



Patrick Krenn, BSc

Eisenherstellung aus Eisenkarbonat – vom Stand der Technik zur Zukunftstechnologie

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuerin

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Susanne Lux

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

08.09.2017

Datum

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Gabriel M.', written over a horizontal line.

Unterschrift

Kurzfassung

Der Hochofenprozess nach dem Linz-Donawitz-Verfahren wird zur Erzeugung von etwa zwei Drittel des weltweiten Stahls eingesetzt. Als primäre Energie- und Reduktionsmittelquelle für den Hochofenprozess dient immer noch Kohle, wodurch die Stahlindustrie für etwa 13-25 % der gesamten anthropogenen CO₂-Emissionen verantwortlich ist. Im Sinne des Umweltschutzes sind daher nachhaltigere und dennoch effiziente neue Verfahren gesucht.

Eines dieser Verfahren ist die reduzierende Kalzinierung, welches sich derzeit noch im Forschungsstadium befindet. Bei der reduzierenden Kalzinierung wird karbonatisches Eisenerz mit Wasserstoff bis zu elementarem Eisen reduziert. Dieses reduzierend kalzinierte Feinerz soll dann in weiterer Folge durch physikalische Trennung an eisenhaltigen Komponenten angereichert werden. Des Weiteren kann das CO- und CO₂-haltige Abgas der Reduktion mit Wasserstoff zu Methan umgesetzt werden. Die dabei entstehende Abwärme könnte über eine Wärmekopplung den Reduktionsreaktor beheizen.

Die reduzierende Kalzinierung wurde zusammen mit anderen Verfahren auf ihr Zukunftspotential für die Herstellung von Stahl aus karbonatischen Erzen untersucht. Dazu wurden neben der reduzierenden Kalzinierung der Hochofenprozess, der Midrex-Prozess, der Corex-Prozess und die kohlebasierte Direktreduktion mit magnetischer Trennung näher ausgeführt und miteinander verglichen.

Außerdem wurde ein Auslegungsprogramm mit Microsoft Excel 2007 erstellt, welches Stoff- und Energiebilanz sowie grundlegende Anlagendimensionen einer Stahlherstellungsanlage basierend auf der reduzierenden Kalzinierung berechnet, um deren Umsetzungsmöglichkeiten zu untersuchen und sie mit den anderen Verfahren aus ökonomischer und ökologischer Sicht vergleichen zu können.

Die Ergebnisse der Berechnungen zeigen, dass durch die Abwärme der Methanisierung eine autotherme Erzeugung von reduzierend kalziniertem Feinerz mit Wasserstoff möglich ist. Daher ist externe Energie weitestgehend nur für die Wasserstoffherzeugung und die Weiterverarbeitung des reduzierend kalzinierten Feinerzes zu beispielsweise Rohstahl notwendig. Letzteres könnte, wie es für Direktreduktionsverfahren üblich ist, durch einen Elektrolichtbogenofen erfolgen. Allerdings geht aus den

Berechnungen hervor, dass für die Verwendung in einem Elektrolichtbogenofen ein höherer Gehalt an elementarem Eisen als im Produkt des Forschungsreaktors erreicht werden muss. Dazu sind weitere experimentelle Untersuchungen notwendig, welche vielleicht Möglichkeiten aufzeigen, wie man einen höheren Gehalt an elementarem Eisen im Produkt erreichen kann. Geht man davon aus, dass eine nahezu vollständige Reduktion des Eisenkarbonates im Reduktionsreaktor erreicht wird, könnte die reduzierende Kalzinierung einen ökonomischen und nachhaltigen Prozess zur Stahlherstellung darstellen. Mit der Produktzusammensetzung, die im Forschungsreaktor erreicht wurde, könnte dieses jedoch am ehesten als Eisenquelle für den Hochofenprozess verwendet werden. Dies ist jedoch aufgrund des höheren Energiebedarfs im Vergleich zur herkömmlichen Erzaufbereitung für den Hochofen wahrscheinlich als unwirtschaftlich anzusehen.

Abstract

The blast furnace process of the Linz-Donawitz steelmaking method covers two-thirds of the global steel production. The primary energy source and reducing agent for the blast furnace process is coal, whereby the steel industry accounts for 13-25 % of the global anthropogenic CO₂-emissions. Therefore, new sustainable and economic processes are needed in terms of energy savings and environmental protection.

One of these processes is the so-called “reductive calcination”, which is still in the stage of research. During reductive calcination, carbonate ores are reduced with hydrogen to elemental iron. The reduced iron ore is then separated from the matrix by physical measure. In addition, the CO- and CO₂-containing exhaust gas of the reduction can be transformed to methane with hydrogen. The thermal energy generated in this transformation can be used for heating of the reduction reactor.

The future potentials of the reductive calcination and other processes for the production of crude steel from carbonate ores are analyzed. Therefore, in addition to reductive calcination, the blast furnace process, the Midrex process, the Corex process and the coal-based direct reduction with magnetic separation are investigated and compared.

Additionally, a design program, which calculates the material and energy balance as well as the main plant dimensions of an integrated steel plant based on the reductive calcination, has been developed. The results of these calculations are necessary to investigate different implementation possibilities of the reductive calcination, and to compare them with other processes based on economic and ecological bench marks.

The results of the calculations show that due to the waste heat recovery of the exhaust gas methanation an autothermal reduction of carbonate ore with hydrogen is possible. Thus, external power supply is basically only needed for the production of hydrogen and the further processing of the reduced iron ore to crude steel, for example. The latter could be implemented by an electric arc furnace as is applied for direct reduction processes. However, the calculations also show that a higher content of elemental iron than reached in the research reactor is needed for the crude steel production in an electric arc furnace. Therefore, further experimental investigations are necessary, which might show new possibilities that lead to an increased content

of elemental iron in the reduced iron ore. Assuming an almost total reduction to elemental iron, the reductive calcination could be a sustainable and economic process for the production of crude steel. With the product composition reached in the research reactor, it could be most likely used as iron source for the blast furnace process. However, this might be considered uneconomic due to the high energy demand compared to common iron ore beneficiation.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Hochofenprozess	4
2.1	Erzaufbereitung	5
2.1.1	Aufbereitung von Sideriterzen	8
2.2	Hochofen	12
2.2.1	Grundschemata und Betriebsweise	12
2.2.2	Hauptreaktionen	14
2.2.2.1	Trocknung und Vorwärmung	15
2.2.2.2	Indirekte Reduktion	16
2.2.2.3	Thermal and Chemical Reserve Zone	19
2.2.2.4	Direkte Reduktion	20
2.2.2.5	Vergasung des Kokes und alternativer Brennstoffe	21
2.2.2.6	Zersetzung der Karbonate	23
2.2.3	Material- und Strömungsverhalten	24
2.2.4	Schlackebildung	26
2.3	Kokerei	26
2.4	Gichtgasverwertung und Winderhitzer	28
2.4.1	Gichtgasreinigung	29
2.4.2	Winderhitzer	29
2.4.3	Weitere Gichtgasverwertung	31
2.5	Roheisenvorbehandlung	31
2.5.1	Entschwefelung	32
2.5.2	Entphosphorung	33
2.6	Stahlkonverter	33
2.7	Entwicklungen in der Hochofentechnik	36
3	Alternativverfahren zum Hochofenprozess	38
3.1	Direktreduktion	38
3.1.1	Midrex-Prozess	39
3.1.2	Elektrolichtbogenofen	42

3.2	Schmelzreduktion	45
3.2.1	Corex-Prozess	46
3.3	Kohlebasierte Direktreduktion mit magnetischer Trennung	48
3.4	Recycling von Stahlschrott	50
4	Reduzierende Kalzinierung	52
4.1	Wasserstofferzeugung	56
4.1.1	Dampfreformierung	57
4.1.2	Elektrolyse	62
4.2	Reduktionsreaktor	65
4.3	Methanisierung und Gasreinigung	68
4.4	Magnetische Aufkonzentrierung	71
4.5	Auslegungsprogramm	73
4.5.1	Das Modell	74
4.5.2	Erweiterungen des Modells	79
4.5.3	Programmstruktur und -bedienung	102
4.5.4	Auswahl der Eingabeparameter	103
4.5.5	Ergebnisdiskussion	109
5	Zusammenfassung	123
6	Literaturverzeichnis	124
7	Abkürzungsverzeichnis	127
8	Tabellenverzeichnis	127
9	Abbildungsverzeichnis	129

1 Einleitung

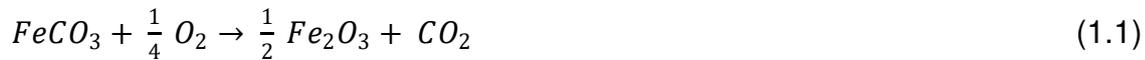
Zwischen den Jahren 2000 und 2010 stieg die Emission an anthropogenen Treibhausgasen in CO₂-äquivalenten Gigatonnen durchschnittlich um 2,2 % pro Jahr. Im Jahr 2010 betrug deren Emission rund 49 Gigatonnen, wovon etwa 76 % CO₂-Emissionen darstellten.[1] Die Stahlindustrie war mit einer Produktion von ungefähr 1,6 Gigatonnen Stahl im Jahr 2015 für circa 13-25 % dieser CO₂-Emissionen verantwortlich.[2] Eine Herangehensweise, um den Anteil dieser CO₂-Emissionen zu verringern, stellt dabei die Entwicklung neuer nachhaltigerer Verfahren zur Stahlerzeugung dar.

Eines dieser nachhaltigeren Verfahren ist die direkte Reduktion von karbonatischen Erzen mit Wasserstoff, welches in dieser Arbeit als reduzierende Kalzinierung bezeichnet wird. Dieses, sich derzeit noch im Forschungsstadium befindende Verfahren, soll näher dargestellt und analysiert werden. Des Weiteren sollen verschiedene Varianten einer industriellen Umsetzung des Verfahrens diskutiert und in technischer, ökonomischer und ökologischer Sicht untereinander und mit bestehenden Technologien verglichen werden.

Den größten Anteil an Erzen für die Rohstahlherstellung bilden die oxidischen Erze Magnetit (Fe₃O₄), Hämatit (Fe₂O₃) und Limonit (FeO(OH)), welche von weltweiter Bedeutung sind.[3] Das karbonatische Erz Siderit (FeCO₃) wiederum findet vor allem lokal für Länder wie beispielsweise Österreich und China Bedeutung. Die wirtschaftliche Aufarbeitung von Siderit zu Rohstahl stellt dabei vor allem aufgrund seines geringeren Eisengehaltes im Vergleich zu Hämatit und Magnetit eine herausfordernde Aufgabe dar.[2]

Generell wird Rohstahl entweder rein aus Stahlschrott oder aus Erzen unter Beimengung von Stahlschrott erzeugt. Bei den bestehenden Technologien zur Herstellung aus Erzen werden diese als erstes von Roherz entweder zu Stückerdz, Sinter-Feinerz oder Pellets für den nachfolgenden Reduktionsprozess aufbereitet. Dies dient dazu das Erz zu zerkleinern, den Anteil an wertvollem Eisen zu erhöhen und ungewollte Unreinheiten zu entfernen. Für Siderit kommt in den konventionellen Verfahren zusätzlich das Kalzinieren (bzw. Rösten) mit Luft als thermischer Aufbereitungsschritt hinzu.[3] Der Sinn davon ist es, einerseits das Eisenkarbonat in Kohlendioxid und Hämatit zu trennen (Gln. 1.1), um das freiwerdende Kohlendioxid im Reduktionsre-

aktor zu minimieren, da dieses im Allgemeinen negative Auswirkungen hat – andererseits wird dadurch auch das Gewicht des Erzes für den Transport reduziert.[2], [3]



Nach der Aufbereitung werden die Eisenerze unter Einsatz eines Reduktionsmittels (CO bzw. H₂) zu reinem Eisen reduziert. Die Gleichungen 1.2 bis 1.4 zeigen dabei die Reduktion von Hämatit mit Kohlenmonoxid zu Eisen über die Zwischenprodukte Magnetit und Wüstit (FeO). Die Gleichungen 1.5 bis 1.7 zeigen dieselbe Umwandlung mit Wasserstoff als Reduktionsmittel.[4]



Die drei hauptsächlich verwendeten Prozesse dazu sind der Hochofen-, der Direktreduktions- und der Schmelzreduktionsprozess. Das Endprodukt des Schmelzreduktionsprozesses und des Hochofenprozesses stellt das Roheisen dar. Dieses wird dann in der Regel nach dem Linz-Donawitz-Verfahren im Sauerstoffkonverter unter Beimengung von Stahlschrott zu Rohstahl „gefrischt“. Dabei werden störende Begleitelemente wie Kohlenstoff, Silizium, Schwefel und Phosphor aus dem Roheisen durch Oxidation entfernt.[4] Im Jahr 2015 wurde das Linz-Donawitz-Verfahren für 74,2 % des weltweit erzeugten Rohstahles verwendet. 25,2 % wurden 2015 mittels Elektrolichtbogenofen entweder direkt aus Stahlschrott oder aus Eisenschwamm hergestellt. Die restlichen 0,6 % gehen entweder auf das veraltete Siemens-Martin-Verfahren zurück oder auf anderweitige Verfahren.[5] Eisenschwamm stellt das Endprodukt des Direktreduktionsprozesses dar, welches 2015 für etwa 5 % der weltweiten Rohstahlproduktion verwendet wurde.[6] Da der Hochofenprozess mit Linz-Donawitz-Verfahren für rund zwei Drittel des erzeugten Stahles verwendet wird, stellt er mit Abstand die bedeutendste Technologie zur Herstellung von Rohstahl dar.[4] Darum

wird dieser Prozess auch am detailliertesten in dieser Arbeit ausgeführt, während die anderen Prozesse hingegen nur kurz erläutert werden. Abbildung 1 zeigt zusammenfassend die verschiedenen Prozesse zur Rohstahlherstellung im Überblick.[7]

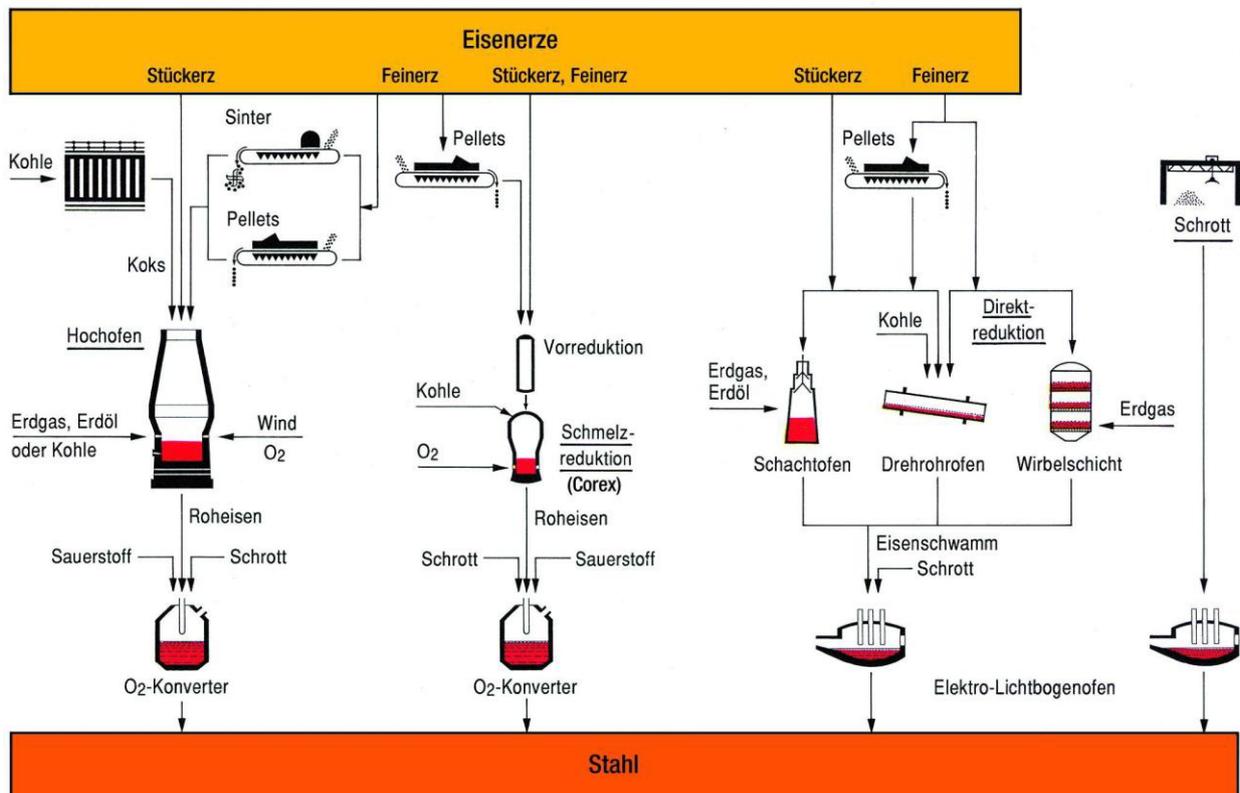


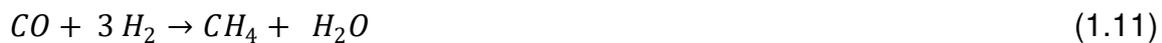
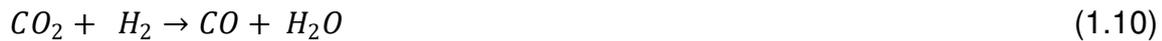
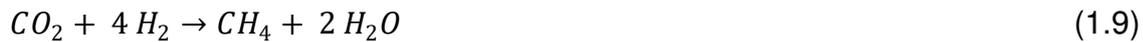
Abbildung 1: Verfahrenslinien zur Stahlerzeugung.[7]

Bei der reduzierenden Kalzinierung fallen das Rösten und die Reduktion zu einem Prozess zusammen – es wird somit direkt aus Siderit Eisen gewonnen und die Bildung des Zwischenproduktes Hämatit weitestgehend unterdrückt (Gln.1.8). Dies führt dazu, dass die CO_2 -Emissionen um bis zu 60 % und der Einsatz an Reduktionsmittel um bis zu 33 % gegenüber der Roheisenherstellung mittels Röstung und anschließender Reduktion mit Kohlenmonoxid, verringert werden können.[2]



Das entstehende CO_2 kann im Reduktionsreaktor der reduzierenden Kalzinierung direkt über eine Hydrierungsreaktion zu CH_4 (Gln. 1.9) oder über die Rückreaktion der Wassergas-Shift-Reaktion (Gln. 1.10) zu CO umgewandelt werden.[8] Die somit im Reduktionsreaktorabgas enthaltene Gase CO und CO_2 können dann durch kataly-

tische Methanisierung zu CH_4 umgesetzt werden (Gln. 1.9 und 1.11), wodurch die CO_2 -Emissionen weiter gesenkt werden. Alternativ dazu könnte aus dem Abgas auch Synthesegas generiert werden, welches in weiterer Form über die Fischer-Tropsch-Synthese zu langkettigen Kohlenwasserstoffen verarbeitet werden kann (Gln. 1.12).[2]



In [8] wurde ein Modell dargestellt, mit dem die Stoff- und Energiebilanz, sowie das Reaktorvolumen für einen Rohrbündelreaktor zur reduzierenden Kalzinierung von Siderit berechnet werden können. Dieses Modell wird in dieser Arbeit aufgegriffen und erweitert, um die verschiedenen Möglichkeiten der technischen Umsetzung, die Wirtschaftlichkeit und die Ökologie der reduzierenden Kalzinierung besser untersuchen zu können. Des Weiteren wurde in [8] basierend auf diesem Modell ein Auslegungsprogramm mit Microsoft Excel 2007 entwickelt, welches als Teil dieser Arbeit ebenfalls erweitert wird. Eine Zusammenfassung des Modells, dessen Erweiterungen und eine Auswahl von Ergebnissen des erweiterten Auslegungsprogramms für bestimmte Eingabeparameter werden dargestellt und diskutiert.

2 Hochofenprozess

Abbildung 2 zeigt schematisch die wichtigsten Komponenten und Ströme des Hochofenprozesses in einem Grundfließbild. Auf diese soll nun der Reihe nach in diesem Kapitel näher eingegangen werden.

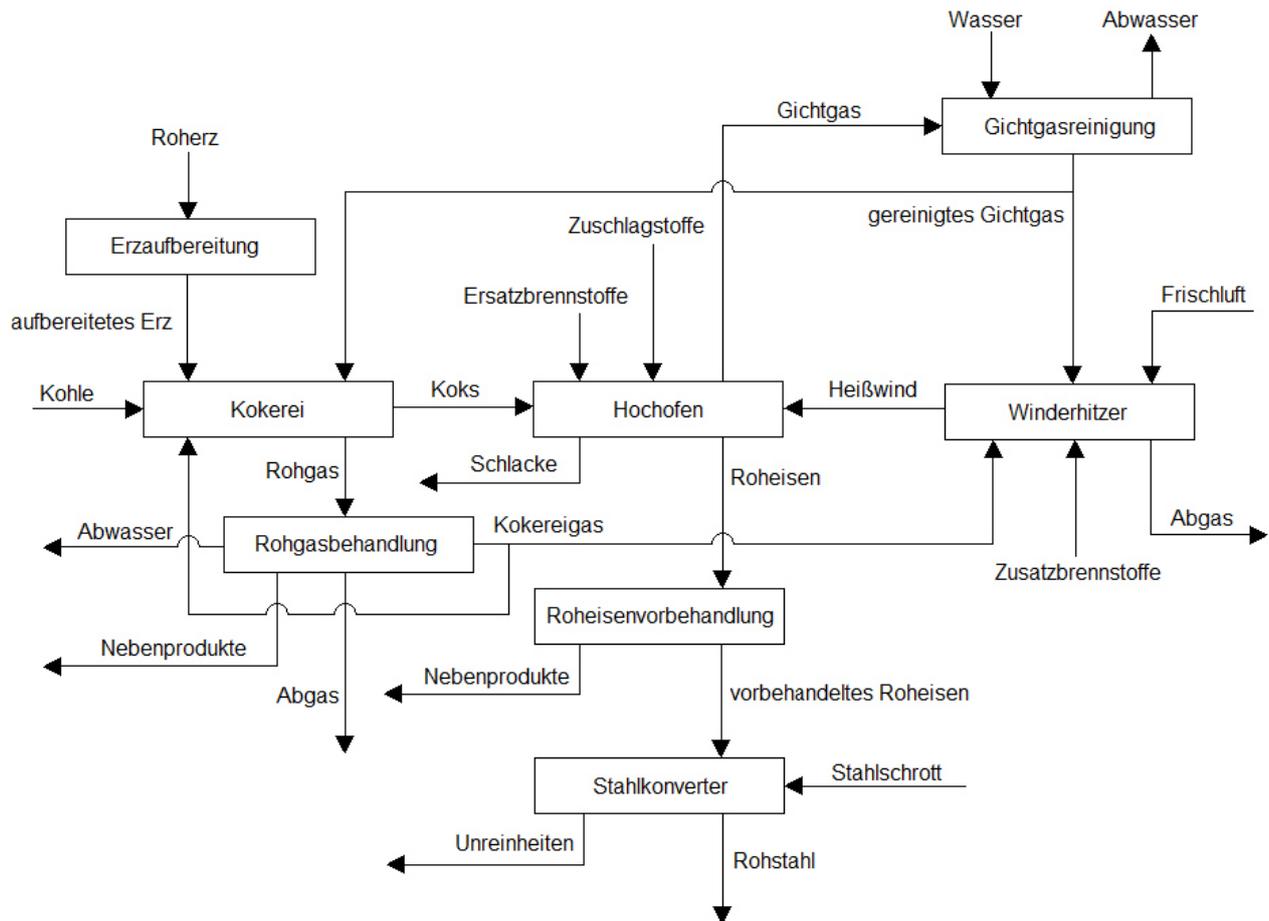


Abbildung 2: Typisches Grundfließbild eines Hochofenprozesses.

2.1 Erzaufbereitung

Generell wird Erz aufbereitet um die Partikelgröße des Erzes zu verringern, den Anteil an wertvollem Eisen zu erhöhen und den Anteil an ungewollten Unreinheiten, der sogenannten Gangart, zu verringern. Dadurch ist das Erz sowohl für den Transport, als auch für den weiteren Prozess besser geeignet. Des Weiteren sei erwähnt, dass bei Erzen mit hohem Eisengehalt oft nur eine Mahlung und Siebung notwendig ist, da die Unreinheiten bis zu einem gewissen Maß auch im Hochofen und im nachfolgenden Stahlkonverter entfernt werden. Zu den ungewollten Unreinheiten gehören unter anderem Phosphor, Schwefel, Chrom, Kupfer, Alkalimetalle, Schwefel und Titan.[3] Für Siderit kommt zusätzlich das Kalzinieren für den darauf folgenden Hochofenprozess hinzu, bei dem das Eisenkarbonat in Kohlendioxid und Hämatit getrennt wird (Gln. 1.1).[2] Dies dient primär dazu, das freiwerdende Kohlendioxid im Hochofen

zu minimieren, da dieses sonst negative Auswirkungen für die Roheisenherstellung hätte – nähere Informationen dazu in Kapitel 2.2.2.6. Die Gangart soll sich im späteren Hochofen hauptsächlich in der Schlacke ansammeln. Um dies bestmöglich zu gewährleisten, muss die Schlacke eine bestimmte Basizität aufweisen, da dann die Abwanderung von Unreinheiten in die Schlacke begünstigt wird. Die meisten Erze sind jedoch sauer, was auf einen hohen Siliziumdioxidgehalt in der Gangart zurückzuführen ist. Dieser wird in der Aufbereitung in der Regel auf 1 bis 4 Gew.-% reduziert, was eine basische Schlacke ermöglicht.[3]

Generell gibt es drei Arten von aufbereitetem Erz: Stückerz, Sinter-Feinerz oder Pellets. Alle drei Arten sind grundsätzlich für die Roheisenherstellung im Hochofen geeignet. Abbildung 3 zeigt schematisch wie oxidisches Roherz (z.B. Magnetit), welches nicht geröstet werden muss, aufbereitet wird. Außerdem erläutert die Abbildung den Unterschied der drei eisenhaltigen Ausgangsmaterialien für den Hochofenprozess.[3]

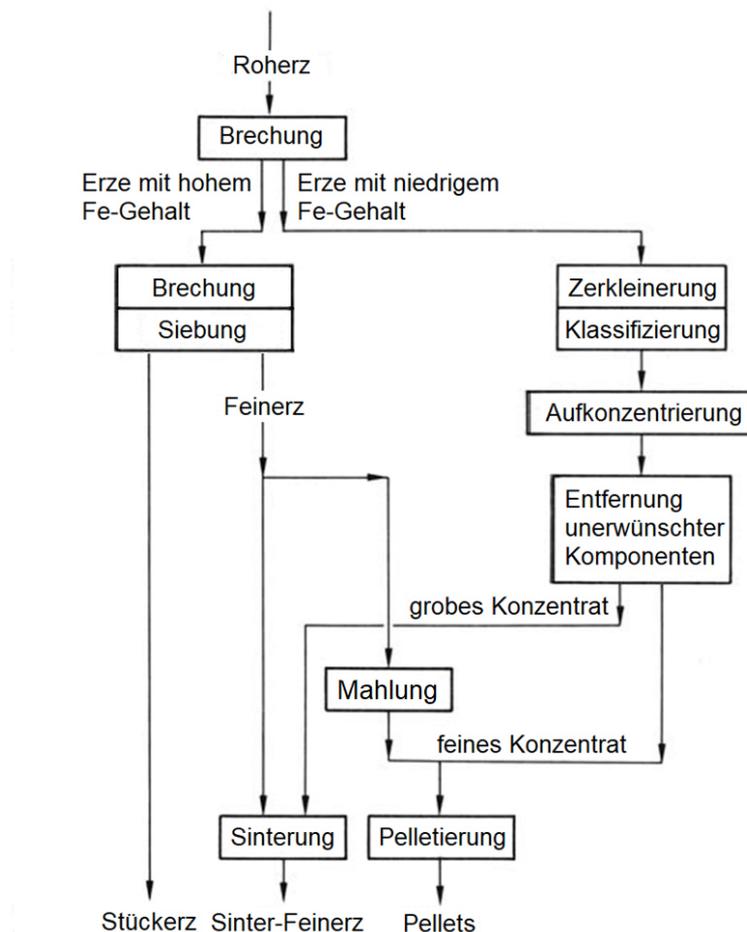


Abbildung 3: Erzaufbereitung oxidischer Erze.[3]

Reichhaltige Erze werden mit Brechern oder Mühlen zerkleinert. Die Grobfraction daraus bildet dann das Stückerz, welches bereits für den späteren Hochofen als Einsatzstoff verwendet werden kann. Die Feinfraction aus dem Brecher muss entweder gesintert oder gemahlen und anschließend pelletiert werden. Dies muss durchgeführt werden, da das Erz dem Hochofen nicht zu fein zugeführt werden darf, damit die Gasdurchlässigkeit gewährleistet ist.[3]

Erze mit geringem Eisenanteil müssen aufkonzentriert werden, indem das taube Gestein abgetrennt wird. Dazu wird das Erz ausreichend zerkleinert, klassiert und dann aufgrund physikalischer oder physikochemischer Unterschiede zwischen Gangart und Eisen getrennt. Die Klassierung ist notwendig, da die Apparate zur Abtrennung der Gangart im Allgemeinen für Partikel in einem bestimmten Größenbereich ausgelegt sind. Die Abtrennung kann beispielweise aufgrund der unterschiedlichen Dichten erfolgen. Dazu kommen unter anderem Apparate wie Zentrifugen, Sedimentationsbehälter und Hydrozyklone zum Einsatz. Zur danach notwendigen Abtrennung der Flüssigkeit vom aufkonzentrierten Erz können Filter verwendet werden.[3]

Ein weiteres Verfahren zur Trennung von Gangart und Eisenerz stellt die magnetische Aufkonzentrierung dar, wobei in der Regel zwischen schwach und stark magnetischen Verfahren unterschieden wird. Die verbreitetste Variante der schwach magnetischen Trennung ist die Trommelmagnetabscheidung mit einer magnetischen Flussdichte von bis zu 0,15 Tesla laut [3] beziehungsweise bis zu 0,8 Tesla laut [9]. Dabei kann zwischen trockener und nasser Trennung unterschieden werden. Bei der trockenen Variante wird die Trommel von oben beladen und nicht magnetische Teilchen werden nicht aufgenommen. Bei der nassen Trennung wird die Trommel von unten mit der Suspension angeströmt und die magnetischen Teilchen herausgezogen.[3] Schwach magnetische Verfahren werden vor allem für Erze mit hoher magnetischer Suszeptibilität, wie Magnetit verwendet. Diese beträgt bei Magnetit zwischen 625 und 1156 cm³/kg. Für hingegen schwach magnetische Erze wie Hämatit, Limonit und Siderit, die gerade einmal ein Prozent oder weniger der magnetischen Suszeptibilität von Magnetit aufweisen, gibt es spezielle stark magnetische Verfahren.[9] Das meist verbreitetste ist die Trennung mittels „Jones-High-Magnetic-Wet-Separator“ mit einer magnetischen Flussdichte von 0,1 bis 0,5 Tesla in der Separationszone bezie-

ungsweise Höchstwerten von 0,8 bis 2 Tesla an bestimmten Stellen der Abscheideelemente.[3], [9] Für nähere Informationen zu diesem Trennverfahren siehe [9].

Von allen schwach magnetischen Erzen ist der Siderit mit einer magnetischen Suszeptibilität von 0,7 bis 1.5 cm³/kg am wenigsten geeignet für eine magnetische Aufkonzentrierung, da zu geringe Eisenanteile beim Konzentrat erreicht werden.[9] Infolgedessen ist eine konventionelle magnetische Aufkonzentrierung von Siderit in der Industrie sehr selten – als Teil der sogenannten magnetischen Röstung ist sie allerdings sehr wohl relevant. Dabei werden schwach magnetische Eisenerze zu stark magnetischem Magnetit in Schachtöfen oder Drehrohröfen mittels Reduktionsmitteln umgewandelt und dann durch schwach magnetische Trennung aufkonzentriert.[3]

Eine Trennung basierend auf physikochemischen Unterschieden stellt die Flotation dar. Die momentan am weitest verbreitetste Ausführung dabei ist die indirekte Flotation bei der die Gangart in den Schaum und die eisenhaltigen Materialien in den Unterfluss wandern. Als Trennmittel werden Stärke oder Dextrin in Verbindung mit einem basischen pH-Wert verwendet. Die verwendeten Kollektoren hängen von der Gangart ab. Für Siliziumdioxid sind beispielsweise Aminsalze gängige Kollektoren.[3]

In der Regel werden die verschiedenen Verfahren je nach Roherzzusammensetzung so kombiniert, dass sich minimale Kosten einstellen. So erfolgt bei Erzen mit niedrigem Eisengehalt vorerst eine Aufkonzentrierung mit günstigen Verfahren wie der Sedimentation oder der magnetischen Trennung. Erst danach kommt die relativ teure Flotation für die finale Anreicherung zum Einsatz. Nach der Anreicherung wird die Grobfraction wiederum gesintert und die Feinfraction pelletiert, wodurch die Erzaufbereitung abgeschlossen ist.[3]

2.1.1 Aufbereitung von Sideriterzen

Siderit weist als karbonatisches Erz gegenüber oxidischen Erzen wie Magnetit und Hämatit einige Nachteile für die Stahlherstellung auf. Zu diesen zählen:

- Ein niedriger Eisengehalt von etwa 25-40 Gew.-% gegenüber etwa 45-70 Gew.-% (Magnetit) und etwa 40-60 Gew.-% (Hämatit).[10]
- Hoher Glühverlust [11]

-
- Zersetzung des Karbonates durch spezielle thermische Aufbereitung (= Kalzinierung) für die meisten Stahlerzeugungsverfahren notwendig.[3]
 - Schlechtere CO₂-Bilanz [2]
 - Üblicherweise haben Roherze einen hohen Anteil an Mg-, Ca- und Mn-Substituten für Fe im FeCO₃-Gitter, was neben dem bereits erwähnten geringen Eisengehalt auch ungewollte Verunreinigungen mit sich bringt.[11]
 - Geringere Magnetisierbarkeit [9]
 - Geringere Härte kann zu Problemen beim Mahlen führen, indem sich anstatt eines Pulvers eine Paste bildet.[12] So liegt die Härte von Siderit bei 4-4,5 Mohs, während die von Limonit bei 5-5,5 Mohs, die von Magnetit bei 5,5 Mohs und die von Hämatit bei 6,5 Mohs liegt.[3]

Dennoch spielt die Stahlherstellung aus Erzen mit niedrigem Eisengehalt wie Siderit vor allem für China und Österreich eine entscheidende Rolle. So weisen die Eisenerzvorkommen in China mit durchschnittlich etwa 30 Gew.-% größtenteils einen niedrigen Eisengehalt auf.[13], [14] Laut [11] haben gar 97 % der Vorkommen in China einen Eisengehalt unter 30 Gew.-%. Außerdem beträgt in China der Anteil an Siderit 4-14 % des gesamten Eisenerzvorkommens.[11], [13] Österreich hingegen weist mit dem Steirischen Erzberg nur ein kommerziell genutztes Eisenerzvorkommen auf, in welchem die beiden Eisenquellen Siderit und Ankerit (ein Eisen-Magnesium-Karbonat) miteinander verwachsen sind. Dabei handelt es sich jedoch um die größte Sideritlagerstätte der Welt, welche den österreichischen Bedarf an Eisenerzen zu etwa 25 % deckt.[15], [16]

Aufgrund der Nachteile des Siderits gegenüber oxidischen Erzen bedarf es effizienter Prozesse um ihn wirtschaftlich nutzen zu können. Dies ist über die traditionelle Stahlherstellung mittels Hochofenprozess herausfordernd, da die zusätzlichen Apparate für die Röstung mit Luft und Energie aus elektrischen Heizsystemen bzw. Kohle- oder Gasverbrennung einen schlechten Wirkungsgrad und hohe Kosten bzw. hohes Abgasvolumen aufweisen.[12] Die Reaktionsgleichung für eine Röstung von Siderit mit Luft ist in Gleichung 1.1 ersichtlich.[2] Typische Apparate zur Röstung mit Luft sind Schachtöfen, Drehrohröfen und Sinteranlagen. Bei letzterer wird das gemahlene Roherz in einem Schritt kalziniert und gesintert.[3]

Aufgrund dieser Effizienz- und Umweltprobleme bei der Nutzung von Siderit über die traditionelle Stahlherstellung wird in den letzten Jahren in China viel Forschung im Bereich der Sideritaufbereitung betrieben, um effizientere Aufbereitungsverfahren zu entwickeln. So wird zurzeit für die Aufbereitung von Siderit zum Beispiel an magnetischer Röstung mit schwach magnetischer Trennung, stark magnetischer Trennung, an Röstung mit Mikrowellenenergie, an Flotation und anderen kombinierten Trennverfahren geforscht.[11], [12], [14]

Aber nicht nur an neuen Aufbereitungsverfahren, sondern auch an gänzlich neuen Verfahren zur Sideritnutzung wird intensiv geforscht. Beispiele dafür sind die reduzierende Kalzinierung (Kapitel 4), welche sich zurzeit im Labormaßstab befindet, und die Direktreduktion mit Kohle (Kapitel 3.4), bei der sich erste Verfahrensvarianten im Pilotmaßstab befinden.[11], [14]

Um eine typische Aufbereitung eines Sideriterzes für den Hochofen zu erläutern, soll nun kurz auf die Aufbereitung des Erzes vom Steirischen Erzberg eingegangen werden. So wird Erz vom Erzberg mit über 30 Gew.-% Eisengehalt nur auf Korngrößen von unter 8 mm zerkleinert, welches als „Fertigerz“ bezeichnet wird. Erz mit einem Eisengehalt von 22-30 Gew.-% wird zerkleinert, mittels Siebung klassifiziert und dann über eine Schwertrübe- und Nassmagnetabscheidung auf einen Eisengehalt von etwa 34 Gew.-% aufkonzentriert. Dieses aufbereitete Erz wird als „Konzentrat“ bezeichnet. Erze mit einem Eisengehalt unter 22 Gew.-% werden derzeit nicht abgebaut. In dieser Form kommen Fertigerz und Konzentrat als Feinerz in den Handel.[15]

Sowohl Fertigerz als auch Konzentrat werden dann beispielsweise im Hüttenwerk der voestalpine AG in Donawitz für den Hochofenprozess verwendet. Die Informationen über diese Verwendung des Erzes vom Erzberg stammen von der voestalpine AG. So muss das Feinerz vom Erzberg, wie alle Feinerze, für den Hochofenprozess gesintert werden, um Probleme mit der Gasdurchlässigkeit zu vermeiden. Dabei wird das Feinerz auf der Sinteranlage unter Anwesenheit von Luftsauerstoff bei einer Temperatur von etwa 900 °C auch kalzinert (Gln. 1.1) und es kommt zu einem Glühverlust von etwa 33 Gew.-%. Durch diesen Glühverlust steigt der Eisengehalt des Feinerzes auf etwa 50 Gew.-%. Das Hüttenwerk in Donawitz wird dabei nur zu 25 Gew.-% mit Feinerz vom Erzberg und zu 75 Gew.-% mit oxidischem Importerz betrieben. Dieses Importerz weist einen Eisengehalt von etwa 60-65 Gew.-% auf und

wird als Feinerz auf der Sinteranlage zum Erzberg-Erz dazu gemischt. Was den Glühverlust dieser Erze betrifft, so hängt dieser von der Art des Erzes ab. Demnach haben limonitreiche Erze einen Glühverlust von bis zu 10 Gew.-%, Hämatiterze ungefähr 0-1 Gew.-% und Magnetiterze haben sogar einen negativen Glühverlust, da Magnetit in Luftatmosphäre zu Fe_2O_3 oxidiert. Für die anteilige Verwendung von Erz vom Erzberg und oxidischen Importerzen gibt es mehrere Gründe. Die Hauptgründe sind:

- Erz vom Erzberg ist reich an basischen Komponenten (CaO , MgO) und arm an saurer Gangart (SiO_2 , AlO_3). Für eine optimale Roheisenqualität muss die Schlacke im Hochofen eine bestimmte Basizität aufweisen (siehe Kapitel 2.2.4). So wäre bei einer reinen Verwendung von Erzberg-Erz die Basizität zu hoch und bei einer reinen Verwendung von Importerz mit typischer saurer Gangart die Basizität zu niedrig. Bei ersterem müssten dann saure Zuschläge (Feldspat oder Tonschiefer) und bei letzterem basische Zuschläge (Kalk) zugesetzt werden. Durch das anteilige Verwenden von Import- und Erzberg-Erz kann die Menge an Zuschlägen und damit die Menge an Schlacke, welche für einen wirtschaftlichen Prozess möglichst niedrig sein sollte, gering gehalten werden.
- Das Erz vom Erzberg hat zwar einen niedrigeren Eisengehalt, dafür ist es günstiger als Importerz.
- Bei reiner Verwendung von Erz vom Erzberg wären die spezifische Schlackenmenge pro Tonne Roheisen, der spezifische Alkalien-Einsatz und der Mangangehalt für die meisten Stahlsorten im Roheisen zu hoch.

