiedichte zu gleicher Prozesstemperatur. Die Zielgröße beider bisher vorgestellten Verfahren, die freigesetzte Energiemenge, ist daher kein optimaler Parameter. Im Rahmen des hier vorgestellten Ansatzes zur Berechnung der Einsatzmischung metallothermischer Reaktionen wird die theoretische Prozesstemperatur als Zielgröße gewählt. Bei diesem Verfahren können beliebige Einsatzmischungen berechnet werden, die Qualität der Ergebnisse hängt ausschließlich von der Güte der thermodynamischen Daten und von möglichen kinetischen Einflussfaktoren ab. Einer möglichen Änderung der Liquidustemperatur der Schlacke durch Zugabe von Zuschlägen kann unmittelbar durch entsprechende Anpassung der theoretischen Prozesstemperatur Rechnung getragen werden. Die Enthalpie und damit die Wärmekapazität komplizierter Systeme sind bei Raumtemperatur häufig nicht genau bekannt, weil sich Gleichgewichte schlecht oder gar nicht berechnen lassen. Im Gegensatz

zu den oben genannten Verfahren, bei denen beide Werte benötigt werden, um zunächst die Reaktionsenthalpie und anschließend die theoretische Prozesstemperatur zur Überprüfung zu berechnen, ist bei diesem Verfahren ausschließlich die Thermochemie der Schmelz- und Gasphasen von Bedeutung.

3.1 Bestimmung der theoretischen Prozesstemperatur

Die theoretische Prozesstemperatur ist bei Vernachlässigung von Energieverlusten durch Wärmestrahlung oder -leitung dann erreicht, wenn die bei der chemischen Umsetzung freigesetzte Energie vollständig zur Aufheizung der Systemkomponenten aufgewendet wird. Die Differenz der Enthalpie der Edukte im Ungleichgewicht bei Anfangstemperatur und der Produkte im Gleichgewicht bei Prozesstemperatur ist in diesem Fall null.

In einem ersten Schritt werden die Enthalpien aller Edukte bei Anfangstemperatur errechnet und addiert. Da in der Regel reine Stoffe oder einfache Legierungen eingesetzt werden, ist die Berechnung dieser Werte meistens auch ohne rechnergestützte Thermochemie möglich. Können prozessbedingte Energieverluste quantifiziert werden, ist es sinnvoll, diese von der bisherigen Summe abzuziehen. In einem zweiten Schritt wird die Enthalpie des Systems im Gleichgewichtszustand bei einer Temperatur berechnet, die möglichst nahe der erwarteten theoretischen Prozesstemperatur liegen sollte. Hier sind hochwertige Datenbanken mit thermochemischen Daten in der Regel unverzichtbar, um tragfähige Berechnungen durchführen zu können. Insbesondere Wechselwirkungen zwischen einzelnen Komponenten können nur so präzise erfasst werden. Der Enthalpiezuwachs wird integriert und mit der Enthalpie im Ungleichgewicht (Anfangswert) verglichen. Entsprechend der Differenz wird die Temperatur erhöht bzw. erniedrigt, wenn sie bereits zu hoch war. Sollte die Gleichgewichtsberechnung ergeben, dass Komponenten über die Gasphase das System verlassen haben, werden diese Komponenten bei den weiteren Berechnungen von der Einsatzmischung abgezogen und der Wert des Enthalpiezuwachses gelöscht, damit bei der nächsten Berechnung nicht plötzlich ein fehlerhafter Wert aufgrund des Massenschwundes ermittelt wird. Die geschätzte Prozesstemperatur wird unter Anwendung iterativer Optimierungsverfahren solange geändert, bis die Endenthalpie der ggf. um die Energieverluste verminderten Anfangsenthalpie entspricht. Dieses Iterationsverfahren ist in aktuellen Thermochemieprogrammen wie FactSage™ 5.2 [7] bereits enthalten.