2.2 Hochofen

2.2.1 Grundschemata und Betriebsweise

Abbildung 4 zeigt den Aufbau eines Hochofens.[10]

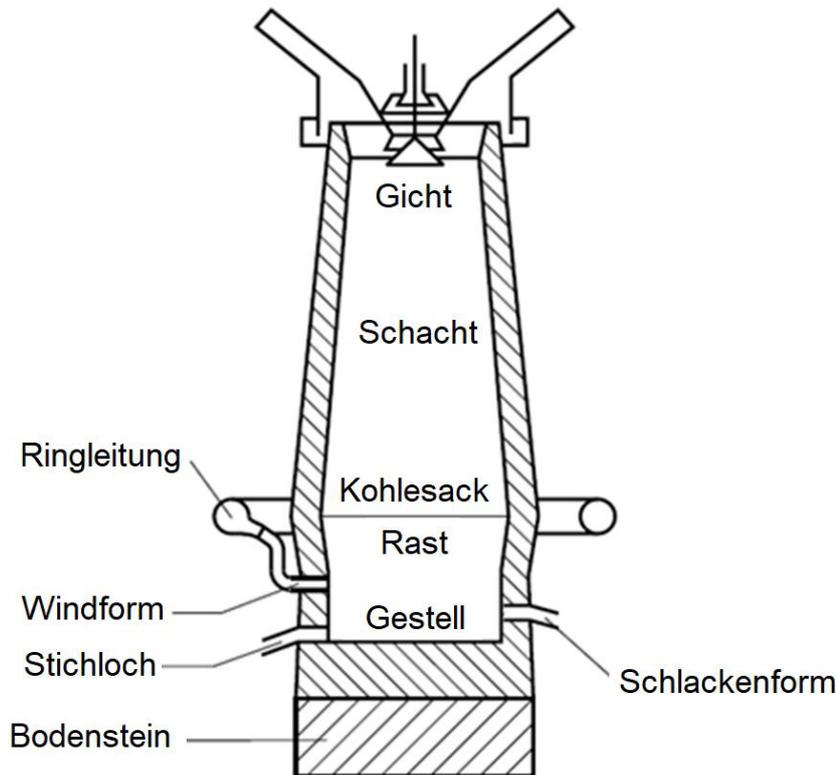


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Hochofens (adaptiert übernommen aus [10]).

Im Hochofen soll das aufbereitete Eisenerz zu möglichst reinem Eisen reduziert werden. Für diese Reduktion sind grundsätzlich neben dem Eisenerz auch Zuschlagstoffe und Koks, welches als Kohlenstoff- und Energiequelle dient, notwendig. Als Eisenerz wird dabei meistens eine Mischung aus gesintertem Erz, pelletiertem Erz und Stückerz verwendet. Die Zuschlagstoffe (z.B. Kalkstein) dienen einerseits als Schlackebildner – andererseits senken sie auch den Schmelzpunkt des Eisens. Die Mischung aus Eisenerz und Zuschlagstoffen nennt man Möller. Der Sinn der Schlacke ist dabei im Roheisen unerwünschte Stoffe, wie die sogenannte Gangart (= Verunreinigungen des Möllers), Koks und zusätzlich verwendete Kohlenstoffquellen, zu binden, wobei je nach Gangart unterschiedliche Zuschlagstoffe verwendet werden.[4], [17]

Am oberen Ende des Hochofens (= Gicht) werden abwechselnde Schichten aus M \ddot{u} ller und Koks eingetragen. Diese sinken aufgrund der Schwerkraft ab. Weiter unten im Hochofen wird \ddot{u} ber die Windformen etwa 1300 °C hei β e Luft eingeblasen – der sogenannte Hei β wind. F \ddot{u} r einen effizienteren Prozess wird die daf \ddot{u} r ben \ddot{o} tigte Luft um etwa 2 bis 4 Vol.-% zus \ddot{a} tzlich an Sauerstoff angereichert und auf einen Druck von etwa 4,5 bar verdichtet. Der Hei β wind reagiert dann mit dem Koks, wodurch W \ddot{a} rme und das prim \ddot{a} re Reduktionsmittel CO entstehen. Da es unwirtschaftlich w \ddot{a} re als Kohlenstoff- und Energiequelle nur den vergleichsweise teuren Koks zu verwenden, wird dieser teilweise durch g \ddot{u} nstigere Alternativen wie pulverisierte Kohle, Erd \ddot{o} l, Erdgas oder Plastikm \ddot{u} ll ersetzt. Diese alternativen Stoffe werden dabei in der Regel nicht \ddot{u} ber die Gicht des Hochofens, sondern \ddot{u} ber die Windformen zugef \ddot{u} hrt. Des Weiteren entsteht durch Erd \ddot{o} l, Erdgas und Plastikm \ddot{u} ll mit H $_2$ ein sekund \ddot{a} res Reduktionsmittel.[4] Dieses spielt jedoch mit Anteilen von 1 bis 4 Vol.-% im Vergleich zu CO, welches mit Anteilen zwischen 12 und 35 Vol.-% im Hochofen vorliegt, eine eher untergeordnete Rolle.[17] Was die St \ddot{a} rke der beiden Reduktionsmittel CO und H $_2$ betrifft, so sei erw \ddot{a} hnt, dass etwa unter 830 °C CO das st \ddot{a} rkere Reduktionsmittel ist und dar \ddot{u} ber H $_2$. „St \ddot{a} rker“ bedeutet in diesem Fall, dass der Anteil an Reduktionsmittel im Gas f \ddot{u} r ablaufende Reduktionsreaktionen geringer sein kann, als beim anderen. Die entstandenen Reduktionsmittel reagieren in den verschiedenen Stufen des Hochofenprozesses mit H \ddot{a} matit, Magnetit oder W \ddot{u} stit zu Eisen nach den Gleichungen 1.2 bis 1.7. Dadurch, dass neben dem Eisen im Hochofen auch Koks und CO vorhanden sind, bildet sich mit Kohlenstoff ges \ddot{a} tigtes Roheisen, welches in der Rast zusammen mit der Schlacke gesammelt wird. Die Schlacke schwimmt dabei aufgrund ihrer geringeren Dichte auf dem Roheisen auf.[4] In regelm \ddot{a} ßigen Abst \ddot{a} nden von 2 bis 3 Stunden wird dann das Roheisen \ddot{u} ber das Abstichloch und die Schlacke \ddot{u} ber die Schlackenform aus dem Hochofen abgezogen.[10] Bei manchen Ausf \ddot{u} hrungen werden sowohl Roheisen als auch Schlacke aus dem Abstichloch abgezogen.[4], [17] Das Roheisen wird dann in der Regel vorbehandelt und nach dem Linz-Donawitz-Verfahren gefrischt. In diesen beiden Schritten wird der Kohlenstoffgehalt reduziert und weitere Verunreinigungen wie Schwefel, Phosphor und Silizium entfernt. Auch die Schlacke wird zu verschiedensten Produkten weiterverarbeitet – haupts \ddot{a} chlich dient sie dabei zur Herstellung von Hochofenzement und als mineralisches Material f \ddot{u} r den Stra β enbau. Als letztes Produkt des Hochofens sei das Gichtgas erw \ddot{a} hnt,

welches den Hochofen über die Gicht verlässt und nach einer Abtrennung des Flugstaubes zur Erwärmung der benötigten heißen Luft durch Verbrennung (25-30 %), für den Betrieb von Turbogebäsen (15-20 %) zur Verdichtung der heißen Luft, oder zur Erhitzung in anderen Sektionen der Anlage (50-60 %) verwendet wird.[17]

2.2.2 Hauptreaktionen

Die Temperatur in einem Hochofen nimmt von oben nach unten sukzessive zu. Mit der Temperatur ändert sich auch die Quantität der verschiedenen Reaktionen. Abbildung 5 zeigt den schematischen Temperatur- und Reduktionsgradverlauf im Hochofen zwischen den Windformen und der Füllstandslinie, sowie eine Gliederung in verschiedene Reaktionszonen.[17]

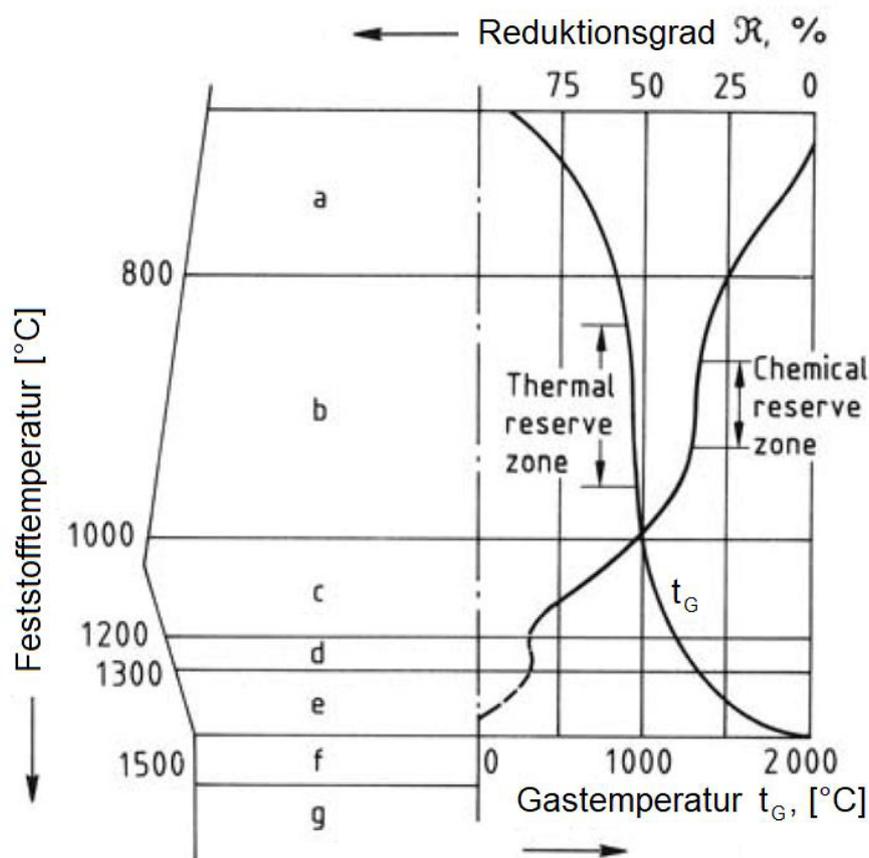


Abbildung 5: Reaktionszonen, sowie Temperatur- und Reduktionsgradverlauf im Hochofen.[17]

- a.) indirekte Reduktion von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 b.) indirekte Reduktion von Fe_xO c.) direkte Reduktion von Wüstit und Boudouard-Reaktion d.) Schmelzung des Roheisens und Schlackebildung e.) Reduktion von FeO und Halbmetallen in der Schlacke f.) Verbrennung vor den Windformen

Bei niederen Temperaturen kommt es vorerst nur zu einer Trocknung der Einsatzstoffe und zu keiner Reduktion der Eisenoxide. Ab einer Temperatur von etwa 400 °C kommt es dann zu einer zunehmenden indirekten Reduktion, welche etwa bei einer Temperatur von 800 °C ihr quantitatives Maximum erreicht. Danach sinkt deren Auftreten wieder und es folgt ein Bereich, der etwa 50-60 % der Schafthöhe bzw. 75 % des Schaftvolumens ausmacht. Da in diesem Bereich die Temperatur relativ konstant zwischen 800 und 1000 °C bleibt und stellenweise kaum chemische Reaktionen stattfinden, werden Teile davon auch als „thermal reserve zone“ und „chemical reserve zone“ bezeichnet. Am unteren Ende der „thermal reserve zone“ bei annähernd 1000 °C kommt es dann wieder vermehrt zu einer indirekten Reduktion. Nach der „thermal reserve zone“, etwa 4 Meter vor den Windformen, steigt die Temperatur dann wieder stark an. Bei den in diesem Bereich vorherrschenden Temperaturen von über 1000 °C kommt es zu direkter Reduktion und zum anschließenden Aufschmelzen der meisten Feststoffe.[4]

2.2.2.1 Trocknung und Vorwärmung

Das Aufgabegut wird, nachdem es in den Hochofen gelangt ist, als erstes getrocknet. Der Feuchtigkeitsgehalt von Koks liegt ungefähr bei 5 % und der von Erzen kann bis zu 15 % betragen. Neben dem als Haft- und Kapillarflüssigkeit vorliegenden Wasser, welches etwa 1,43 MJ/kg Wasser zur Verdampfung benötigt, kann die Feuchtigkeit in manchen Erzen auch in der Form von Kristallwasser vorliegen. Die Entfernung dieser Hydrate erfolgt ab einer Temperatur von 300 bis 400 °C und hat mit etwa 4,04 MJ/kg einen deutlich höheren Energiebedarf. Da bei gesinterem und pelletiertem Erz dieser aber bereits entfernt wurde, spielt dies nur für Stückerz eine Rolle. Das verdampfte Wasser reagiert dabei mit dem aufsteigenden CO über die Wassergas-Shift-Reaktion zu CO₂ und H₂ (Gleichung 2.1). Diese Reaktion läuft bei der Austrittstemperatur des Gases, welche je nach Betriebszustand zwischen 100 und 230 °C beträgt, vollständig ab, sodass sich kein Wasserdampf im Gichtgas befindet. Der Anteil der Hauptkomponenten des Gichtgases liegt dann bei einem typischen Hochofenprozess bei etwa 22 Vol.-% CO, 23 Vol.-% CO₂, 4 Vol.-% H₂ und Vol.-50 % N₂. [4]



2.2.2.2 Indirekte Reduktion

Die indirekte Reduktion tritt im Temperaturbereich von etwa 400 bis 1000 °C auf. Die Bezeichnung „indirekt“ kommt daher, dass der Kohlenstoff des Kokses selbst bei der Reduktion vernachlässigt werden kann. Der Grund dafür ist, dass die Boudouard-Reaktion (Gleichung 2.2), aufgrund der zu geringen Temperatur entweder gar nicht oder zu langsam abläuft.[4], [18] Somit entsteht das primäre Reduktionsmittel CO nicht über die Boudouard-Reaktion mit dem Kohlenstoff des Kokses, sondern steigt lediglich aus tieferen, heißeren Schichten auf. Abbildung 6 zeigt die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung von der Temperatur bei der Umsetzung von Kohlenstoff mit CO₂ zu CO. Dabei erkennt man, dass bei unter 500 °C, das Gleichgewicht nahezu auf der CO₂-Seite liegt und die Boudouard-Reaktion somit vernachlässigt werden kann. Bei 900 °C hingegen liegt das Gleichgewicht beinahe komplett auf der CO-Seite.[10] Dennoch ist die Boudouard-Reaktion im Hochofen unter 900 °C zu vernachlässigen, da die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist.[18] Als sekundäres Reduktionsmittel im Hochofen dient Wasserstoff, welcher allerdings gegenüber dem Kohlenmonoxid eine deutlich untergeordnete Rolle spielt. Dies liegt daran, dass er hauptsächlich über Kohlenwasserstoffe, die als Hilfsbrennstoffe eingesetzt werden, in den Hochofen gelangt und damit nur einen kleinen Teil des Gases im Hochofen ausmacht.[4] Auch dieser steigt bei der indirekten Reduktion hauptsächlich aus heißeren, tieferen Schichten auf, da für eine Reaktion von Kohlenstoff mit Wasser zu CO und H₂ (Gln. 2.3) Temperaturen von etwa 800 °C notwendig sind.[18]



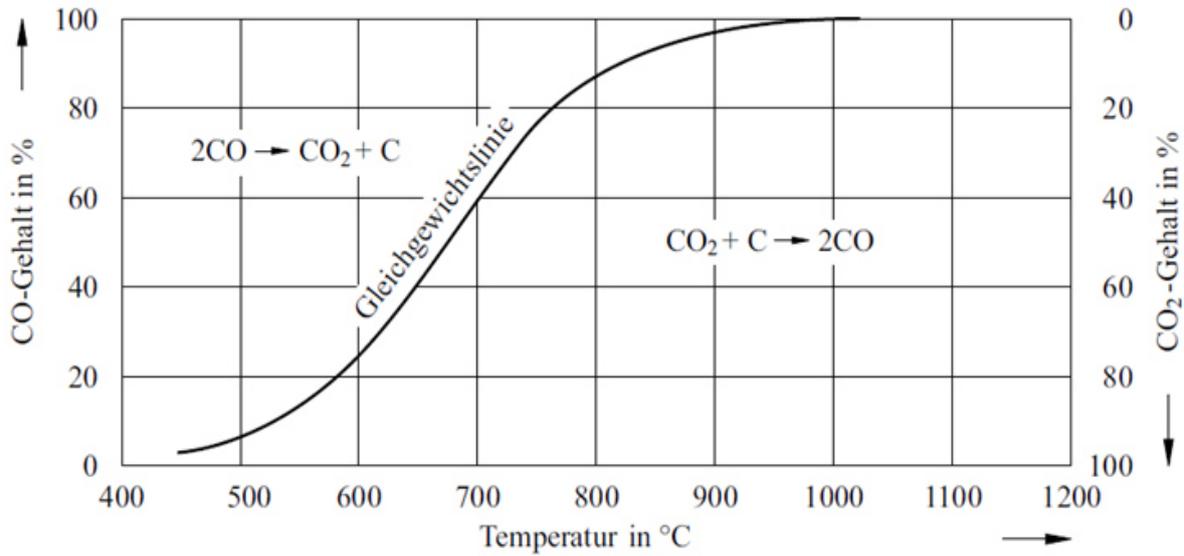
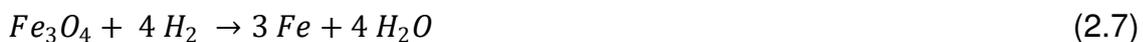


Abbildung 6: Boudouard-Gleichgewicht dargestellt als Verlauf der Gaszusammensetzung [Vol.-%] über der Temperatur [°C] bei der Umsetzung von Kohlenstoff mit CO₂. [10]

Die primär ablaufenden Reaktionen bei der indirekten Reduktion sind in den Gleichungen 2.4 bis 2.9 ersichtlich. Bei der Verwendung von Magnetit als Eisenquelle fallen sinngemäß die Gleichungen 2.4 und 2.5 weg. [4]



Relevant bei $T < 570 \text{ °C}$:



Relevant bei $T > 570 \text{ °C}$:



Dabei sei anzumerken, dass Magnetit unter 570 °C zu reinem Eisen reduziert wird, während es bei einer Temperatur von über 570 °C zu Wüstit reduziert wird. Die Reduktionen von Hämatit zu Magnetit mit CO und von Magnetit zu reinem Eisen mit CO sind stark exotherm, wohingegen die anderen Reaktionen (Gln. 2.5, Gln. 2.7, Gln. 2.8, Gln. 2.9) endotherm sind. Des Weiteren sei anzumerken, dass die Reduktion von Magnetit mit Wasserstoff zu reinem Eisen nach Gleichung 2.9 nur sehr begrenzt abläuft, da die Gleichgewichtskonstante im relevanten Temperaturbereich deutlich auf Seiten der Edukte liegt.[4]

Ebenfalls eine Reaktion die unter 1000 °C teilweise abläuft, ist die Reduktion von Wüstit zu Eisen. Diese tritt allerdings erst bei Temperaturen von annähernd 1000 °C quantitativ auf und macht damit nur einen kleinen Teil der indirekten Reduktion aus. Des Weiteren ist diese Reaktion thermodynamisch beschränkt, da die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion bei einer Temperatur von 1000 °C mehr auf Seiten der Edukte liegt ($\Delta G^0_{1273\text{ K}} = +8,993 \text{ kJ/mol}$). Die Reaktionsgleichungen für die indirekte Reduktion von Wüstit mit CO bzw. H₂ sind in den Gleichungen 2.10 bzw. 2.11 ersichtlich.[4]



Das bei den Reaktionen nach Gleichung 2.4, 2.6, 2.8 und 2.10 entstehende CO₂ reagiert bei höheren Temperaturen an die 1000 °C nach der Boudouard-Reaktion mit dem Kohlenstoff des Kokes zu CO und bei niedrigen Temperaturen nicht oder sehr langsam. Das bei den Reaktionen nach Gleichung 2.5, 2.7, 2.9 und 2.11 entstehende Wasser hingegen reagiert bei hohen Temperaturen mit dem Kohlenstoff zu CO und H₂ nach Gleichung 2.3 und bei niedrigen Temperaturen nach der Wassergas-Shift-Reaktion (Gln. 2.1) mit CO zu H₂ und CO₂. Somit wird eine Bildung von Wasserdampf im Hochofen in situ unterbunden.[4], [18] Abbildung 7 zeigt den schematischen Verlauf des Gasanteiles von CO, CO₂ und H₂ im Hochofen.[17]

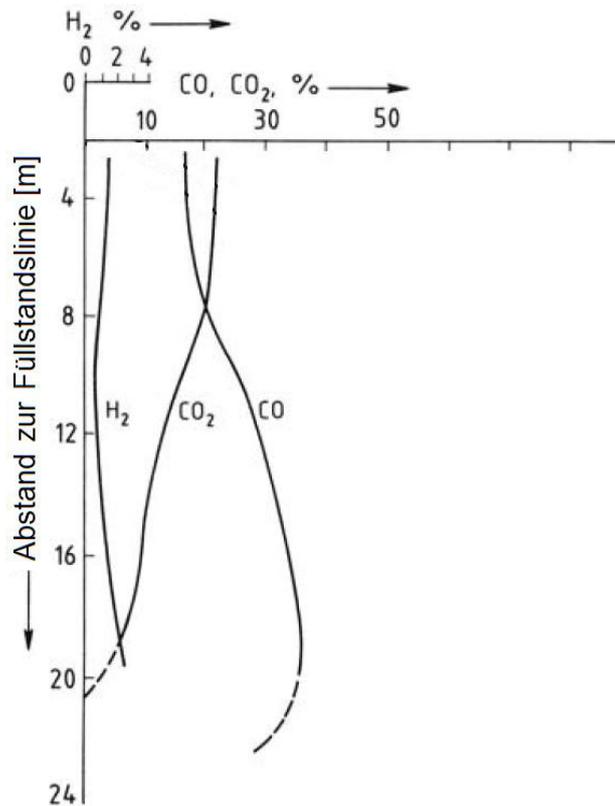


Abbildung 7: Schematischer Verlauf des Gasanteiles von CO, CO₂ und H₂ im Hochofen.[17]

An dieser Stelle sei noch auf die Relevanz der indirekten Reduktion hingewiesen – so werden etwa zwei Drittel des Sauerstoffes in den Eisenoxiden mit indirekter Reduktion entfernt. Lediglich ein Drittel ist hingegen auf die direkte Reduktion zurückzuführen.[4]

2.2.2.3 Thermal and Chemical Reserve Zone

Wie in Abbildung 5 ersichtlich treten über einen weiten Bereich des Hochofens kaum chemische Reaktionen auf und die Temperatur des Gases und des Feststoffes verändert sich über die Höhe verhältnismäßig gering. Darum spricht man auch von einer „chemical reserve zone“ und einer „thermal reserve zone“.[17]

Die Existenz der „chemical reserve zone“ ist darauf zurückzuführen, dass sich bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C beinahe ein thermisches und chemisches Gleichgewicht zwischen der festen Phase (v. a. aus Fe und FeO bestehend) und der gasförmigen Phase (v. a. aus CO und CO₂ bestehend) einstellt (Gln. 2.10). Oder anders ausgedrückt: Das primäre Reduktionsmittel CO ist in diesem Temperaturbereich nicht stark genug um den stabilen Wüstite quantitativ zu Eisen zu reduzieren.

Erst im unteren Bereich der „thermal reserve zone“, bei den Temperaturen von annähernd 1000 °C vorherrschen, kommt es zu einer quantitativen Reduktion von Wüstit zu reinem Eisen. Dabei handelt es sich um eine exotherme Reaktion, die das aufsteigende Gas am Abkühlen hindert, weswegen die indirekte Reduktion von Wüstit den unteren Teil der „thermal reserve zone“ bildet.[4]

2.2.2.4 Direkte Reduktion

Ab Temperaturen von etwa 1000 °C spricht man von einer direkten Reduktion. Da in diesem Bereich Eisen neben geringen Anteilen von Magnetit und Hämatit größtenteils in Form von Wüstit vorliegt, handelt es sich dabei hauptsächlich um die direkte Reduktion von Wüstit. Diese kann als Reduktion von Wüstit mit CO (Gln. 2.10) bzw. H₂ (Gln. 2.11) bei parallel ablaufender Boudouard-Reaktion (Gln. 2.2) bzw. Reaktion von Kohlenstoff mit Wasser zu CO und H₂ (Gln. 2.3) betrachtet werden.[4], [18]

Zusammengefasst kann die Reaktionsgleichung für die direkte Reaktion von Wüstit sowohl mit CO als auch mit H₂ als Reduktionsmittel nach Gleichung 2.12 dargestellt werden.[4]



Obwohl die direkte Reduktion stark exergon ist, ist sie aufgrund der Boudouard-Reaktion bzw. der Reaktion von Kohlenstoff mit Wasser zu CO und H₂ stark endotherm. Die dazu benötigte Wärme wird über die Verbrennung des Kokes bzw. der alternativen Brennstoffe zugeführt.[4]

Zusätzlich ist jedoch zu beachten, dass das FeO in der unteren Zone nicht frei, sondern hauptsächlich in der Form von Fayalit (2FeO·SiO₂) oder in der Schlacke vermischt vorliegt. In diesen Formen ist es wesentlich schwerer zu reduzieren.[4]

Die direkte Reduktion hat dabei gegenüber der indirekten Reduktion zwei große Nachteile:

- Der Verbrauch an Koks ist sehr hoch. Dies führt in weiterer Folge auch dazu, dass mehr CO entsteht, als für die indirekte Reduktion gebraucht wird. Dieses

verlässt dann den Hochofen über die Gicht als Teil des Gichtgases und kann nur mehr thermisch zur Winderhitzung genutzt (siehe Kapitel 2.4).[4]

- Der dazu benötigte Energiebedarf ist sehr hoch. Dies führt zu einem nochmals größeren Verbrauch an Koks bzw. alternativen Brennstoffen.[4]

Nichtsdestotrotz stellt die direkte Reduktion eine vollständigere Reduktion des Eisens sicher, welche zusammen mit der indirekten Reduktion die Herstellung zu Roheisen im Hochofen zu einem effektiven Prozess macht.[4]

2.2.2.5 Vergasung des Kokes und alternativer Brennstoffe

Die Vergasung des Kokes ist die Hauptenergiequelle des Hochofenprozesses. Diese läuft in erster Linie in der sogenannten Wirbelzone ab, welche sich am Ausgang der Windformen in den Hochofen befindet. In dieser Zone strömt der Heißwind in den Hochofen. Die Kokspartikel werden dann in die entstehende Strömung hineingezogen und in kreisende Bewegungen versetzt. Abbildung 8 zeigt die Strömung in der Wirbelzone.[17]

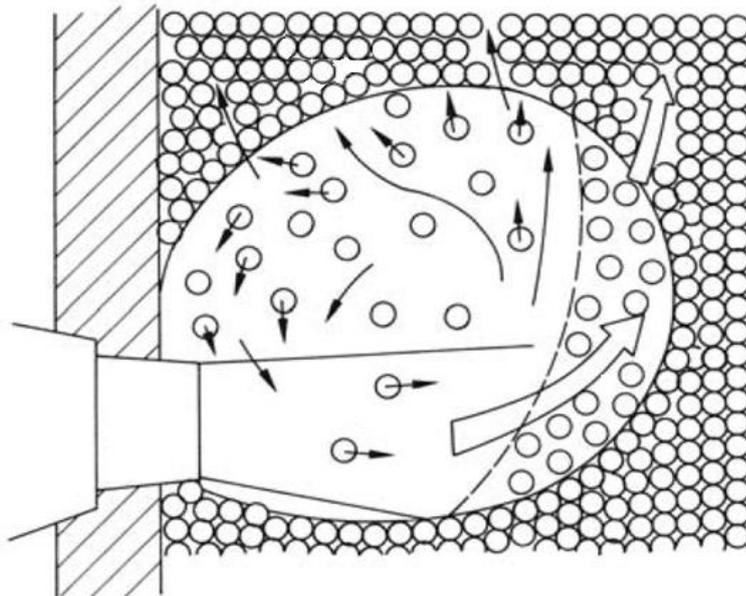


Abbildung 8: Strömung in der Wirbelzone.[17]

Die Kokspartikel werden dabei bei Temperaturen von bis zu 2200 °C verbrannt. Bei solchen Temperaturen wird das entstandene CO₂ mit den umliegenden Kokspartikeln gemäß der Boudouard-Reaktion vollständig zu CO umgewandelt. Somit kann die Vergasung der Kokspartikel als parallele Reaktion der Verbrennung des Kokses und der Boudouard-Reaktion dargestellt werden, welche zusammengefasst Gleichung 2.13 ergeben. Abbildung 9 zeigt dabei die Konzentration der verschiedenen Gase in der Nähe der Wirbelzone.[17]

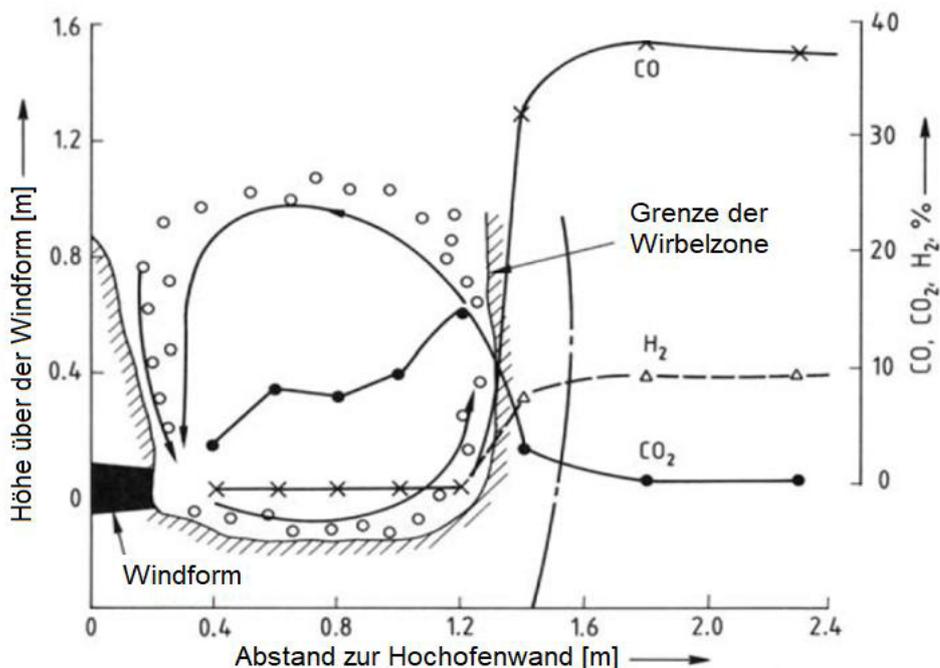


Abbildung 9: Verlauf der Gaszusammensetzung in der Wirbelzone.[17]

Zur Verringerung der Kosten werden alternative Brennstoffe wie Erdöl, Erdgas, gemahlene Kohle oder Plastikmüll als Koksersatz über die Windformen eingeblasen. Bei der Vergasung von Erdöl, Erdgas oder Plastikmüll entsteht im Gegensatz zur Koksvergasung auch H₂. Die Reaktionsgleichung zur Vergasung von Erdgas und Erdöl sind in den Gleichungen 2.14 und 2.15 ersichtlich.[17]



Der dabei entstehende erhöhte H₂-Gehalt verringert die Flammentemperatur in der Wirbelzone. Bei pulverisierter Kohle als alternativer Brennstoff ist der primäre Nachteil gegenüber dem Koks der hohe Schwefelanteil, welcher die Qualität des Roheisens verringert und eine aufwendigere Roheisenvorbehandlung nach sich zieht. Des Weiteren ist der Koks auch aus Sicht des Strömungs- und Materialverhaltens notwendig. So kommt es bei zu geringen Koksraten zu Problemen bei der Gasdurchlässigkeit in der kohäsiven Zone und zu Problemen bei der Ausbildung des sogenannten „Toten Mannes“. Aus diesen Gründen können die Koksrate im Hochofen nur bis zu einem gewissen Grad durch alternative Brennstoffe ersetzt werden – mehr Information dazu in Kapitel 2.2.3.[17]

2.2.2.6 Zersetzung der Karbonate

Neben der indirekten Reduktion, der direkten Reduktion und der Vergasung von Koks und alternativen Brennstoffen, gehört auch die Zersetzung von Karbonaten zu den Hauptreaktionen eines Hochofens. Die Karbonate gelangen hauptsächlich über Zuschlagstoff wie Kalziumkarbonat oder Dolomit (CaMg(CO₃)₂) in den Hochofen – sie können aber auch teilweise in Erzen enthalten sein, die nicht thermisch aufbereitet wurden. Im Hochofen zerfallen diese dann in einer stark endothermen Reaktion, der Kalzinierung. Gleichung 2.16 zeigt die Kalzinierung eines Karbonates zu Metalloxid und CO₂. [4]



Die Kalzinierung von Karbonaten erstreckt sich über den gesamten Hochofen, da sich die verschiedenen Karbonate bei verschiedenen Temperaturen zersetzen. So kalzinieren beispielsweise eventuelle Beimengungen in den Einsatzstoffen von MgCO₃ und MnCO₃ bereits im oberen Bereich des Hochofens, während CaCO₃ erst im unteren Bereich des Hochofens quantitativ kalziniert. Das dabei frei werdende CO₂ kann gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht mit dem Kohlenstoff des Koks bei ausreichend hohen Temperaturen zu CO umgesetzt werden, was wie die Kalzinierung selbst eine stark endotherme Reaktion darstellt. [4]

Aufgrund dessen spielt die Menge an Karbonaten im Aufgabegut eine entscheidende Rolle bezüglich des Energieverbrauches und der lokalen Temperaturen des Hoch-

ofens. Die benötigte Energie wird dabei wieder über die Verbrennung des Kokes bzw. alternativer Brennstoffe zugeführt. Auch auf die CO₂-Bilanz hat die Menge an Karbonaten einen negativen Einfluss. So wird die Menge an freiwerdendem CO₂ einerseits über die Abspaltung des CO₂ vom Karbonat – andererseits auch über die Verbrennung der Brennstoffe, welche als Energielieferanten zur Kalzinierung notwendig sind, erhöht. Aufgrund dieser negativen Auswirkungen von Karbonaten im Hochofen ist eine vorgeschaltete Kalzinierung von Sideriterz für einen effektiven Prozess obligat.[4]

2.2.3 Material- und Strömungsverhalten

Abbildung 10 zeigt schematisch eine Zoneneinteilung nach Materialverhalten im Hochofen.

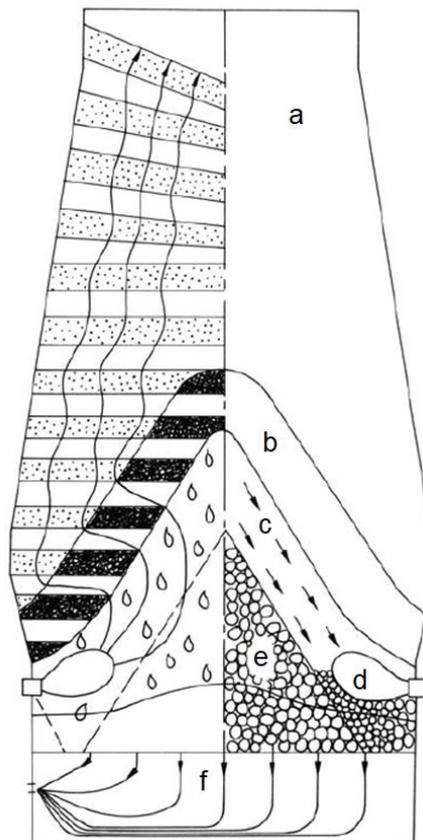


Abbildung 10: Zonen des Hochofens – eingeteilt nach Material und Strömungsverhalten: a.) Schacht; b.) kohäsive Zone; c.) Abtropfzone; d.) Wirbelzone; e.) Toter Mann; f.) Gestell [17]

Im Schaft des Hochofens sinken die abwechselnden Schichten an Möller und Koks ab, während sie von den Reduktionsmitteln von unten nach oben durchströmt werden. Die Temperatur der Feststoffe steigt in diesem Bereich sukzessive bis 1000 °C an und es kommt zur indirekten Reduktion.[17]

Erreicht der Feststoff 1000 °C beginnt er bis auf die Kokspartikel zu schmelzen und zu sintern. Dies nennt man die kohäsive Zone. Das darüber liegende Gewicht der Feststoffe verdichtet die bereits erweichten Feststoffe, wodurch es zu einer ersten Trennung von Schlacke und Roheisen kommt, indem es die Schlackekomponenten teilweise aus den Feststoffen heraus presst. Hier kommt dem nicht schmelzenden Koks eine essentielle Aufgabe zu - es bildet sogenannte Koksfenster. Durch sie bleibt die kohäsive Zone gasdurchlässig, indem das Gas horizontal durch die Koksfenster strömen kann (siehe Abbildung 10).[4], [17]

Über 1200 °C endet dann die kohäsive Zone, da das Metall flüssig wird und von der kohäsiven Zone abtropft – es beginnt somit die Abtropfzone. Die Schlacke- und Roheisentropfen treffen dann hauptsächlich auf einen Kegel an Koks, den sogenannten „Toten Mann“ und sickern durch ihn durch.[17]

Der Tote Mann entsteht indem bei der Beladung des Hochofens die Einsatzmaterialien dementsprechend verteilt werden (z.B. mehr Koks in der Mitte des Hochofens als außen am Rand). Der Koks, der außen im Hochofen absinkt, wird dabei durch die eingeblasene Luft in den Wirbelzonen vergast. Der Sauerstoff wird dabei komplett in den Wirbelzonen verbraucht, wodurch die Kohlepartikel in der Mitte des Hochofens nicht vergast werden und es zu der Ausbildung eines Kegels in der Mitte kommt.[17] Der Tote Mann spielt eine entscheidende Rolle bei der Entschwefelung, der Anreicherung des Roheisens mit Kohlenstoff (= Aufkohlung) und dem Verschleiß des Hochofens. Der Tote Mann muss dabei etwa alle 4 Wochen erneuert werden. Die Hauptgründe für die Erneuerung sind, dass sich der Kohlenstoff im Eisen und in der Schlacke löst und aufgrund der direkten Reduktion von Wüstit verbraucht wird.[4]

Während das geschmolzene Eisen und die Schlacke durch den Toten Mann fließen, werden sie komplett mit Kohlenstoff gesättigt. Sie sammeln sich dann im Gestell an, wobei die Schlacke aufgrund der geringeren Dichte oben auf schwimmt. In regelmäßigen Zeitabständen werden Roheisen und Schlacke dann „abgestochen“. Große

Hochöfen sind dabei mit bis zu 4 Abstichlöchern ausgestattet, wodurch sich eine quasi kontinuierliche Betriebsart einstellt.[17]

2.2.4 Schlackebildung

Wie bereits erwähnt, soll sich die Gangart möglichst vollständig in der Schlacke vom Roheisen absetzen. Um dies zu begünstigen, fügt man Zuschlagstoffe hinzu. Bei der Gangart handelt es sich meistens um tonerde- und kieselsäurehaltige Gangarten (Al_2O_3 und SiO_2), bei denen man kalkhaltige Zuschlagstoffe zugibt. Dies bewirkt, dass sich leicht schmelzbare Kalzium-Aluminium-Silikate bilden, die sich vom Roheisen absetzen. Die chemischen Hauptbestandteile der Schlacke sind somit Al_2O_3 , SiO_2 , CaO und MgO . Bei kalkhaltigen Gangarten hingegen, fügt man umgekehrt tonerde- und kieselsäurehaltige Zuschlagstoffe wie Feldspat oder Tonschiefer hinzu, um wieder leicht schmelzbares Kalzium-Aluminium Silikate zu bilden.[18]

Eine weitere wichtige Funktion der Schlacke ist die Entfernung des Schwefels im Hochofen. Dabei weist Schwefel eine besonders hohe Affinität zu Kalzium auf, welche viel höher ist als die zum Eisen. Somit weist das CaO als Zuschlagstoff mit der Entschwefelung eine wichtige Funktion auf. Die Reaktion der Entschwefelung mit Kalzium ist in Gleichung 2.17 ersichtlich.[4]



Das bei dieser Reaktion gebildete CaS löst sich in der Schlacke und kann so aus dem Roheisen entfernt werden. Um diese Reaktion möglichst weit in Richtung der Produkte ablaufen zu lassen sind eine geringe Aktivität von FeO und eine hohe Aktivität von CaO in der Schlacke, sowie eine möglichst große Basizität der Schlacke von Vorteil. Auf diese Weise werden rund 91 Gew.-% des gesamten Schwefels bereits im Hochofen abgetrennt. Der Rest wird bei einer Roheisenvorbehandlung oder im Stahlkonverter entfernt.[4]

2.3 Kokerei

Koks ist die Hauptenergie- und kohlenstoffquelle im Hochofen. Durch ihre Vergasung entsteht das primäre Reduktionsmittel CO . Außerdem bewirkt es eine bessere Gas-

durchlässigkeit, da es im festen Aggregatzustand verbleibt. Der Koks wird dabei aus drei bis sieben verschiedenen zur Verkokung geeigneter Kohlesorten hergestellt. Der Sinn der Verwendung mehrerer verschiedener Kohlesorten besteht darin, für den Hochofen optimale Eigenschaften des Kokes zu erreichen (P-, S-, K- und Na-Anteile, Aschekomponenten, Dichte, Feuchtigkeit, Anteil flüchtiger Bestandteile etc.). Ziel der Kokerei ist es, die flüchtigen Bestandteile der Kohle zu reduzieren, bis möglichst nur noch reiner Kohlenstoff übrig ist. Dies beinhaltet vor allem die Reduktion des für den Hochofenprozess nachteiligen Schwefels, welcher die Qualität des Roheisens deutlich verschlechtern würde.[4]

Zur Herstellung von Koks aus Kohle wird die Kohle als erstes zu einer Korngröße von 2 bis 2,5 mm gemahlen. Dann gelangt die Kohle in die Koksofenbatterien, welche mit einer Mischung aus Gichtgas und Kokereigas beheizt werden. In ihnen wird die Kohle zuerst in einem Ofen bei etwa 1050 °C 12 bis 14 Stunden lang pyrolysiert. Dann wird der Koks entweder in einem Löschurm mit Wasser („wet quenching“) oder mit Stickstoff in einer Quenchkammer („dry quenching“) abgeschreckt. „dry quenching“ ist sowohl aus ökologischer, als auch aus ökonomischer Sicht dem „wet quenching“ überlegen. So führt es unter anderem zu einer besseren Koksqualität, weswegen im Hochofen weniger Koks benötigt wird – bzw. erlaubt es den Einsatz von billigerer Kohle in der Kokerei für Koks gleicher Qualität.[4]

Generell kann bei der Koksherstellung zwischen „heat-recovery cokemaking“ und „byproduct cokemaking“ unterschieden werden. Beim „heat-recovery cokemaking“ wird die Kohle in die Kokskammer geladen, in der bereits durch den Kontakt mit den heißen Oberflächen der Kammer die Umwandlung zu Koks beginnt. Zusätzlich wird das Einsatzgut mit Luft aus den primären Lufteinlässen überströmt, wodurch es auch an der Oberfläche der Schüttung zu einer partiellen Oxidation der volatilen Komponenten und zu einer Erwärmung der Schüttung kommt. Das dabei entstehende Gas wird dann über Kanäle in der Wand zu dem sogenannten Sohlkanal geleitet, indem das Gas komplett mit Luft aus dem sekundären Lufteinlass oxidiert wird. Die dabei entstehende Wärme beheizt die Sohle der Kokskammer, welche wiederum das Einsatzgut von unten erwärmt und dieses dadurch verkocht. Somit wird das Einsatzgut gleichmäßig von oben und unten verkocht. Das Abgas wird nach der vollständigen

Oxidation aus dem Ofen zu Wärmetauschern weitergeleitet. Abbildung 11 illustriert das „heat-recovery cokemaking“.[4]

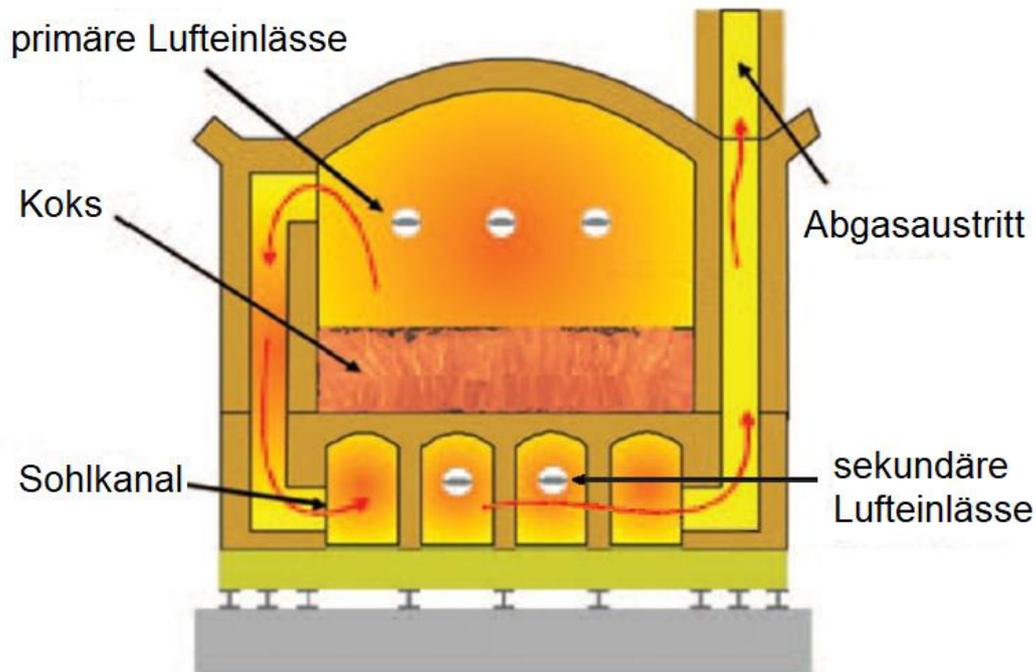


Abbildung 11: Skizze eines Koksofens für das „heat-recovery cokemaking“.[4]

Beim „byproduct cokemaking“ wird das Einsatzgut in einer nicht-oxidativen Atmosphäre in den Kokskammern erhitzt. Das dabei entstehende Gas wird gesammelt und zu vielen Nebenprodukte wie Teer, Ammoniak, Schwefel und Kokereigas weiterverarbeitet. Letzteres besteht etwa zu 60 Vol.-% aus H_2 , zu Vol.-24 % aus CH_4 , zu Vol.-6 % aus CO , zu Vol.-2 % aus CO_2 und zu 6 Vol.-% aus N_2 . Es wird hauptsächlich als Energiequelle in der Anlage verwendet (Beheizung der Sinteranlage und Winderhitzung).[4]

2.4 Gichtgasverwertung und Winderhitzer

Um den Hochofenprozess möglichst effektiv zu gestalten, muss das Gichtgas, welches den Hochofen mit etwa 100 bis 300 °C und einem Heizwert von etwa 3-4 MJ/Nm³ verlässt, möglichst effizient genutzt werden.[4] So wird nach der Reini-

gung des Gichtgases dieses zur Erwärmung der benötigten heißen Luft durch Verbrennung (25-30 %), für den Betrieb von Turbogebläsen (15-20 %) zur Stromerzeugung oder zur Erhitzung in anderen Sektionen der Anlage (50-60 %) verwendet.[17] Bei all diesen Anwendungen wird das Gichtgas, welches noch zu etwa 23 Vol.-% aus CO und zu etwa 4 Vol.-% aus H₂ besteht, nicht mehr als Reduktionsmittel genutzt. Dies soll jedoch mittels eines neuen Konzeptes, dem „Top Gas Recycle Blast Furnace“, umgesetzt werden. Dieses Konzept wird in Kapitel 2.7 näher erläutert.[4]

2.4.1 Gichtgasreinigung

Ein Hochofen produziert etwa 1400 bis 1700 m³ (STP) trockenes Gichtgas pro Tonne Roheisen. Dieses enthält etwa 30 g/m³ Staub. Um das Gas in den Turbinen zur Stromerzeugung nutzen zu können, um die Brenner zu schonen, und aufgrund von gesetzlicher Umweltverordnungen, muss der Staub im Gichtgas auf unter 10 mg/m³ verringert werden. Um dies zu erreichen verringern Staubfänger zuerst den Staubgehalt auf unter 5 bis 10 g/m³. Dieser wird dann mittels Zyklone auf unter 5 g/m³ verringert. Um dann den Grenzwert von 10 mg/m³ zu erreichen werden als letzter Reinigungsschritt in der Regel Venturi-Wäscher eingesetzt. Die Menge an so abgeführter Staub/Wasser-Suspension beträgt etwa 8 bis 17 Kilogramm pro Tonne Roheisen.[17]

2.4.2 Winderhitzer

Die meisten Hochöfen sind mit drei bis vier Winderhitzern ausgestattet die eine Heißlufttemperatur von etwa 1300 °C erzeugen. Dazu wird das gereinigte Gichtgas – manchmal zusammen mit Erdgas oder Kokereigas um den Heizwert zu erhöhen – in einer Brennkammer verbrannt. Die heißen Abgase strömen dann durch den Winderhitzer von der Spitze bis zum Boden – dies wird als Heizperiode bezeichnet. Der Winderhitzer ist mit einer perforierten Speichermasse aus Siliziumdioxid gefüllt, welche sich während der Heizperiode erwärmt. Sobald diese heiß genug ist, wird die kalte Luft von unten durch den Winderhitzer geschickt, wodurch der Heißwind entsteht. Dies bezeichnet man wiederum als Windperiode. Für einen noch besseren Wirkungsgrad bei der Verbrennung wird das etwa 300 °C heiße Abgas der Verbrennung, zur Vorwärmung des Gasgemisches für die Verbrennung verwendet. Dazu ist

der Winderhitzer mit einem Thermoölkreislauf ausgestattet, der vom Abgas erwärmt und vom Gasgemisch gekühlt wird. Abbildung 12 zeigt den Aufbau eines Winderhitzers.[17]

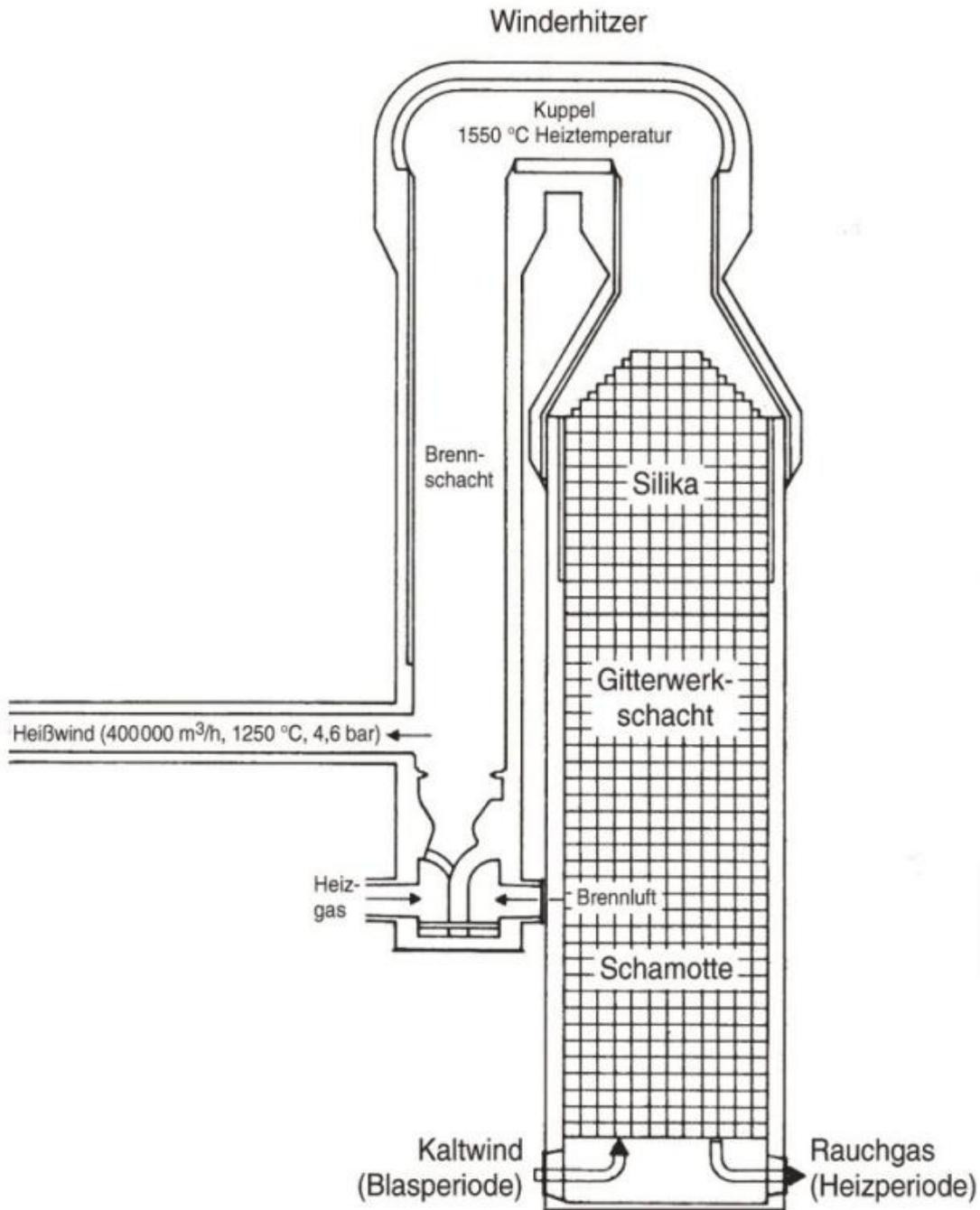


Abbildung 12: Aufbau eines Winderhitzers inklusive einiger typischer Betriebsparameter.[7]

2.4.3 Weitere Gichtgasverwertung

Ein weiteres Anwendungsgebiet des Gichtgases ist, wie bereits erwähnt, die Erhitzung von anderen Sektionen der Anlage. Dies bezieht sich vor allem auf die Sinteranlage und die Kokerei, bei denen das Gichtgas zur Erhitzung verbrannt wird. Zu guter Letzt sei noch die Verwendung des Gichtgases zur Stromerzeugung über eine Turbine erwähnt. Moderne Hochöfen arbeiten mit Überdruck. So beträgt der Druck des Gichtgases am Austritt etwa 3 bar. Mit diesem Überdruck kann Energie über eine Gichtgasrückgewinnungsturbine rückgewonnen werden, welche dann etwa 33 % des benötigten Stromes für die Kompression der heißen Luft erzeugt.[17]

2.5 Roheisenvorbehandlung

Diese wird zwischen dem Hochofen und dem Stahlkonverter durchgeführt. Sie wird vor allem aus drei Gründen durchgeführt:

- Um Unreinheiten zu entfernen, die kaum während dem darauf folgenden LD-Verfahren entfernt werden können. Dabei handelt es sich vor allem um Schwefel, welcher gut in reduzierender und weniger gut in oxidierender Atmosphäre aus dem Roheisen entfernt werden kann.[19]
- Um die Produktionskosten zu minimieren. Dies gilt unter anderem für Phosphor und Silizium. Beide werden auch im Zuge des LD-Verfahrens aus dem Roheisen entfernt, aus wirtschaftlichen Gründen kann dies aber auch in einer Vorbehandlung erfolgen. So läuft die Entphosphorung begünstigt bei niedrigeren Temperaturen ab. Des Weiteren begünstigt eine vor der Entphosphorung erfolgende Siliziumentfernung die Entphosphorung maßgeblich, weswegen auch das Silizium meist in einer Vorbehandlung entfernt wird.[19]
- Um Kapazitätsdifferenzen zwischen Roheisen aus dem Hochofen und benötigtem Roheisen für die Stahlherstellung auszugleichen. Dabei handelt es sich in der Regel um einen beheizten Mixer, welcher das Roheisen in einem flüssigen Zustand hält. Außerdem kann über diesen Mixer die Temperatur des Roheisens reguliert werden.[19]

Der wohl wichtigste Vorgang bei der Roheisenvorbehandlung sind die Entschwefelung und die Entphosphorung, da beide entscheidend für die Produktqualität sind und weitgehend aus dem Roheisen entfernt werden müssen. Daher werden diese beiden Verfahren kurz in Kapitel 2.5.1 und 2.5.2 erläutert. Für nähere Information zur Roheisenvorbehandlung siehe [19].[19]

2.5.1 Entschwefelung

Der Schwefel gelangt hauptsächlich über die pulverisierte Kohle und den Koks in den Hochofen – sie sind für etwa 96 % des Schwefels im Hochofen verantwortlich. Da sich der Schwefel größtenteils in der Schlacke des Hochofens ansammelt, gelangen nur etwa 9 Gew.-% des gesamten zugeführten Schwefels ins Roheisen. Damit entspricht der Schwefelanteil im Roheisen etwa 0,03 Gew.-%.[4] Um jedoch eine gewisse Stahlqualität zu erreichen, muss der Schwefel weiter reduziert werden. Dazu wird das Roheisen zusammen mit etwas Schlacke vom Hochofen entweder in einen Torpedowagen oder in einen Batchreaktor gefüllt. Im Torpedowagen wird dann ein Reagenzstoff mit einem Trägergas eingeblasen. Im gerührten Batchreaktor wird der Reagenzstoff einfach zugeleert. Die Reaktion ist dabei dieselbe wie bei der Entschwefelung im Hochofen, auf die in Kapitel 2.2.4 bereits eingegangen wurde. Als Reagenzstoff kommen CaO, Mg, Na₂CO₃, CaC₂, CaF₂ oder spezielle Mischungen dieser Stoffe in Frage. Manchmal sind auch Beimengungen von Silizium oder Aluminium enthalten. Diese Reagenzstoffe bewirken, dass der Schwefel aus dem Roheisen in die Schlacke wandert, bzw. sich neue Schlacke mit dem Schwefel bildet. Dabei stellt die Reaktion der Reagenzstoffe im Roheisen mit dem Schwefel eine transiente Reaktion dar, während die Reaktion an der Phasengrenzfläche zwischen Schlacke und Roheisen eine permanente Reaktion darstellt. Generell kann die Reaktionsgleichung der Entschwefelung nach Gleichung 2.18 dargestellt werden.[19]



Um die Reaktionsrate zu erhöhen, muss die Aktivität des Sauerstoffs im Roheisen und des Schwefels in der Schlacke erhöht werden, wohingegen die Aktivität des Schwefels im Roheisen und des Sauerstoffs in der Schlacke verringert werden soll. Genau dies bewirken die Reagenzstoffe. Des Weiteren bewirken die Reagenzstoffe, dass der pH-Wert steigt, was die Entschwefelung zusätzlich begünstigt.[19]

2.5.2 Entphosphorung

Die Hauptquelle des Phosphors ist mit einem Anteil von etwa 70 % das Roherz, wohingegen 20 % über die Kohle in den Hochofen gelangen. Phosphor sammelt sich zu 90 % im Roheisen an. Um den Phosphorgehalt im Roheisen zu verringern, müssen Kohlen und Erze mit geringem Phosphorgehalt eingesetzt werden. Phosphor wird üblicherweise im Stahlkonverter entfernt, kann aber auch in der Vorbehandlung entfernt werden. Die Entfernung von Phosphor in der Vorbehandlung erfolgt ähnlich wie bei der Entschwefelung. Das Roheisen vom Hochofen wird zusammen mit etwas Schlacke in einen Torpedowagen gefüllt. Der Phosphor wird dann durch die Beimengung von üblicherweise CaO und Sauerstoffquellen entfernt. Als Sauerstoffquelle fungiert meistens die Beimengung von Eisenoxiden mit eventuell einer zusätzlichen Sauerstoffeingasung. Als Eisenoxide können recycelter Staub vom Hochofen, gesintertes Erz oder Roherz verwendet werden. Der hinzugefügte Sauerstoff erhöht die Sauerstoffaktivität im Roheisen, während das CaO den pH-Wert erhöht. Beides verschiebt die Gleichgewichtskonstante der Entphosphorung auf die Seite der Produkte. Die Reaktionsgleichung der Entphosphorung ist in Gleichung 2.19 ersichtlich.[19]



Des Weiteren sei erwähnt, dass durch eine Vorentfernung des Siliziums die Menge an benötigtem CaO und an Schlacke bei der Entphosphorung verringert wird. Außerdem kommt es dann zu einer geringeren Schaumbildung, was aufgrund des geringen Volumens im Torpedowagen ein großer Vorteil ist. Für eine Erläuterung der Siliziumentfernung siehe [19].[19]

2.6 Stahlkonverter

Zur Erzeugung von Stahl muss der Kohlenstoffgehalt herabgesetzt und die Menge an Unreinheiten soweit wie möglich verringert werden. Diese Verfahren nennt man „Frischen“. Bei allen Frischverfahren werden die Beimengungen durch Eisen-Sauerstoff-Verbindungen indirekt oxidiert und so aus dem Roheisen entfernt. Die vier Hauptstoffe, welche aus dem Roheisen entfernt werden müssen, sind Silizium, Mangan, Kohlenstoff und Phosphor. Diese werden nach den Gleichungen 2.20 bis 2.23 oxidiert.[10]



Die entstandenen Oxide sammeln sich bis auf CO, welches gasförmig entweicht, in einer Schlacke an, welche am Roheisen aufschwimmt. Eventuell enthaltener Schwefel im Roheisen entweicht gasförmig als SO₂ oder wird in fester Form an Mangan oder CaO gebunden.[10]

Die Reihenfolge, in der diese Elemente oxidieren, ist jene, in der die Gleichungen gelistet sind: Si, Mn, C und P. Da der Kohlenstoff vor dem stahlverspröden Phosphor oxidiert, muss der Kohlenstoffgehalt beim Frischen auf etwa 0,2 % verringert werden. Dies liegt unter dem Kohlenstoffgehalt der meisten Stähle, weswegen es nach dem Frischen meist eine sogenannte Rückkohlung durchgeführt wird, bei der der Kohlenstoffgehalt wieder erhöht wird.[10]

Da das Linz-Donawitz-Verfahren (kurz: LD-Verfahren), welches im Jahr 2015 für 75,2 % des erzeugten Stahles eingesetzt wurde, das mit Abstand bedeutendste Frische-Verfahren darstellt, soll dieses hier näher erläutert werden.[10]

Beim LD-Verfahren wird das Roheisen zusammen mit Stahlschrott in einen sogenannten Konverter gefüllt. Der Stahlschrott dient dabei zur Kühlung und sein Anteil liegt bei bis zu 25 %. Der Konverter ist in Abbildung 13 ersichtlich.[7]

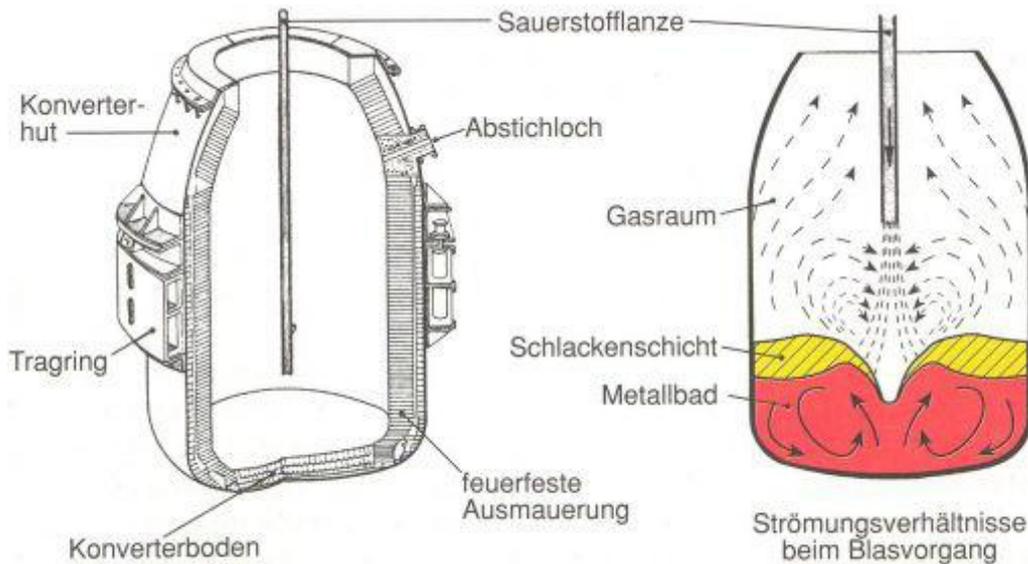


Abbildung 13: Stahlkonverter des LD-Verfahrens.[7]

Nach dem Befüllen wird über die Sauerstofflanze reiner Sauerstoff mit einem Druck von 8 bis 10 bar eingeblasen – dies wird als „Aufblasen“ bezeichnet. Aufgrund der exothermen Oxidations-Reaktionen steigt die Temperatur des Metallbades von etwa 1250 auf 1650 °C an. Ohne den vorher hinzugefügten Stahlschrott würde die Temperatur des Metallbades auf etwa 2000 °C ansteigen. Nach einer Blasdauer von etwa 10 bis 20 Minuten wird der Rohstahl abgezogen, indem der am Tragrings hängende Konverter so gekippt wird, dass der Rohstahl über das Abstichloch nach unten in eine Gießpfanne rinnt. Danach wird der Konverter in die Gegenrichtung gekippt, damit die Schlacke über den Behälterrand auf der Seite ohne Abstichloch abrinnt.[20] Abbildung 14 zeigt den Verlauf der zu verringerten Elemente beim Aufblasen.[10]

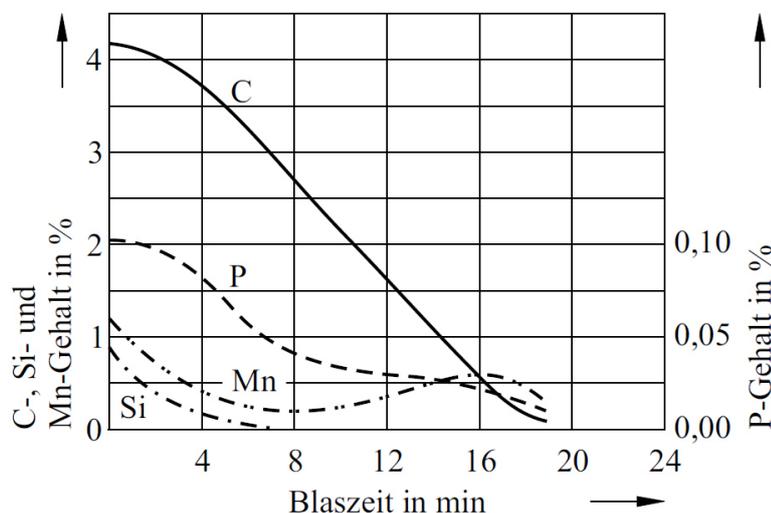


Abbildung 14: Verlauf diverser Verunreinigungsanteile beim Aufblasen eines LD-Konverters.[10]

Es gibt zahlreiche Varianten des LD-Verfahrens. So kann beispielsweise gebrannter Kalk als Schlackebildner dem Metallbad zugesetzt werden wie im Linz-Donawitz-Arbed-CRNM-Verfahren (LD-AC-Verfahren). Durch die Beimengung des gebrannten Kalks wird die Entphosphorung begünstigt und die Schlacke kann als Düngemittel verwendet werden. Viele andere Weiterentwicklungen basieren darauf, dass neben dem Sauerstoff von oben auch von unten Sauerstoff und/oder zahlreiche andere Hilfsmittel wie z.B. Inertgas oder Schlackebildner eingeblasen werden. Vorteile dieser Weiterentwicklungen sind unter anderem beschleunigte Blaszyklen, homogenere Schlacke und verbesserter Reinheitsgrad.[10]

2.7 Entwicklungen in der Hochofentechnik

Mit einem Anteil von 20 bis 40 % haben die Energiekosten einen signifikanten Einfluss auf die Produktionskosten bei der Eisen- und Stahlerzeugung. Diese Energie wird dabei zu etwa 95 % aus festen Brennstoffen (v. a. Kohle) erzeugt. Der Energieverbrauch des Hochofenprozesses mit LD-Verfahren im speziellen, welcher für etwa zwei Drittel des erzeugten Stahles verwendet wird, beträgt etwa 19,8 bis 31,2 GJ pro Tonne Rohstahl. Dabei wird 75 % der Kohle für die Reduktion im Hochofen benötigt, welche dabei in Form von Koks sowohl als Kohlenstoffquelle, als auch als Energiequelle fungiert. Die CO₂-Emissionen bei einem modernen Hochofenprozess mit LD-Verfahren inklusive Stromerzeugung liegen laut [21] basierend auf den Untersuchungen von 4 Stahlerzeugungsanlagen bei etwa 2,7 bis 3,2 Tonnen CO₂ pro Tonne Rohstahl. Um die energie- und CO₂-emissionsintensive Herstellung von Koks zu reduzieren, wurden in den letzten 60 Jahren zahlreiche technologische Verbesserungen am Hochofenprozess eingeführt. Abbildung 15 zeigt die Maßnahmen und deren Auswirkungen auf den Koksverbrauch der deutschen Rohstahlherstellung mittels Hochofenprozess.[4]

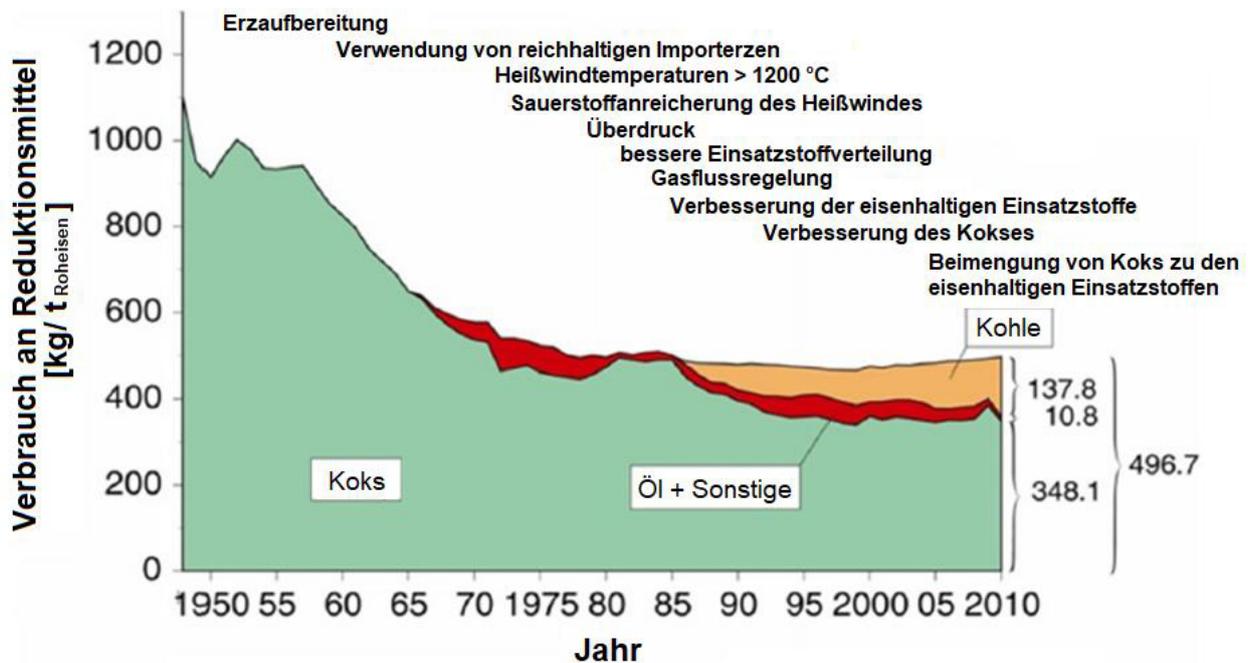


Abbildung 15: Verbrauch an Koks für die Roheisenherstellung mittels Hochofenprozess in Deutschland.[4]

Daran erkennt man, dass Koks in den letzten Jahren immer mehr durch pulverisierte Kohle ersetzt wird. Der Ersatz durch Öl und andere sekundäre Brennstoffe wie Plastikmüll oder Biomass ist hingegen wieder etwas gesunken, findet jedoch noch Anwendung. So werden gegenwertig etwa 497 kg Brennstoff pro Tonne Roheisen benötigt, welche sich auf etwa 348 kg Koks, 138 kg pulverisierte Kohle, sowie 11 kg Öl und andere sekundäre Brennstoffe aufteilen. Somit konnte der Einsatz an Brennstoffen um etwa die Hälfte seit Beginn der Hochofenära reduziert werden. Als gegenwärtiges Minimum werden im Allgemeinen etwa 465 kg pro Tonne Roheisen für den klassischen Hochofenprozess angesehen. Werte darunter führen unter anderem zu instabilen Prozessen und zu Problemen bei der Produktqualität. Eine Möglichkeit noch mehr Brennstoffe einzusparen, ist die Beimengung von Stahlschrott und/oder Eisenschamm mit dem Möller – dann ist aber nicht mehr von einem klassischen Hochofenprozess die Rede.[4]

Auf die umfangreiche Wärmerückgewinnung beim Hochofenprozess wurde bereits bei der Winderhitzung eingegangen. Neben der Nutzung des Kokerei- und des Gichtgases wird auch teilweise an einer Wärmerückgewinnung der Schlacke geforscht – dies findet jedoch noch keine Anwendung in den derzeit betriebenen Hochöfen. Eine weitere Neuentwicklung beim Hochofenprozess stellt der „Top Gas Recyc-

le Blast Furnace“ dar. Bei diesem wird Sauerstoff anstatt Luft eingeblasen. Dadurch kommt im Gichtgas kein Stickstoff mehr vor, sondern nur mehr ein Mix aus CO₂, CO und H₂. Aus diesem Gasgemisch wird anschließend das CO₂ abgetrennt und die entstehende CO/H₂-Mischung zurück in den Hochofen als Reduktionsmittel geschickt. Die Abtrennung des CO₂ erfolgt dabei mittels „Vacuum Pressure Swing Adsorption“. Dieses Konzept wurde 2007 erstmals erfolgreich getestet und hat dabei eine CO₂-Reduktion von 24 % erzielt. Wenn dieses Konzept um eine CO₂-Sequestrierung erweitert wird, könnten die Emissionen sogar halbiert werden. Diese wird in Kapitel 4.1.1 näher beschrieben.[4]

3 Alternativverfahren zum Hochofenprozess

Im Allgemeinen gibt neben es dem Hochofenprozess noch drei weitere kommerziell genutzte Verfahrensarten zur Rohstahlherstellung – die Direktreduktion, die Schmelzreduktion und das Recycling von Stahlschrott.[4] Diese sollen in diesem Kapitel kurz erläutert werden. Zusätzlich wird in diesem Kapitel mit der kohlebasierten Direktreduktion mit magnetischer Trennung noch ein Verfahren speziell für karbonatische Erze dargestellt, bei dem sich erste Anlagen im Pilotmaßstab befinden.[14]

3.1 Direktreduktion

Bei der Direktreduktion werden aufbereitete Eisenerze unter dem Einsatz von Reduktionsmittel ohne aufzuschmelzen reduziert. Das dabei entstehende feste Produkt heißt Eisenschwamm und wird üblicherweise in einem Elektrolichtbogenofen zu Rohstahl verarbeitet.[4] Etwa 5 % des gesamten Rohstahles werden über die Direktreduktion erzeugt. Es gibt viele verschiedene Verfahren der Direktreduktion, wobei der Midrex-Prozess im Jahr 2015 mit einem Anteil von 63,1 % am kommerziell erzeugten Eisenschwamm, den mit Abstand bedeutendsten Prozess darstellt. Deswegen soll dieser auch näher erläutert werden. An zweiter Stelle folgt der HYL/Energiron-Prozess, welcher 2015 einen Anteil von 16 % bei den Direktreduktionsverfahren aufwies.[6] Beide Prozesse basieren auf der Direktreduktion mit Erdgas.[4] Neben diesen beiden Verfahren werden auch diverse Direktreduktionsverfahren mit Kohle kommerziell durchgeführt, welche 2015 in Summe für 20,2 % des erzeugten Eisen-

schwamms verwendet wurden. Somit bleiben noch 0,7 % für Direktreduktionsverfahren mit anderen Reduktionsmitteln wie beispielsweise Wasserstoff übrig.[6]

3.1.1 Midrex-Prozess

Abbildung 16 zeigt das Grundfließbild des Midrex-Prozesses.[22]

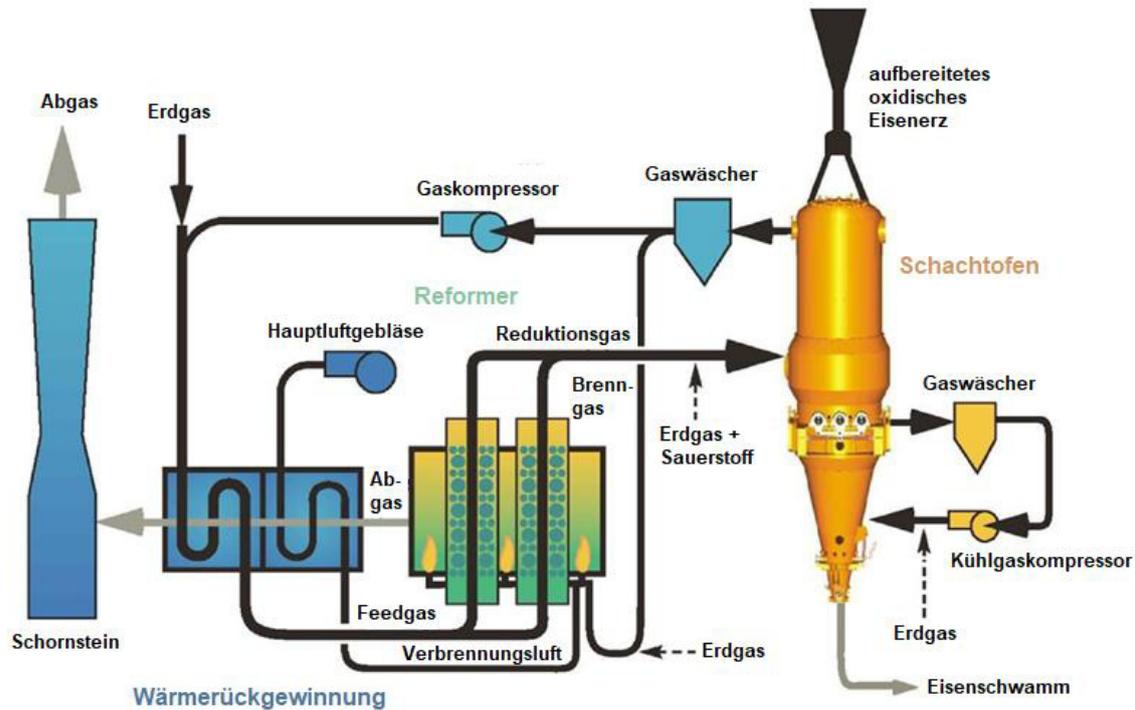


Abbildung 16: Fließbild des Midrex-Prozesses.[22]

Beim Midrex-Prozess werden Eisenerzpellets oder Stückerz in einen Schachtofen eingebracht, welche von oben nach unten durch den Schachtofen wandern.[22] Im Schachtofen, der im oberen Teil zylindrisch und im unteren konisch ist, herrscht ein Druck von etwa 1,5 bar.[23] Der zylindrische Teil des Reaktors ist mit feuerfestem Material ausgekleidet, während der konische Teil für gewöhnlich keinerlei Isolierung aufweist. Vom oberen Ende des Reaktors ausgehend, wird das Reduktionsgas (eine Mischung aus CO und H_2) etwa nach zwei Drittel des zylindrischen Teils eingeblasen.[22] Um die Temperatur des eintretenden Reduktionsgases und damit die Produktivität zu erhöhen, wird Erdgas mit reinem Sauerstoff in einer Brennkammer teilweise verbrannt, wodurch sich CO und H_2 bilden, welche dann in den Reduktionsmittelstrom vor dem Schachtofen eingeleitet werden.[24] Die heißen Reduktionsmittel wandern dann im Schachtofen nach oben und es kommt zur Reduktion der Eisenoxide zu Eisen nach den Gleichungen 1.2 bis 1.7.[22]

Beim konventionellen Midrex-Prozess wird am unteren Ende des konischen Teiles ein Kühlgasstrom eingeblasen, um den entstandenen Eisenschwamm zu kühlen. Dazu wird am oberen Ende des konischen Teiles Gas abgezogen, wonach es mit einem Nasswäscher gekühlt und von Feststoffpartikeln befreit wird. Danach wird es am unteren Ende des konischen Teiles wieder eingeblasen. Mit dem Kühlgas können auch Methan oder andere Kohlenwasserstoffe eingeblasen werden, damit der Eisenschwamm auch den notwendigen Kohlenstoffgehalt für die weitere Rohstahlherstellung erhält.[22] Am unteren Ende des Schachtofens verlässt dann kalter Eisenschwamm, mit einem Anteil an elementarem Eisen von etwa 83-89 Gew.-%, den Schachtofen. Dieser weist Poren auf, die durch das Entweichen des Sauerstoffes aus den Eisenoxiden entstehen. Wenn diese Poren beispielsweise mit Wasser gefüllt werden, kann der Eisenschwamm mit dem Luftsauerstoff reoxidieren und sich dabei entzünden. Dies kann zu Problemen bei einem Transport mit dem Schiff oder bei einer Lagerung im Freien führen. Aufgrund dessen kann der Eisenschwamm bei Temperaturen von etwa 700 °C brikettiert werden, wodurch er für den Transport und die Lagerung geeignet ist. Führt man dem Elektrolichtbogenofen heißen im Gegensatz zu kaltem Eisenschwamm zu, verbessert dies den spezifischen Energieverbrauch und die Produktivität der Stahlherstellung. Um einen Austrag von heißem Eisenschwamm zu ermöglichen, gibt es mehrere Modifikationen des konventionellen Midrex-Prozesses. So kann die Kühlung ausgeschaltet und der heiße Eisenschwamm beispielsweise über spezielle Transportgefäße, spezielle Förderbänder oder direkt über die Schwerkraft in den Elektrolichtbogenofen zur Stahlherstellung gelangen. Des Weiteren sei erwähnt, dass flexible Midrex-Anlagen entwickelt wurden, die eine Produktion von allen drei Produkten (kalter Eisenschwamm, heißer Eisenschwamm und heißes brikettiertes Eisen) mit fließender Umschaltung ermöglichen.[24]

Das aus dem Schachtofen austretende Gas beinhaltet CO, H₂, CO₂, H₂O und Inertgase (N₂, etc.). Dieses Gas wird in einem Nasswäscher gekühlt und von Partikeln gereinigt. Danach wird es mit Erdgas angereichert und gelangt in den Reformer, welcher mit einem auf Nickel basierendem Katalysator gefüllt ist. In ihm werden dann die oxidierten Gase CO₂ und H₂O mit CH₄ zu den Reduktionsmitteln CO und H₂ reduziert (siehe Gleichung 3.1 und 3.2). Der Reformer wird mit einem Gemisch aus dem gereinigten Gas aus dem Schachtofen und Erdgas beheizt. Das Abgas dieser Verbren-

nung wird zur Vorwärmung des Schachtofengas/Erdgas-Stromes vor dem Reformier verwendet.[22]



Die Temperatur der Reaktionsmittel am Eintritt in den Schachtofen bei modernen Midrex-Anlagen beträgt etwa 950 °C, was etwa einer Schüttungstemperatur von 850 °C entspricht. Bei diesen Temperaturen würde ohne entsprechende Maßnahmen das Eisenerz aneinander und an den Wänden haften, was zu Problemen bei der Gasdurchlässigkeit und zu einem verstopften Feststoffaustrag führen würde. Um dennoch Temperaturen in dieser Größenordnung zu ermöglichen und keine Einbußen bei der Produktivität zu haben, sind die Schachtöfen mit „Cluster Breakern“ ausgestattet. Dabei handelt es sich um oszillierende Schächte die von unterhalb der Reduktionsmitteleinblasung weg in verschiedenen Höhen montiert sind. Zusätzlich können diese Probleme durch eine Beschichtung der Eisenerzpellets in der Aufbereitung verringert werden. Typische Beschichtungsmittel sind gebrannter Kalk, Zement oder Bauxit.[22]

Neben dem konventionellen Prozess mit Erdgas gibt es auch einen Midrex-Prozess der auf Kohle basiert. Diese wird zu Synthesegas vergast, welches dann zur Reduktion verwendet werden kann. Ein Problem bei diesem Prozess ist der Schwefel der Kohle, der teilweise durch die Bildung von FeS₂ in den Eisenschwamm gelangt und dann in dem Folgeprozess (z.B. im Elektrolichtbogenofen) entfernt werden muss. Außerdem erfolgt bei diesem Prozess aufgrund des Schwefels im zu recycelnden Abgas keine Umwandlung des Kohlendioxids. Stattdessen wird das CO₂ zusammen mit den schwefelhaltigen Gasen aus dem Abgasstrom entfernt.[23]

Über die Verwendung von Siderit für den Midrex-Prozess ist in der Literatur wenig zu finden. Da jedoch die Temperaturen in einer Größenordnung sind, wo es bereits zu einem Sintern von Feinerz kommt und dies ein Problem für die Wanderung des Feststoffes nach unten und die Gasdurchlässigkeit darstellen würde, ist davon auszugehen, dass Feinerz nicht tauglich für den Midrex-Prozess ist. Daher ist im Gegensatz zur Verwendung bei der reduzierenden Kalzinierung ein Pelletieren beziehungsweise

Sintern des Feinerzes als zusätzlicher Aufbereitungsschritt notwendig. Es würde sich jedoch das Sintern als zusätzlicher Aufbereitungsschritt anbieten, da der Siderit für den Midrex-Prozess wohl auch kalziniert werden muss und dies zusammen mit dem Sintern in der Sinteranlage erfolgen kann. Der mutmaßliche Grund für die Notwendigkeit einer vorgeschalteten Kalzinierung ist, dass sich freiwerdendes CO_2 im Reduktionsreaktor womöglich negativ auf den Prozess auswirken würde, da dieses, wenn es den Reduktionsreaktor verlässt, mit CH_4 und zusätzlichem Energieaufwand über die endotherme Reaktion nach Gleichung 3.1 zu CO und H_2 umgewandelt werden muss. Somit ist wahrscheinlich, wie beim Hochofenprozess, eine Sinterung mit Kalzinierung als notwendiger Aufbereitungsschritt erforderlich, um Sideriterz für den Midrex-Prozess einsetzen zu können. Dies würde wiederum einen wirtschaftlichen Nachteil von Siderit gegenüber der Verwendung von oxidischen Erzen bedeuten.