Den schematischen Ablauf dieses Berechnungsalgorithmus mit Berücksichtigung von Abdampfverlusten zeigt Abbildung 3. Da sich in diesem Fall die Zusammensetzung der Einsatzmischung während des Iterationsprozesses ändert, sind aufwändigere Programme (z.B. SimuSage™) nötig, die die Einbindung des Gleichgewichtsmoduls in frei definierbare Ablaufsteuerungen/Programme zulassen. Eine Liste der verwendeten Parameter und Variablen ist mit der Reihenfolge ihrer Berechnung in Tabelle 2 dargestellt.

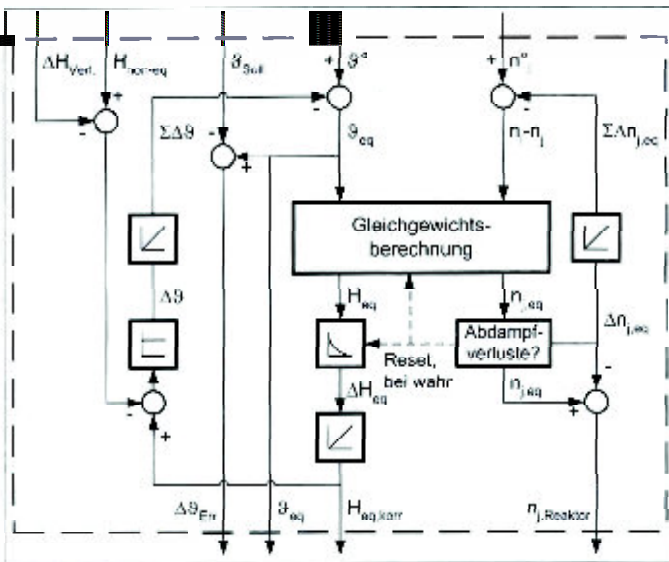


Abb. 3: Strukturplan zur iterativen Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur unter Berücksichtigung von Abdampfverlusten

3.2 Iterative Anpassung der Zusammensetzung der Einsatzmischung

Weicht die errechnete theoretische Prozesstemperatur von der gewünschten ab ($\Delta\theta_{\text{err}} \neq 0$), wird die Zusammensetzung der Einsatzmischung derart angepasst, dass ausschließlich die Reaktionsenthalpie der Gesamtmischung, nicht aber die Zusammensetzung des Zielmetalls verändert wird. Anschließend wird die obige Rechnung erneut durchgeführt. Folgende Möglichkeiten zur Änderung der theoretischen Prozesstemperatur bestehen:

- Änderung des Verhältnisses von höher- zu niederwertigen Oxiden oder Halogeniden des Zielmetalls, falls dieses in unterschiedlichen Oxidationsstufen auftritt (z.B. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$)
- Zugabe/Wegnahme von Boostern basierend auf Salzen mit hohem Sauerstoffgehalt (z.B. KClO_4)
- Einsatz stärkerer/schwächerer Reduktionsmittel (z.B. Ca/Si)
- Zugabe von Schlackenkomponenten mit höherer Oxidationsstufe, die nicht vollständig reduziert werden (z. B. CaO_2)
- Zugabe von Schlackenbildnern oder Stabilisatoren („Bremsen“)

Damit ein Verändern der Energiedichte der Reaktionsmischung ohne Auswirkung auf die Zusammensetzung des Zielmetalls erfolgen kann, müssen die chemischen Haupt- und Nebenreaktionen während des Abbrands genau bekannt sein. In diesem Fall können beliebig komplexe Systeme mathematisch modelliert werden, wie nachfolgend für allgemeine Reaktionen gezeigt wird.

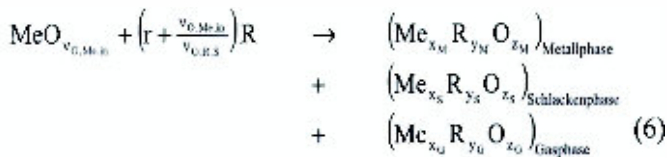
3.2.1 Allgemeine Modellierung der ablaufenden Reaktionen

Die metallothermische Umsetzung eines Metalloxids MeO_v folgt grundsätzlich der Gleichung 6. Es wird nun die Annahme getroffen, dass Schlacken- und Gasphase je-

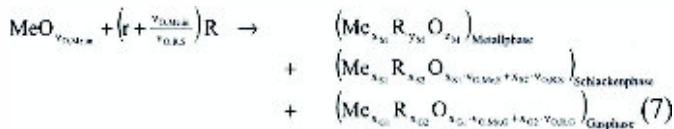
Tab. 2: Parameter und Variablen zur Berechnung der Gleichgewichtstemperatur unter Berücksichtigung von Abdampfverlusten

Eingangsgrößen		
Reihenfolge	Parameter	Bedeutung
-	$H_{\text{non-eq}}$	Enthalpie des Einsatzmaterials bei Starttemperatur im chemischen Ungleichgewicht
-	ΔH_{vert}	Energieverluste durch Wärmestrahlung oder -leitung
-	θ_{soll}	Gewünschte theoretische Prozesstemperatur (Definition basierend auf metallurgischen Forderungen wie Viskosität etc.)
-	θ°	Starttemperatur des Einsatzmaterials vor der Zündung
-	n_i	Stoffmenge der einzelnen Komponenten i in der Einsatzmischung
Interne Variablen		
Reihenfolge	Variable	Bedeutung
1	$\Delta\theta$	Differenz zwischen der aktuellen und der nächsten Temperatur, bei der ein Gleichgewicht berechnet werden soll (Schrittweite des Iterationsverfahrens)
2	$\Sigma\Delta\theta$	Summe der einzelnen Temperaturschritte (Iterationsfortschritt)
3	θ_{eq}	Aktuelle Temperatur, bei der ein Gleichgewicht berechnet wird
4; 11*	H_{eq}	Enthalpie des im Reaktor befindlichen Materials bei θ_{eq} im Gleichgewicht
5; 12*	ΔH_{eq}	Veränderung von H_{eq} gegenüber dem letzten Iterationsschritt
6; 13*	$H_{\text{eq,korr}}$	Enthalpie des im Reaktor befindlichen Materials bei θ_{eq} im Gleichgewicht und des abgedampften Materials bei Abdampftemperatur
7; 14*	$n_{j,\text{eq}}$	Stoffmenge der einzelnen Komponenten j im Gleichgewicht
8; 15*	$\Delta n_{j,\text{eq}}$	Stoffmenge der aktuell abgedampften Komponenten j (Gleichgewicht)
9; 16*	$\Sigma\Delta n_{j,\text{eq}}$	Stoffmenge aller abgedampften Komponenten j (Gleichgewicht)
10; 17*	$n_{j,\text{Reaktor}}$	Stoffmenge der Komponenten j im Reaktor (Gleichgewicht)
18	$\Delta\theta_{\text{err}}$	Abweichung der Gleichgewichtstemperatur von θ_{soll}
Ausgangsgrößen		
Reihenfolge	Variable	Bedeutung
-	$\Delta\theta_{\text{err}}$	Abweichung der Gleichgewichtstemperatur von θ_{soll}
-	θ_{eq}	Gleichgewichtstemperatur
-	$H_{\text{eq,korr}}$	Enthalpie des im Reaktor befindlichen Materials bei θ_{eq} im Gleichgewicht
-	$n_{j,\text{Reaktor}}$	Stoffmenge der Komponenten j im Reaktor (Gleichgewicht)
* falls $\Delta n_{j,\text{eq}} \neq 0$		

weils aus einer Linearkombination der stöchiometrischen Verbindungen MeO_{v_i} und RO_{v_j} gebildet werden. Dadurch verringert sich die Zahl der stöchiometrischen Koeffizienten und es gilt Gleichung 7.