3.1.2 Elektrolichtbogenofen

Etwa 90 % des gesamten erzeugten Eisenschwammes wird dann zusammen mit Stahlschrott in einem Elektrolichtbogenofen zu Stahl umgewandelt. Der Rest wird entweder als Beimengung zum Eisenerz im Hochofen oder als Beimengung im Stahlkonverter verwendet.[22] Insgesamt wurden 2015 25,2 % des Rohstahls mit Lichtbogenöfen erzeugt.[5] Als Einsatzstoffe wurden dabei zu 75 % Stahlschrott, zu 15 % Eisenschwamm bzw. heißes brikettiertes Eisen und zu 10 % Roheisen verwendet. Am häufigsten werden Lichtbogenöfen mit 100 % Stahlschrott betrieben.[25]

Die meisten Lichtbogenöfen sind direkte Lichtbogenöfen mit Wechselstrom, wie in Abbildung 17 in einer Ausführung mit 3 Elektroden abgebildet.[25]

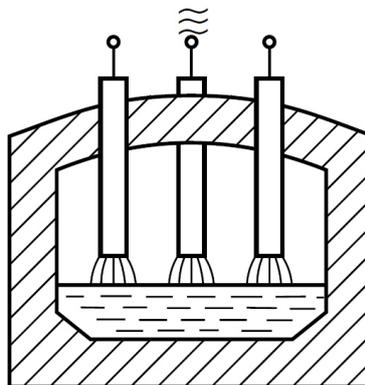


Abbildung 17: Skizze eines direkten Wechselstrom-Lichtbogenofens mit 3 Elektroden.[10]

Im direkten Wechselstrom-Lichtbogenofen wird das Stahlbad über die Elektroden mit Strom gespeist. Dabei kommt es, bedingt durch die hohe elektrische Spannung, zu mehreren Lichtbögen zwischen dem Einsatzgut und den Elektroden.[26] Über den Lichtbogen wird die elektrische Energie in thermische umgewandelt, wodurch Temperaturen von bis zu 3500 °C im Lichtbogen entstehen. Diese thermische Energie erwärmt über Strahlung, Leitung und Konvektion das Einsatzgut auf bis zu 1800 °C, bei denen es schmilzt.[7] Der Hauptzweck des Elektrolichtbogenofens ist das Aufschmelzen des Stahlschrottes bzw. des Eisenschwammes, das Erreichen einer bestimmten Temperatur für die spätere Sekundärmetallurgie, sowie die Entkohlung und Entphosphorung des Eisenschwammes.[25]

Die Rohstahlherstellung im Elektrolichtbogenofen läuft nach [27] in vier Schritten ab:

1. Beladen
2. Schmelzen
3. Oxidieren
4. Anstechen

Beim Beladen werden die Einsatzstoffe (Stahlschrott, Eisenschwamm, Roheisen, Legierungselemente etc.) zusammen mit benötigten Additiven (CaO, Kohle, Eisenerz etc.) über einen speziellen Beladungsbehälter in den Lichtbogenofen eingebracht. Dabei verläuft das Beladen meistens in zwei bis drei Schritten, zwischen denen die bereits hinzugefügten Einsatzstoffe teilweise aufgeschmolzen werden.[27] Es sei dabei erwähnt, dass sowohl eine Beladung mit 100 % Stahlschrott, als auch mit 100 % Eisenschwamm erfolgen kann. Allerdings ist zu beachten, dass der Energiebedarf mit sinkendem Metallisierungsgrad linear ansteigt. Der typische Metallisierungsgrad von Eisenschwamm aus gasbasierten Direktreduktionsanlagen wie dem Midrex-Prozess liegt bei etwa 92-95 %. Der Metallisierungsgrad ist dabei nach Gleichung 3.3 definiert. Darin ist $Fe_{elementar}$ der Anteil an elementarem Eisen und Fe_{total} der gesamte Anteil an Eisen im Eisenschwamm.[25]

$$Metallisierungsgrad [\%] = \frac{Fe_{elementar} [\%]}{Fe_{total} [\%]} * 100 \quad (3.3)$$

So erhöht nach [25] eine Verringerung des Metallisierungsgrades von 2,5 % den Energiebedarf um 20 kWh pro Tonne erzeugtem Rohstahl. Der steigende Energie-

verbrauch liegt daran, dass bei umso mehr Gangart, auch umso mehr Additive benötigt werden. Dadurch erhöht sich wiederum der Schlackeanteil im Ofen, welcher den spezifischen Energieverbrauch pro Tonne Rohstahl erhöht. Daher ist es sinnvoll für einen hohen Eisenanteil im Einsatzstoff zu sorgen, weswegen bei Eisenschwamm mit geringem Eisenanteil die Beimengung von Stahlschrott oder Roheisen energetisch sinnvoll ist.[25]

Das Schmelzen erfolgt durch die Wärme der Lichtbögen. Um den benötigten Strom zu verringern und den Schmelzvorgang zu beschleunigen wird entweder Sauerstoff oder ein Sauerstoff-Brenngas-Gemisch in den Ofen eingeblasen.[10], [25] Die Hauptreaktionen zur Energieerzeugung sind dabei in Gleichung 3.4-3.7 ersichtlich.[25]



Durch das Aufschmelzen kommt es zur Bildung einer Schlacke auf dem Rohstahl. Als Hauptschlackebildner fungieren CaO, dolomitischer Kalkstein, Oxide im Stahlschrott, Gangart im Eisenschwamm, Oxidationsprodukte der metallhaltigen Einsatzstoffe, Asche der hinzugefügten kohlenstoffhaltigen Stoffe, MgO-Verlust der Feuerfestmaterialien und Schlacke aus der vorherigen Charge. Die Schlacke dient neben der Abtrennung des Phosphors vom Stahl auch zum Schutz der Kühlpanelle und Feuerfestmaterialien, zur Verbesserung der Lichtbogenstabilität, zur Wärmedämmung und zur Verbesserung der Wärmeübertragung.[25]

Die Oxidation beginnt schon während der Schmelzung, wenn Rohstahl und Schlacke mit dem Sauerstoff reagieren. Elemente, die oxidieren, sind zum Beispiel Silizium, Mangan, Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel. Nach der Oxidation und dem Anstich sind dann für die Stahlherstellung noch weitere Verarbeitungsschritte in der reduzierenden Sekundärmetallurgie notwendig.[27]

Die elektrische Scheinleistung des Transformators von direkten Lichtbogenöfen liegt im Bereich von etwa 60 bis 160 Megavoltampere. Der spezifische Energieverbrauch eines typischen Lichtbogenofens nimmt dem Fassungsvermögen ab.[26] Dieses be-

trägt bis zu 300 t.[10] Der spezifische Energieverbrauch liegt je nach Größe des Ofens im Bereich von 350 kWh/t bei einer Beladung mit reinem Stahlschrott. Eine wichtige Kennzahl ist auch der Elektrodenverschleiß. Dieser liegt bei etwa 1,4 Kilogramm pro Tonne erzeugtem Rohstahl.[25]

Neben einer Ausführung mit Wechselstrom gibt es auch Lichtbogenöfen mit Gleichstromausführung. Diese werden mit unterschiedlichen Designs ausgeführt. So kann ein Gleichstrom-Lichtbogenofen beispielsweise mit einer Elektrode (Kathode) und einer Anode im Ofenboden oder zwei Elektroden (Kathoden) und vier Anoden im Ofenboden ausgeführt werden.[25] Die Vorteile der Gleichstromausführung sind der geringere Elektrodenverschleiß, ein geringerer Energieverbrauch, eine geringere elektrische Spannungsschwankung (Flicker), symmetrische Wärmeverteilung in der Schmelze und ein Rühreffekt in der Schmelze.[27] Nachteile sind die generell teureren Elektroden und tendenziell kurzlebigen Anoden. Des Weiteren brachte eine Ausführung des Gleichstrom-Lichtbogenofens, die sogenannte „Chopper Technologie“, zahlreiche Nachteile wie höhere Verluste, höherer Equipmentkosten, geringere Zuverlässigkeit und hohe Wartungskosten mit sich. Weiterentwicklungen in der Elektronik könnten der Gleichstromausführung in Zukunft allerdings zu Gute kommen.[25]

3.2 Schmelzreduktion

Im generellen laufen Schmelzreduktionsverfahren alle nach einem 2-stufigen Schema ab. Zuerst wird das Eisenerz mit Gas aus dem Schmelzreaktor vorreduziert. Danach wird der so erzeugte Eisenschwamm im Schmelzreaktor zu Roheisen verarbeitet. Dieses wird dann gleich wie das Roheisen aus dem Hochofenprozess vorbehandelt und in einem Stahlkonverter gefrischt (siehe Kapitel 2.6). Mit dem Schmelzreduktionsverfahren wollte man seit Anbeginn der 70er Jahre ein Verfahren entwickeln, welches auch bei kleinen Kapazitäten ökonomisch ist und ohne Koks funktioniert. Dieses sollte flexibler und umweltfreundlicher sein als der Hochofenprozess.[28] Neben vielen Schmelzreduktionsprozessen, die in Entwicklung sind, hat sich in diesen mehr als 30 Jahren Entwicklung nur ein Verfahren ergeben, welches kommerziell genutzt wird: der Corex-Prozess. Die anderen Schmelzreduktionsverfahren variieren dabei in Dingen wie Reaktorzahl, Menge an produziertem kalorischem Gas, Art des verwendeten Eisenerzes und Art der Energieerzeugung zur Schmelzung (elektrisch,

mit Kohle, etc.). Auch wenn der Anteil des Corex-Prozesses an der Rohstahl-Weltproduktion mit etwa 0,05 % vernachlässigt werden kann, soll an dieser Stelle kurz auf ihn eingegangen werden.[4]

3.2.1 Corex-Prozess

Abbildung 18 zeigt das Fließbild des Corex-Prozesses.[4]

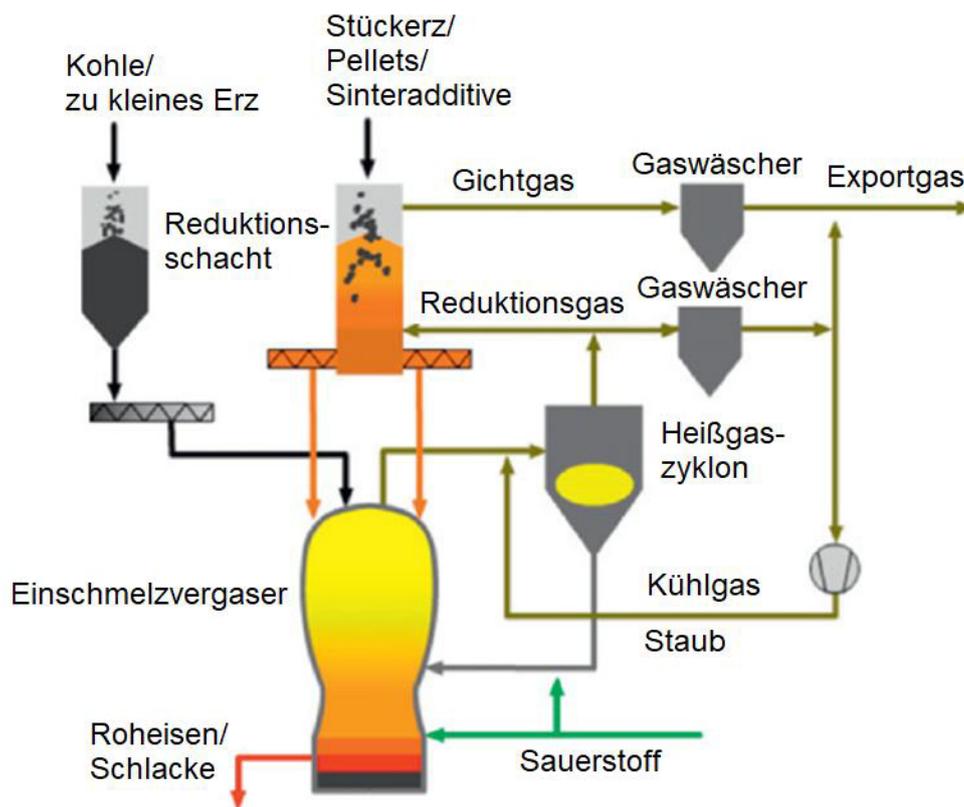


Abbildung 18: Fließbild des Corex-Prozesses.[4]

Im Corex-Prozess werden Stückerz und Eisenerzpellets im Reduktionsschicht reduziert. Das Reduktionsgas, welches aus dem Schmelz-Vergasungs-Reaktor aufsteigt, beinhaltet dabei etwa 65-70 Vol.-% CO, 20-25 Vol.-% H₂ und 2-4 Vol.-% CO₂. Bevor das Reduktionsgas in den Reduktionsschacht eintritt, wird es mit Kühlgas auf etwa 850 °C gekühlt.[4] Dies ist notwendig, da die Eisenerze bei zu hohen Temperaturen dazu tendieren im Schachtofen miteinander und mit der Wand zu verkleben. Dieses Verkleben ist eines der größten Probleme des Corex-Prozesses, welches die Produktivität einschränkt.[29] Danach wird es in einem Zyklon gereinigt und ein Teil in

den Reduktionsschacht eingeleitet. Der andere Teil wird über einen Nasswäscher gereinigt und gekühlt und in den Kühlgasstrom eingeleitet. Das Eisenerz wird im Reduktionsschacht zu Eisenschwamm reduziert (siehe Gleichungen 1.2 bis 1.7).[4] Dieser weist nach der Direktreduktion einen Metallisierungsgrad von etwa 85 % und eine Temperatur von etwa 800 °C auf. Das sogenannte Exportgas, welches den Reduktionsschacht mit etwa 450 °C verlässt, kann nach einer Reinigung in einem Nasswäscher für diverse Zwecke weiter verwendet werden.[30] So kann es z.B. als Reduktionsgas für eine Direktreduktionsanlage (z.B. Midrex-Anlage), zur Energieerzeugung oder als Brennstoff für die Sinteranlage der Eisenerzaufbereitung verwendet werden. Zur Verwendung für eine Midrex-Anlage muss es vorher aufgeheizt und das CO₂ entfernt werden. Ein Teilstrom dieses gereinigten Gases wird nach einer CO₂-Entfernung ebenfalls als Kühlgas verwendet. Der Eisenschwamm hingegen gelangt in den Einschmelzvergaser, indem Temperaturen von über 1000 °C vorherrschen. In ihm wird Kohle mit reinem Sauerstoff vergast, wodurch die Wärme zur Schmelzung des Eisenschwammes und die Reduktionsgase CO und H₂ entstehen. Mit dem Sauerstoff wird oft auch pulverisierte Kohle eingeblasen, um die Effizienz des Prozesses zu verbessern. Beim Schmelzen bilden sich Roheisen und Schlacke, welche wie beim Hochofen regelmäßig abgestochen werden. Für eine bessere Abtrennung der Gangart in die Schlacke werden wie beim Hochofenprozess Zuschlagstoffe mit den Einsatzstoffen eingesetzt. Die Nachbehandlung des Roheisens ist ebenfalls ident wie beim Hochofenprozess (siehe Kapitel 2.5 und 2.6). Der gesamte Prozess läuft bei einem Überdruck von bis zu 5 bar ab.[28] Durch die zweistufige Ausführung ist der Prozess sehr flexibel und es können viele verschiedene Arten von Kohle verwendet werden.[4]

Da der Reduktionsschacht des Corex-Prozesses aufgrund des Temperaturniveaus ähnlich wie der Reduktionsreaktor des Midrex-Prozesses nur mit Stückerz und Pellets betrieben werden kann, ist ein Einsatz von Siderit-Feinerz ebenfalls nicht möglich. Ebenfalls ähnlich zum Midrex-Prozess könnte eine obligate Kalzinierung als Teil der Aufbereitung sein. Um diese Frage zu beantworten, müsste untersucht werden, ob eine Umsetzung von Siderit zu elementarem Eisen mit CO als Hauptreduktionsmittel möglich ist. Eine Kalzinierung von Siderit ist jedenfalls auch in einer reduktiven CO-Atmosphäre ohne Sauerstoff möglich.[31] Das Problem dürfte jedoch sein, dass es ohne Kohle im Reduktionsschacht nicht zu einer Boudouard-Reaktion kommt, durch

diese sich aus vom Siderit abgespaltenem CO_2 neues CO bilden würde. Der dadurch bedingte Anstieg an CO_2 im Reduktionsschacht könnte dazu führen, dass die Reduktionsreaktionen (Gln. 1.2-1-4) nur begrenzt ablaufen. Sollten diese Reaktionen dennoch in einem ausreichenden Ausmaß ablaufen, bleibt ein weiterer Nachteil durch das freiwerdende CO_2 . So müsste eine größere Menge an CO_2 aus dem Abgasstrom entfernt werden, wenn der vorgesehene Verwendungszweck des Exportgases einen geringen CO_2 -Gehalt voraussetzt. Die Schlussfolgerung dieser Überlegungen ist wiederum, dass auch für den Corex-Prozess ein Sintern und Kalzinieren von Siderit Feinerz als Aufbereitungsschritt notwendig ist, was abermals einen wirtschaftlichen Nachteil von Siderit-Feinerz bewirkt.

3.3 Kohlebasierte Direktreduktion mit magnetischer Trennung

Sowohl der Hochofenprozess als auch der Midrex- und Corex-Prozess sind nicht speziell für die Verwendung von Siderit als Eisenquelle, sondern für die Verwendung von Magnetit und Hämatit als Eisenquelle ausgelegt. So kann bei diesen Verfahren Siderit-Feinerz voraussichtlich nur nachdem es kalziniert und gesintert wurde als Ausgangsstoff verwendet werden. Um die vorhandenen Sideritressourcen dennoch effizient nutzen zu können, wird gegenwärtig an speziellen Verfahren mit Siderit als Einsatzstoff geforscht. Zu diesen zählt unter anderem die reduzierende Kalzinierung, die in Kapitel 4 ausführlich diskutiert wird. Eine andere Verfahrensart zur Sideritnutzung, welche sich derzeit sehr im Fokus chinesischer Forscher befindet, ist die kohlebasierte Direktreduktion mit anschließender magnetischer Trennung. Dieses Verfahren ist bereits im Pilotmaßstab angekommen.[14]

Dabei liegen alle sich in Entwicklung befindlichen Verfahren dieser Art dem gleichen grundsätzlichen Schema zugrunde: Sideritstückerz wird mit Kohle zu Eisschwamm reduziert und anschließend zerkleinert und mit magnetischer Trennung aufkonzentriert. Bei dieser Art der Direktreduktion ist kein Kalzinieren vor der Reduktion des Siderits notwendig. Das so erzeugte Eisenschwammpulver weist je nach Verfahren einen Eisengehalt von etwa 85-93 Gew.-% und einen Metallisierungsgrad von 90-93 % auf, wodurch es zum Beispiel als Ausgangsmaterial für die Rohstahlherstellung in einem Elektrolichtbogenofen geeignet ist.[14]

Erste Verfahren der kohlebasierten Direktreduktion von Siderit sind bereits im Pilotmaßstab angekommen, wie beispielsweise das in [14] dargestellte. Dieses wird mit niedrig inkohlter Kohle betrieben und generiert Schwellkoks als Nebenprodukt. Als Desulfator wird den Ausgangsstoffen Kalkstein beigemischt und das Feststoffgemisch in einem Drehrohrofen bei 1050 °C reduziert. Es folgt eine dreistufige magnetische Aufkonzentrierung, zwischen deren Stufen das Produkt jeweils nass gemahlen wird. Dabei wird die magnetische Flusssdichte der magnetischen Aufkonzentrierungen von Stufe zu Stufe ungefähr halbiert. Auf diese Weise werden rund 87-90 % des Eisens über den Eisenschwamm ausgetragen.[14]

Einer der wichtigsten Parameter bei der kohlebasierten Direktreduktion ist das C/Fe Verhältnis. Im Sinne einer reinen Eisenschwammherstellung ist ein C/Fe Verhältnis von etwa 1 ausreichend. Für die Produktion von Schwellkoks als Nebenprodukt ist ein Überschuss an Kohle essentiell, wodurch das Verhältnis deutlich erhöht werden muss. So ist die Pilotanlage aus [14] mit einem Verhältnis von 2,5 betrieben worden. Der dabei erzeugte Schwellkoks hat ähnliche physische und chemische Eigenschaften wie der Koks aus der Kokerei für den Hochofen und könnte diesen zum Teil ersetzen.[14] So könnte die kohlebasierte Direktreduktion von Siderit womöglich auch in den Hochofenprozess integriert werden und mit Eisenschwamm eine hochwertige Eisenquelle und mit Schwellkoks eine Reduktionsmittelquelle liefern.

Betrachtet man den Reduktionsmechanismus der kohlebasierten Direktreduktion von Siderit, so beinhaltet dieser hauptsächlich die Dissoziation des Siderits, die Boudouard-Reaktion und die Reduktion der Eisenoxide. In der reduktiven, sauerstofffreien Atmosphäre beginnt der Siderit ab Temperaturen von etwa 375 °C in FeO und CO₂ zu zerfallen (Gln. 3.8). Das dabei freiwerdende CO₂ reagiert mit dem FeO zu Fe₃O₄ und CO (Gln. 3.9). In Summe kann somit der Zerfall von Siderit unter 647 °C nach Gleichung 3.10 dargestellt werden.[31]

Gleichzeitig kommt es im Temperaturbereich von 375 °C bis 622 °C zur Fällung von festem Kohlenstoff durch eine verkehrt ablaufende Boudouard-Reaktion, da der CO Gleichgewichts-Partialdruck der Boudouard-Reaktion (Gln. 2.2) unter dem der Sideritzersetzung (Gln. 3.10) liegt. Ab einer Temperatur von 622 °C läuft die Boudouard-Reaktion jedoch in die andere Richtung ab, indem CO₂ mit C zu CO reagiert.[31]



Über 647 °C wird Fe_3O_4 mit CO zu FeO und CO_2 reduziert (Gln. 1.3). Ab 697 °C tritt elementares Eisen durch die Reduktion von FeO mit CO zu Fe auf (Gln. 1.4). Wenn die Temperatur sich schließlich 1050 °C annähert und die CO-Konzentration, durch die bei diesen Temperaturen schnell ablaufende Boudouard-Reaktion, beinahe 100 % erreicht, läuft auch die Reduktion von FeO zu Fe quantitativ ab (Gln. 1.2).[31]

Da bei der kohlebasierten Direktreduktion wie beim Hochofenprozess hauptsächlich Kohle zur Generierung der Reduktionsmittel verwendet wird, wird dementsprechend viel CO_2 frei. Dies liegt daran, dass viel Kohlenstoff über die Boudouard-Reaktion zu CO umgesetzt wird (Gln. 2.2). Dieses reagiert dann mit den Eisenoxiden nach den Gleichungen 1.2 bis 1.4, wodurch CO_2 freigesetzt wird. Der Kohlenstoff der Kohle verlässt dadurch teilweise über das CO_2 den Reduktionsreaktor. Bei einer Reduktion mit Wasserstoff hingegen wird nur das CO_2 des Siderits freigesetzt, da durch die Reduktion der Eisenoxide nur Wasser als Nebenprodukt entsteht (Gln. 1.5-1.7). Daher mag die kohlebasierte Direktreduktion eine Möglichkeit sein Siderit wirtschaftlicher zu nutzen, aus ökologischer Sicht bringt sie jedoch keinen Fortschritt.

3.4 Recycling von Stahlschrott

Auch wenn beim Recycling von Stahlschrott keine Erze und damit auch kein Siderit als Eisenquelle verwendet werden, soll dennoch kurz auf den Prozess und seine Bedeutung eingegangen werden.

Stahlschrott wird zwar auch beim LD-Verfahren zur Kühlung recycelt, indem er zur Kühlung des Roheisens beim Frischen beigemischt wird [20] – es ist aber auch möglich, Rohstahl nur aus Stahlschrott herzustellen. Dieser wird mit einem Elektrolichtbogenofen geschmolzen und entkohlt und dann in der darauf folgenden Sekundärmetallurgie in seiner Zusammensetzung angepasst.[25] Die Funktion des Elektrolichtbogenofens ist in Kapitel 3.1.2 beschrieben.

Natürlich ist die Stahlerzeugung aus Stahlschrott energetisch den kommerziell durchgeführten Verfahren mit Eisenerzen als primäre Eisenquelle überlegen.[4] Daher kommt dem Recycling von Stahlschrott auch eine immer größere Bedeutung zu. Abbildung 19 zeigt die Stahlproduktion über Elektrolichtbogenöfen und über die Roheisen/Stahlkonverter Route in der EU. Des Weiteren zeigt sie sowohl die Anzahl der Anlagen, die über die Roheisen/Stahlkonverter Route Stahl in der EU produzieren, als auch die Anzahl der Anlagen, die über Elektrolichtbogenöfen in der EU Stahl produzieren. Beides über den Zeitraum 1996 bis 2006.[32]

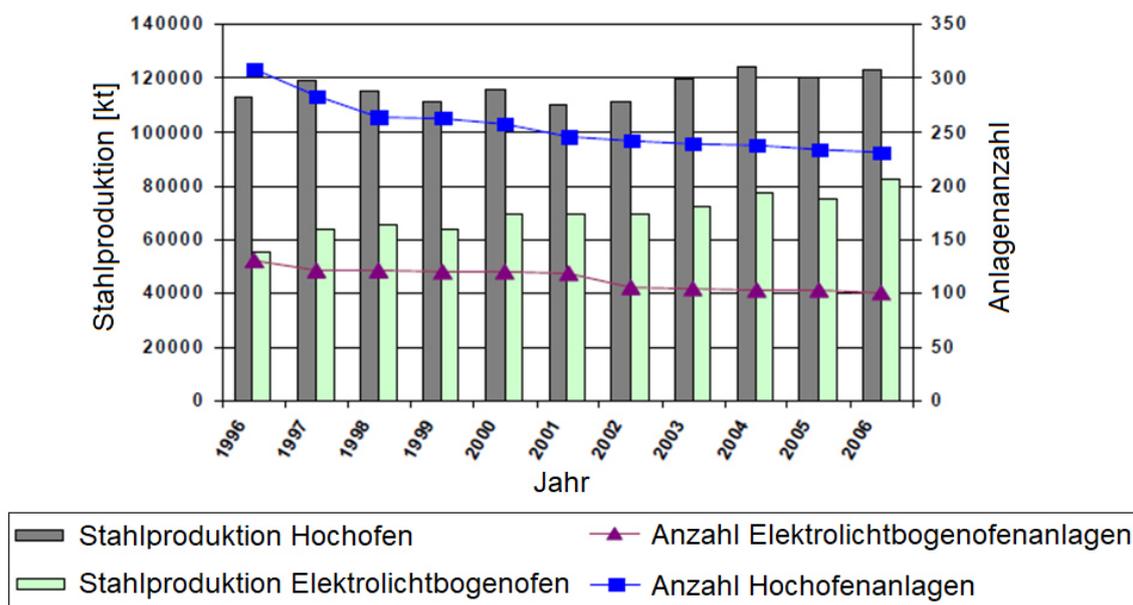


Abbildung 19: Stahlproduktion und Anzahl der Anlagen nach Hochofen/Stahlkonverter-Route und Elektrolichtbogenofenroute zwischen 1996 und 2006 in der EU.[32]

Dabei erkennt man, dass die Produktion über die Route Roheisen/Stahlkonverter relativ konstant geblieben ist, während die Produktion über die Elektrolichtbogenofenroute tendenziell gestiegen ist. Ein energetischer Vergleich mit den anderen Herstellungsverfahren, welche primär Erze als Eisenquelle verwenden, ist in Kapitel 4.5.5 ersichtlich.

4 Reduzierende Kalzinierung

Die reduzierende Kalzinierung befindet sich derzeit noch im Labormaßstab und könnte eine Möglichkeit darstellen, Siderit ökonomisch und nachhaltig zu nutzen. So können die CO_2 -Emissionen um bis zu 60 % und der Einsatz an Reduktionsmittel um bis zu 33 % gegenüber der Roheisenherstellung aus karbonatischen Erzen durch Röstung und Reduktion mit CO verringert werden.[2]

Bei der reduzierenden Kalzinierung entfällt die für den Hochofenprozess notwendige Röstung vor der Reduktion, da das CO_2 des Eisenkarbonates im Reduktionsreaktor selbst vom Eisen abgespalten wird (Gln. 1.8). Dabei wird im Gegensatz zu den konventionellen Prozessen als Hauptreduktionsmittel nicht CO verwendet, sondern ausschließlich H_2 . Abbildung 20 zeigt den Kernprozess der reduzierenden Kalzinierung in einem Fließbild.[2]

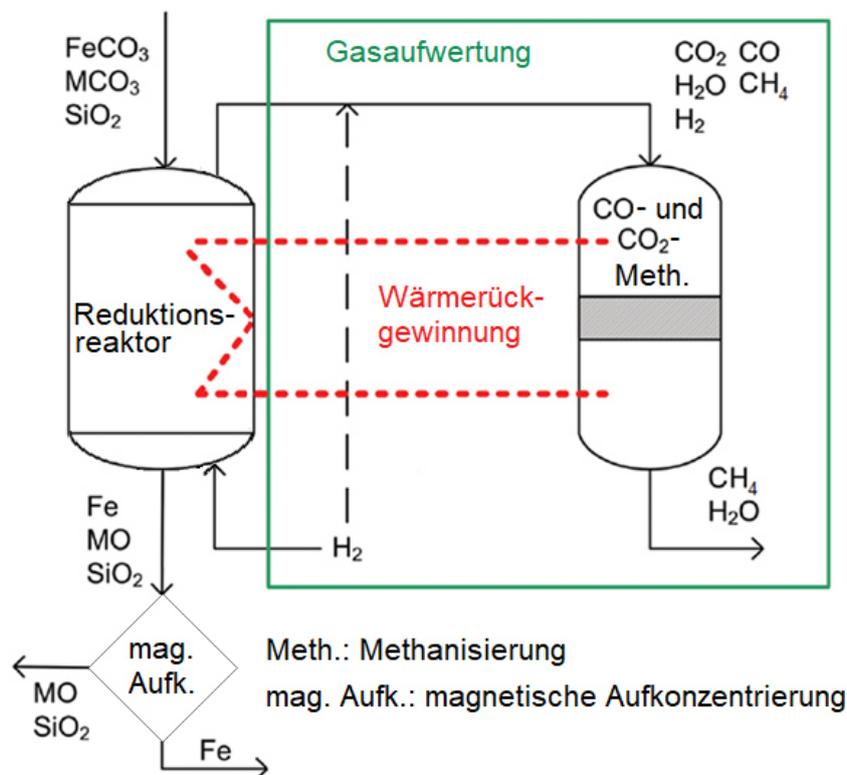
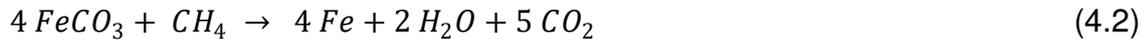


Abbildung 20: Kernprozess der reduzierenden Kalzinierung dargestellt als Fließbild (angepasst übernommen aus [2]).

Das siderithaltige Roherz gelangt bei der reduzierenden Kalzinierung nach einer Zerkleinerung als Feinerz in den Reduktionsreaktor, wo es im Gegenstrom vom Reduktionsmittel durchströmt wird. Aufgrund der vergleichsweise niederen Temperaturen von etwa 350-425 °C, kommt es bei einem Betrieb mit reinem Feinerz im Vergleich zum Hochofen nicht zu einem Problem mit der Gasdurchlässigkeit.

Nach dem Reduktionsreaktor, werden die nicht eisenhaltigen Verunreinigungen in einer magnetischen Aufkonzentrierung abgetrennt, wodurch der Eisengehalt gesteigert wird. Dabei sei erwähnt, dass natürlich auch andere Aufkonzentrierungsverfahren eine Option darstellen, in dieser Arbeit aber vorerst nur auf die magnetische Aufkonzentrierung eingegangen wird. Das auf der gegenüberliegenden Seite aus dem Reduktionsreaktor austretende Gas besteht im Allgemeinen aus H_2 , CO , CO_2 und CH_4 . Die darin enthaltenen Gase CO und CO_2 können nachher in der Methanisierung mit H_2 zu CH_4 umgeformt werden (Gln. 1.9 und 1.11). Die freiwerdende Wärme bei diesen stark exothermen Reaktionen liegt in der Größenordnung der benötigten Wärme des Reduktionsreaktors, wodurch eine Wärmekopplung dieser beiden Reaktoren aus ökonomischer Sicht Sinn macht. Der für die Methanisierung benötigte zusätzliche Wasserstoff kann dabei entweder über den Reduktionsreaktor oder über einen extra Einlass zwischen Reduktionsreaktor und Methanisierung zugeführt werden. Dabei ist der Einlass über den Reduktionsreaktor zu favorisieren, da ein höherer Wasserstoffgehalt im Reduktionsgas sich nach [33] positiv auf die Reduktion auswirkt. Das in der Methanisierung entstehende CH_4 kann dann beispielsweise in das Erdgasnetz eingespeist oder in den Reduktionsreaktor rückgeführt werden. Letzteres würde nur Sinn machen, wenn das CH_4 eine positive Auswirkung auf die reduzierende Kalzinierung hat. Da aus [34] bekannt ist, dass beispielsweise Fe_2O_3 mit CH_4 bis zu elementarem Eisen reduziert werden kann (Gln. 4.1), wäre eine denkbare positive Auswirkung, dass mit CH_4 auch eine Reduktion von Siderit zu reinem Eisen möglich ist (Gln. 4.2). Um abzuschätzen, ob die Reaktion nach Gleichung 4.2 thermodynamisch möglich ist, wurde mittels [35] die freie Gibbsche Enthalpie der Reaktion berechnet. Diese Berechnungen ergaben eine freie Gibbsche Enthalpie von -80 kJ/mol bei 400 °C, welche mit zunehmender Temperatur steigt. Dies deutet auf die Machbarkeit einer Reduktion von Siderit zu reinem Eisen mit CH_4 hin. Eine weitere mögliche positive Auswirkung wäre, wenn das CH_4 die im Reduktionsreaktor entstehenden unerwünschten Nebenprodukte Hämatit und Magnetit zu reinem Eisen reduzieren könnte und so deren Anteil im Produkt verringern würde. Ob und in wel-

chem Ausmaß diese positiven Auswirkungen zutreffen, müsste experimentell untersucht werden, weshalb darauf in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden kann und nur von H₂ als Reduktionsmittel ausgegangen wird.



Eine weitere Möglichkeit der Nutzung des Abgases des Reduktionsreaktors wäre eine Umsetzung zu Synthesegas, welches dann über die Fischer-Tropsch-Synthese zu synthetischem Rohöl (Gln. 1.12) veredelt werden kann. Zur Herstellung des Synthesegases müsste das im Abgas enthaltene CO₂, H₂O und CH₄ entfernt, beziehungsweise zu CO und H₂ umgewandelt werden, sowie das molare Verhältnis von H₂:CO für die Synthese richtig eingestellt werden. Dieses molare Verhältnis ist je nachdem welche Fischer-Tropsch-Technologie zum Einsatz kommt verschieden und liegt ungefähr im Bereich von zwei.[36]

Generell kann die Fischer-Tropsch Synthese in drei Typen klassifiziert werden. Die eisenbasierte Niedertemperatur-Synthese, die eisenbasiert Hochtemperatur-Synthese und die kobaltbasierte Niedertemperatur-Synthese. Je nach Typ variiert die Zusammensetzung des synthetischen Rohöls. Des Weiteren unterscheidet sich die Zusammensetzung des synthetischen Rohöls innerhalb der Typen, je nach dem welche Reaktortechnologie, Betriebsbedingungen, Katalysatoren und Katalysatordeaktivierung zum Einsatz kommen. Das synthetische Rohöl kann dann in weiterer Folge wie konventionelles Rohöl zu Endprodukten wie Benzin, Diesel oder Heizöl raffiniert werden. Wie die Methanisierung ist auch die Fischer-Tropsch-Synthese eine exotherme Reaktion, deren Abwärme für die Beheizung des Reduktionsreaktors genutzt werden könnte.[36]

Um die Wirtschaftlichkeit der Fischer-Tropsch-Synthese für die Veredelung des Reduktionsreaktorabgases abzuschätzen, muss untersucht werden, wie aufwendig die Aufbereitung des Abgases zu Synthesegas ist. Einen Teil der Aufbereitung könnte man dabei ähnlich gestalten wie beim Midrex-Prozess, bei dem H₂O und CO₂ mit CH₄ zu CO und H₂ umgesetzt werden (Gln. 3.1 und 3.2). Um das CO₂ zu CO umzuwandeln, könnte vielleicht auch eine gezielte Durchführung der Rückreaktion der Wassergas-Shift-Reaktion eingesetzt werden (Gln. 1.10), was jedoch wiederum

zur Produktion von H_2O und zum Verbrauch von H_2 führt. Um die notwendige Reinheit zu erlangen, könnte man CO_2 und H_2O statt umzuwandeln auch aus dem Abgasstrom abtrennen, wodurch allerdings die Ausbeute an Synthesegas reduziert werden würde. Dabei könnte das CO_2 über Gaswäscher und das H_2O durch Kondensieren entfernt werden.

Durch diese Vielzahl an Möglichkeiten und Einflussfaktoren fällt die Untersuchung der Eignung der Fischer-Tropsch-Synthese für die reduzierende Kalzinierung deutlich umfangreicher aus, als die der Methanisierung. Daher soll vorerst nur letztere in dieser Arbeit näher betrachtet werden (siehe Kapitel 4.3).

Dieser Kernprozess der reduzierenden Kalzinierung soll nun auf mögliche Umsetzungsvarianten untersucht werden. So könnte der erzeugte Eisenschwamm beispielsweise in einem Elektrolichtbogenofen zu Rohstahl verarbeitet werden. Alternativ könnte der Kernprozess auch in einen bestehenden Hochofenprozess integriert werden, indem der Eisenschwamm als zusätzliches Aufgabegut für einen Hochofen, welcher mit oxidischen Erzen betrieben wird, verwendet wird.

Für die Umsetzung als eigenständige Anlage muss der in Abbildung 20 dargestellte Kernprozess grundsätzlich um eine Wasserstoffanlage, eine Gasreinigung und einen Elektrolichtbogenofen ergänzt werden. Somit sind die Hauptapparate bei einer Umsetzung als eigenständige Anlage die Wasserstofferzeugung, der Reduktionsreaktor, die Methanisierung inklusive Gasreinigung, die magnetische Aufkonzentrierung und der Elektrolichtbogenofen. In diesem Kapitel sollen nun die einzelnen Apparate näher erläutert werden. Da auf den Elektrolichtbogenofen bereits in Kapitel 3.1.2 näher eingegangen wurde, wird auf diesen nicht nochmals explizit eingegangen.

Soll die reduzierende Kalzinierung hingegen in einen bestehenden Hochofenprozess integriert werden, so entfällt der Elektrolichtbogenofen. Der erzeugte Eisenschwamm der reduzierenden Kalzinierung würde herkömmliches aufbereitetes Eisenerz als Eisenquelle für den Hochofen teilweise ersetzen. Das Erz vom Erzberg hat beispielsweise nach der konventionellen Aufbereitung mit Röstung und Sinterung einen Eisengehalt von etwa 50 %. Bei einem höheren Eisengehalt (bzw. insbesondere bei einem höheren Metallisierungsgrad) des reduzierend kalzinierten Feinerzes gegenüber dem konventionell aufbereiteten Erz würde die Menge an Reduktionsmittel für

den Hochofenprozess und damit die Menge an benötigter Kohle sinken. Aufgrund von letzterem würde auch die Menge an CO₂-Emissionen sinken. Um bei der Verwendung des reduzierend kalzinierten Feinerzes für den Hochofen dessen Gasdurchlässigkeit nicht zu gefährden, müsste das reduzierend kalzinierte Feinerz gemahlen und pelletiert werden. Auf die Unterschiede bei der Ausführung der einzelnen Apparate, je nachdem ob die reduzierende Kalzinierung als eigenständige Stahlerzeugungsanlage oder als Aufbereitungsanlage für den Hochofenprozess umgesetzt werden soll, wird in den einzelnen Kapiteln über die Apparate eingegangen (Kapitel 4.1-4.4).

In [8] wurde ein Modell präsentiert, mit dem die Stoff- und Energiebilanz, sowie das Reaktorvolumen für einen Rohrbündelreaktor zur reduzierenden Kalzinierung von Siderit berechnet werden können. Dieses Modell wird in dieser Arbeit aufgegriffen und erweitert um verschiedene Umsetzungsvarianten der reduzierenden Kalzinierung untereinander bezüglich deren Stoffbilanz, Energiebilanz und Anlagendimensionen zu vergleichen. Des Weiteren können vor allem die Ergebnisse der Energiebilanz des erweiterten Modells mit Werten der kommerziell genutzten Prozesse aus der Literatur verglichen werden (siehe Kapitel 4.5.5).