(Me: Zielmetall; O: Sauerstoff; R: Reduktionsmetall; $v_{\text{O,Me,O}}$: stöch. Koeffizient Zielmetalloxid in der Einsatzmischung; $v_{\text{O,R,S}}$: stöch. Koeffizient Reduktionsmetalloxid in der Schlacke; r: Koeffizient zur Einstellung über- oder unterstöchiometrischer Umsetzungen; $x_M, y_M, z_M, x_S, y_S, z_S, x_G, y_G, z_G$: stöch. Koeffizienten der Metall-, Schlacken- bzw. Gasphase)



($v_{\text{O,Me,S}}$: stöch. Koeffizient Zielmetalloxid in der Schlackenphase [-]; $v_{\text{O,Me,G}}$: stöch. Koeffizient Zielmetalloxid in der Gasphase [-]; $v_{\text{O,R,G}}$: stöch. Koeffizient Reduktionsmetalloxid in der Gasphase [-])

Unter Berücksichtigung der Massenkonstanzbedingungen und des infolge einer möglichen unvollständigen Reaktion überschüssigen Aluminiums in der Einsatzmischung kann dieses noch immer unbestimmte System zu Gleichung 8 entwickelt werden.

$$\text{MeO}_{v_{\text{O,Me,S}}} + (r \cdot \eta_{\text{Me}} + \text{RO}) \text{R} \rightarrow \begin{pmatrix} \text{Me}_{x_M} \text{R}_{y_M} \text{O}_{z_M} \end{pmatrix}_{\text{Metallphase}} + \begin{pmatrix} \text{Me}_{x_S} \text{R}_{y_S} \text{O}_{z_S} \end{pmatrix}_{\text{Schlackenphase}} + \begin{pmatrix} \text{Me}_{x_G} \text{R}_{y_G} \text{O}_{z_G} \end{pmatrix}_{\text{Gasphase}} \quad (8)$$

mit $\eta_{\text{Me,S}} = 1 - \eta_{\text{Me}} - \eta_{\text{Me,G}}$
 $\text{RO} = \frac{v_{\text{O,Me,in}} - (1 - \eta_{\text{Me,S}}) \cdot v_{\text{O,Me,in}} - \eta_{\text{Me,S}} \cdot v_{\text{O,Me,S}} - \eta_{\text{Me,G}} \cdot v_{\text{O,Me,G}}}{\eta_{\text{R,S}} \cdot v_{\text{O,R,G}} + (1 - \eta_{\text{R,G}}) \cdot v_{\text{O,R,S}}}$

(η_{Me} : Ausbeute des Zielmetalls [-]; $\eta_{\text{Me,G}}$: Anteil des Zielmetalls, das durch Abdampfverluste in die Gasphase übergeht [-]; $\eta_{\text{O,Me}}$: Ausbeute der Sauerstoffentfernung aus dem Zielmetalloxid [-]; $\eta_{\text{R,G}}$: Anteil des Reduktionsmetalls, das durch Abdampfverluste in die Gasphase übergeht [-]; $v_{\text{O,i}}$: stöch. Koeffizient des i-Metalloxids in der Phase j [-])

Die gesamte 3-Phasenreaktion kann bei Anwendung dieses Modells durch vier voneinander unabhängige Parameter beschrieben werden. Die Parameter selbst sind abhängig von den Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Elementen, dem Reduktionsmetallgehalt und zahlreichen kinetischen Einflussfaktoren. Im Idealfall werden sie durch Rückkopplung thermochemischer Berechnungen mit experimentellen Untersuchungen ermittelt und für jede Systemberechnung angepasst. Bei nicht vollständig untersuchten Systemen können sie unter Akzeptanz geringer Ungenauigkeiten innerhalb der Iterationsschritte als konstant angenommen und nur bei signifikanter Änderung der Einflussgrößen angepasst werden. Es bedeuten:

- η_{Me} die molare Metallausbeute des Zielmetalls im Bereich von 0 bis 1, also der Anteil des eingesetzten Oxids, der nach der Reaktion im Metallblock gewonnen wird. Im Unterschied zu thermochemischen Berechnungen kann somit auch der Metallverlust durch nicht abgesetzte Metalltropfen berücksichtigt werden.
- $\eta_{\text{Me,G}}$ den Anteil des Zielmetalls, der über die Gasphase ausgetragen wird. Auch hier können über thermochemische Berechnungen hinausgehende Verluste durch Schlackenspritzer und Auswurf berücksichtigt werden.

- $\eta_{\text{O,Me}}$ die Ausbeute der Sauerstoffentfernung aus dem Zielmetall, also den Anteil des ursprünglich im Oxid vorhandenen Sauerstoffs, der während der Reaktion in die Schlacken- bzw. Gasphase überführt wird.
- $\eta_{\text{R,G}}$ den Anteil des Reduktionsmetalls, der z. B. durch Suboxidbildung verdampft und dadurch den Bedarf an Reduktionsmittel erhöht.

Mit der Gleichung 8 können neben der eigentlichen Hauptreaktion auch alle Nebenreaktionen (Booster, Bremsen, Schlackenzuschläge, etc.) berücksichtigt werden. Bei Boosterreaktionen, z.B. mit KClO_4 oder CaO_2 , würden eine Metallausbeute $\eta_{\text{Me}} = 0$ und Gasverluste $\eta_{\text{Me,G}} = 1$ bzw. $\eta_{\text{Me,G}} = 0$ angenommen, da das Reaktionsprodukt im einen Fall gasförmig ist und im anderen Fall vollständig in die Schlackenphase geht. Eine typische Bremse ist die Zugabe von Fe bei der oben erwähnten Thermitreaktion. Hier wird eine Metallausbeute $\eta_{\text{Me}} = 1$ gewählt, alle anderen Parameter sind unerheblich, da bereits in der Einsatzmischung kein Sauerstoff vorhanden war. Theoretisch könnte auch eine unvollständige Reaktion angenommen werden (z.B. $\eta_{\text{Me}} = 0,9$), der für die Verschlackungsreaktion benötigte Sauerstoff müsste dann von einem anderen Sauerstoffträger bereitgestellt werden. Der typische Schlackenzuschlag ist CaO. Hier ist die Metallausbeute $\eta_{\text{Me}} = 0$, da keine Metallphase gebildet wird, die Ausbeute der Sauerstoffentfernung $\eta_{\text{O,Me}}$ aber trotzdem 1, da der Sauerstoff vollständig in die Schlackenphase geht. In diesem Fall wird $\text{RO} = 0$, d.h. das Modell verlangt keine Aluminiumzugabe, da überhaupt keine (imaginäre) Reduktionsreaktion abläuft.

3.2.2 Berechnung der Zusammensetzung der Einsatzmischung

Die Einsatzmischung kann auf Basis der o.g. Reaktionen berechnet werden. In Abbildung 4 sind die einstellbaren Parameter (Randbedingungen des Gleichungssystems), die fest vorgegebenen Konstanten sowie die Ergebnisse der Berechnung schematisch dargestellt.