Die Erweiterungen des Modells umfassen im Allgemeinen die Energiebilanz der Methanisierung, die Berechnung der Katalysatormasse für die Methanisierung, die Modellierung des Wärmeübergangs auf den Rohrbündelreaktor, eine verbesserte Berechnung der Energiebilanz des Reduktionsreaktors und eine apparateübergreifende Energie- und CO₂-Bilanz. Das in [8] mit Microsoft Excel 2007 entwickelte Auslegungsprogramm wird dabei um die Erweiterungen des Modells ergänzt. Eine Zusammenfassung des Modells, dessen Erweiterungen sowie eine Auswahl von Ergebnissen des erweiterten Auslegungsprogramms für bestimmte Eingabeparameter werden in Kapitel 4.5 dargestellt. Im Zuge der Umsetzung und im Sinne einer besseren Benutzerfreundlichkeit mussten außerdem einige Änderungen an der Programmstruktur vorgenommen werden. Die neue Programmstruktur und die Programmbedienung werden in Kapitel 4.5.3 näher erläutert.

4.1 Wasserstofferzeugung

Zurzeit werden bis zu 96 % des gesamten Wasserstoffs aus fossilen Brennstoffen und rund 4 % aus Wasser erzeugt. Bei den fossilen Brennstoffen ist die Dampfrefor-

mierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Methan, der wichtigste Prozess. Darum wird in Kapitel 4.1.1 explizit näher auf die Dampfreformierung von Methan eingegangen und mit dieser auch die Energie- und Stoffbilanz der reduzierenden Kalzinierung berechnet. Andere Verfahren mit fossilen Brennstoffen als Quelle sind die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen, wiederum insbesondere mit Methan, und die Vergasung von Kohle. Letztere ist hauptsächlich für Länder mit hohem Kohlevorkommen interessant. Eine weitere Quelle zur Wasserstofferzeugung ist Biomasse. Diese kann entweder über die gleiche thermochemische Zersetzung wie die fossilen Brennstoffe in Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgewandelt werden, oder aber auch über biologische Prozesse wie beispielsweise die Fermentation. Die jedoch ökologisch vorteilhafteste Quelle zur Wasserstofferzeugung ist Wasser, welches im Allgemeinen auch als die interessanteste Quelle für nachhaltige Wasserstoffproduktion angesehen wird. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass der Prozess leicht mit erneuerbaren Energiequellen wie Wind-, Wasser- oder Solarenergie verbunden werden kann. Der wichtigste Prozess, um aus Wasser Wasserstoff zu erzeugen, ist die Elektrolyse, weswegen diese näher in Kapitel 4.1.2 erläutert wird und neben der Dampfreformierung ebenfalls zur Berechnung der Energie- und Stoffbilanz der reduzierenden Kalzinierung verwendet wird. Andere Verfahren zur Wasserstofferzeugung, die Wasser als Quelle nutzen, wären beispielsweise die thermische und photovoltaische Zersetzung.[37]

4.1.1 Dampfreformierung

Mit einem Marktanteil von 48 % ist die Dampfreformierung das meist verbreitetste Verfahren zur Wasserstoffherstellung. Verantwortlich dafür sind vor allem die geringen Kosten von 1-3 € pro Kilogramm erzeugtem Wasserstoff inklusive CO₂-Sequestrierung.[37] Bei der CO₂-Sequestrierung wird CO₂ aus dem Abgasstrom abgetrennt, zu Speicherstätten transportiert und eingelagert. Die Abtrennung kann beispielsweise über diverse Gaswäscher und der Transport über Pipelines, per Schiff oder per Bahn erfolgen. Bei der Speicherung von CO₂ bieten sich grundsätzlich die volumetrische Speicherung in Poren von Speichergestein oder die sorptive Speicherung in Kohlen an. Für ersteres kommen vor allem saline Aquifere (tiefliegende in Salzwasser getränkte Sandsteinschichten) oder erschöpfte Erdgas-/Erdöllagerstätten zum Einsatz. Für die sorptive Speicherung in Kohlen kommen hingegen tiefe, nicht-abbaubare Kohleflöze in Frage.[38] Des Weiteren sei erwähnt, dass die Damprefor-

mierung die umweltfreundlichste Methode zur Erzeugung von Wasserstoff aus fossilen Brennstoffen darstellt. Der Wirkungsgrad der Dampfreformierung liegt etwa bei 70-80 %.[37]

Die Hauptreaktion der Dampfreformierung ist in Gleichung 4.3 ersichtlich. Diese ist mit einer Standardreaktionsenthalpie von 206,2 kJ/mol endotherm.[18]



Die Dampfreformierung wird üblicherweise in „Spaltröhren“ aus Chrom-Nickel-Stahl bei 40 bar, 700-830 °C und in Anwesenheit eines Nickel-Katalysators, beziehungsweise bei 1200-1500 °C ohne Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt. Dabei verbleibt bei der Dampfreformierung mit Katalysator, aufgrund der geringeren Temperatur, mit rund 8 Vol.-% mehr Methan im Gleichgewicht als bei der Dampfreformierung ohne Katalysator, bei der etwa 0,2 Vol.-% Methan im Gleichgewicht verbleiben. Um vor allem bei letzterer eine ausbeutemindernde Rückreaktion beim Abkühlen zu vermeiden, muss das Gas nach dem Reformer sehr schnell abgekühlt werden, damit das Gleichgewicht quasi „eingefroren“ wird.[18]

Nach der Dampfreformierung müssen zur Erhöhung der Ausbeute und Reinheit des Wasserstoffs Verunreinigungen (hauptsächlich H₂S, CO, CH₄ und CO₂) entfernt werden. CO₂ entsteht dabei durch die Wassergas-Shift-Reaktion im Reformer (Gln. 2.1) und H₂S gelangt hauptsächlich über das Erdgas in das System. Für die Entfernung des Schwefelwasserstoffes kommen beispielsweise eine Absorption in Methanol, eine Oxidation zu Schwefel (z.B. oxidative Adsorption mit Aktivkohle), oder eine Bindung an Basen (z.B. festes ZnO bzw. Na₂O oder wässrige K₂CO₃-Lösungen) in Frage.[18] Die Entfernung schwefelhaltiger Stoffe erfolgt beim Einsatz einer katalytischen Dampfreformierung bereits vor dieser, da der Schwefel als Katalysatorgift wirkt.[39]

Um das im Reformer entstandene CO zu entfernen, wird eine katalytisch beschleunigte Wassergas-Shift-Reaktion durchgeführt. Die Wassergas-Shift-Reaktion kann als Hochtemperatur-Umsetzung (HT-Shift-Reaktion), oder als Niedertemperatur-Umsetzung (LT-Shift-Reaktion) erfolgen. Bei der Dampfreformierung wird nach dem Reformer üblicherweise eine HT-Shift-Reaktion durchgeführt, da diese auch bei hohen CO-Gehalten funktioniert und ein geringeres Reaktorvolumen erfordert. Diese

wird mit einem Eisenoxid-Katalysator bei 300-530 °C betrieben. Die LT-Shift-Reaktion wird zum Vergleich mit Kupferoxidkatalysatoren bei Temperaturen von 190-260 °C durchgeführt. Bei diesen Temperaturen liegt das Reaktionsgleichgewicht mehr auf Seiten der Produkte, wodurch höhere H₂-Reinheiten erreicht werden. So liegt der CO-Restgehalt bei der LT-Shift-Reaktion im Bereich von 0,2-0,5 Vol.-%, während bei der HT-Shift-Reaktion etwa 5 Vol.-% CO im Produktgas verbleiben. Allerdings ist die LT-Shift-Reaktion aufgrund der langsameren Reaktionskinetik nicht für die Entfernung größerer CO-Mengen geeignet. Außerdem kommt noch hinzu, dass Kupferoxidkatalysatoren sehr anfällig für Schwefel sind und Schwefelanteile von 0,1 ppm bereits zu signifikanter Deaktivierung führen können.[40] Da die Wassergas-Shift-Reaktion exotherm ist, dient sie nicht nur zur Erhöhung der Wasserstoffreinheit, sondern die dabei erzeugte Wärme kann über eine Vorwärmung des CH₄/H₂O-Feedstromes auch einen Teil der benötigten Energie für die Dampfreformierung bereitstellen.[39]

Nach der Umwandlung des Kohlenmonoxids spricht man vom sogenannten Rohgas, von welchem Wasserdampf und CO₂, sowie Reste an CO und CH₄ abgetrennt werden müssen. Dazu stellt die „Pressure Swing Adsorption“ (kurz: PSA) den heutigen Standard für Wasserstoffproduktionsanlagen dar. Dabei wird als erstes durch Abkühlen auf Raumtemperatur der Wasserdampf kondensiert und abgetrennt. Danach wird über die PSA CO, CH₄ und CO₂ abgetrennt, wobei ein Reinheitsgrad von über 99,9 Mol-% erreicht werden kann. Die genaue Funktion der PSA wird in [40] beschrieben. Als Alternative zur PSA sei vor allem der sogenannte „klassische“ Prozess erwähnt. Bei diesem wird das Rohgas auf etwa 220 °C gekühlt und über eine LT-Shift-Reaktion, der CO-Gehalt weiter verringert. Anschließend wird das CO₂ mittels Gaswäsche entfernt. Danach verbleibende Spuren an CO und CO₂ können durch katalytische Methanisierung umgesetzt werden, was zu einer Reinheit von 97-99 Mol-% führt, wenn man Inertgase vernachlässigt.[39] Die katalytische Methanisierung von CO und CO₂ ist auch Teil des Kernprozesses der reduzierenden Kalzinierung, weswegen diese in Kapitel 4.3 näher erläutert wird. Alternativ zur katalytischen Methanisierung können laut [18] die letzten Verunreinigungen nach dem CO₂-Gaswäscher auch durch Ausfrieren aus dem H₂-Produktgas abgetrennt werden. Abbildung 21 zeigt zusammenfassend das Fließbild einer Wasserstoffproduktionsanlage mit PSA entwickelt von der Linde AG, einem führenden Hersteller für Wasserstoffproduktionsanlagen.[39]

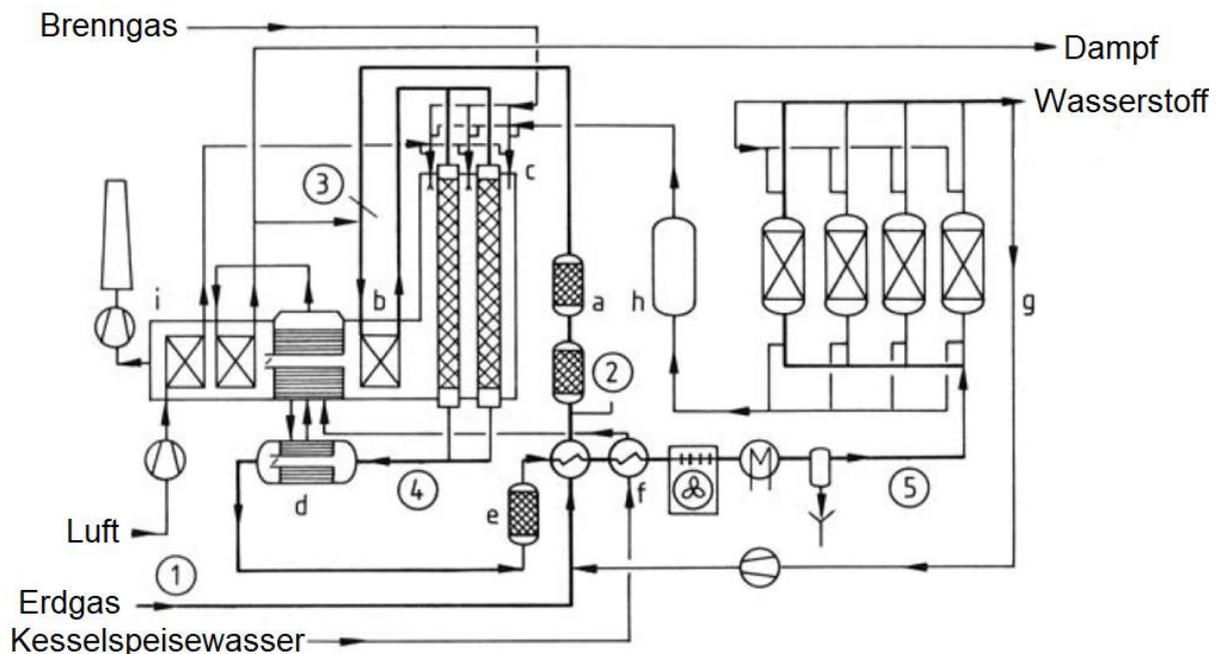


Abbildung 21: Fließbild einer Wasserstoffproduktionsanlage mit „Pressure Swing Adsorption“ (=PSA) entwickelt von der Linde AG.[39] (a) Entschwefelung, (b) Feed-Vorwärmung, (c) Reformer, (d) Abhitzeessel, (e) CO-Shift Reaktor (HAT), (f) Kühlung des Rohgases, (g) PSA, (h) Abgaspuffer für Brennstoff, (i) Konvektionszone mit Dampferzeugung, Dampfüberhitzer und Luftvorwärmung

Nun stellt sich die Frage welche Dampfreformierungsanlage für die reduzierende Kalzinierung am besten geeignet ist. Laut [39] werden Wasserstoffanlagen nach dem klassischen Prozess nur noch gebaut, wenn mindestens einer von vier Gründen zutrifft:

1. Der Erdgaspreis übersteigt einen kritischen Wert.
2. Ein billiger Brennstoff zur Befuerung der Dampfreformierung ist verfügbar.
3. CO_2 ist ein gewolltes Produkt.
4. Eine Reinheit von unter 99,9 Mol-% kann toleriert werden.

Dabei sind Punkt 1 und 2 recht vage formuliert, wodurch erst weitere Untersuchungen angestellt werden müssten, um die geeignetste Variante der Dampfreformierung zur Wasserstoffherstellung für die reduzierende Kalzinierung zu bestimmen. Punkt 3 hingegen trifft nicht zu und ob Punkt 4 zutrifft müsste ebenfalls experimentell untersucht werden. Generell sollte für das optimale Design der Wasserstoffproduktionsanlage vorerst der Einfluss der Unreinheiten an H_2O , CO , CO_2 und CH_4 auf den Reduk-

tionsreaktor untersucht werden. Aufgrund der Eigenschaft von CO und CH₄ bei Metalloxiden reduzierend zu wirken, ist die Annahme jedoch legitim, dass diese beiden Gase keinen negativen Einfluss auf die Reduktion des Siderits haben. Da H₂O und CO₂ hingegen Produkte der reduzierenden Kalzinierung darstellen, könnten diese am wahrscheinlichsten nachteilige Effekte haben.

Sollte sich bei den Untersuchungen herausstellen, dass eine Wasserstoffreinheit von 97-99 Mol-% für die Reduktion ausreichend ist, müsste man den klassischen Prozess neben der PSA-Variante für eine eigenständige Stahlerzeugungsanlage in Betracht ziehen. Sollte sich bei den Untersuchungen gar herausstellen, dass selbst bei einer Wasserstoffreinheit von 80 Mol-% oder geringer keine signifikant negativen Auswirkungen auf die Reduktion ergeben, könnte man vermutlich deutliche Einsparungen bei der Reinigung des Rohgases machen, beziehungsweise diese eventuell komplett vernachlässigen und das Rohgas als Reduktionsmittel verwenden. Das Rohgas einer typischen Wasserstoffanlage mit einem Produktionsvolumen von 5000 Nm³/h nach der HT-Shift-Reaktion weist in etwa eine Zusammensetzung nach Tabelle 1 auf.

Tabelle 1: Typische Zusammensetzung des Rohgases einer Dampfreformierungsanlage.[39]

Gas	Anteil [Vol.-%]
H ₂	74,6
N ₂	0,25
CO	5,3
CO ₂	14,8
CH ₄	4,9
H ₂ O	0,15

Somit würden eine komplette Entfernung von H₂O und eine Umwandlung von CO und CO₂ zu CH₄ erst nach dem Reduktionsreaktor erfolgen. Da jedoch aus [33] bekannt ist, dass ein niedrigerer Wasserstoffgehalt im Reduktionsgas sich negativ auf die Reduktion auswirkt, ist eher nicht davon auszugehen, dass das Rohgas der Dampfreformierung als Reduktionsmittel verwendet werden kann. So bilden sich in verdünnter Wasserstoffatmosphäre mehr Eisenoxide und weniger elementares Eisen als in reiner Wasserstoffatmosphäre, worauf in Kapitel 4.5.5 noch näher eingegangen wird.

4.1.2 Elektrolyse

Bei der Elektrolyse wird Wasser mit Gleichstrom zu H_2 und O_2 dissoziiert. Der dabei erzeugte Wasserstoff weist eine Reinheit von bis zu 99,999 Vol.-% auf, nachdem er getrocknet und vom Sauerstoff getrennt wurde. Die hohe Reinheit ist vor allem für die Verwendung in Brennstoffzellen ein großer Vorteil, als Reduktionsmittel für die reduzierende Kalzinierung bietet sie allerdings keinen signifikanten Vorteil. Die Herstellungskosten von Wasserstoff mittels Elektrolyse belaufen sich je nach Größe der Anlage auf 3-15 €/kg. Üblicherweise werden die größten Wasserstoffanlagen nahe Wasserkraftwerken gebaut, um vom billigen Strom in den Niederpreisstunden zu profitieren. Ein Beispiel dafür wäre beispielsweise die Statoil-Anlage in Ryukan, Norwegen mit einer Kapazität von 27.900 Nm³/h.[37]

Die Reaktionsgleichung der Elektrolyse ist in Gleichung 4.4 dargestellt. Dabei handelt es sich mit einer Standardreaktionsenthalpie von 285,84 kJ/mol um eine stark endotherme Reaktion.[37]



Diese Energie wird über zwei Elektroden in den Elektrolyten in Form von Gleichstrom eingebracht. Die technische Vorrichtung in der die Elektrolyse abläuft, wird als Elektrolyseur bezeichnet. Bei den Elektrolyseuren kommen hauptsächlich alkalische Elektrolyseure zum Einsatz, bei denen der Elektrolyt für gewöhnlich aus Wasser und Kaliumhydroxid besteht. Die typischen Betriebszustände bei alkalischen Elektrolyseuren liegen bei etwa 65-100 °C und 25-30 bar. Dabei sei anzumerken, dass es auch alkalische Elektrolyseure mit Betriebszuständen von 5 bzw. 400 °C sowie 1 und 448 bar gibt.[37]

Abbildung 22 zeigt die Funktionsweise eines alkalischen Elektrolyseurs. Die Hauptkomponenten des Elektrolyseurs sind die Elektroden, der Elektrolyt und das Diaphragma. Letzteres befindet sich zwischen den Elektroden, um einen Kurzschluss zwischen den Elektroden zu verhindern. Durch die Elektroden werden Elektronen den Wassermolekülen entzogen (Oxidation an der Anode) bzw. hinzugefügt (Reduktion an der Kathode). Durch diese Aufnahme der Elektronen bildet sich an der Kathode gasförmiger Wasserstoff und OH⁻-Ionen (Gln. 4.5). Diese strömen durch das Diaphragma zur Anode, an deren Oberfläche sie zu gasförmigem Sauerstoff rekombinieren

(Gln. 4.6). Sowohl Wasserstoff als auch Sauerstoff entweichen durch den Auftrieb aus dem System. Durch die Abgabe der Elektronen an der Kathode fließen neue Elektronen aufgrund der von außen angelegten Spannung nach, wodurch diese negativ geladen wird. Die Elektronen, die an der Anode den Wassermolekülen entzogen werden, strömen zum äußeren Stromkreis, wodurch die Anode den positiven Pol darstellt.[37], [41]

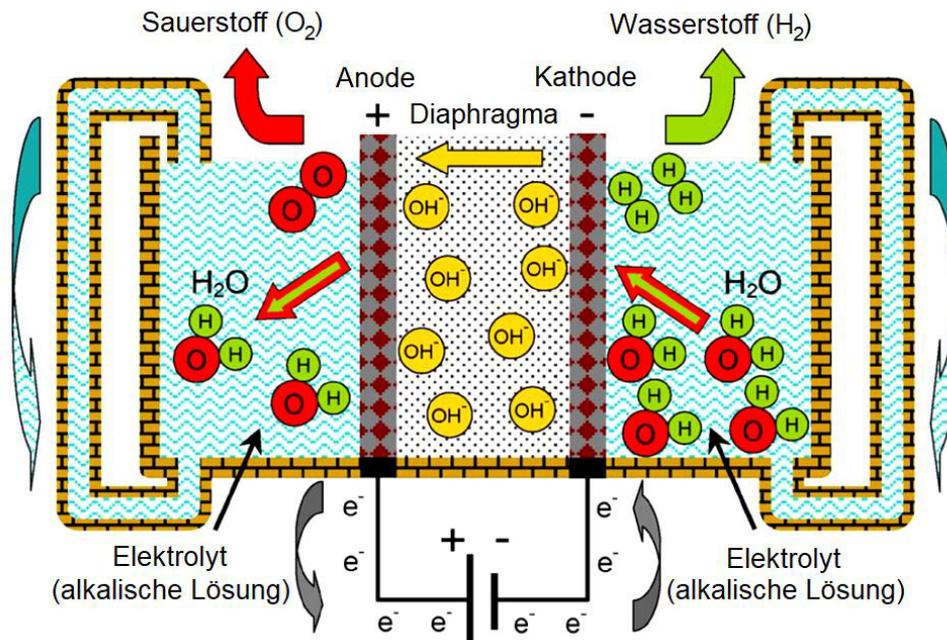
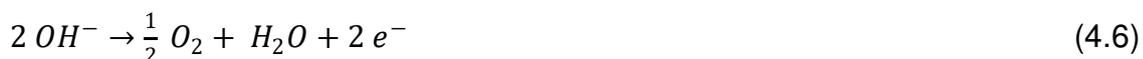


Abbildung 22: Funktionsweise eines alkalischen Elektrolyseurs.[37]



Alkalische Elektrolyseure sind am besten geeignet für große Wasserelektrolyseanlagen und wären damit auch die beste Wahl für die reduzierende Kalzinierung. Die größten alkalischen Elektrolysezellen weisen eine Kapazität von 500-760 Nm³/h auf. Um jedoch die gesamte Wasserstoffproduktion aus Wasser wirtschaftlich decken zu können, müssten in Zukunft Elektrolyseure mit deutlich höheren Kapazitäten entwickelt werden.[37]

Neben alkalischen Elektrolyseuren seien noch die Protonen-Austausch-Membran Elektrolyseure (PEM-Elektrolyseure) und Festoxid-Elektrolyseure als Alternative erwähnt. Erstere weisen relative hohe Investitionskosten auf und scheinen eher für

Wasserstoffproduktion im kleinen Maßstab geeignet. Festoxid-Elektrolyseure befinden sich noch im Labormaßstab. Sie zeigen jedoch großes Potential, da sie bei hohen Temperaturen mit Wasserdampf betrieben werden, wodurch die Menge an benötigter elektrischer Energie reduziert werden könnte.[37]

Wenn eine Elektrolysezelle bei konstantem Druck und konstanter Temperatur betrieben wird, dann ergibt sich die benötigte Energie der idealen Elektrolyse aus der Reaktionsenthalpie (ΔH). Für die Elektrolyse von Wasser muss ein Teil dieser Energie in elektrischer Form übertragen werden. Dieser Teil korrespondiert mit der Änderung der freien Gibbschen Enthalpie der Reaktion (ΔG). Die Differenz zwischen der Reaktionsenthalpie und der freien Gibbschen Enthalpie der Reaktion kann als Wärme Q zugeführt werden. Diese Wärme kann als Produkt der Temperatur T und der Änderung der Entropie ΔS bei der Reaktion wiedergegeben werden. Gleichung 4.7 stellt diesen thermodynamischen Zusammenhang dar.[37]

$$\Delta H = \Delta G + Q = \Delta G + T * \Delta S \quad (4.7)$$

Wie bereits erwähnt ist die Reaktion endotherm ($\Delta H > 0$). Außerdem ist sie auch endergon ($\Delta G > 0$). Bei den meisten Elektrolyseuren wird der Anteil Q der Reaktionsenthalpie ebenfalls über elektrische Energie in das System eingebracht.[37]

In der Realität ist der benötigte Energiebedarf der Elektrolyse höher als die Reaktionsenthalpie ΔH , da es zu Verlusten kommt. Dabei handelt es sich einerseits um thermodynamische Verluste, welche durch das Entweichen von Wasserdampf mit den Wasserstoff- und Sauerstoffströmen, durch Wärmeverluste nach außen und die zu geringe Temperatur sowie den zu geringeren Druck des zugeführten Wassers im Verhältnis zum Betriebszustand, entstehen. Zusätzlich zu den thermodynamischen Verlusten kommt es noch zu Widerstandsverlusten. Diese ergeben sich durch die Widerstände verschiedener Zellelemente (z.B. Elektroden) und durch die Widerstände auf die Ionen im Diaphragma, im Elektrolyten und in den Gasblasen. Weitere Verluste entstehen durch die Übertragung der Ladungen von den Elektroden auf die Moleküle und durch die Ansammlung von Produkten an den Elektroden wodurch die Konzentration an Edukten an der Elektrodenoberfläche sinkt. Durch diese Verluste ergibt sich ein Wirkungsgrad der alkalischen Elektrolyse von derzeit maximal 82 %.[37]

4.2 Reduktionsreaktor

Im Reduktionsreaktor erfolgt die Umwandlung von Siderit zu Eisen bzw. Magnetit, Wüstit und Hämatit. So erfolgt als erstes eine CO₂-Freisetzung (Gln 4.8). Der dabei entstehende Wüstit reagiert in drei parallel ablaufenden Reaktionen weiter. Diese sind die Oxidation zu Magnetit (Gln. 4.9), die Oxidation zu Hämatit (Gln. 4.10) und die Reduktion zu elementarem Eisen (Gln. 4.11). Dabei ergibt die Kombination der Gleichungen 4.8 und 4.11 die bereits oft erwähnte Gleichung 1.8. Des Weiteren kommt es zu zwei parallel ablaufenden Gasphasenreaktionen (Gln. 4.12 und 4.13).[8]



Siderit ist in Vorkommen oft mit Magnesium-, Kalzium- und Mangankarbonaten umgeben, die ebenfalls im Reduktionsreaktor kalziniert werden können. Betrachtet man beispielsweise das Erz vom Erzberg, so sind dessen Hauptbestandteile Siderit mit teilweisen Mg- und Mn-Substitutionen, Ankerit ((Ca_aFe_bMg_cMn_d)CO₃), Dolomit (CaMg(CO₃)₂), Quarz (SiO₂) und Muskovit (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂).[2] Tabelle 2 zeigt eine beispielhafte Zusammensetzung des Erzes vom Erzberg ermittelt durch Röntgenstrukturanalyse.

Tabelle 2: Beispielhafte Zusammensetzung des Erzes vom Erzberg.

Feststoffkomponente	Anteil [Gew.-%]
Fe	34,6
CaO	4,21
SiO ₂	5,86
MgO	3,54
Mn	2,1
Al ₂ O ₃	1,42
Na ₂ O	0,031
K ₂ O	0,555

Um abzuschätzen welche Karbonate im Reduktionsreaktor zersetzt werden und welche nicht, kann man die freie Gibbsche Enthalpie der verschiedenen Zersetzungsreaktionen der Karbonate in Abhängigkeit der Temperatur berechnen. Dies wurde in [2] durchgeführt. Außerdem wurden die freien Gibbschen Enthalpien der Sideritröstung und der Reduktion von Siderit mit Wasserstoff zu elementarem Eisen in Abhängigkeit der Temperatur berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 ersichtlich.

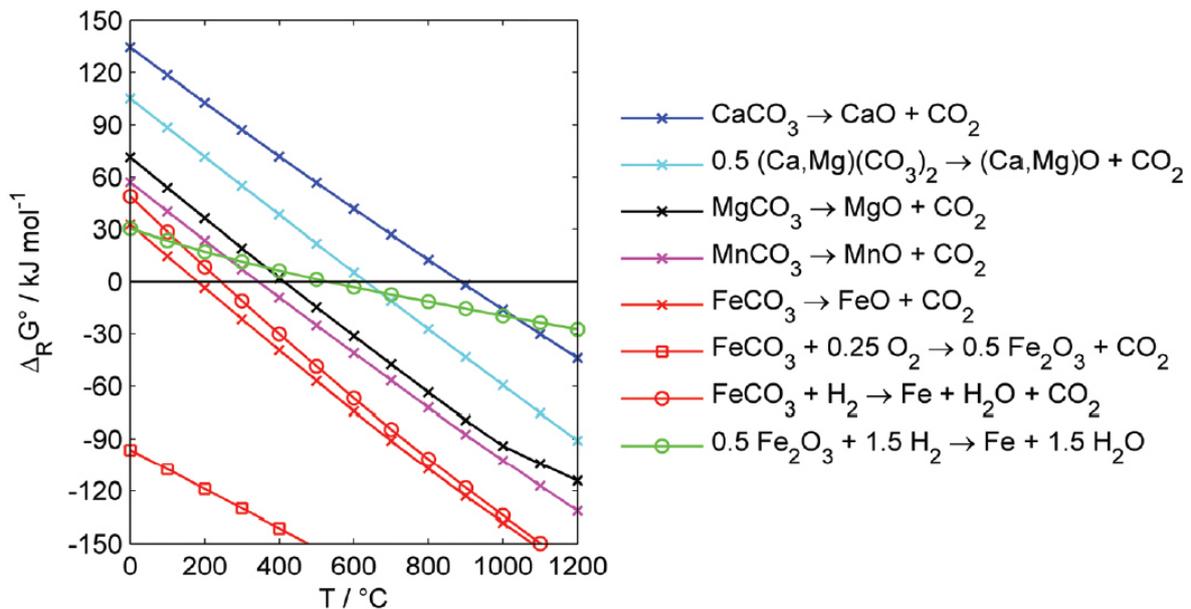


Abbildung 23: Freie Gibbsche Reaktionsenthalpie der Röstung von FeCO_3 mit O_2 , der Reduktion von Fe_2O_3 mit H_2 , der Reduktion von FeCO_3 mit H_2 und der Zersetzung von Karbonaten zu Oxiden und CO_2 bei atmosphärischem Druck in Abhängigkeit der Temperatur.[2]

Wie in Abbildung 23 ersichtlich ist die Reduktion von Siderit mit Wasserstoff thermodynamisch bevorzugter als die Reduktion von Hämatit mit Wasserstoff. Betrachtet man die Kalzinierungsreaktionen, so ist die Zersetzung von Eisenkarbonat zu Wüstit und CO_2 thermodynamisch die bevorzugtste Kalzinierung. Danach folgen die Zersetzung von Mangankarbonat, Magnesiumkarbonat, Dolomit und Kalzit (CaCO_3) in dieser Reihenfolge. Welche Karbonate nun im Reaktor stabil sind und welche nicht hängt von der Temperatur der reduzierenden Kalzinierung ab. In [2] wurde die reduzierende Kalzinierung von Erz vom Erzberg experimentell untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sich bei atmosphärischem Druck ab Temperaturen von 350 °C Eisenkarbonat beginnt zu zersetzen und es bei Temperaturen von 450 °C möglich ist, einen industriell relevanten Umsatz an Siderit von 95 % bei einer Verweilzeit unter 60

Minuten zu erreichen. Bei einer solchen Reaktionstemperatur kann gemäß den Ergebnissen in Abbildung 23 eine Zersetzung von Dolomit und Kalzit vernachlässigt werden. Die Zersetzung von Mangan- und Magnesiumkarbonat muss jedoch berücksichtigt werden.[2]

In [2] wurde zwar die Temperaturabhängigkeit der reduzierenden Kalzinierung untersucht, aber nicht der Einfluss eines erhöhten Drucks, wodurch kein expliziter Bereich für den Betriebsdruck angegeben werden kann. Es sei aber erwähnt, dass eine Umsetzung bei atmosphärischem Druck grundsätzlich möglich ist.[2]

Vergleicht man das Temperaturniveau des Reduktionsreaktors der reduzierenden Kalzinierung von bis zu 450 °C mit dem der bisher betrachteten Verfahren, so ist dieses deutlich niedriger. Dies bietet neben einem generellen energetischen Vorteil auch die Möglichkeit den Reduktionsreaktor über eine Hochtemperatursalzschnmelze (HTS-Schnmelze) zu beheizen, welche bis zu Temperaturen von 620 °C als Wärmeträger eingesetzt werden kann, wobei ab 500 °C aus Korrosionsgründen hochlegierter Stahl verwendet werden sollte.[42] Dies bietet einen weiteren Vorteil im Gegensatz zu Reduktionsreaktoren anderer Technologien, welche aufgrund des höheren Temperaturniveaus mit Verbrennungsgasen beheizt werden müssen.

Mit den Eingabeparametern aus Tabelle 8 in Kapitel 4.5.4 ergibt sich ein Energiebedarf des Reduktionsreaktors von etwa 46,5 MW, welcher über eine Länge von 26,7 Metern übertragen werden muss. Um die Wärmeaustauschfläche zu erhöhen und damit eine niedrigere Vorlaufemperatur der HTS-Schnmelze zu erreichen, ist eine Umsetzung als Rohrbündelreaktor sinnvoll. Da die Reaktionen in der Methanisierung stark exotherm sind und deren erzeugter Wärmestrom in der gleichen Größenordnung liegt, wie der Wärmebedarf des Reduktionsreaktors, bietet sich eine Wärmekopplung dieser beiden Apparate über eine HTS-Schnmelze an. Die Auslegung der Wärmeübertragung von der HTS-Schnmelze auf den Reduktionsreaktor ist Teil der Erweiterung des Modells aus [8] und wird in Kapitel 4.5.2 näher beschrieben. Eine Auswahl an Stoff- und Energiebilanzen des Reduktionsreaktors und der Methanisierung für bestimmte Eingabeparameter ist in Kapitel 4.5.5 ersichtlich.

Je nachdem ob man die reduzierende Kalzinierung als eigenständigen Prozess oder als Integration in den Hochofenprozess umsetzen möchte, könnte die wirtschaftlich optimale Auslegung des Reduktionsreaktors zwar variieren, grundsätzlich unter-

schiedlich ist sie aber wahrscheinlich nicht. Bei einer Umsetzung als eigenständiger Stahlherstellungsprozess, muss jedenfalls ein möglicher hoher Eisengehalt und Metallisierungsgrad erreicht werden, um die Anforderungen für die Stahlerzeugung im Elektrolichtbogenofen zu erfüllen. So liegt sowohl der typische Eisengehalt, als auch der typische Metallisierungsgrad von Eisenschwamm für den Elektrolichtbogenofen bei über 85 %.[24] Bei einer Umsetzung, bei der das reduzierend kalzinierte Feinerz als Eisenquelle für den Hochofenprozess verwendet werden soll, könnten die Anforderungen an den Eisengehalt und an den Metallisierungsgrad jedoch deutlich geringer sein. Allerdings ist der Anteil an Karbonaten im reduzierend kalzinierten Feinerz für die Verwendung als Eisenquelle für den Hochofenprozess möglichst gering zu halten, um freiwerdendes CO₂ zu vermeiden, weswegen auch für diesen Verwendungszweck ein hoher Umsatz vorteilhaft ist. Außerdem wird im Hochofen umso weniger Reduktionsmittel benötigt, desto vollständiger die Reduktion des Siderits in der Aufbereitung ist.

4.3 Methanisierung und Gasreinigung

Ziel der Methanisierung und Gasreinigung ist es, ein möglichst reines Methan zu produzieren. Das austretende Gas aus dem Reduktionsreaktor beinhaltet die Gase CO, CO₂, CH₄, H₂O und H₂ sofern dieses im Überschuss in den Reaktor eingeblasen wurde, sowie Feststoffpartikel. Eine ungefähre Gaszusammensetzung des Reduktionsreaktorabgases, berechnet mit dem Auslegungsprogramm aus [8] und den Eingabeparametern aus Tabelle 8, ist in Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3: Zusammensetzung des Reduktionsreaktorabgases berechnet mit dem Modell aus [8] und den Eingabeparametern aus Tabelle 8. Dabei wird der für die Methanisierung benötigte Wasserstoff als Überschuss in den Reduktionsreaktor eingeblasen.

Gas	Anteil [Mol-%]
H ₂	71,28
CO	6,85
CO ₂	14,05
CH ₄	0,6
H ₂ O	7,21

Die Feststoffpartikel könnten mit einem Zyklon abgetrennt und in den Reaktor rückgeführt werden. Bis zu welchem Grad das Gas für die Methanisierung frei von Feststoffen sein muss und damit unter Umständen weitere Prozessschritte zur Entfernung der Feststoffpartikel notwendig sind, müsste untersucht werden. Da es sich bei der Methanisierung aber um eine heterogen katalysierte Reaktion handelt und damit die Gefahr besteht, dass Feststoffpartikel die Katalysatoroberfläche blockieren oder die Gasdurchlässigkeit der Katalysatorschüttung verringern, dürfte eine umfangreiche Feststoffabscheidung obligat für die ordnungsgemäße Funktion sein. Des Weiteren sei erwähnt, dass eine Entfernung des Wasserdampfs vor der Methanisierung einen positiven Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Gleichgewichtsumsatz der CO₂-Methanisierung hat. So geht aus Gleichung 4.70 für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit der CO₂-Methanisierung r'_{CO_2} hervor, dass diese mit dem Partialdruck des Wassers im Gas sinkt, beziehungsweise ab einem gewissen Verhältnis der Partialdrücke $(p_{CH_4} * p_{H_2O}^2) : (p_{CO_2} * p_{H_2}^4)$ CO₂ entsteht, anstatt verbraucht zu werden. Somit steigt die benötigte Katalysatormasse zur Erreichung bestimmter Umsätze und der molare Umsatz an CO₂ wird begrenzt. Die Entfernung könnte beispielsweise durch eine Kondensation zwischen Reduktionsreaktor und Methanisierung erfolgen. Da das Gas allerdings in weiterer Folge für die Methanisierung wieder aufgewärmt werden müsste, würde dies den Energiebedarf erhöhen. Weitere Berechnungsergebnisse, auf die näher in Kapitel 4.5.5 eingegangen wird, zeigen jedoch, dass eine Abscheidung des Wassers vor der Methanisierung nur einen minimalen positiven Einfluss auf die benötigte Katalysatormasse und den Gleichgewichtsumsatz der CO₂-Methanisierung hat. Deswegen würde sich eine Wasserabscheidung vor der Methanisierung aller Voraussicht nach nicht rentieren.

Im Methanisierungsreaktor wird CO und CO₂ nach den Gleichungen 1.9 beziehungsweise 1.11 mit dem Überschuss des Wasserstoffes aus dem Reduktionsreaktor methanisiert. Dabei handelt es sich um exotherme Reaktionen [43], deren Wärme zur Beheizung des Reduktionsreaktors genutzt werden soll, weswegen der Reaktor mit der gleichen HTS-Schmelze mit der der Reduktionsreaktor beheizt wird, gekühlt wird. Aufgrund des großen abzuführenden Wärmestroms empfiehlt sich auch für die Methanisierung ein Rohrbündelreaktor. Zusätzlich könnte eine Anreicherung mit einem Inertgas wie beispielsweise Stickstoff oder Argon vor der Methanisierung den Prozess leichter umsetzbar machen, da dies den Temperaturanstieg in der Methanisierung begrenzen würde.

Die Betriebstemperatur des Rohrreaktors liegt typischer Weise in einem Bereich von 250-400 °C [43], wobei niedrige Temperaturen und hohe Drücke den Vorteil haben, dass der CO₂-Umsatz steigt, jedoch den Nachteil, dass das Reaktorvolumen und die benötigte Katalysatormasse steigen. Des Weiteren fördern hohe Temperaturen und niedrige Drücke im Falle der CO₂-Methanisierung die Entstehung von CO anstelle von CH₄ über die Rückreaktion der Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung 1.10). Dadurch sinkt die Selektivität der CO₂-Methanisierung, wodurch sich ein weiterer Grund für niedrige Temperaturen und hohe Drücke ergibt.[44] Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit und der benötigten Katalysatormasse, sowie die Stoff- und Energiebilanz der Methanisierung werden in Kapitel 4.5.5 erläutert.

Generell kann die CO-Methanisierung als irreversibel betrachtet werden, wodurch der Anteil an CO aus dem aus der Methanisierung austretenden Gas bis auf unter den messbaren Bereich reduziert werden kann. Bei der CO₂-Methanisierung hingegen ist dies, wie bereits erwähnt, nicht der Fall – die Ausbeute an Methan liegt je nachdem wie verschiedene Parameter gewählt wurden in etwa zwischen 65 und 95 %.[40] Dies hat zur Folge, dass die Ausbeute an Methan sinkt und eine CO₂-Entfernung nach der Methanisierung notwendig wird, falls man das Methan in das Erdgasnetz einspeisen möchte.

Die weitere Aufbereitung des Gases nach der Methanisierung hängt von dessen Verwendung ab. Soll das Methan zurück in den Reduktionsreaktor geleitet werden, so ist keine Entfernung von überschüssigem Wasserstoff notwendig und es reicht eine Abtrennung des Wassers und des Kohlendioxids. Will man das Methan hingegen in das Erdgasnetz einleiten, ist neben einer Entfernung des Wasserdampfs und des Kohlendioxids auch eine Entfernung des überschüssigen Wasserstoffs nach der Methanisierung notwendig.

4.4 Magnetische Aufkonzentrierung

Um das Feststoffprodukt des Reduktionsreaktors bestmöglich weiterverarbeiten zu können, müssen die nicht-eisenhaltigen Verunreinigungen abgetrennt werden. Für eine solche Anreicherung soll eine magnetische Aufkonzentrierung, deren Funktionsweise in Kapitel 2.1 näher ausgeführt wurde, in Betracht gezogen werden.