Die Berechnung der Zusammensetzung von Einsatzmischung, Metall-, Schlacken- und Gasphase erfolgt durch Bestimmung der molaren Formelumsätze f_i aller am Prozess beteiligten Reaktionen. Diese ergeben sich unter Be-

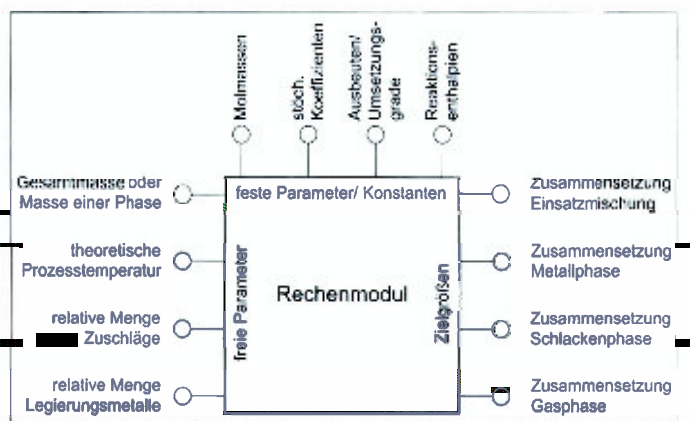


Abb. 4: Parameter, Konstanten und Zielgrößen zur Berechnung der Einsatzmischung und der theoretischen Zusammensetzungen von Metall und Schlacke

rücksichtigung der freien Parameter durch Lösung des n-fachen linearen Gleichungssystems.

Für die Berechnung der Einsatzmischung wird eine gedankliche Energiedichte Δh_{ges} angenommen (Pseudo-Energiedichte), die ebenso wie die molaren Reaktionsenthalpien ΔH_i zwar sämtliche Wechselwirkungen zwischen den zu reduzierenden Metallen und dem Reduktionsmetall berücksichtigt, nicht aber zwischen den einzelnen zu reduzierenden Metallen. Diese in der Praxis in der Regel unbedeutende Ungenauigkeit wirkt sich nicht aus, wenn auf Basis der jeweils ermittelten Zusammensetzung der Einsatzmischung und der gewünschten Prozesstemperatur gemäß Kapitel 3.1 die Pseudo-Energiedichte Δh_{ges} angepasst wird.

4 Anwendung des Modells für Fe-V-Legierungen

Exemplarisch für den Einsatz des Modells wird nachfolgend die Berechnung der optimalen Einsatzmischung für die Gewinnung von Ferrovanadium dargestellt. Es sollen die in Tabelle 3 aufgeführten Ausgangsmaterialien zur Verfügung stehen.

In diesem Beispiel werden die o.g. sechs Stoffe eingesetzt. Dementsprechend müssen auch sechs Parameter zur Einstellung der Ziellegierung definiert werden. Folgende Vorgaben werden gewählt:

- Gesamtmasse der Metallphase: 1000 kg
- V-Gehalt in der Legierung: 80,5 Masse-%
- Theoretische Prozesstemperatur: 2200 °C
- molares Al:V-Verhältnis in der Legierung: 0,005
- molares CaO:Al₂O₃-Verhältnis in der Schlacke: 0,145
- anfallende Flugstaubmenge (prozessbedingt): 4 Masse-% vom Einsatz

Der V-Gehalt wird mit 80,5 Masse-% etwas höher vorgegeben als theoretisch nötig, damit auch bei unerwarteten Prozessschwankungen ein Mindestgehalt von 80 Masse-% sichergestellt wird. Im thermochemischen Gleichgewicht ist die Metallausbeute für Fe, Mn und V 100 % und für Si annähernd 0 %. Der rechnerische Sauerstoffgehalt in der Metallphase liegt unterhalb der Nachweisgrenze. Tatsächlich geht ein signifikanter Anteil an Vanadium über den Flugstaub verloren, sowohl Sauerstoff als auch Silizium sind im Metall deutlich nachweisbar. Für die Berechnung werden daher folgende von 100 % abweichende Parame-

ter angenommen, die im Rahmen eigener experimenteller Untersuchungen ermittelt wurden:

• Metallausbeute V	95,0 %
• Abdampfverluste V	2,5 %
• Sauerstoffausbeute VOx	99,9 %
• Metallausbeute Si	10,0 %
• Metallausbeute Mn	80,0 %
• Metallausbeute Fe	96,0 %
• Abdampfverluste Fe	4,0 %
• Abdampfverluste Al	0,25 %
• Verstaubungsverluste CaO	0,4 %