Um die Eignung einer magnetischen Aufkonzentrierung zu untersuchen, wurde in Vorversuchen ein mit Wasserstoff reduzierend kalziniertes Feinerz auf dessen magnetische Suszeptibilität untersucht. Damit auch der Einfluss der Reduktionsparameter Temperatur, Verweilzeit und Korngröße auf die magnetische Suszeptibilität untersuchen werden kann, wurden mehrere Versuche mit verschiedenen Feinerzen, bei deren reduzierender Kalzinierung diese Parameter variiert wurden, durchgeführt. Die Zusammensetzung des Feinerzes vor der reduzierenden Kalzinierung war bei allen Versuchen ähnlich der in Tabelle 2. Tabelle 4 zeigt die Massenanteile und magnetische Massensuszeptibilität χ_M von Feinerz mit einer Korngröße von 0,5-1 mm, welches 4,5 Stunden bei 530 °C reduzierend kalziniert und in 9 Suszeptibilitätsklassen eingeteilt wurde. Diese Ergebnisse basieren auf Voruntersuchungen des Institutes für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz und des Departments Mineral Resources Engineering der Montanuniversität Leoben. Zum Vergleich sind die magnetischen Massensuszeptibilitäten von Magnetit, Hämatit und Siderit in Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 4: Magnetische Massensuszeptibilität von 4,5 h lang bei 530 °C reduzierend kalziniertem Feinerz (Korngröße: 0,5-1 mm, Zusammensetzung ähnlich der aus Tabelle 2). Die Werte basieren auf Voruntersuchungen des Institutes für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz und des Departments Mineral Resources Engineering der Montanuniversität Leoben.

Suszeptibilitätsklasse [-]	Anteil [Gew.-%]	χ_M [cm ³ /kg]
1	5,54	412,42
2	49,73	182,30
3	15,75	81,25
4	5,29	35,36
5	5,3	15,79
6	9,04	6,98
7	4,39	2,92
8	1,79	1,34
9	3,17	<1,34

Tabelle 5: Magnetische Massenssuszeptibilität und Eisengehalt von Magnetit, Hämatit und Siderit.[9]

Stoff	χ_M [cm ³ /kg]	Eisengehalt [Gew.-%]
Magnetit	625-1156	45-70
Hämatit	0,6-2,16	40-60
Siderit	0,7-1,5	25-40

Betrachtet man die Ergebnisse in Tabelle 4, so ist es wahrscheinlich möglich mit einer Art der schwach magnetischen Aufkonzentrierung die Partikel mit hoher magnetischer Suszeptibilität vom restlichen Feststoffstrom abzutrennen. Da eine chemische Analyse der Suszeptibilitätsklassen jedoch nicht erfolgt ist, kann nicht abgeschätzt werden aus welchen Stoffen die einzelnen Klassen bestehen. Somit ist auch unklar welche Produktqualität bezüglich Eisengehalt und Metallisierungsgrad in einer magnetischen Aufkonzentrierung erreicht werden kann. Allerdings geht aus den Voruntersuchungen der magnetischen Suszeptibilität des reduzierend kalzinierten Feinerzes auch hervor, dass die magnetische Suszeptibilität mit der Korngröße sinkt und mit der Temperatur und der Verweilzeit steigt. Da die magnetische Suszeptibilität größtenteils vom Anteil an elementarem Eisen und Magnetit abhängt, ist davon auszugehen, dass mit der magnetischen Suszeptibilität auch Eisengehalt und Metallisierungsgrad steigen. Somit könnte man womöglich auf den erreichten Eisengehalt und Metallisierungsgrad über diese Parameter Einfluss nehmen. Inwieweit man dadurch auf die Produktzusammensetzung Einfluss nehmen kann, müsste durch weitere Versuche, die auch eine chemische Analyse der Suszeptibilitätsklassen beinhaltet, untersucht werden.

Der typische Eisengehalt und Metallisierungsgrad von Einsatzstoffen für den Elektrolichtbogenofen beträgt normalerweise über 85 %.[24] Demnach muss bereits vor der Aufkonzentrierung eine nahezu vollständige Reduktion zu elementarem Eisen im Reduktionsreaktor erfolgen, damit das aufkonzentrierte Feststoffprodukt der reduzierenden Kalzinierung die Bedingungen für den Elektrolichtbogenofen erfüllen kann. Umso niedriger der Eisengehalt ist, desto mehr Einsatzstoff ist notwendig, um eine bestimmte Menge Rohstahl zu erzeugen und desto größer ist der spezifische Energiebedarf. Außerdem sollte die Menge an saurer Gangart im Einsatzstoff so gering wie möglich sein, da diese durch den Zusatz von Kalk neutralisiert werden muss und somit den Anteil an Schlacke und damit den Energiebedarf erhöht.[25] Demnach

wäre ausgehend von einer nahezu vollständigen Reduktion im Reduktionsreaktor eine schwach magnetische Aufkonzentrierung sinnvoll, bei der nur Partikel mit hohem Gehalt an elementarem Eisen vom restlichen Feststoffstrom abgetrennt werden. Optimal wäre es, wenn man zuerst Partikel reich an elementarem Eisen mittels schwach magnetischer Trennung abtrennt. Vom Rest könnte man dann Partikel mit mittlerer magnetischer Suszeptibilität durch stark magnetische Trennung abtrennen, welche vermutlich reich an Siderit sowie reich an den Eisenoxiden Magnetit, Wüstit und Hämatit sind, welche durch die Reaktionen nach den Gleichungen 4.8 bis 4.10 entstehen. Die Partikel reich an elementarem Eisen könnten in den Elektrolichtbogenofen und die Partikel reich an Magnetit, Siderit, Wüstit und Hämatit zurück in den Reduktionsreaktor geführt werden.

Für die Nutzung des reduzierend kalzinierten Feinerzes als Eisenquelle für den Hochofenprozess müssten Eisengehalt und Metallisierungsgrad nicht die Anforderungen eines Elektrolichtbogenofens erfüllen. Dadurch ist eine nahezu vollständige Reduktion im Reduktionsreaktor nicht obligat, aber von Vorteil, da sie den Bedarf an Reduktionsmitteln im Hochofenprozess verringern würde. Bezüglich der Aufkonzentrierung könnte man vermutlich eine Art stark magnetische Trennung einsetzen, bei der auch Partikel reich an Siderit, Hämatit, Magnetit und Wüstit in den Produktstrom gelangen. Da jedoch Karbonate wie Siderit im Produktstrom aufgrund des freiwerdenden Kohlendioxids im Hochofen zu vermeiden sind, müssten Partikel reich an diesen aus dem Produktstrom abgetrennt werden. Dies könnte jedoch technisch schwer umsetzbar sein, da beispielsweise Siderit eine ähnliche Suszeptibilität wie Hämatit hat.

4.5 Auslegungsprogramm

In diesem Kapitel wird auf das in [8] entwickelte Modell und dessen Erweiterung, auf die Auswahl dessen Eingabeparameter, auf die Ergebnisse bezüglich Stoff- und Energiebilanz sowie Anlagendimensionen, und auf die Struktur- und Bedienung des Programmes mit dem die Ergebnisse berechnet wurden, eingegangen. Das Programm wurde dabei mit Microsoft Excel 2007 entwickelt.

4.5.1 Das Modell

In [8] wurde ein Modell entwickelt, mit dem Stoff- und Energiebilanz eines Rohrbündelreaktors zur reduzierenden Kalzinierung von siderithaltigem Erz berechnet werden können. Dazu wurde der Reaktor, wie in Abbildung 24 ersichtlich, in drei Segmente eingeteilt, deren Dimensionen ebenfalls mit dem Modell berechnet werden:

1. WT-G_{aus}: Wärmetauschersegment Gasaustritt
2. Reakt-Iso: Isothermes Rohrreaktorsegment
3. WT-G_{ein}: Wärmetauschersegment Gaseintritt

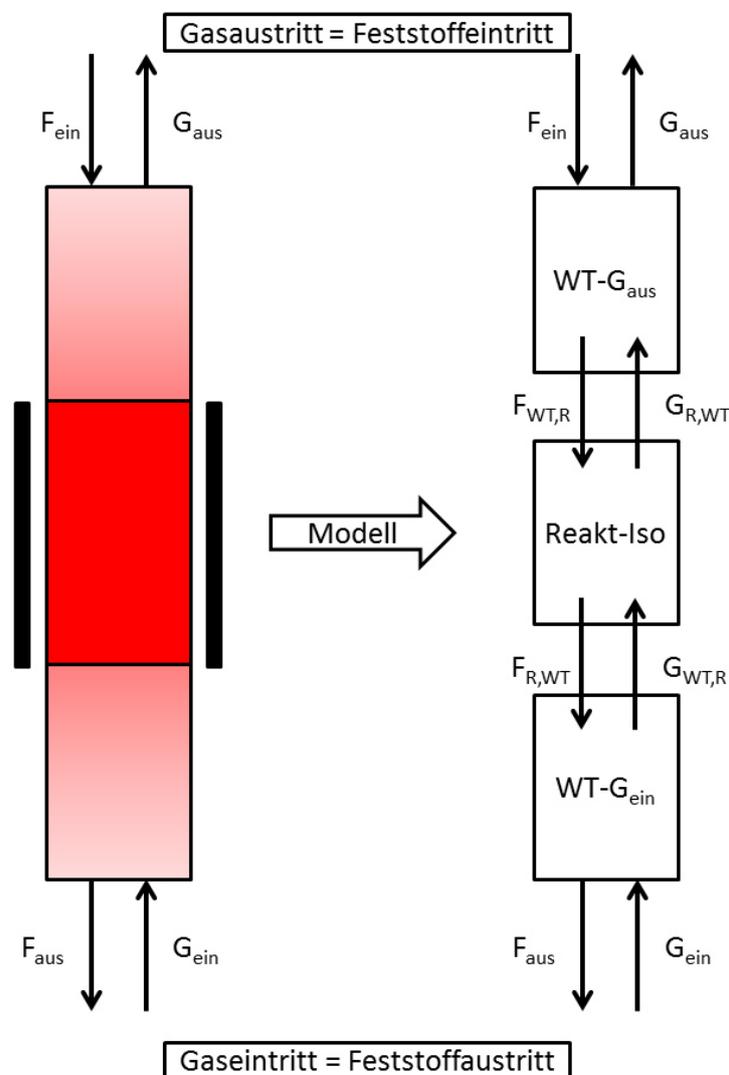


Abbildung 24: Aufbau des Modells zur Berechnung der Anlagendimensionen des Reduktionsreaktors der reduzierenden Kalzinierung.[8]

So wird eine isotherme Reaktion im Reaktorsegment angenommen, während in den beiden Wärmetauschersegmenten keine Reaktion stattfindet. Im Wärmetauschersegment WT-G_{ein} wird das eintretende Gas durch den mit Reaktionstemperatur aus dem Reaktorsegment austretenden Feststoff erwärmt. Im Wärmetauschersegment WT-G_{aus} wird der eintretende Feststoff durch das aus dem Reaktorsegment austretende Gas erwärmt, wobei darauf zu achten ist, dass das austretende Gas eine Temperatur über dem Wassertaupunkt aufweist.

Das Modell zur Berechnung der Stoffbilanz funktioniert dabei folgendermaßen: Als erstes wird die Eintrittszusammensetzung, von der man den Gewichtsanteil an Fe, CaO, SiO₂, MgO, Mn, Al₂O₃, Na₂O und K₂O vorgibt, in die Gewichtsanteile an FeCO₃, MgCO₃, MnCO₃, CaMg(CO₃)₂ und einem nicht zersetzbaren Gewichtsanteil umgerechnet. Mit dem vorgegebenen Massenstrom an eintretendem Feststoff und dem vorgegebenen Umsatz der Feststoffzersetzung, welcher die Reaktion nach Gleichungen 4.8 und die Zersetzungsreaktionen von MgCO₃ und MnCO₃ (dargestellt in Abbildung 23) betrifft, können die Massenströme an FeCO₃, MgCO₃, MnCO₃, MgO und MnO im Feststoffprodukt berechnet werden. Außerdem ist durch die Vorgabe des Umsatzes die Menge an FeO bekannt, die durch die Reaktion in Gleichung 4.8 entsteht, und zusammen mit der Vorgabe des Produktzusammensetzungsverhältnisses Fe₂O₃:Fe₃O₄:FeO:Fe ist auch der Gewichtsanteil an Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO und Fe im Feststoffprodukt bekannt. Der Anteil an CaMg(CO₃)₂ wird als nicht zersetzbar betrachtet, wodurch auch dessen Gewichtsanteil im Produkt bekannt ist. Somit sind der Massenstrom und die Zusammensetzung des Feststoffproduktes bekannt. Für die Berechnung der Zusammensetzung des Gasproduktes wird als erstes der Molstrom an CO₂, welcher durch die Reaktion nach Gleichung 4.8 und die Zersetzungsreaktionen von MgCO₃ und MnCO₃ frei wird, berechnet. Dieser Wert $\dot{n}_{CO_2,max}$ wird zusammen mit der Temperatur T , sowie den Parametern m_i und B_i als Modellparameter eines experimentell entwickelten Modells verwendet, mit dem die Molströme \dot{n}_i an CO, CO₂ und CH₄ im Gasprodukt berechnet werden können (i...CO,CH₄ oder CO₂). Dieses Modell ist in den Gleichungen 4.14-4.16 dargestellt und die dazugehörigen Werte für die m_i - und B_i -Parameter, gültig für Temperaturen zwischen 350-425 °C, sind in Tabelle 6 ersichtlich.

$$\dot{n}_{CH_4} = \dot{n}_{CO_2,max} * (m_{CH_4} * T + B_{CH_4}) \quad (4.14)$$

$$\dot{n}_{CO} = \dot{n}_{CO_2,max} * (m_{CO} * T + B_{CO}) \quad (4.15)$$

$$\dot{n}_{CO_2} = \dot{n}_{CO_2,max} * (m_{CO_2} * T + B_{CO_2}) \quad (4.16)$$

Tabelle 6: B_i- und m_i-Parameter des Modells zur Berechnung der Zusammensetzung des aus dem Reduktionsreaktor austretenden Gases (gültig für Reaktortemperaturen von 350-425 °C).

Parameter	Wert
m_{CH_4}	-0,004844 °C ⁻¹
m_{CO}	0,001537 °C ⁻¹
m_{CO_2}	0,003308 °C ⁻¹
B_{CH_4}	2,086905
B_{CO}	-0,334379
B_{CO_2}	-0,752526

In weiterer Folge kann durch eine Atombilanz berechnet werden, welcher Molensstrom an CO durch die Reaktionen nach Gleichung 4.9-4.10, und welcher Molensstrom CO₂ durch die Reaktion nach Gleichung 4.8 und die Zersetzungsreaktionen von MgCO₃ und MnCO₃ entsteht. Dabei ist zu beachten, dass dieser Molensstrom an CO₂ größer sein muss, als die Summe des CO₂-Molensstroms im Abgas und des stöchiometrisch benötigten Molensstroms an CO₂ für die Reaktionen nach den Gleichungen 4.9-4.10. Ist dies nicht der Fall, sind das vorgegebene Feststoffproduktzusammensetzungsverhältnis, das Modell zur Berechnung der Gasproduktzusammensetzung und die Stöchiometrie der Reaktionen inkonsistent, wodurch ein anderes Produktzusammensetzungsverhältnis vorgegeben werden muss (z.B. ein höherer FeO-Wert). Dadurch, dass der in den Reaktionen nach Gleichung 4.9-4.10 entstehende Molensstrom an CO und der CO-Molensstrom im Produktgas bekannt sind, kann der Molensstrom an CO, der durch die Reaktion in Gleichung 4.12 frei wird, berechnet werden. Mit diesem Wert und den bekannten Molenströmen an CH₄ und Fe im Gas- beziehungsweise Feststoffprodukt, kann der stöchiometrisch benötigte Molensstrom an H₂ und der Molensstrom an H₂O im Produktgas berechnet werden. Mit dem vorgegebenen Parameter H, der das Verhältnis von tatsächlich zugeführter Wasserstoffmenge zu stöchiometrisch benötigter Wasserstoffmenge darstellt, kann dann der Massenstrom an eintretendem Wasserstoff berechnet werden. Der überschüssige Wasserstoff wird im Modell als inert betrachtet. Des Weiteren kann mit dem Eingabeparameter N, welcher das Gewichtsverhältnis von N₂ zu H₂ im eintretenden Gas wiedergibt,

auch die Beimengung von N₂ als inertes Wärmegas in der Berechnung berücksichtigt werden. Somit sind auch der Massenstrom an eintretendem und austretendem Gas, sowie die Gasproduktzusammensetzung bekannt. Die genaue Berechnung der Stoffbilanz ist in [8] ausgeführt.

Für die Berechnung der Energiebilanz werden die Temperaturen der Ströme F_{ein} , $F_{\text{WT,R}}$, $F_{\text{R,WT}}$, G_{ein} , $G_{\text{WT,R}}$ und $G_{\text{R,WT}}$ vorgegeben (siehe Abbildung 24). Durch die hinterlegten Funktionen der Wärmekapazitäten der einzelnen Moleküle in Abhängigkeit der Temperatur aus [35] und die bekannten Massenströme können die Austrittstemperaturen berechnet werden. Da jedoch für die Berechnung der Wärmekapazitäten die Austrittstemperatur bereits bekannt sein muss, erfolgt die Berechnung iterativ. Mit den Temperaturen der eintretenden und austretenden Stoffe, sowie deren Bildungsenthalpien kann der benötigte Wärmebedarf des Reduktionsreaktors berechnet werden. Diese Berechnung ist, wie die Berechnung der Stoffbilanz, näher in [8] ausgeführt.

Zur Berechnung der Reaktorsegmentlänge wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Feststoffzersetzung $-r_{FZ}$, welche die Veränderung des Umsatzes mit der Zeit $\frac{dX_{FZ}}{dt}$ darstellt, in Abhängigkeit des Umsatzes X_{FZ} , der Temperatur T und des Druckes P ermittelt (Gln. 4.17). Darin berücksichtigt $f(X_{FZ})$ das Reaktionsmodell, $k(T)$ die Temperaturabhängigkeit und $h(P)$ die Druckabhängigkeit.

$$-r_{FZ} = \frac{dX_{FZ}}{dt} = f(X_{FZ}) * k(T) * h(P) \quad (4.17)$$

Dabei wird für $k(T)$ ein Arrheniusansatz (Gln. 4.18) [45] und für $h(P)$ ein Potenzansatz (Gln. 4.19) gewählt. Darin ist A der Stoßfaktor, E_a die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und P_{ref} der Referenzdruck von 1 bar. Der Parameter c , der das Ausmaß des Einflusses des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit beschreibt, wird vom Benutzer vorgegeben.

$$k(T) = A * \exp\left(\frac{-E_a}{R*T}\right) \quad (4.18)$$

$$h(P) = \left(\frac{P}{P_{ref}}\right)^c \quad (4.19)$$

Für $f(\alpha)$ kann zwischen drei Modellen gewählt werden:

-
- (1) Reaktion n-ter Ordnung (f_n laut Gleichung 4.20) [46]
 - (2) oberflächenbezogenes geometrisches Schrumpfmodell (f_{R2} laut Gleichung 4.21) [46]
 - (3) volumenbezogenes geometrisches Schrumpfmodell (f_{R3} laut Gleichung 4.22) [46]

$$f_n(X_{FZ}) = (1 - X_{FZ})^n \quad (4.20)$$

$$f_{R2}(X_{FZ}) = 2 * (1 - X_{FZ})^{1/2} \quad (4.21)$$

$$f_{R3}(X_{FZ}) = 3 * (1 - X_{FZ})^{2/3} \quad (4.22)$$

Durch Integration der Gleichung 4.17 zwischen $t = 0$ und $t = t_{end}$ kann die Verweilzeit t_{end} berechnet werden, mit der der vorgegebenen Umsatz X_{FZ} erreicht wird. Mit der Verweilzeit und der vorgegebenen Sinkgeschwindigkeit des Feststoffes wird dann die Reaktorsegmentlänge berechnet. Des Weiteren kann mit dem eintretenden Feststoffstrom, der Schüttdichte der Feststoffpartikel, dem Einzelrohrdurchmesser und der Sinkgeschwindigkeit, die Anzahl an Reaktorrohren berechnet werden. Diese Werte werden alle als Eingabeparameter definiert. Auch diese Berechnungen sind in [8] im Detail dargestellt.

Zur Berechnung der Länge der Wärmetauschersegmente wird der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Gas und Feststoff mit der Nusselt-Beziehung eines durchströmten Haufwerkes nach [42] berechnet. Für die Nusselt-Beziehung sind der Hohlraumanteil der Partikelschüttung, welcher vorgegeben wird, die Wärmekapazitäten des Feststoffes und des Gases, sowie die Dichten, die Wärmeleitfähigkeiten und die Viskositäten des Gases notwendig. Dabei werden die Wärmekapazitäten über Polynome aus [35] und die Dichten mittels Virialgleichung aus [47] berechnet. Die Wärmeleitfähigkeiten und Viskositäten der Einzelstoffe werden mit dem Modell nach Chung et al. berechnet. Als Mischungsmodell wird für die Viskositäten die Wilke-Methode verwendet und für die Wärmeleitfähigkeiten die Wilke-Methode mit Mason und Saxena Modifikation.[47] Mit den ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten und der spezifischen Oberfläche der Partikel kann das Wärmetauschervolumen und daraus die Wärmetauscherlänge berechnet werden. Die gesamte Berechnung der Länge der Wärmetauschersegmente ist wiederum detailliert in [8] ausgeführt.

4.5.2 Erweiterungen des Modells

Das Modell aus [8] wird hauptsächlich um die Energiebilanz der Methanisierung, die Berechnung der Katalysatormasse für die Methanisierung, die Modellierung des Wärmeübergangs auf den Rohrbündelreaktor, eine verbesserte Berechnung der Energiebilanz des Reduktionsreaktors und eine apparateübergreifende Energie- und CO₂-Bilanz erweitert. Diese Erweiterungen werden nun näher ausgeführt.

Die Energiebilanz des Reduktionsreaktors wurde für eine bessere Genauigkeit um zuvor vernachlässigte Ströme ergänzt. So haben bisher das in das Reaktorsegment eintretende Gas ($G_{WT,R}$ in Abbildung 24) und der in das Reaktorsegment eintretende Feststoff ($F_{WT,R}$ in Abbildung 24) die Wärmetauschersegmente mit einer bestimmten Temperatur, die unter der Reaktortemperatur liegt, verlassen. Beim Eintritt in den Reaktor hatten die Stoffe dann jedoch Reaktortemperatur, ohne dass Wärme hinzugefügt wurde. Die Wärme, die notwendig ist, um die Stoffe um diese Temperaturdifferenz zu erwärmen (\dot{Q}_G zur Erwärmung des Gases und \dot{Q}_F zur Erwärmung des Feststoffes) wird mit den Gleichungen 4.23 und 4.24 berechnet.[48] In diesen Gleichungen ist T_{Red} die Temperatur des Reaktorsegmentes des Reduktionsreaktors, $T_{G,WT,R}$ die Temperatur des aus dem Wärmetauschersegment WT-G_{ein} austretenden Gases, $T_{F,WT,R}$ die Temperatur des aus dem Wärmetauschersegment WT-G_{aus} austretenden Feststoffes, $\dot{m}_{i,G,ein}$ der Massenstrom des in den Reduktionsreaktor eintretenden gasförmigen Stoffes i , $\dot{m}_{i,F,ein}$ der Massenstrom des in den Reduktionsreaktor eintretenden festen Stoffes i , $cp_{i,m,G,WT-G_{ein}}$ die mittlere Wärmekapazität des gasförmigen Stoffes i bei konstantem Druck im Wärmetauschsegment WT-G_{ein} und $cp_{i,m,F,WT-G_{aus}}$ die mittlere Wärmekapazität des festen Stoffes i bei konstantem Druck im Wärmetauschsegment WT-G_{aus} (i...H₂, N₂, FeCO₃, MgCO₃, MnCO₃, CaMg(CO₃)₂, SiO₂).

$$\dot{Q}_G = \dot{m}_{i,G,ein} * cp_{i,m,G,WT-G_{ein}} * (T_{Red} - T_{G,WT,R}) \quad (4.23)$$

$$\dot{Q}_F = \dot{m}_{i,F,ein} * cp_{i,m,F,WT-G_{aus}} * (T_{Red} - T_{F,WT,R}) \quad (4.24)$$

Der Wärmestrom \dot{Q}_G könnte zwischen Reaktorsegment und WT-G_{ein}-Segment hinzugefügt werden und der Wärmestrom \dot{Q}_F zwischen Reaktorsegment und WT-G_{aus}-Segment. Alternativ könnten die von außen in das jeweilige Wärmetauschersegment eintretenden Ströme auch mit einem ähnlichen Wärmestrom vorgewärmt werden.

Dies kann durch die Eingabe einer erhöhten Eintrittstemperatur des Feststoffes beziehungsweise des Gases erfasst werden.

Die beiden Wärmeströme \dot{Q}_G und \dot{Q}_F werden nun zum Wärmebedarf des Reduktionsreaktors hinzuaddiert. Somit ergibt sich mit dem Wärmestrom \dot{Q}_{Red} , welcher nach Gleichung 4.25 berechnet wird, ein realistischerer Wert. Darin bezeichnet $\dot{Q}_{Red,Reaktor}$ den Wärmestrom, der aufgrund der in Summe endothermen Reaktionen auf das isotherm angenommene Reaktorsegment übertragen werden muss.

$$\dot{Q}_{Red} = \dot{Q}_{Red,Reaktor} + \dot{Q}_G + \dot{Q}_F \quad (4.25)$$

Neben dieser Verbesserung der Berechnung der Energiebilanz des Reduktionsreaktors soll die Modellierung der Wärmeübertragung in den beiden Wärmetauschersegmenten auf deren Gültigkeit überprüft werden. Im Modell aus [8] wird für die Beschreibung der Wärmeübertragung zwischen Partikeln und Gas in den Wärmetauschern nur der Wärmeübergangskoeffizient α verwendet. Dieser dient zur Beschreibung des Wärmeübergangs von der Feststoffoberfläche in das Gas bzw. umgekehrt. Der Wärmestromwiderstand im Inneren eines Feststoffpartikels wird somit vernachlässigt, wodurch das ganze Partikel stets dieselbe Temperatur hat. Ist der innere Wärmestromwiderstand im Verhältnis zum äußeren besonders klein, ist dies eine gültige Annäherung. Ein für eine solche Vernachlässigung ausreichend geringer innerer Wärmestromwiderstand liegt vor, wenn die Biot-Zahl Bi unter 0,5 liegt. Die Biot-Zahl ist das Verhältnis aus Wärmeübergangskoeffizient α mal charakteristischer Länge L zu Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes λ (Gln. 4.26). Sie kann auch als Verhältnis zwischen innerem und äußerem Wärmestromwiderstand betrachtet werden.[49]

$$Bi = \frac{\alpha * L}{\lambda} \quad (4.26)$$

Um die Gültigkeit der Berechnung nun abzuschätzen, müssen für L , λ und α Werte berechnet beziehungsweise angenommen werden. So werden die Feststoffpartikel vorerst als Kugeln angenommen, deren charakteristische Länge der Radius ist. Dieser beträgt bei den Feinerzpartikeln etwa 0,005 m. Die Wärmeleitfähigkeiten des Feststoffeduktes bzw. Feststoffproduktes $\lambda_{partikel}$ müssten experimentell bestimmt werden. Vorderhand wird als Wärmeleitfähigkeit für Feststoffprodukt und -edukt die

Wärmeleitfähigkeit von FeCO_3 bei 30 °C ($= 3 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ [50]) zur Abschätzung angenommen. Die Wärmeübergangskoeffizienten wurden mit dem neuen Programm berechnet. Diese betragen bei der Gasabkühlung im Wärmetauschersegment WT-G_{aus} etwa $160 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\cdot\text{K}}$ und bei der Gasaufwärmung im Wärmetauschersegment WT-G_{ein} etwa $220 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\cdot\text{K}}$. Mit diesen Werten ergibt sich eine Biot-Zahl von etwa 0,27 bzw. 0,37. Die Annahme ist somit gültig, allerdings könnte sie bei geringerer Wärmeleitfähigkeit, größeren Wärmeübergangskoeffizienten und größerem Partikeldurchmesser ihre Gültigkeit verlieren.

Die Abbildungen 25 und 26 zeigen nochmals grafisch wie groß die Wärmeleitfähigkeit der Partikel bei einem bestimmten Partikeldurchmesser d_{Partikel} sein muss, damit $Bi = 0,5$ überschritten wird. Als Wärmeübergangskoeffizienten für die Abbildungen 25 und 26 wurden ebenfalls $160 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\cdot\text{K}}$ für den Wärmeübergang im Wärmetauschersegment WT-G_{aus} und $220 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\cdot\text{K}}$ für den Wärmeübergang im Wärmetauschersegment WT-G_{ein} gewählt.

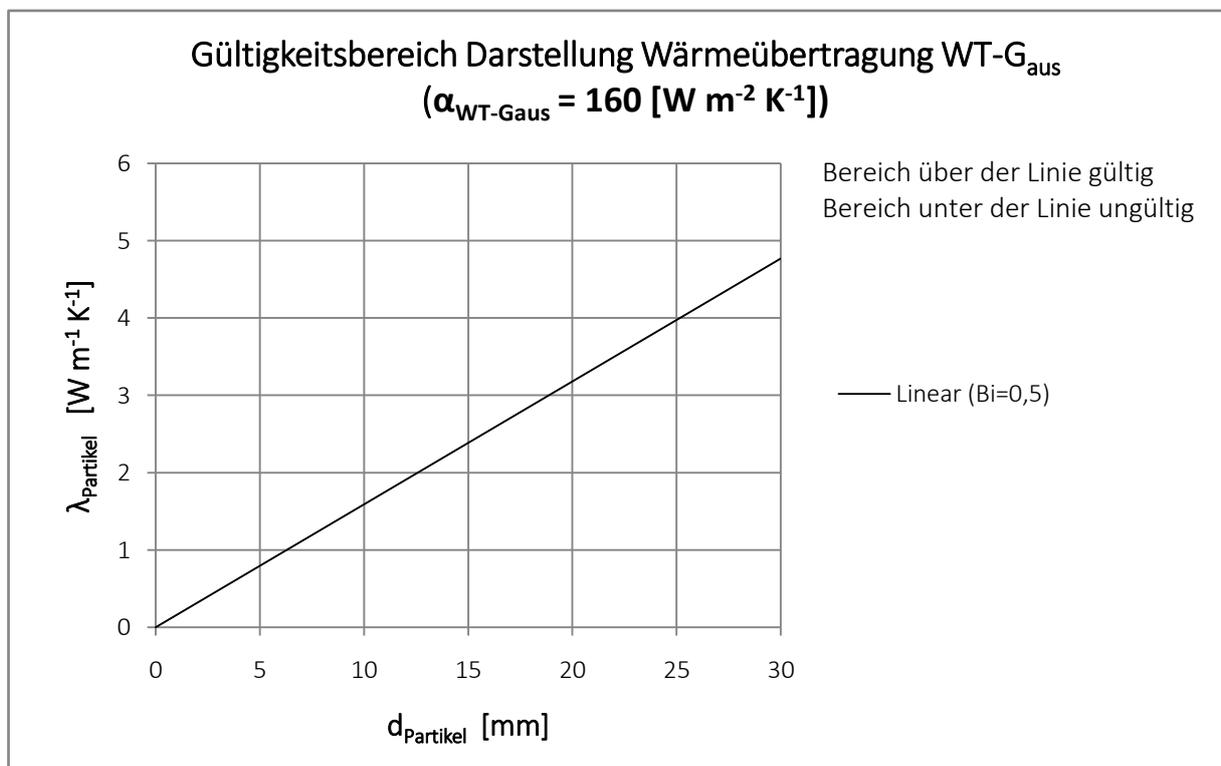


Abbildung 25: Gültigkeitsbereich der Modellierung der Wärmeübertragung von Gas auf Feststoff im Wärmetauschersegment WT-G_{aus} .

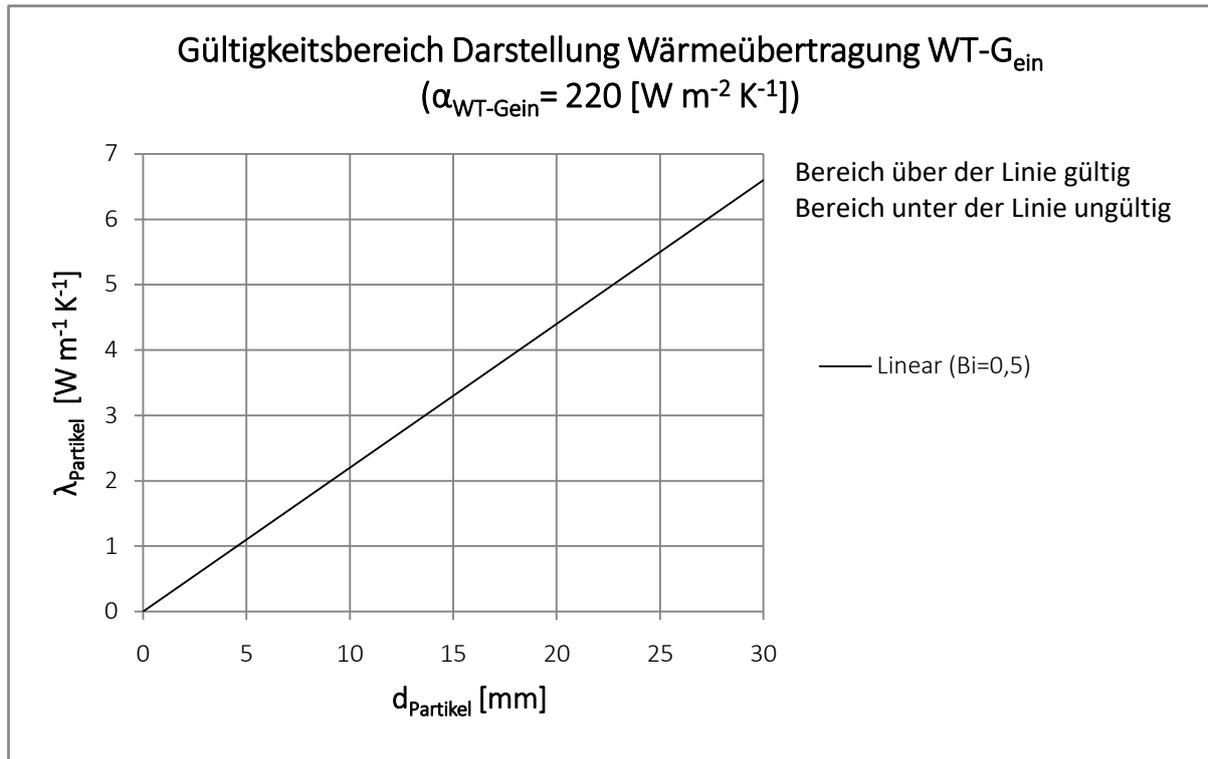


Abbildung 26: Gültigkeitsbereich der Modellierung der Wärmeübertragung von Feststoff auf Gas im Wärmetauschersegment WT_{Gein}.

Des Weiteren sollen die Stoff- und Energiebilanz des Reduktionsreaktors um die Berechnung des elementaren Eisengehaltes $Fe_{F,aus}$ des reduzierend kalzinierten Feinerzes erweitert werden, da dies eine wichtige Kennzahl von direkt reduziertem Eisenerz ist. So kann diese Kennzahl sowohl für eine Einschätzung der Umsetzungsmöglichkeiten des Kernprozesses der reduzierenden Kalzinierung, als auch zum Vergleich mit anderen Direktreduktionsverfahren verwendet werden. $Fe_{F,aus}$ in Gew.-% kann aus der Zusammensetzung des Produktes in Gew.-% $w_{i,Produkt}$ und den elementaren Eisengehalten Fe_i der einzelnen Spezies i des Produktes in Gew.-% nach Gleichung 4.27 berechnet werden (i...FeCO₃, FeO, Fe₂O₃ und Fe₃O₄). Der elementare Eisengehalt der einzelnen Spezies erfolgt nach den Gleichungen 4.28-4.31, wobei MG_i das Molekulargewicht der einzelnen Atome darstellt. Spezies ohne Fe-Atom weisen einen elementaren Eisengehalt von 0 % und elementares Eisen einen von 100 % auf.

$$Fe_{F,aus} = \sum_i \frac{w_{i,Produkt}}{100} * Fe_i \quad (4.27)$$

$$F e_{FeCO_3} = \frac{MG_{Fe}}{MG_{Fe} + MG_C + 3*MG_O} \quad (4.28)$$

$$F e_{FeO} = \frac{MG_{Fe}}{MG_{Fe} + MG_O} \quad (4.29)$$

$$F e_{Fe_2O_3} = \frac{2*MG_{Fe}}{2*MG_{Fe} + 3*MG_O} \quad (4.30)$$

$$F e_{Fe_3O_4} = \frac{3*MG_{Fe}}{3*MG_{Fe} + 4*MG_O} \quad (4.31)$$

Außerdem soll eine Berechnung der Energiebilanz der Methanisierung des aus dem Reduktionsreaktor austretenden Gases erfolgen. Die Berechnung des freiwerdenden Wärmestroms \dot{Q}_{Meth} erfolgt nach den Gleichungen 4.32 und 4.33. Darin ist $\Delta H_{R,T,i}$ die Reaktionsenthalpie der Reaktion i bei der Temperatur T (i...CO-Methanisierung oder CO₂-Methanisierung), $\Delta H_{R,i}^0$ die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion i , $\nu_{j,i}$ ist der stöchiometrische Koeffizient der Komponente j bei der Reaktion i (j ...CO, CO₂, H₂, CH₄ oder H₂O), $\dot{n}_{CO,0}$ bzw. $\dot{n}_{CO_2,0}$ der Eintrittsstoffstrom der Komponenten CO bzw. CO₂ in die Methanisierung, X_{CO} bzw. X_{CO_2} der Umsatz der CO- bzw. CO₂-Methanisierung und cp_j ist eine Funktion der Wärmekapazität der Komponente j in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Druck. Dabei steht T_{Meth} für die Temperatur, bei der die Methanisierung stattfindet und T_0 für die Standardtemperatur von 25 °C, auf die sich auch die Standardreaktionsenthalpie bezieht.

$$\Delta H_{R,T,i} = \Delta H_{R,i}^0 + \sum_{j=1}^k (\nu_{j,i} * \int_{T_0}^{T_{Meth}} cp_j * dT) \quad (4.32)$$

$$\dot{Q}_{Meth} = \Delta H_{R,T,CO} * \dot{n}_{CO,0} * X_{CO} + \Delta H_{R,T,CO_2} * \dot{n}_{CO_2,0} * X_{CO_2} \quad (4.33)$$

Die Standardreaktionsenthalpien sind aus [43] und die Eintrittsstoffströme der Komponenten CO und CO₂ in die Methanisierung sind aus der Berechnung der Stoffbilanz des Reduktionsreaktors nach [8] bekannt. Nicht bekannt sind jedoch die Umsätze der einzelnen Methanisierungsreaktionen X_{CO} und X_{CO_2} , weswegen diese als Eingabeparameter vorgegeben werden. Mit den Gleichungen 4.77 und 4.78 wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der jeweiligen Methanisierungsreaktion berechnet. Durch Auswertung dieser Gleichungen wurde ermittelt, dass es sich vor allem bei der CO₂-Methanisierung nicht um eine vollständig ablaufende Reaktion handelt. So kann es vorkommen, dass ein CO₂-Umsatz im Programm vorgegeben wird, der

bei den ebenfalls vom Benutzer vorgegebenen Betriebsbedingungen (Druck und Temperatur der Methanisierung) und der jeweiligen Zusammensetzung des in die Methanisierung eintretenden Gases, nicht erreicht werden kann. Das Programm weist dann mit einer Fehlermeldung darauf hin und rechnet mit dem letzten in Prozent ganzzahligen CO₂-Umsatz, bevor das Gleichgewicht der Reaktion erreicht wurde.

Die Methanisierungsreaktionen werden als sequentielle Reaktionen betrachtet, wobei zuerst die CO-Methanisierung und danach die CO₂-Methanisierung stattfindet. Diese Annahme wird getroffen, da nach [51] CO im Gasstrom die Methanisierung von CO₂ unterbindet und umgekehrt CO₂ keinen Einfluss auf die CO-Methanisierung hat. Allerdings wurden dabei nur Feedströme mit geringen CO- und CO₂-Anteilen von 0,3 bis 3 Mol-% betrachtet. Da eine parallel ablaufende Methanisierung von CO und CO₂ die benötigte Katalysatormasse jedoch verringern würde, wird durch diese Annahme verhindert, dass die berechnete Katalysatormasse zu gering ausfällt. Des Weiteren wird bei der CO-Methanisierung CO₂ und bei der CO₂-Methanisierung CO als inert betrachtet. Für die Berechnung der Katalysatormassen der CO₂-Methanisierung muss zuerst die Eintrittszusammensetzung der CO₂-Methanisierung (Index: CO₂-Meth,ein) mit der Eintrittszusammensetzung der CO-Methanisierung (Index: CO-Meth,ein) und dem vorgegebenen Umsatz der CO-Methanisierung berechnet werden. Dies erfolgt nach den Gleichungen 4.34-4.39, wobei \dot{n}_i den Molenstrom der Komponente i darstellt.

$$\dot{n}_{CO,CO_2-Meth,ein} = \dot{n}_{CO,CO-Meth,ein} - X_{CO} * \dot{n}_{CO,CO-Meth,ein} \quad (4.34)$$

$$\dot{n}_{H_2,CO_2-Meth,ein} = \dot{n}_{H_2,CO-Meth,ein} - 3 * X_{CO} * \dot{n}_{CO,CO-Meth,ein} \quad (4.35)$$

$$\dot{n}_{CH_4,CO_2-Meth,ein} = \dot{n}_{CH_4,CO-Meth,ein} + X_{CO} * \dot{n}_{CO,CO-Meth,ein} \quad (4.36)$$

$$\dot{n}_{H_2O,CO_2-Meth,ein} = \dot{n}_{H_2O,CO-Meth,ein} + X_{CO} * \dot{n}_{CO,CO-Meth,ein} \quad (4.37)$$

$$\dot{n}_{N_2,CO_2-Meth,ein} = \dot{n}_{N_2,CO-Meth,ein} \quad (4.38)$$

$$\dot{n}_{CO_2,CO_2-Meth,ein} = \dot{n}_{CO_2,CO-Meth,ein} \quad (4.39)$$

Mit der Eintrittszusammensetzung der CO₂-Methanisierung kann deren Austrittszusammensetzung (Index: CO₂-Meth,aus) mit den Gleichungen 4.40-4.45 berechnet werden. Wie bei den Gleichungen 4.34-4.39 stellt \dot{n}_i den Molenstrom der Komponente i dar.

$$\dot{n}_{CO_2,CO_2-Meth,aus} = \dot{n}_{CO_2,CO_2-Meth,ein} - X_{CO_2} * \dot{n}_{CO_2,CO_2-Meth,ein} \quad (4.40)$$

$$\dot{n}_{H_2,CO_2-Meth,aus} = \dot{n}_{H_2,CO_2-Meth,ein} - 4 * X_{CO_2} * \dot{n}_{CO_2,CO_2-Meth,ein} \quad (4.41)$$

$$\dot{n}_{CH_4,CO_2-Meth,aus} = \dot{n}_{CH_4,CO_2-Meth,ein} + X_{CO_2} * \dot{n}_{CO_2,CO_2-Meth,ein} \quad (4.42)$$

$$\dot{n}_{H_2O,CO_2-Meth,aus} = \dot{n}_{H_2O,CO_2-Meth,ein} + 2 * X_{CO_2} * \dot{n}_{CO_2,CO_2-Meth,ein} \quad (4.43)$$

$$\dot{n}_{N_2,CO_2-Meth,aus} = \dot{n}_{N_2,CO_2-Meth,ein} \quad (4.44)$$

$$\dot{n}_{CO,CO_2-Meth,aus} = \dot{n}_{CO,CO_2-Meth,ein} \quad (4.45)$$

Die nächste Erweiterung ist die Ergänzung einer Stoff- und Energiebilanz für die Wasserstoffherstellung. Dabei werden bei ersterem zum Vergleich einmal die Dampfreformierung und einmal die Wasserelektrolyse zur Berechnung herangezogen.

Für die Dampfreformierung werden die Reformierung von Methan und die CO-Konvertierung über die Wassergas-Shift-Reaktion betrachtet. Weitere Schritte zur Erhöhung der Reinheit des erzeugten Wasserstoffes wie beispielsweise eine PSA werden nicht berücksichtigt. Dadurch ergibt sich der Wärmebedarf der Dampfreformierung \dot{Q}_{DR} nach Gleichung 4.46. Darin sind $\dot{n}_{CH_4,DR}$ der eintretende CH₄-Strom in die Dampfreformierung, \dot{n}_{CO,CH_4-Ref} der in die CO-Konvertierung eintretende Gassstrom, ΔH_{CH_4-Ref} die Reaktionsenthalpie der CH₄-Reformierung, $\Delta H_{CO-Konv}$ die Reaktionsenthalpie der CO-Konvertierung, X_{CH_4} der Umsatz an CH₄ in der CH₄-Reformierung und $X_{CO,CO-Konv}$ der Umsatz an CO in der CO-Konvertierung.

$$\dot{Q}_{DR} = \dot{n}_{CH_4,DR} * X_{CH_4} * \Delta H_{CH_4-Ref} + \dot{n}_{CO,CH_4-Ref} * X_{CO,CO-Konv} * \Delta H_{CO-Konv} \quad (4.46)$$

Die beiden Reaktionsenthalpien ΔH_{CH_4-Ref} und $\Delta H_{CO-Konv}$ wurden aus [39] entnommen, die beiden Umsätze X_{CH_4} und $X_{CO,CO-Konv}$ werden als Eingabeparameter festgelegt und die Stoffströme $\dot{n}_{CH_4,DR}$ und \dot{n}_{CO,CH_4-Ref} werden mit den Reaktions-

gleichungen in den Gleichungen 1.9 und 1.11, den Wasserstoffbedarf des Reduktionsreaktors $\dot{n}_{H_2,aus}$, dessen Berechnung nach [8] erfolgte, und den vorgegebenen Umsätzen X_{CH_4} und $X_{CO,CO-Konv}$ über die Gleichungen 4.47-4.52 berechnet. So kann durch Zusammenfassen der Gleichungen 4.47-4.49 der durch die CH_4 -Reformierung entstehende Stoffstrom an H_2 \dot{n}_{H_2,CH_4-Ref} nach Gleichung 4.50 berechnet werden. Mit diesem können die beiden für Gleichung 4.46 notwendigen Ströme $\dot{n}_{CH_4,ein,DR}$ und \dot{n}_{CO,CH_4-Ref} nach Gleichung 4.51 beziehungsweise 4.52 berechnet werden.

$$\dot{n}_{H_2,aus} = \dot{n}_{H_2,CH_4-Ref} + \dot{n}_{H_2,CO-Konv} \quad (4.47)$$

$$\dot{n}_{CO,CH_4-Ref} = \frac{\dot{n}_{H_2,CO-Konv}}{X_{CO}} \quad (4.48)$$

$$\dot{n}_{CO,CH_4-Ref} = \frac{\dot{n}_{H_2,CH_4-Ref}}{3} \quad (4.49)$$

$$\dot{n}_{H_2,CH_4-Ref} = \frac{\dot{n}_{H_2,aus}}{1 + \frac{X_{CO}}{3}} \quad (4.50)$$

$$\dot{n}_{CH_4,ein,DR} = \frac{\dot{n}_{H_2,CH_4-Ref}}{3 * X_{CH_4}} \quad (4.51)$$

$$\dot{n}_{CO,CH_4-Ref} = \frac{\dot{n}_{H_2,CH_4-Ref}}{3} \quad (4.52)$$

Für die Stoffbilanz fehlen nun noch der eintretende Strom an H_2O $\dot{n}_{H_2O,ein,DR}$, sowie die austretenden Ströme an CO , CO_2 , CH_4 und H_2O $\dot{n}_{i,aus,DR}$ (i... CO , CO_2 , CH_4 , H_2O). Die Berechnung dieser Ströme ist in den Gleichungen 4.53-4.57 ersichtlich.

$$\dot{n}_{H_2O,ein,DR} = \dot{n}_{CH_4,DR} + \dot{n}_{CO,CH_4-Ref} \quad (4.53)$$

$$\dot{n}_{CO,aus,DR} = \dot{n}_{CO,CH_4-Ref} * (1 - X_{CO}) \quad (4.54)$$

$$\dot{n}_{CO_2,aus,DR} = \dot{n}_{CO,CH_4-Ref} * X_{CO} \quad (4.55)$$

$$\dot{n}_{CH_4,aus,DR} = \dot{n}_{CH_4,ein,DR} * (1 - X_{CH_4}) \quad (4.56)$$

$$\dot{n}_{H_2O,aus,DR} = \dot{n}_{CH_4,ein,DR} * (1 - X_{CH_4}) + \dot{n}_{CO,CH_4-Ref} * (1 - X_{CH_4}) \quad (4.57)$$

Die Berechnung des Strombedarfs der Wasserelektrolyse \dot{E}_{Elek} wird nach Gleichung 4.58 berechnet. In dieser Gleichung ist η_{Elek} der Wirkungsgrad der Elektrolyse, welcher vom Benutzer vorgegeben wird und ΔH_{Elek} die Reaktionsenthalpie der Wasserelektrolyse bekannt aus [37].

$$\dot{E}_{Elek} = \eta_{Elek} * \Delta H_{Elek} * \dot{n}_{H2,aus} \quad (4.58)$$

Der Wasserverbrauch der Wasserelektrolyse $\dot{n}_{H2O,Elek}$ kann nach Gleichung 4.59 berechnet werden.

$$\dot{n}_{H2O,Elek} = \dot{n}_{H2,aus} \quad (4.59)$$

Als nächstes soll eine Energiebilanz für den Elektrolichtbogenofen zum Modell hinzugefügt werden. Dieser kann nur sehr begrenzt in die Stoff- und Energiebilanz mit einbezogen werden. Der Hauptgrund dafür ist, dass man die Zusammensetzung des Eduktes für den Elektrolichtbogenofen nicht kennt, da noch sehr begrenzte Informationen über die Funktionsweise der magnetischen Aufkonzentrierung vorliegen. Es müssten Versuche über die magnetische Aufkonzentrierung durchgeführt, und basierend darauf Modelle entwickelt werden, mit denen man die Zusammensetzung des Eduktes für den Elektrolichtbogenofen berechnen kann. So wird der Elektrolichtbogenofen miteinbezogen, indem der Benutzer vorgibt wie viel Prozent des Feststoffmassenstromes in der magnetischen Aufkonzentrierung und im Elektrolichtbogenofen bezogen auf den Massenstrom des eingesetzten Eisenschwamms abgetrennt werden ($m_{ab,ELBO+MA}$). Mit diesem Wert kann der Massenstrom an erzeugtem Stahl \dot{m}_{Stahl} nach Gleichung 4.60 aus dem Massenstrom des aus dem Reduktionsreaktor austretenden Feststoffes $\dot{m}_{F,aus}$ berechnet werden.

$$\dot{m}_{Stahl} = \dot{m}_{F,aus} * \left(1 - \frac{m_{ab,ELBO+MA}}{100}\right) \quad (4.60)$$

Da der Energiebedarf pro Tonne Stahl eines Elektrolichtbogenofens e_{ELBO} einen über die Literatur gut zugänglichen Wert darstellt, wird dieser ebenfalls als Eingabeparameter definiert. Mit ihm und dem Massenstrom an erzeugtem Stahl kann der absolute Energiebedarf des Elektrolichtbogenofens \dot{E}_{ELBO} nach Gleichung 4.61 berechnet werden.

$$\dot{E}_{ELBO} = e_{ELBO} * \dot{m}_{Stahl} \quad (4.61)$$

Des Weiteren sollen die berechneten Stoff- und Energiebilanzen der einzelnen Apparate zu einer apparateübergreifende Energie- und CO₂-Bilanz zusammengefasst werden. Dabei ist zu beachten, dass der Vergleich von Energien mit unterschiedlicher Exergie jedoch zu falschen Interpretationen führen kann. So wurde für das Sys-

tem Reduktionsreaktor inklusive Methanisierung und für die Dampfreformierung nur ein benötigter Wärmestrom berechnet, wohingegen für die Elektrolyse und den Elektrolichtbogenofen die benötigte Menge an elektrischer Energie berechnet wurde. Deswegen werden für die Dampfreformierung und den Reduktionsreaktor inklusive Methanisierung Wirkungsgrade (η_{DR} bzw. $\eta_{Red+Met h}$) eingeführt, mit denen nach den Gleichungen 4.62 und 4.63 ein neuer Energiebedarf (\dot{E}_{DR} bzw. $\dot{E}_{Red+Met h}$) berechnet werden kann. Dieser ermöglicht einen besseren Vergleich zwischen Dampfreformierung und Wasserelektrolyse, sowie zwischen der reduzierenden Kalzinierung und anderen Verfahren. Dabei sei jedoch angemerkt, dass bei gewissen Eingabeparameterkonstellationen $\dot{Q}_{Red+Met h}$ negativ sein kann. In diesem Fall gilt $\dot{E}_{Red+Met h} = 0$, da nicht davon ausgegangen wird, dass dieser Wärmestrom anderweitig im System genutzt wird.

$$\dot{E}_{Red+Met h} = \dot{Q}_{Red+Met h} * \eta_{Red+Met h} \quad (4.62)$$

$$\dot{E}_{DR} = \dot{Q}_{DR} * \eta_{DR} \quad (4.63)$$

Nun können sowohl der apparateübergreifende absolute und spezifische Energieverbrauch, als auch die apparateübergreifenden spezifischen CO₂-Emissionen berechnet werden (Gln. 4.64-4.75). Dabei ist den Gleichungen 4.64-4.71 $\dot{E}_{Red+Met h+Elek}$ der absolute Energiebedarf des Systems Wasserstofferzeugung per Elektrolyse + Reduktionsreaktor + Methanisierung, $\dot{E}_{Red+Met h+Elek+ELBO}$ der absolute Energiebedarf des Systems Wasserstofferzeugung per Elektrolyse + Reduktionsreaktor + Methanisierung + Elektrolichtbogenofen, $\dot{E}_{Red+Met h+DR}$ der absolute Energiebedarf des Systems Wasserstofferzeugung per Dampfreformierung + Reduktionsreaktor + Methanisierung und $\dot{E}_{Red+Met h+DR+ELBO}$ der absolute Energiebedarf des Systems Wasserstofferzeugung per Dampfreformierung + Reduktionsreaktor + Methanisierung + Elektrolichtbogenofen. In den Gleichungen 4.68-4.71 sind $e_{DRI,DR}$ der spezifische Energiebedarf zur Eisenschwammerzeugung pro Tonne erzeugtem Eisenschwamm mit Wasserstofferzeugung per Dampfreformierung, $e_{DRI,Elek}$ der spezifische Energiebedarf zur Eisenschwammerzeugung pro Tonne erzeugtem Eisenschwamm mit Wasserstofferzeugung per Elektrolyse, $e_{Stahl,DR}$ der spezifische Energiebedarf zur Stahlerzeugung pro Tonne erzeugtem Stahl mit Wasserstofferzeugung per Dampfreformierung und $e_{Stahl,Elek}$ der spezifische Energiebedarf zur Stahlerzeugung pro Tonne erzeugtem Stahl mit Wasserstofferzeugung per Elektrolyse. In

den Gleichungen 4.72 bis 4.75 sind $CO2_{DRI,DR}$ die spezifischen CO_2 -Emissionen bei Eisenschwammerzeugung pro Tonne erzeugtem Eisenschwamm mit Wasserstoffherzeugung per Dampfreformierung, $CO2_{DRI,Elek}$ die spezifischen CO_2 -Emissionen bei Eisenschwammerzeugung pro Tonne erzeugtem Eisenschwamm mit Wasserstoffherzeugung per Elektrolyse, $CO2_{Stahl,DR}$ die spezifischen CO_2 -Emissionen bei Stahlerzeugung pro Tonne erzeugtem Stahl mit Wasserstoffherzeugung per Dampfreformierung und $CO2_{Stahl,Elek}$ die spezifischen CO_2 -Emissionen bei Stahlerzeugung pro Tonne erzeugtem Stahl mit Wasserstoffherzeugung per Elektrolyse.

$$\dot{E}_{Red+Met h+Elek} = \dot{E}_{Red+Met h} + \dot{E}_{Elek} \quad (4.64)$$

$$\dot{E}_{Red+Met h+Elek+ELBO} = \dot{E}_{Red+Met h} + \dot{E}_{Elek} + \dot{E}_{ELBO} \quad (4.65)$$

$$\dot{E}_{Red+Met h+DR} = \dot{E}_{Red+Met h} + \dot{E}_{DR} \quad (4.66)$$

$$\dot{E}_{Red+Met h+DR+ELBO} = \dot{E}_{Red+Met h} + \dot{E}_{DR} + \dot{E}_{ELBO} \quad (4.67)$$

$$e_{DRI,DR} = \frac{\dot{E}_{Red+Met h+Elek}}{\dot{m}_{F,aus}} \quad (4.68)$$

$$e_{DRI,Elek} = \frac{\dot{E}_{Red+Met h+Elek}}{\dot{m}_{F,aus}} \quad (4.69)$$

$$e_{Stahl,DR} = \frac{\dot{E}_{Red+Met h+Elek+ELBO}}{\dot{m}_{Stahl}} \quad (4.70)$$

$$e_{Stahl,Elek} = \frac{\dot{E}_{Red+Met h+DR+ELBO}}{\dot{m}_{Stahl}} \quad (4.71)$$

$$CO2_{DRI,DR} = \frac{\dot{m}_{CO2,aus,Met h} + \dot{m}_{CO2,aus,DR}}{\dot{m}_{F,aus}} \quad (4.72)$$

$$CO2_{DRI,Elek} = \frac{\dot{m}_{CO2,aus,Met h}}{\dot{m}_{Stahl}} \quad (4.73)$$

$$CO2_{Stahl,DR} = \frac{\dot{m}_{CO2,aus,Met h} + \dot{m}_{CO2,aus,DR}}{\dot{m}_{F,aus}} \quad (4.74)$$

$$CO2_{Stahl,Elek} = \frac{\dot{m}_{CO2,aus,Met h}}{\dot{m}_{Stahl}} \quad (4.75)$$

Bezüglich der Berechnung von Anlagendimensionen soll das Modell aus [8] um die Berechnung der Katalysatormasse für die Methanisierung ergänzt werden. Dafür wird wie bereits erwähnt von einer sequentiellen Methanisierung ausgegangen, bei der zuerst die CO-Methanisierung und danach die CO_2 -Methanisierung stattfindet. Dabei laufen CO- und CO_2 -Methanisierung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ab. Für beide wird getrennt die Katalysatormasse berechnet.

Für die Berechnung der Katalysatormasse $m_{Kat,A}$ der einzelnen Segmente werden isotherme Festbett-Rohrreaktoren angenommen. Die einzelnen Katalysatormassen können mittels Gleichung 4.76 berechnet werden. Darin ist $\dot{n}_{A,0}$ der eintretende Molstrom des limitierenden Eduktes A, X_A der momentane Umsatz der Komponente A während der Reaktion und $X_{A,e}$ der Endumsatz der Komponente A. (A...CO bzw. CO₂).[45]

$$m_{Kat,A} = \dot{n}_{A,0} * \int_0^{X_{A,e}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (4.76)$$

Die beiden verwendeten Zeitgesetze sind in Gleichung 4.77 und 4.78 ersichtlich. Das CO-Zeitgesetz stammt aus [43] und das CO₂-Zeitgesetz aus [44]. Beide wurden mit NiAlO_x-Katalysatoren entwickelt, wobei der Anteil an Nickel des Katalysators für das CO-Zeitgesetz 50 Gew.-% und der für das CO₂-Zeitgesetz 58 Gew.-% betrug. Die Berechnung der in Gleichung 4.77 enthaltenen Adsorptionskonstanten (K_H , K_C) und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k_{CO}) wird in [43] beschrieben. Für die Gleichgewichtskonstante $K_{EQ,CO}$ wurden mit [35] acht Werte von $K_{EQ,CO}$ bei Temperaturen T zwischen 150-500 °C berechnet. Diese Werte wurden dann nach Gleichung 4.79 von der Einheit $mol^{-2}l^2$ zu bar^{-2} umgerechnet.[52] Darin ist R die allgemeine Gaskonstante in J/mol K und Δn die Mol an Produktgas minus der Mol an Eduktgas (= 2 für CO und CO₂-Methanisierung). Basierend auf diesen Werten wurde die Funktion $K_{EQ,CO}(T)$ mit Microsoft Excel 2007 erstellt (Gln. 4.80). Die Berechnung der in Gleichung 4.78 enthaltenen Adsorptionskonstanten (K_{H2O} , K_{OH} , K_{H2}), der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k_{CO2}) und der Gleichgewichtskonstanten ($K_{EQ,CO2}$) wird in [44] beschrieben. Für den Einsatz der Gleichgewichtskonstante $K_{EQ,CO2}$ in Gleichung 4.78 muss diese wiederum von der Einheit $mol^{-2}l^2$ zu bar^{-2} nach Gleichung 4.79 umgerechnet werden. Der gemeinsame Gültigkeitsbereich der beiden Zeitgesetze liegt bei Drücken von 1-10 bar und Temperaturen von 260-400 °C.

$$r'_{CO} = \frac{-k_{CO} * K_C * K_H^2 * p_{CO}^{0.5} * p_{H2}}{(1 + K_C * p_{CO}^{0.5} + K_H * p_{H2}^{0.5})^3} + \frac{k_{CO} * K_C * K_H^2 * p_{CH4} * p_{H2O} * p_{CO}^{0.5} * p_{H2}^{-2} * \frac{1}{K_{EQ,CO}}}{(1 + K_C * p_{CO}^{0.5} + K_H * p_{H2}^{0.5})^3} \quad (4.77)$$

$$r'_{CO2} = k * p_{H2}^{0.5} * \frac{p_{CO2}^{0.5} * \left(1 - p_{CH4} * \frac{p_{H2O}^2}{p_{CO2} * p_{H2}^4 * K_{EQ,CO2}}\right)}{\left(1 + K_{OH} * \frac{p_{H2O}}{p_{H2}^{0.5}} + K_{H2} * p_{H2}^{0.5} + K_{mix} * p_{CO2}^{0.5}\right)^2} \quad (4.78)$$

$$K_{EQ,A} [bar^{-2}] = K_{EQ,A} [mol^{-2}l^2] * (R * T)^{\Delta n} \quad (4.79)$$

$$K_{EQ,CO} [bar^{-2}] = e^{-47,8 * \ln(T) + 313,2} \quad (4.80)$$

Zur Berechnung der Partialdrücke, die in den Zeitgesetzen vorkommen, wird vom idealen Gasgesetz ausgegangen. Somit gilt Gleichung 4.81 (\dot{n}_i ...Molenstrom der Komponente i bei einem bestimmten Umsatz X_A).

$$p_i = \frac{p_{ges} * \dot{n}_i}{\sum \dot{n}_i} \quad (4.81)$$

Der Molenstrom \dot{n}_i kann dabei für die CO-Methanisierung nach den Gleichungen 4.82-87 ausgedrückt werden, während \dot{n}_i für die CO₂-Methanisierung nach den Gleichungen 4.88-93 ausgedrückt werden kann.

$$\dot{n}_{CO} = \dot{n}_{CO,CO-Meth,ein} - X_{CO} * \dot{n}_{CO,CO-Meth,ein} \quad (4.82)$$

$$\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{H_2,CO-Meth,ein} - 3 * X_{CO} * \dot{n}_{CO,CO-Meth,ein} \quad (4.83)$$

$$\dot{n}_{CH_4} = \dot{n}_{CH_4,CO-Meth,ein} + X_{CO} * \dot{n}_{CO,CO-Meth,ein} \quad (4.84)$$

$$\dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2O,CO-Meth,ein} + X_{CO} * \dot{n}_{CO,CO-Meth,ein} \quad (4.85)$$

$$\dot{n}_{N_2} = \dot{n}_{N_2,CO-Meth,ein} \quad (4.86)$$

$$\dot{n}_{CO_2} = \dot{n}_{CO_2,CO-Meth,ein} \quad (4.87)$$

$$\dot{n}_{CO_2} = \dot{n}_{CO_2,CO-Meth,aus} - X_{CO_2} * \dot{n}_{CO_2,CO-Meth,aus} \quad (4.88)$$

$$\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{H_2,CO-Meth,aus} - 4 * X_{CO_2} * \dot{n}_{CO_2,CO-Meth,aus} \quad (4.89)$$

$$\dot{n}_{CH_4} = \dot{n}_{CH_4,CO-Meth,aus} + X_{CO_2} * \dot{n}_{CO_2,CO-Meth,aus} \quad (4.90)$$

$$\dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2O,CO-Meth,aus} + 2 * X_{CO_2} * \dot{n}_{CO_2,CO-Meth,aus} \quad (4.91)$$

$$\dot{n}_{N_2} = \dot{n}_{N_2,CO-Meth,ein} \quad (4.92)$$

$$\dot{n}_{CO} = \dot{n}_{CO,CO-Meth,aus} \quad (4.93)$$

Da das Integral in Gleichung 4.76 aufgrund der Komplexität der Zeitgesetze nicht analytisch gelöst werden kann, wird es grafisch gelöst. Dazu wird die Trapezregel verwendet (Gln. 4.94).[45] Dabei wird das Integral das eigentlich zwischen 0 und dem Endumsatz der jeweiligen Methanisierung (bspw.: $X_{A,e} = 0,9$) zu integrieren ist, in Abschnitte mit der Größe $X_{A,1} - X_{A,0} = 0,01$ für $X_A < 0,99$ und $X_{A,1} - X_{A,0} = 0,001$ für $X_A > 0,99$ zerlegt. Somit wird die Trapezregel bei einer Eingabe von beispielsweise $X_{A,e} = 0,9$ 90-mal durchgeführt und die jeweiligen Ergebnisse summiert, sodass die Summe dem Integral über den gesamten Bereich entspricht. Dadurch können die Katalysatormassen für die CO- und CO₂-Methanisierung nach Gleichung 4.95 berechnet werden.

$$\int_{X_{A,0}}^{X_{A,1}} f(X_A) dX_A = \frac{X_{A,1} - X_{A,0}}{2} * [f(X_{A,0}) + f(X_{A,1})] \quad (4.94)$$

$$m_{Kat,A} = \dot{n}_{A,0} * \sum \left\{ \frac{X_{A,1} - X_{A,0}}{2} * \left[\frac{-1}{r'_A(X_{A,0})} + \frac{-1}{r'_A(X_{A,1})} \right] \right\} \quad (4.95)$$

Als letztes soll das Programm aus [8] um die Berechnung des Massenstromes und der Vorlauftemperatur des Wärmeträgermediums zur Beheizung des Rohrbündelreaktors (\dot{m}_{WTR} bzw. $T_{WTR,ein}$) erweitert werden (Index WTR...Wärmeträger).

Da die Wärmeübertragung bei einem flüssigen Wärmeträgermedium besser ist als bei einem gasförmigen, soll die Berechnung mit einem flüssigen Wärmeträgermedium erfolgen. So liegt die Wärmedurchgangszahl k als Maß für den Wärmedurchgang eines klassischen Rohrbündelwärmetauschers bei $5 - 35 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ bei Gas innerhalb und außerhalb der Rohre und bei $15 - 70 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ bei Gas innerhalb und Flüssigkeit außerhalb der Rohre.[42] Aufgrund des Temperaturniveaus im Reaktorteil von über 400 °C kommt als flüssiges Wärmeträgermedium nur eine Hochtemperatursalzschnmelze (HTS-Schnmelze) in Frage, da Mineralöle nur bis Temperaturen von etwa 300 °C und synthetische Wärmeträger nur bis etwa 400 °C geeignet sind.[42] Als HTS-Schnmelze wird Durferriit ASD Wärmeübertragungssalz gewählt, welches generell bis zu Temperaturen von 620 °C geeignet ist. Bei Temperaturen über 500 °C sollten jedoch speziell legierte Stähle verwendet werden, da der Werkstoffabtrag sonst zu hoch wird. Die Stoffwerte der HTS-Schnmelze wurden aus [42] übernommen wurden.

Zur Modellierung der Wärmeübertragung wird die vorliegende Problemstellung folgendermaßen dargestellt: Es erfolgt ein Wärmeübergang vom Wärmeträgermedium an die Reaktorrohraußenwände, gefolgt von einer Wärmeleitung in den Rohrwänden und einem Wärmeübergang von den Reaktorrohrinnenwänden zur durchströmten Partikelschüttung. Außerdem werden als zusätzliche Randbedingungen definiert, dass die Temperatur in der durchströmten Schüttung im Innenrohr konstant bei Reaktortemperatur bleibt und das Außenrohr perfekt isoliert ist. Die Wärmeübertragung soll dabei über die gesamte Länge des Reaktorsegmentes erfolgen.

Demnach wird die Wärmeübertragung als Wärmedurchgang modelliert, wodurch der zu übertragende Wärmestrom $\dot{Q}_{Red,Reaktor}$ nach Gleichung 4.96 beschrieben werden kann. Darin ist A die Außenfläche eines Reaktorrohres, $N_{Rohr,Red}$ die Anzahl an Rohren des Rohrreaktors, $\Delta T_{WTR,ein}$ die Temperaturdifferenz zwischen HTS-Schmelze und Reaktortemperatur beim Eintritt der HTS-Schmelze in den Wärmeübertrager, $\Delta T_{WTR,aus}$ die Temperaturdifferenz zwischen HTS-Schmelze und Reaktortemperatur beim Austritt der HTS-Schmelze in den Wärmeübertrager und k die Wärmedurchgangszahl. Ebenso kann $\dot{Q}_{Red,Reaktor}$ durch die Änderung der Temperatur der HTS-Schmelze bei der Wärmeübertragung nach Gleichung 4.97 beschrieben werden. Darin ist cp_{WTR} die spezifische Wärmekapazität der HTS-Schmelze bei konstantem Druck. Über Gleichung 4.98 kann dann $T_{WTR,ein}$ aus $\Delta T_{WTR,ein}$ und T_{Red} berechnet werden.

$$\dot{Q}_{Red,Reaktor} = N_{Rohr,Red} * A * k * \frac{\Delta T_{WTR,ein} - \Delta T_{WTR,aus}}{\ln \frac{\Delta T_{WTR,ein}}{\Delta T_{WTR,aus}}} \quad (4.96)$$

$$\dot{Q}_{Red,Reaktor} = \dot{m}_{WTR} * cp_{WTR} * \Delta T_{WTR,ein} - \Delta T_{WTR,aus} \quad (4.97)$$

$$T_{WTR,ein} = \Delta T_{WTR,ein} + T_{Red} \quad (4.98)$$

Dadurch, dass $\Delta T_{WTR,aus}$ als Eingabeparameter festgelegt wird, sind in den Gleichungen 4.96-4.98 alle Parameter außer die Wärmedurchgangszahl k bekannt um \dot{m}_{WTR} und $\Delta T_{WTR,ein}$ berechnen zu können. Die Wärmedurchgangszahl k kann nach Gleichung 4.99 ausgedrückt werden.[53]

$$k = \left(\frac{1}{\alpha_{WTR}} + \frac{d_{a,Rohr,Red}}{2 * \lambda_{Rohr}} * \ln \left(\frac{d_{a,Rohr,Red}}{d_{i,Rohr,Red}} \right) + \frac{d_{a,Rohr,Red}}{d_{i,Rohr,Red} * \alpha_{Schüttung}} \right)^{-1} \quad (4.99)$$

In dieser Gleichung ist $d_{a,Rohr,Red}$ der Außendurchmesser eines Reaktorrohres, $d_{i,Rohr,Red}$ der Innendurchmesser eines Reaktorrohres, $\alpha_{Schüttung}$ der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Reaktorrohr Außenwand und Schmelze, α_{WTR} der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Reaktorrohrinnenwand und durchströmter Schüttung und λ_{Rohr} die Wärmeleitfähigkeit des Materials eines Reaktorrohres.

Als Bezugstemperatur für λ_{Rohr} wird die mittlere Wandtemperatur $T_{W,m}$ verwendet. Diese ist als der lineare Mittelwert der mittleren Wandinnen- und der mittleren Wandaußentemperatur definiert (Gln. 4.100). Die mittlere Wandinnentemperatur $T_{W,i}$ wird dabei über Gleichung 4.101 berechnet und die mittlere Wandaußentemperatur $T_{W,a}$ über Gleichung 4.102.[53] Um λ_{Rohr} bei $T_{W,m}$ bestimmen zu können wird die Wärmeleitfähigkeit eines warmfesten Stahles (1.5415,16Mo3, $T_{max} = 530$ °C) tabellarisch bei den Temperaturen 300 °C, 400 °C, 500 °C und 600 °C im Programm hinterlegt.[42] Die Wärmeleitfähigkeit λ_{Rohr} bei $T_{W,m}$ wird dann durch lineares Interpolieren zwischen den hinterlegten Werten bestimmt.

$$T_{W,m} = \frac{T_{W,i} + T_{W,a}}{2} \quad (4.100)$$

$$T_{W,i} = T_{Reaktor} + \frac{k \cdot d_{a,Rohr,Red}}{\alpha_{Schüttung} \cdot d_{i,Rohr,Red}} * \frac{\Delta T_{WTR, ein} - \Delta T_{WTR, aus}}{\ln \frac{\Delta T_{WTR, ein}}{\Delta T_{WTR, aus}}} \quad (4.101)$$

$$T_{W,a} = \frac{T_{WTR, ein} + T_{WTR, aus}}{2} + \frac{k}{\alpha_{WTR}} * \frac{\Delta T_{WTR, ein} - \Delta T_{WTR, aus}}{\ln \frac{\Delta T_{WTR, ein}}{\Delta T_{WTR, aus}}} \quad (4.102)$$

Da die zur Berechnung von $T_{W,m}$ notwendigen Parameter $T_{WTR, ein}$ bzw. $\Delta T_{WTR, ein}$ jedoch noch nicht bekannt sind, muss die Berechnung iterativ erfolgen. Als Startwert der mittleren Wandtemperatur $T_{W,m, Start}$ wird die Temperatur des Reaktorsegmentes des Reduktionsreaktors T_{Red} gewählt.

Die beiden Wärmeübergangskoeffizienten α_{WTR} und $\alpha_{Schüttung}$ werden aus Nusselt-Beziehungen bestimmt (Gln. 4.103 bzw. 4.148). Als Nusselt-Beziehung für α_{WTR} wird das Modell für einen Rohrbündelwärmetauschers mit Umlenklechen und versetzter Anordnung der Reaktorrohre im Wärmetauschermantel verwendet (Gln. 4.103-4.115 und 4.117-4.133).[42] Die Bezeichnung der Eingabeparameter dieses Modells sind in Tabelle 7 ersichtlich. Des Weiteren verdeutlichen die Abbildungen 27

bis 29 anhand des beispielhaften Aufbaus eines Rohrbündelwärmetauschers die Bestimmung der einzelnen Eingabeparameter.

Tabelle 7: Eingabeparameter des Rohrbündelwärmetauschersmodells.[42]

Bezeichnung	Parameter
Rohrwandstärke eines Rohres des Rohrbündelreaktors	$s_{\text{Rohr,Red}}$
Temperaturdifferenz zwischen Wärmeträger und Reaktortemperatur beim Austritt des Wärmeträgers	$\Delta T_{\text{WTR,aus}}$
Innendurchmesser des Wärmetauschermantels	D_i
Durchmesser des Umlenklechs	D_1
Durchmesser des Rohrbündels	D_B
Durchmesser der Bohrungen für die Rohre des Umlenklechs	d_B
Höhe des Ausschnitts aus dem Umlenklech	H_{Umlenk}
Abstand der Umlenkleche	s
Anzahl der Abdichtungstreifenpaare	n_s
Anzahl der Hauptwiderstände in Querströmung	n_w
Anzahl der Rohre im oberen und unteren Blechausschnitt	n_F
Rohrteilung quer zur Strömungsrichtung	s_1
Rohrteilung in Strömungsrichtung	s_2
Maximale Anzahl an Rohren in einer Reihe quer zur Strömungsrichtung	$n_{\text{Rohr,Reihe}}$

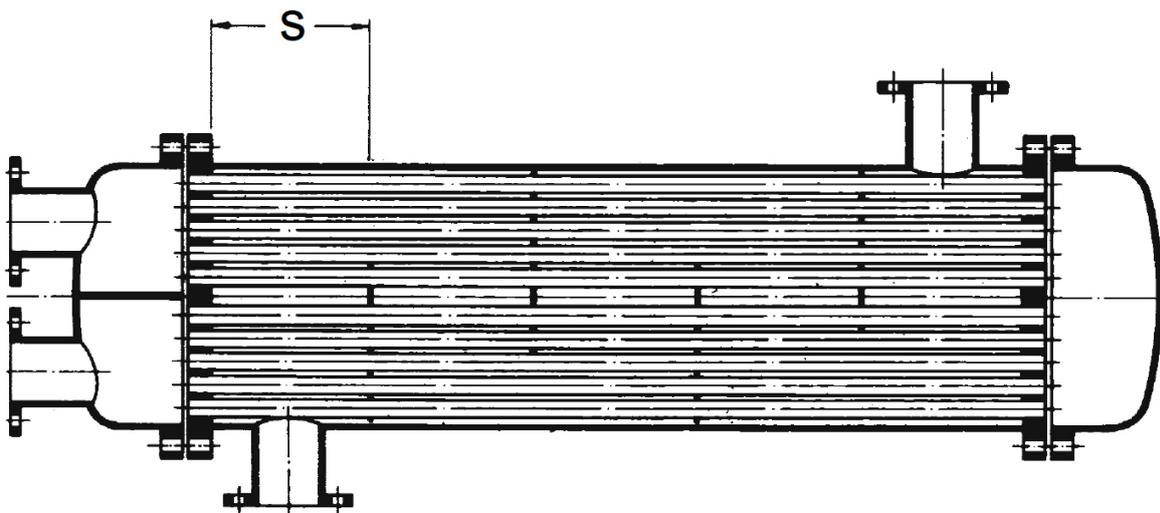


Abbildung 27: Längsschnitt durch einen Rohrbündelwärmetauscher. Adaptiert übernommen aus [42].

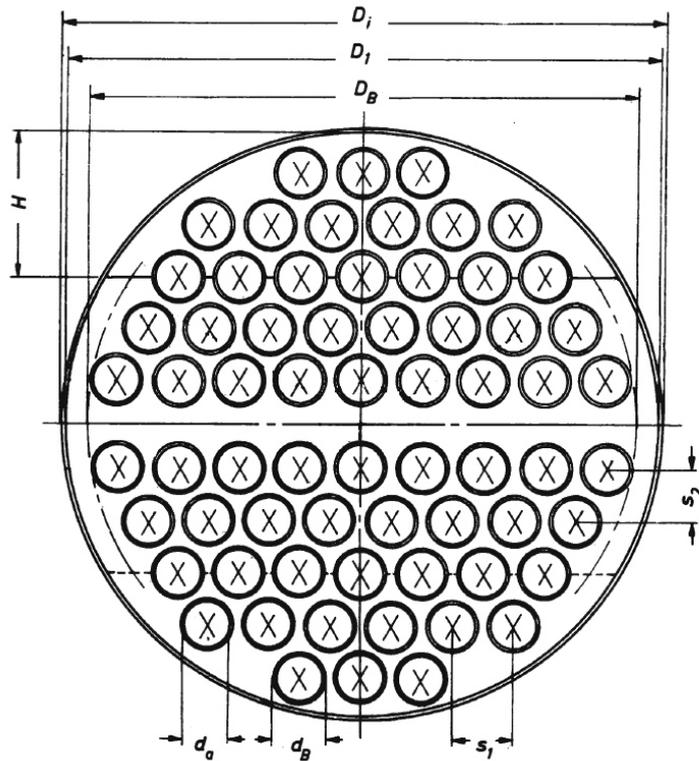


Abbildung 28: Querschnitt durch einen Rohrbündelwärmetauscher mit $n_F=25$ (Rohre, die zur Hälfte im Ausschnitt liegen, werden zur Hälfte berücksichtigt). Adaptiert übernommen aus [42].

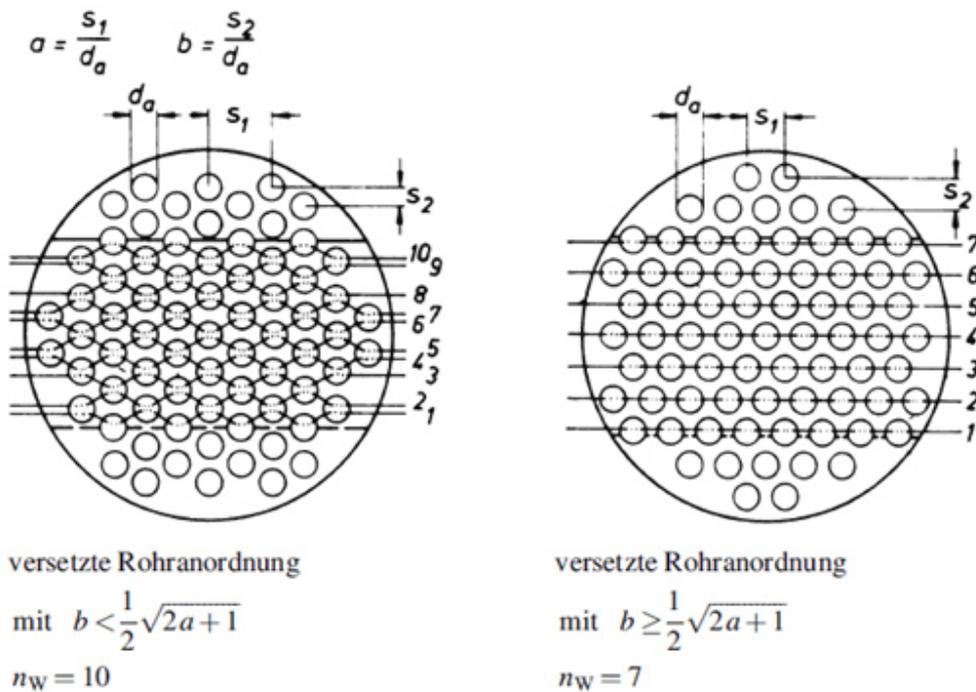


Abbildung 29: Querschnitt durch einen Rohrbündelwärmetauscher der die Bestimmung von n_w darstellt.

Adaptiert übernommen aus [42].