Nach Lösung des Gleichungssystems und Iteration zur Einstellung der gewünschten Prozesstemperatur unter Annahme von Energieverlusten von 1,5 GJ (FactSage 5.2, FACT 5.0 + SGSL-Datenbank) ergibt sich bei einer Pseudo-Energiedichte von 3550 J/g der in Tabelle 4 dargestellte Bedarf an Einsatzstoffen bei einer sich entsprechend Tabelle 5 einstellenden Zusammensetzung von Metall-, Schlacken- und Gasphase.

Tab. 3: Einsatzstoffe für die aluminothermische FeV-Produktion

Vanadiumoxid (technisch)		Kreislaufmaterial	
90,00 %	V ₂ O ₅	81,00 %	V
9,25 %	V ₂ O ₄	18,50 %	Fe
0,01 %	MnO	0,25 %	Si
0,49 %	SiO ₂	0,25 %	Al
0,25 %	Fe ₂ O ₃	Flugstaub	
Aluminium		71,60 %	V ₂ O ₅
99,00 %	Al	21,60 %	Fe ₂ O ₃
0,50 %	Fe	5,40 %	Al ₂ O ₃
0,50 %	Si	1,40 %	CaO
Eisen		Schlackenzuschlag	
100,00 %	Fe	100,00 %	CaO

Tab. 4: Ergebnis der Gattierungsrechnung zur Herstellung von FeV80

Einsatzstoff	Masse [kg]	Anteil [%]
Vanadiumoxid	1182,5	49,46
Aluminium	606,1	25,35
Kreislaufmaterial	179,9	7,52
Schlackenzuschlag	180,1	7,53
Eisen	146,8	6,14
Flugstaub	95,6	4,00
Summe	2390,9	100,00

Tab. 5:

Theoretische Zusammensetzung von Metall, Schlacke und Gasphase bei der Herstellung von FeV80

Element	Metallphase			Schlackenphase			Gasphase		
	[kg]	[Masse-%]	[At.-%]	[kg]	[Masse-%]	[At.-%]	[kg]	[Masse-%]	[At.-%]
Al	2,1	0,21	0,41	599,5	44,41	35,14	1,5	3,7	4,6
Ca				129,1	9,56	5,10	0,5	1,3	1,1
Fe	191,7	19,17	17,72	0,1	0,01	0,00	7,9	19,4	11,5
Mn	0,1	0,01	0,01						
Si	0,6	0,06	0,11	5,6	0,41	0,31			
V	805,0	80,50	81,58	21,2	1,57	0,66	21,2	52,13	34,01
O	0,5	0,05	0,17	594,7	44,04	58,79	9,6	23,53	48,85
Summe:	1000,0	100,00	100,00	1350,2	100,00	100,00	40,7	100,00	100,00

5 Zusammenfassung und Ausblick

Metallothermische Abbrände zur Gewinnung komplexer Legierungen erfordern die präzise Einstellung eines sehr kleinen Prozessfensters von z.T. weniger als 1 % der optimalen Energiedichte und Zusammensetzung. Insbesondere der Reduktionsmetallgehalt in der Legierung ist von vielen Parametern abhängig und daher schwierig vorherzusagen. Es wird daher empfohlen, die Zusammensetzung der Einsatzmischung basierend auf den angenommenen Haupt- und Nebenreaktionen unter Berücksichtigung der jeweiligen Ausbeuten der einzelnen Elemente zu berechnen.

Ein wesentlicher Parameter für metallothermische Abbrände, die Energiedichte der Einsatzmischung, wurde nach Shemtschushny und Dautzenberg bisher als Aussagekriterium genutzt, ob eine Mischung überhaupt selbstgänglich ist, und eine wie starke Überhitzung des Systems zu erwarten ist. Aufgrund der unterschiedlichen Materialeigenschaften verschiedener Legierungen führt eine konstante Energiedichte bei unterschiedlichen Systemen allerdings zu abweichendem Reaktionsverhalten. Der Einfluss von Zuschlägen kann nicht immer optimal berücksichtigt werden.

Es wurde daher ein neuer Ansatz entwickelt, nach dem die zu erreichende theoretische Prozesstemperatur als maßgebliches Kriterium für das Reaktionsverhalten verwendet wird. Die theoretische Prozesstemperatur kann iterativ durch Vergleich der Enthalpie der Edukte im Ungleichgewicht mit der Enthalpie der Produkte angenähert werden. Energie- und Abdampfverluste können dabei berücksichtigt werden. Dieses Verfahren erlaubt auch bei unbekannten Mischungen wesentlich genauere Aussagen über die zu wählende Zusammensetzung der Einsatzmischung. Durch Rückkopplung der Berechnungen mit den Ergebnissen von Versuchen kann die Güte des Modells kontinuierlich verbessert werden.

Zur einfachen Anwendung des Modells wurde ein MS Windows 9x/NT/2000/XP-kompatibles Programm geschrieben, mit Hilfe dessen die hier vorgestellten Problemstellungen (zurzeit noch ohne direkte Kopplung mit FactSage™) gelöst werden können. Insbesondere ist es möglich, die Ausbeuteparameter und stöchiometrischen Koeffizienten durch Kombination bisheriger Versuche (Massenbilanzen) mit thermochemischen Berechnungen zu ermitteln und

dadurch die Reaktionen zu optimieren. Im Rahmen aktueller Entwicklungen wird der Funktionsumfang erweitert und der Bedienerkomfort erhöht.

Die Berechnung der theoretischen Prozesstemperatur erfordert hochwertige Datenbanken mit thermochemischen Daten der jeweiligen Systeme. Rechnergestützte Ermittlung der Gleichgewichte ist unabdingbar. Für viele Metalle liegen insbesondere Wechselwirkungsparameter noch nicht oder nur sehr rudimentär vor.

Schrifttum

- [1] FRIEDRICH, B., HAMMERSCHMIDT, J. & STOEPHADIUS, J.-C. (2002): Untersuchungen zur Raffination aluminothermisch hergestellter TiAl-Elektroden in einer Elektroschlackeumschmelzanlage; Aachen (Diplomarbeit am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen).
- [2] ELYUTIN, V.P. et al. (1957): Production of Ferroalloys: 2. Ed., p. 20; Moskow (The State Scientific and Technical Publishing House).
- [3] DAUTZENBERG, W. (1974): Aluminothermie – In: BARTHOLOMÉ et al. (Ed.): Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie: 4. Ed., p. 351; Weinheim/Bergstr. (Verlag Chemie).
- [4] HAMMERSCHMIDT, J. (2003): Entwicklung einer Prozessroute zur Herstellung von γ -TiAl-Legierungen durch Aluminothermie und Schutzgas-Elektroschlackeumschmelzen; Aachen (Dissertation der RWTH Aachen, Shaker Verlag) – ISBN 3-8322-1971-4.
- [5] OBENDRAUF, V. (2001): Der Thermit-Versuch im Dauertest. – Chemie & Schule 3; Seeham/Salzburg (Verband der Chemielehrer Österreichs).
- [6] FRIEDRICH, B. (2004): Umdruck zur Vorlesung Metallurgie und Recycling; Aachen (IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen).
- [7] BALE, C.W. et al. (2002): FactSage Thermochemical Software and Databases. – Calphad, 26: 189-228, 2; Amsterdam.

Dipl.-Ing. Jan-Christoph Stoephadius
 Prof. Dr.-Ing. Bernd Friedrich
 IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling
 Intzestraße 3
 D-52056 Aachen
 JStoephadius@ime-aachen.de