Das Modell für einen Rohrbündelwärmetauscher mit Umlenklechen basiert auf der Nusselt-Beziehung eines quer angeströmten Rohrbündels $Nu_{WTR,Bündel}$, welches durch den Korrekturfaktor f_w an die Strömungsbedingungen in einem Rohrbündelwärmetauscher angepasst wird (Gln. 4.108). In den Gleichungen 4.103-4.108 ist λ_{WTR} die Wärmeleitfähigkeit der HTS-Schmelze, Pr_{WTR} die Prandtlzahl der HTS-Schmelze bei der Standardbezugstemperatur der Stoffwerte, $Pr_{WTR,W}$ die Prandtlzahl bei der Reaktorrohraußenwandtemperatur und η_{WTR} die dynamische Viskosität der HTS-Schmelze. Das verwendete Modell zur Berechnung von α_{WTR} ist gültig für $10 < Re_{WTR} < 10^6$ und $0,6 < Pr_{WTR} < 10^3$. [42]

$$\alpha_{WTR} = \frac{2 * Nu_{WTR} * \lambda_{WTR}}{\pi * d_{a, Rohr, Red}} * K \quad (4.103)$$

$$K = \left(\frac{Pr_{WTR}}{Pr_{WTR,W}} \right)^{0,25} \quad \text{für } Pr_{WTR} > Pr_{WTR,W} \quad (4.104)$$

$$K = \left(\frac{Pr_{WTR}}{Pr_{WTR,W}} \right)^{0,11} \quad \text{für } Pr_{WTR} < Pr_{WTR,W} \quad (4.105)$$

$$Pr_{WTR} = \frac{\eta_{WTR} * c_{pWTR}}{\lambda_{WTR}} \quad (4.106)$$

$$Pr_{WTR,W} = \frac{\eta_{WTR}(T=T_{W,a}) * c_{pWTR}(T=T_{W,a})}{\lambda_{WTR}(T=T_{W,a})} \quad (4.107)$$

$$Nu_{WTR} = Nu_{WTR,Bündel} * f_w \quad (4.108)$$

Dabei wird $Nu_{WTR,Bündel}$ nach den Gleichungen 4.109-4.115 berechnet. Darin ist Nu_0 die Nusseltzahl eines quer angeströmten Einzelrohres, welche durch den Korrekturfaktor f_a an die Strömungsbedingungen eines Rohrbündels mit versetzter Rohranordnung angepasst wird. [42]

$$Nu_{WTR,Bündel} = Nu_0 * f_a \quad (4.109)$$

$$Nu_0 = 0,3 + \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2} \quad (4.110)$$

$$Nu_{lam} = 0,664 * \sqrt{Re_{WTR}} * \sqrt[3]{Pr_{WTR}} \quad (4.111)$$

$$Nu_{turb} = \frac{0,037 * Re_{WTR}^{0,8} * Pr}{1 + 2,443 * Re_{WTR}^{-0,1} * (Pr^{2/3} - 1)} \quad (4.112)$$

$$Re_{WTR} = \frac{\dot{m}_{WTR} * d_{a,Rohr,Red} * \pi}{2 * D_i * s * \psi_{WTR} * \eta_{WTR}} \quad (4.113)$$

$$f_a = 1 + \frac{2}{3 * b} \quad (4.114)$$

$$b = \frac{s_2}{d_{a,Rohr,Red}} \quad (4.115)$$

Als Bezugstemperatur $T_{Bezug,WTR}$ für die benötigten Stoffwerte η_{WTR} , cp_{WTR} und λ_{WTR} soll die mittlere Temperatur der HTS-Schmelze $(T_{WTR,ein} + T_{WTR,aus})/2$ verwendet werden. Die Stoffwerte werden bei den Temperaturen 350 °C, 400 °C, 450 °C und 500 °C tabellarisch hinterlegt. Die Stoffwerte bei der Bezugstemperatur werden durch lineares Interpolieren zwischen den hinterlegten Werten bestimmt. Da die Bezugstemperatur noch nicht bekannt ist, erfolgt auch dieser Teil der Berechnung iterativ. Als Startbezugstemperatur $T_{Bezug,WTR,start}$ wird wiederum T_{Red} gewählt. Für $Pr_{WTR,W}$ sind Stoffwerte η_{WTR} , cp_{WTR} und λ_{WTR} bei der Temperatur $T_{W,a}$ notwendig, welche ebenfalls noch unbekannt ist. Daher benötigt man auch für diese Temperatur einen Startwert $T_{W,a,start}$, für welchen der Wert $T_{Red} + 30$ gewählt wird. Ebenfalls noch nicht bekannt ist der Massenstrom der HTS-Schmelze \dot{m}_{WTR} , weswegen auch für diesen ein Startwert festgelegt werden muss. Dieser wird über Gleichung 4.116 abgeschätzt.

$$\dot{m}_{WTR,start} = \frac{\dot{Q}_{Red,Reaktor}}{cp_{WTR}(T=T_{Red}) * 40} \quad (4.116)$$

Nun fehlt nur noch der Korrekturfaktor f_w für die Berechnung von α_{WTR} . Dieser wird über die Gleichungen 4.117-4.133 berechnet. Darin berücksichtigt der Faktor f_G die wechselnde Anströmrichtung im Rohrbündel, der Faktor f_L die Leckströmung durch die Spalte zwischen Rohren und den Bohrungen für die Rohre im Umlenblech sowie durch den Spalt zwischen Umlenblech und Mantel und der Faktor f_B die Bypassströmung zwischen den äußeren Rohren und dem Mantel. Zur genaueren Erklärung der Parameter zur Berechnung dieser Faktoren siehe [42].

$$f_w = f_G * f_L * f_B \quad (4.117)$$

$$f_G = 1 - R_G + 0,524 * R_G^{0,32} \quad (4.118)$$

$$R_G = \frac{n_F}{n} \quad (4.119)$$

$$f_L = 0,4 * \frac{A_{SRU}}{A_{SG}} + \left(1 - 0,4 * \frac{A_{SRU}}{A_{SG}}\right) * e^{-1,5 * R_L} \quad (4.120)$$

$$A_{SRU} = \left(n - \frac{n_F}{2}\right) * \frac{\pi * (d_B^2 - d_{a,Rohr,Red}^2)}{4} \quad (4.121)$$

$$A_{SG} = \left(n - \frac{n_F}{2}\right) * \frac{\pi * (d_B^2 - d_{a,Rohr,Red}^2)}{4} + \frac{\pi}{4} * (D_i^2 - D_1^2) * \frac{360 - 2 * \arccos\left(\frac{1 - \frac{2 * H_{Umlenk}}{D_1}}{1}\right)}{360} \quad (4.122)$$

$$R_L = \frac{A_{SG}}{A_e} \quad (4.123)$$

$$A_e = s * (D_i - D_1) + n_{Rohr,Reihe} * e \quad (4.124)$$

$$e = s_1 - d_a \text{ für } b \geq \frac{\sqrt{2 * a - 1}}{2} \quad (4.125)$$

$$e = \sqrt{\left(\frac{s_1}{2}\right)^2 + s_2^2} - d_{a,Rohr,Red} \text{ für } b \leq \frac{\sqrt{2 * a - 1}}{2} \quad (4.126)$$

$$f_B = 1 \text{ für } n_s > \frac{n_w}{2} \quad (4.127)$$

$$f_B = e^{-\beta * R_B * \left(1 - \sqrt[3]{2 * \frac{n_s}{n_w}}\right)} \quad (4.128)$$

$$\beta = 1,5 \text{ für } Re_{WTR} < 100 \quad (4.129)$$

$$\beta = 1,35 \text{ für } Re_{WTR} \geq 100 \quad (4.130)$$

$$R_B = \frac{A_B}{A_e} \quad (4.131)$$

$$A_B = 0 \text{ für } e \geq D_i - D_B \quad (4.132)$$

$$A_B = s * (D_i - D_B - e) \text{ für } e < D_i - D_B \quad (4.133)$$

Für $\alpha_{Schüttung}$ wird die Nusseltzahl an der Wand einer in einem Rohr gepackten durchströmten Schüttung berechnet. Diese errechnet sich nach Gleichung 4.134.[42]

$$Nu_{Schüttung} = \left(1,3 + \frac{5 * d_v}{d_{i,Rohr,Red}}\right) * \frac{\lambda_{bed}}{\lambda_{Gas}} + 0,19 * Re_{0,Schüttung}^{0,75} * Pr_{Reaktor, Gas}^{\frac{1}{3}} \quad (4.134)$$

In Gleichung 4.134 ist d_v der volumenäquivalente Kugeldurchmesser der Partikel in der Schüttung und $\frac{\lambda_{bed}}{\lambda_{Gas}}$ die Wärmeleitfähigkeit der durchströmten Schüttung im Ver-

hältnis zur Wärmeleitfähigkeit des strömenden Gases. Ersterer wird nach Gleichung 4.135 berechnet, während $\frac{\lambda_{bed}}{\lambda_{Gas}}$ unter Berücksichtigung der primären Einflussfaktoren (Wärmeleitfähigkeit Fluid und Partikel, Schüttungsporosität) mit den Gleichungen 4.136-4.140 berechnet wird. Die sekundären Einflussfaktoren (Druck, Temperatur, Partikelgrößenverteilung, Partikelform, mechanische und optische Eigenschaften der Partikel, thermodynamische und optische Eigenschaften des Fluids, Partikelabflachung) werden vernachlässigt. In den Gleichungen 4.136 und 4.140 ist $\psi_{Schüttung}$ die Porosität der Schüttung. Die in Gleichung 4.134 notwendige Reynolds- und Prandtlzahl ($Re_{0,Schüttung}$ bzw. $Pr_{Reaktor, Gas}$) werden nach den Gleichungen 4.141 und 4.142 berechnet.[42]

$$d_v = \sqrt[3]{\frac{V_{Partikel} * 6}{\pi}} \quad (4.135)$$

$$k_{bed} = \frac{\lambda_{bed}}{\lambda_{Gas}} = 1 - \sqrt{1 - \psi_{Schüttung}} + \sqrt{1 - \psi_{Schüttung}} * k_C \quad (4.136)$$

$$k_C = \frac{2}{N} * \left(\frac{B}{N^2} * \frac{k_P - 1}{k_P} * \ln\left(\frac{k_P}{B}\right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{N} \right) \quad (4.137)$$

$$N = 1 - \frac{B}{k_P} \quad (4.138)$$

$$B = 1,25 * \left(\frac{1 - \psi_{Schüttung}}{\psi_{Schüttung}} \right)^{\frac{10}{9}} \quad (4.139)$$

$$k_P = \frac{\lambda_{Partikel}}{\lambda_{Gas}} \quad (4.140)$$

$$Re_{0,Schüttung} = \frac{v * d_s * \rho_{Gas}}{\eta_{Gas}} \quad (4.141)$$

$$Pr_{Reaktor, Gas} = \frac{c_p * \eta_{Gas}}{\lambda_{Gas}} \quad (4.142)$$

Für die in Gleichung 4.140 benötigte Wärmeleitfähigkeit der Feststoffpartikel $\lambda_{partikel}$ wird momentan die Wärmeleitfähigkeit von Siderit bei 30 °C verwendet (d.h. $\lambda_{partikel} = 3 \frac{W}{m * K}$).[50] Für ein möglichst genaues Ergebnis sollten die Wärmeleitfähigkeiten des Feststoffeduktes und -produktes ($\lambda_{Feststoffedukt}$ und $\lambda_{Feststoffprodukt}$) bei verschiedenen Temperaturen experimentell ermittelt und im Programm hinterlegt werden. Die Programmstruktur wurde bereits dementsprechend

angepasst – es sind nur mehr die bei den Temperaturen von 200, 300, 400 und 500 °C experimentell ermittelten Daten in die dafür vorgesehenen Felder einzutragen. Da sich die Zusammensetzung des Feststoffes über die Reaktorlänge ändert, wird als Wärmeleitfähigkeit der Partikel der lineare Mittelwert aus Feststoffedukt und -produkt verwendet (Gln. 4.143).[42]

$$\lambda_{Partikel} = \frac{\lambda_{Feststoffedukt} + \lambda_{Feststoffprodukt}}{2} \quad (4.143)$$

Dies gilt auch für die in den Gleichungen 4.140-4.142 benötigten Stoffdaten des Gases. Auch für diese wird von Gasedukten und -produkten der lineare Mittelwert gebildet (Gln. 4.144-4.147).

$$\lambda_{Reaktor, Gas} = \frac{\lambda_{Reaktor, Gas, ein} + \lambda_{Reaktor, Gas, aus}}{2} \quad (4.144)$$

$$c_{p, Reaktor, Gas} = \frac{c_{p, Reaktor, Gas, ein} + c_{p, Reaktor, Gas, aus}}{2} \quad (4.145)$$

$$\eta_{Reaktor, Gas} = \frac{\eta_{Reaktor, Gas, ein} + \eta_{Reaktor, Gas, aus}}{2} \quad (4.146)$$

$$\rho_{Reaktor, Gas} = \frac{\rho_{Reaktor, Gas, ein} + \rho_{Reaktor, Gas, aus}}{2} \quad (4.147)$$

Mit $Nu_{Schüttung}$ kann nun nach Gleichung 4.148 $\alpha_{Schüttung}$ berechnet werden.[42]

$$\alpha_{Schüttung} = \frac{Nu_{Schüttung} * \lambda_{Reaktor, Gas}}{d_a} \quad (4.148)$$

Nun können $\dot{m}_{WTR, Rohr}$ und $T_{WTR, ein}$ mit den Gleichungen 4.96-4.98 berechnet werden. Dabei kann Gleichung 4.96 analytisch nicht gelöst werden. Zur numerischen Lösung dieser Gleichung wird das Newton-Verfahren verwendet (Gln. 4.149), welches solange iteriert wird, bis die Differenz zwischen zwei Durchgängen $|T_{n+1} - T_n|$ geringer als 0,1 ist.[54] Die Ergebnisse für $\dot{m}_{WTR, Rohr}$ und $T_{WTR, ein}$ werden dann als neue Startwerte für die Iteration verwendet. Die Iteration ist zu Ende, sobald sich $\dot{m}_{WTR, Rohr}$ um weniger als 0,01 kg/s und die Bezugstemperatur für die Stoffdaten der HTS-Schmelze $\frac{T_{WTR, ein} + T_{WTR, aus}}{2}$ um weniger als 0,1 °C zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schleifendurchgängen ändert. Falls die eingegebene Temperaturdifferenz $\Delta T_{WTR, aus}$ geringer als die berechnete mittlere logarithmische Temperaturdifferenz

$\frac{\Delta T_{WTR, \text{ein}} - \Delta T_{WTR, \text{aus}}}{\ln \frac{\Delta T_{WTR, \text{ein}}}{\Delta T_{WTR, \text{aus}}}}$ ist, kann Gleichung 4.96 nicht gelöst werden. In diesem Fall wird

die iterative Berechnung abgebrochen und eine Fehlermeldung erscheint, die auffordert $\Delta T_{WTR, \text{aus}}$ zu verringern.

$$T_{n+1} = T_n - \frac{f(T_n)}{f'(T_n)} \quad (4.149)$$

4.5.3 Programmstruktur und -bedienung

Durch die Erweiterung des Programmes mussten auch die Programmstruktur und dessen Bedienung verändert werden. So wurde der VBA-Code von fünf Modulen auf neun erweitert. Die Berechnung der Wärmetauscherlängen musste von Modul 1 auf ein eigenes Modul (Modul 8) ausgelagert werden. In Modul 6 befinden sich die Berechnungen zur Methanisierung, in Modul 7 die Berechnungen zur Wärmeübertragung auf das Reaktorsegment und in Modul 9 die Berechnungen der Wärmeleitfähigkeiten der Partikel, welche für die Berechnung in Modul 4 benötigt werden.

Da nun mehrere Reaktoren betrachtet werden, werden die Indizes mancher Parameter umbenannt, um eine eindeutige Identifikation zu gewährleisten. Dabei handelt es sich um den Index Reaktor, welcher auf den Index Red (für Reduktion) umbenannt wird. Der Index Reaktor steht nun für das Reaktorsegment des Reduktionsreaktors. Außerdem werden der CO-Umsatz der Methanisierung von X_{CO} in $X_{\text{CO, Meth}}$ umbenannt, um eine Verwechslung mit dem eingeführten CO-Umsatz der Dampfreformierung $X_{\text{CO, DR}}$ zu vermeiden.

Die Excel Tabellen wurden ebenfalls teilweise umbenannt. Die Tabelle Reaktor wurde zu Reduktionsreaktor und die Tabelle Ergebnisauswertung zu Parametervariation Reduktionsr. (für Parametervariation Reduktionsreaktor) umbenannt. Die Tabelle Stoffdatenvergleich wurde aufgelöst und deren Inhalt in die Tabelle Stoffwerte als Unterpunkt integriert. Zusätzlich wurden die Tabellen Methanisierung und apparatübergreifende Bilanz hinzugefügt. In der Tabelle Methanisierung sind Zwischenergebnisse zur Berechnung der Stoff- und Energiebilanz der Methanisierung, sowie zur Berechnung der Katalysatormassen der Methanisierung ersichtlich. Die Tabelle apparatübergreifende Bilanz stellt hingegen Zwischenergebnisse der Stoff- und Energiebilanz der verschiedenen Wasserstofferzeugungsverfahren und des Elektrolicht-

bogenofens, sowie die Zwischenergebnisse der Berechnung von apparateübergreifenden CO₂- und Energiebilanzen dar. Die Zwischenergebnisse zur Wärmeübertragung auf das Reaktorsegment des Reduktionsreaktors wurden als Unterpunkt in der Reduktionsreakortabelle angefügt.

Da sich die Abfolge der Berechnung durch den Benutzer nun in drei Schritte gliedert, werden anstelle einer Schaltfläche zur Berechnung drei Schaltflächen eingefügt. Mit der ersten Schaltfläche „Berechnung Stoffbilanz, Energiebilanz und Dimensionen des Reduktionsreaktors“ werden Stoff- und Energiebilanz, sowie Rohrlänge und Rohranzahl des Reduktionsreaktors berechnet. Basierend auf diesen Ergebnissen kann der Benutzer nun die Eingabeparameter für die Methanisierung wählen und durch Betätigen der zweiten Schaltfläche „Berechnung Stoffbilanz, Energiebilanz und Dimensionen der Methanisierung“ die Stoff- und Energiebilanz sowie die Katalysatormassen der Methanisierung vom Programm berechnen lassen. Ebenfalls basierend auf den Ergebnissen der Berechnungen zum Reduktionsreaktor kann der Benutzer die Eingabeparameter zur Berechnung des Massenstromes und der Vorlauftemperatur des Wärmeträgermediums wählen. Die iterative Berechnung dieser beiden Werte wird wiederum durch Betätigen der zugehörigen Schaltfläche „Berechnung Massenstrom und Vorlauftemperatur des Wärmeträgermediums“ gestartet. Unter dieser Schaltfläche sind vom Benutzer noch Eingabeparameter für die apparateübergreifende Stoff- und Energiebilanz einzugeben. Da für diese Berechnungen allerdings kein hinterlegter VBA-Code notwendig ist, muss hier keine Schaltfläche betätigt werden. Die ausgegebenen Ergebnisse in den Excel Tabellen sind gültig, nachdem die Berechnungen zum Reduktionsreaktor und zur Methanisierung durchgeführt worden sind. Des Weiteren sei bei der Auswahl der Eingabeparameter für die Berechnung des Massenstromes und der Vorlauftemperatur des Wärmeträgermediums noch darauf hingewiesen, dass wenn die Berechnung ohne Abdichtungsstreifenpaare erfolgen soll, bei den Parametern n_s und n_w einfach „0“ eingetragen werden kann, beziehungsweise die Felder für diese Parameter einfach leer gelassen werden können.

4.5.4 Auswahl der Eingabeparameter

Für die Berechnung der Ergebnisse des erweiterten Modells sollen die Eingabeparameter aus den Tabellen 8-11 verwendet werden. Dabei sind in Tabelle 8 die Ein-

gabeparameter zur Berechnung von Stoffbilanz, Energiebilanz und Dimensionen des Reduktionsreaktors, in Tabelle 9 Eingabeparameter zur Berechnung von Stoffbilanz, Energiebilanz und Katalysatormasse der Methanisierung, in Tabelle 10 die Eingabeparameter zur Berechnung der apparateübergreifenden Energie- und Stoffbilanz und in Tabelle 11 die Eingabeparameter zur Berechnung von Massenstrom und Vorlauf-temperatur des Wärmeträgermediums zur Beheizung des Reduktionsreaktors dargestellt.

Tabelle 8: Eingabeparameter zur Berechnung von Stoffbilanz, Energiebilanz und Dimensionen des Reduktionsreaktors.

Bezeichnung	Parameter	Wert	Einheit
eintretender Massenstrom an Aufgabegut (Feinerz)	$\dot{m}_{F,ein}$	2	Mio. t a ⁻¹
Betriebsstunden pro Jahr	$t_{Betrieb}$	8000	h
H ₂ Verhältnis (=H _{2,Tatsächlich} /H _{2,stöchiometrisch})	H	9,47	-
Feststoffzusammensetzung Eintritt	Fe	34,6	Gew.-%
	CaO	4,21	Gew.-%
	SiO ₂	5,86	Gew.-%
	MgO	3,54	Gew.-%
	Mn	2,1	Gew.-%
	Al ₂ O ₃	1,42	Gew.-%
	Na ₂ O	0,031	Gew.-%
	K ₂ O	0,555	Gew.-%
Gewichtsverhältnis N ₂ zu H ₂ im eintretenden Gasstrom	N	0	-
Partikelform	Kugel		
Kugeldurchmesser	$d_{Partikel}$	10	mm
Bei dieser Partikelform ist nur ein Parameter notwendig	-		-
Hohlraumanteil Schüttung	ψ	0,5	-
Schüttdichte des Aufgabegutes	$\rho_{F,ein}$	1,7	t m ⁻³
Sinkgeschwindigkeit oder Länge des Reaktorsegmentes?	Sinkgeschwindigkeit		
Sinkgeschwindigkeit des Feststoffes	v_{sink}	3,5	m h ⁻¹
Temperatur im Reaktorsegment des Reduktionsreaktors	T_{Red}	425	°C
Druck im gesamten Reduktionsreaktor	P_{Red}	1	bar
Innendurchmesser eines Rohres	$d_{i,Rohr,Red}$	200	mm
Temperatur des eintretenden Feststoffes	$T_{F,ein}$	25	°C
Temperatur des eintretenden Gases	$T_{G,ein}$	25	°C
Temperaturdifferenzen vorgeben oder abschätzen lassen?	vom Programm abschätzen		
Temperaturdifferenz $T_{F,R,WT} - T_{G,WT,R}$	$\Delta T_{WT-Gein}$	13,00	°C
Temperaturdifferenz $T_{G,R,WT} - T_{F,WT,R}$	$\Delta T_{WT-Gaus}$	26,00	°C
Reaktionsenthalpie als vorgegebenen Wert oder mit Bildungsenthalpien berücksichtigen?	mit Bildungsenthalpien		
Reaktionsmodell	Reaktion n-ter Ordnung		

relativer Umsatz des Feststoffes	X_{FZ}	90	%
Reaktionsordnung	n	1	-
Hochzahl Druckabhängigkeit	c	0	-
Aktivierungsenergie für Arrhenius-Gleichung	E_A	142,4	kJ mol^{-1}
Stoßfaktor für Arrhenius-Gleichung	A	2,275E+08	min^{-1}
molares Verhältnis der Produktzusammensetzung (v:x:y:z=FeO:Fe ₂ O ₃ :Fe ₃ O ₄ :Fe)	v	30	-
	x	1	-
	y	10	-
	z	2	-

Die Eingabeparameter in Tabelle 8 wurden nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- Die Werte für $\dot{m}_{F,\text{ein}}$, d_{Partikel} , $\rho_{F,\text{ein}}$, die Partikelform Kugel und die Eintrittszusammensetzung des Feinerzes beziehen sich auf Daten von Erz vom Erzberg.
- Die Werte für ψ und t_{Betrieb} sind Schätzwerte.
- Für T_{Red} und P_{Red} wurden die Höchstwerte gewählt bei denen das verwendete Modell gültig ist.
- Die Produktzusammensetzung sowie das Reaktionsmodell und alle damit verbundenen Parameter zur Berechnung der Verweilzeit (X_{FZ} , n, c, E_A und A) basieren auf Messdaten aus Versuchen mit einem Forschungsreaktor am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.
- Die Werte für $d_{i,\text{Rohr,Red}}$ und v_{sink} wurden so gewählt, dass sie zu N_{Rohr} passen und somit eine technische Umsetzung des Rohrbündelreaktors bei gleichzeitig guter Wärmeübertragung möglich ist.
- Die beiden Temperaturdifferenzen $\Delta T_{\text{WT-Gein}}$ und $\Delta T_{\text{WT-Gaus}}$ werden vom Programm so berechnet, dass sie ein Minimum darstellen, wobei die Temperatur des austretenden Gases nicht unter dem Wassertaupunkt liegen darf und für beide eine Mindesttemperaturdifferenz von 1 °C festgelegt wird.
- Für H wird ein Wert gewählt, der notwendig ist, damit ein CO₂-Umsatz von 80 % in der Methanisierung erreicht wird.
- Auf eine Beimengung von Stickstoff soll vorerst verzichtet werden, wodurch sich für N der Wert 0 ergibt.

Tabelle 9: Eingabeparameter zur Berechnung von Stoffbilanz, Energiebilanz und Katalysatormasse der Methanisierung.

Bezeichnung	Parameter	Wert	Einheit
relativer Umsatz der CO-Methanisierung	$X_{\text{CO,Meth}}$	99,99	%
gewünschter relativer Umsatz der CO ₂ -Methanisierung	X_{CO_2}	80	%
Temperatur der Methanisierung	T_{Meth}	290	°C
Druck der Methanisierung	P_{Meth}	10	bar

Die Eingabeparameter in Tabelle 9 wurden hingegen nach den folgenden Kriterien ausgewählt:

- Für $X_{\text{CO,Meth}}$ und X_{CO_2} werden Werte nahe den Gleichgewichtswerten verwendet.
- T_{Meth} und P_{Meth} wurden so gewählt, dass bei diesen Werten sowohl eine CO- als auch eine CO₂-Umsetzung möglich ist, beide Reaktionsmodelle zur Berechnung der Katalysatormassen gültig sind und der Gleichgewichtsumsatz der CO₂ Methanisierung bei umsetzbaren Katalysatormassen verhältnismäßig hoch ausfällt.

Tabelle 10: Eingabeparameter zur Berechnung der apparateübergreifenden Energie- und Stoffbilanz.

Bezeichnung	Parameter	Wert	Einheit
Wirkungsgrad der Elektrolyse	η_{Elek}	0,8	-
Wirkungsgrad der Dampfreformierung	η_{DR}	0,75	-
Wirkungsgrad des Systems Reduktionsreaktor + Methanisierung	$\eta_{\text{Red+Meth}}$	0,8	-
relativer Umsatz der CH ₄ -Reformierung	X_{CH_4}	79	%
relativer Umsatz der CO-Konvertierung (WGS-Reaktion)	$X_{\text{CO,CO-Konv}}$	68	%
Prozent des in der magnetischen Aufkonzentrierung und im Elektrolichtbogenofen abgetrennten Massenstromes bezogen auf den Massenstrom des eingesetzten Eisenschwamms	$m_{\text{ab,ELBO+MA}}$	53,13	%
Energiebedarf des Elektrolichtbogenofens pro Tonne erzeugtem Rohstahl	e_{ELBO}	500	kWh t ⁻¹

Die Werte der Eingabeparameter in Tabelle 10 wurden folgendermaßen ausgewählt:

- Die Werte für η_{Elek} , η_{DR} , e_{ELBO} basieren auf direkten Werten aus der Literatur.[25], [37]
- Die Werte für $X_{\text{CO,CO-Konv}}$, X_{CH_4} wurden unter der Annahme des idealen Gasgesetzes aus den Stromzusammensetzungen einer beispielhaften Dampfreformierungsanlage dargestellt in [39] berechnet.
- Für $\eta_{\text{Red+Meth}}$ wird 0,8 angenommen. Für diesen Schätzwert wurden Wärmeverluste an die Umgebung und die Widerstandsverluste einer elektrischen Heizung des Wärmeträgermediums in Betracht gezogen.
- Für $m_{\text{ab,ELBO+MA}}$ wird vereinfachend angenommen, dass alle Elemente außer Eisen abgetrennt werden. Somit kann $m_{\text{ab,ELBO+MA}}$ aus dem Eisengehalt des Feststoffproduktes des Reduktionsreaktors berechnet werden (Gln. 4.150).

$$m_{\text{ab,ELBO+MA}} = 100 - Fe_{\text{F,aus}} \quad (4.150)$$

Tabelle 11: Eingabeparameter zur Berechnung der Wärmeübertragung auf den Reduktionsreaktor.

Bezeichnung	Parameter	Wert	Einheit
Rohrwandstärke eines Rohres des Rohrbündelreaktors	$s_{\text{Rohr,Red}}$	5	mm
Temperaturdifferenz zwischen Wärmeträger und Reaktortemperatur beim Austritt des Wärmeträgers	$\Delta T_{\text{WTR,aus}}$	8	°C
Innendurchmesser des Wärmetauschermantels	D_i	12	m
Durchmesser des Umlenklechs	D_1	11,75	m
Durchmesser des Rohrbündels	D_B	11,5	m
Durchmesser der Bohrungen für die Rohre des Umlenklechs	d_B	0,61	m
Höhe des Ausschnitts aus dem Umlenklech	H_{Umlenk}	1,75	m
Abstand der Umlenkleche	s	4	m
Anzahl der Abdichtungstreifenpaare	n_s	0	Anzahl Paare
Anzahl der Hauptwiderstände in Querströmung	n_w		Stück
Anzahl der Rohre im oberen und unteren Blechausschnitt	n_F	150	Stück
Rohrteilung quer zur Strömungsrichtung	s_1	0,7	m
Rohrteilung in Strömungsrichtung	s_2	0,65	m
Maximale Anzahl an Rohren in einer Reihe quer zur Strömungsrichtung	$n_{\text{Rohr,Reihe}}$	70	Stück
Wärmeleitfähigkeit des Feststoffeduktes	$\lambda_{\text{Feststoffedukt}}$	3	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit des Feststoffproduktes	$\lambda_{\text{Feststoffprodukt}}$	3	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$

Die Eingabeparameter in Tabelle 11 wurden wiederum wie folgt ausgewählt:

- Für s_1 und s_2 werden Schätzwerte basierend auf $d_{a,Rohr,Red}$ verwendet.
- D_B wird aus $N_{Rohr,Red}$, s_1 und s_2 abgeschätzt. Dazu wird die einnehmende Fläche eines Rohres inklusive der zu diesem Rohr zählende Rohrzwischenfläche als $A_{Rechteck}$ definiert, welche nach Gleichung 4.151 berechnet werden kann. Darauf basierend kann die Querschnittsfläche des Rohrbündels $A_{Bündel}$ und D_B berechnet werden (Gln. 4.152 und 4.153).

$$A_{Rechteck} = s_1 * s_2 \quad (4.151)$$

$$A_{Bündel} = N_{Rohr,Red} * A_{Rechteck} \quad (4.152)$$

$$D_B = \sqrt{\frac{4 * A_{Bündel}}{\pi}} \quad (4.153)$$

- Für $s_{Rohr,Red}$, D_1 , D_i , d_b , H_{Umlenk} und s wurden Schätzwerte basierend auf $l_{Reaktor}$, $d_{a,Rohr,Red}$ und D_B verwendet.
- Die Werte für $n_{Rohr,Reihe}$ und n_F können mit D_B und H_{Umlenk} abgeschätzt werden (Gln. 4.154-4.157). Darin ist α_{Umlenk} der Kreisbogenwinkel des Umlenkblechs und A_{Umlenk} die Fläche des Umlenkblechs.

$$n_{Rohr,Reihe} = \frac{D_B - d_a}{s_1} \quad (4.154)$$

$$\alpha_{Umlenk} = 2 * \arccos\left(1 - \frac{2 * H}{D_B}\right) \quad (4.155)$$

$$A_{Umlenk} = \frac{\alpha_{Umlenk} * D_B^2}{8} - \sqrt{\left(\frac{D_B}{2}\right)^2 - \left(\frac{D_B}{2} - H\right)^2} * \left(\frac{D_B}{2} - H\right) \quad (4.156)$$

$$n_F = 2 * \frac{A_{Umlenk}}{A_{Rechteck}} \quad (4.157)$$

- Es sollen keine Abdichtungsstreifenpaare verwendet werden, daher gilt $n_s=0$ und n_w hat keine Relevanz für die Berechnung.

-
- $\Delta T_{WTR,aus}$ wird so gewählt, dass eine Vorlauftemperatur von 500 °C nicht überschritten wird, da dann ein hochlegierter Stahl für die Reaktorrohre und den Wärmetauschermantel verwendet werden muss.
 - Für $\lambda_{Feststoffedukt}$ und $\lambda_{Feststoffprodukt}$ wird die Wärmeleitfähigkeit von $FeCO_3$ bei 30 °C verwendet.

4.5.5 Ergebnisdiskussion

Eine Auswahl der berechneten Ergebnisse mit den in Tabelle 8-11 dargestellten Eingabeparametern ist in den Tabellen 12,13,14 und 19 ersichtlich. Dabei sind in Tabelle 12 Ergebnisse zur Stoff- und Energiebilanz des Reduktionsreaktors sowie zu den Dimensionen des Reduktionsreaktors, in Tabelle 13 Ergebnisse zur Stoff- und Energiebilanz der Methanisierung sowie zu den Katalysatormassen der Methanisierung, in Tabelle 14 Ergebnisse zur apparatübergreifenden Stoff- und Energiebilanz und in Tabelle 19 Ergebnisse zur Wärmeübertragung auf den Reduktionsreaktor dargestellt.

Betrachtet man die Ergebnisse zur Stoff- und Energiebilanz des Reduktionsreaktors in Tabelle 12, so seien vor allem der geringe Eisengehalt (47 Gew.-%) und der geringe Metallisierungsgrad (4 %) des Feststoffproduktes vom Reduktionsreaktor erwähnt. Diese sind weit entfernt von anderen Direktreduktionsverfahren wie dem Midrex-Prozess, bei dem Eisengehalte von 90-94 % und Metallisierungsgrade von 92-95 % mit oxidischen Erzen als Einsatzstoff erreicht werden. Mit dem Eisengehalt von 47 Gew.-% liegt man genau in dem Bereich, welchen das Erz vom Erzberg nach dem Rösten aufweist – nämlich in etwa 50 Gew.-%. Bei der nach dem Reduktionsreaktor vorgesehenen magnetischen Aufkonzentrierung sollte der Eisengehalt allerdings noch einmal erhöht werden können. Des Weiteren wird beim Berechnungsprogramm die Produktzusammensetzung der eisenhaltigen Komponenten und damit sowohl der Eisengehalt als auch der Metallisierungsgrad teilweise vorgegeben. Die verwendeten Werte beziehen sich zwar auf Messwerte aus dem Labor, jedoch entsprach dabei vor allem der Parameter H bei den Versuchen nicht dem der Eingabewerte für die Stoff- und Energiebilanz Berechnung. Dieser weist einen Wert von 9,47 auf, die Menge an eingesetzten Wasserstoff weicht also stark von der für die Reduktion stöchiometrisch benötigten Menge ab ($H=1$). In dem im Programm hinterlegten Modell

wird der überschüssige Wasserstoff als inert betrachtet, was nicht der Realität entspricht. So wurde in [33] festgestellt, dass ein geringerer Wasserstoffgehalt im Reduktionsgas sich negativ auf die Entstehung von elementarem Eisen auswirkt. Es wurde nämlich beobachtet, dass die Umwandlung der durch die Reaktionen nach Gleichung 4.8-4.10 entstehenden Metalloxide zu elementarem Eisen, in verdünnter Wasserstoffatmosphäre deutlich unvollständiger abläuft, als in reinem Wasserstoff.

Tabelle 12: Auswahl der berechnete Variablen der Stoff- und Energiebilanz sowie der Dimensionen des Reduktionsreaktors (Eingabeparameter in Tabelle 8 ersichtlich).

Bezeichnung	Variable	Wert	Einheit
relative Massenabnahme des Feststoffes	$\dot{m}_{F,Verlust}$	-26,18	%
eintretender Massenstrom an Gas	$\dot{m}_{G,ein}$	11,30	t h ⁻¹
austretender Massenstrom an Gas	$\dot{m}_{G,aus}$	76,78	t h ⁻¹
stöchiometrisch benötigter H ₂ -Strom inkl. Methanisierung	$\dot{m}_{H_2,ein,stöch}$	10,48	t h ⁻¹
Rohranzahl	$N_{Rohr,Red}$	1338	Stück
Gesamte Rohrlänge	$l_{Rohr,Red}$	28,84	m
Rohrlänge des Reaktorsegmentes	$l_{Reaktor}$	26,65	m
Rohrlänge des Wärmetauschersegmentes am Gasaustritt	$l_{WT-Gaus}$	0,31	m
Rohrlänge des Wärmetauschersegmentes am Gaseintritt	$l_{WT-Gein}$	1,89	m
benötigte Wärmeleistung im Reaktorsegment	$\dot{Q}_{Red,Reaktor}$	44,26	MW
Temperatur des austretenden Feststoffes	$T_{F,aus}$	25,02	°C
Temperatur des austretenden Gases	$T_{G,aus}$	40,71	°C
Wassertaupunkt des austretenden Gases	$T_{H_2O,tau}$	40,40	°C
Feststoffzusammensetzung Austritt	FeCO ₃	9,72	Gew.-%
	FeO	37,86	Gew.-%
	Fe ₂ O ₃	1,40	Gew.-%
	Fe ₃ O ₄	13,56	Gew.-%
	Fe	1,96	Gew.-%
	MgCO ₃	0,15	Gew.-%
	MgO	0,63	Gew.-%
	MnCO ₃	0,60	Gew.-%
	MnO	3,31	Gew.-%
	CaMg(CO ₃) ₂	18,75	Gew.-%
Nicht zersetzbar (SiO ₂)	12,07	Gew.-%	

Gaszusammensetzung Austritt Reaktorsegment	CH ₄	0,88	Gew.-%
	H ₂ O	11,88	Gew.-%
	CO	17,55	Gew.-%
	CO ₂	56,53	Gew.-%
	H ₂	13,16	Gew.-%
	N ₂	0,00	Gew.-%
Eisengehalt des austretenden Feststoffes	Fe _{F,aus}	46,87	Gew.-%
Metallisierungsgrad des austretenden Feststoffes	Me _{F,aus}	4,19	%
benötigte Wärmeleistung zur zusätzlichen Erwärmung des Feststoffes auf Reaktortemperatur	Q̇ _F	1,65	MW
benötigte Wärmeleistung zur zusätzlichen Erwärmung des Gases auf Reaktortemperatur	Q̇ _G	0,58	MW
benötigte Wärmeleistung des gesamten Reduktionsreaktor	Q̇ _{Red}	46,50	MW

Außerdem kann man aus dem Bauer-Glässner Diagramm für das Reduktionsmittel Wasserstoff schließen, dass hohe Temperaturen und hohe Wasserstoffgehalte die Bildung von elementarem Eisen positiv beeinflussen (Abbildung 30). So zeigt das Bauer-Glässner Diagramm die thermodynamisch stabile Phase des Eisens in Abhängigkeit von Temperatur und H₂O-Gehalt in einem H₂/H₂O-Gemisch als Reduktionsgas. Somit kann davon ausgegangen werden, dass ein erhöhter Wasserstoffgehalt im Reduktionsgas und eine erhöhte Temperatur im Reduktionsreaktor die Anteile an Eisenoxiden im Produkt verringern würde. Dies müsste jedoch in weiteren Versuchen mit dem Reduktionsreaktor untersucht werden. Aus thermodynamischer Sicht müsste, wie es aus Abbildung 23 hervorgeht, eine totale Reduktion auf alle Fälle möglich sein. Mit einem Eisengehalt von 47 Gew.-% und einem Metallisierungsgrad von 4 % ist eine Umsetzung als eigenständige Anlage mit Elektrolichtbogenofen jedoch kaum vorstellbar. Somit könnte die reduzierende Kalzinierung in dieser Form nur als Teil des Aufbereitungsverfahrens für den Hochofenprozess eingesetzt werden.

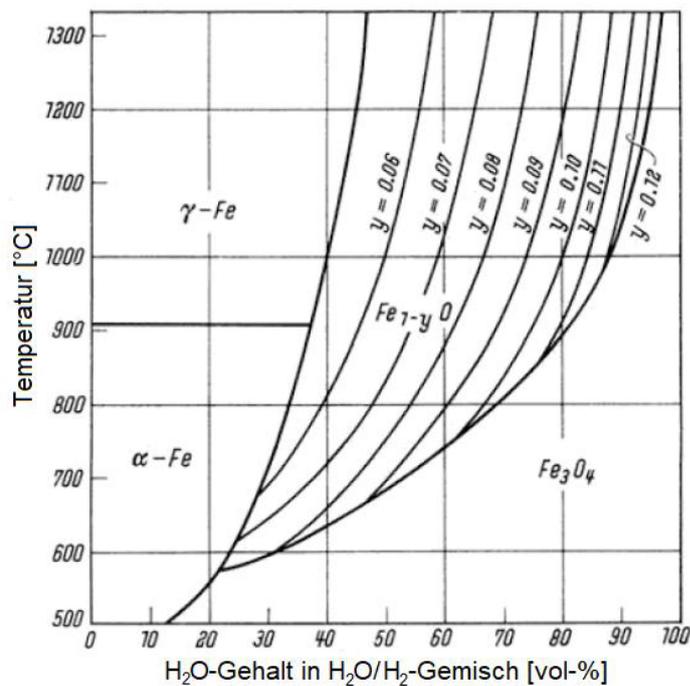


Abbildung 30: Bauer-Glässner Diagramm für Wasserstoff als Reduktionsmittel. Dieses zeigt die stabile Phase des Eisens in Abhängigkeit der Temperatur und des H₂O-Gehaltes in einem H₂O/H₂-Gemisch.[59]

Betrachtet man die Anlagendimension des Reduktionsreaktors in Tabelle 12, so ist der Reaktor etwa 29 Meter lang und weist etwa 1300 Rohre mit einem Außendurchmesser von 220 Millimeter auf. Um die 1300 Rohre unterzubringen ist in etwa ein Durchmesser des Wärmetauschermantels des Rohrbündelreaktors von 10 Meter notwendig (berechnet nach Glgn. 4.151-4.153). Diese Parameter sind allerdings stark von der Sinkgeschwindigkeit abhängig. Verringert man diese beispielsweise von 3,5 Meter pro Stunde auf 1 Meter pro Stunde ergibt sich eine Länge des Rohrreaktors von etwa 8,6 Metern und eine Rohrzahl von etwa 4700 Stück, welche in etwa einen Wärmetauschermanteldurchmesser von 18,5 Meter zur Folge haben. Außerdem kann wahrscheinlich durch Erhöhung der Temperatur die Reaktorlänge weiter reduziert werden, da das Modell jedoch nur bis zu Temperaturen von 425 °C gültig ist, sind dazu keine Berechnungen möglich. Somit sind die Dimensionen des Reduktionsreaktors stark von den gewählten Eingabeparametern abhängig und es müssten diese so gewählt werden, dass der Reduktionsreaktor technisch optimal realisierbar ist. Des Weiteren fällt bei den Dimensionen des Reduktionsreaktors auf, dass die Wärmetauschersegmente im Verhältnis zu den Reaktorsegmenten sehr kurz sind. Dies liegt unter anderem daran, dass im Vergleich zu beispielsweise einer Wärmeübertragung auf eine Rohrwand, die Austauschfläche natürlich ungemein größer ist

und damit für die Übertragung des Wärmestromes nur eine geringe Länge benötigt wird.

Auch kann man Tabelle 12 entnehmen, dass der Bedarf an Wasserstoff bei den gewählten Eingabeparametern 11,3 Tonnen pro Stunde beträgt, was knapp 126.000 Nm³/h entspricht. Zum Vergleich: Die größten Wasserstofferzeugungsanlagen auf Basis von Wasserelektrolyse weisen eine Kapazität von etwa 28.000 Nm³/h auf.[37] Die technische Umsetzung mit einer Wasserstofferzeugung per Wasserelektrolyse könnte als derzeit auch aufgrund der benötigten Kapazitäten nicht umsetzbar sein.

Bezüglich der Dampfreformierung bietet beispielweise die Firma Linde, welche einer der führenden Hersteller für Dampfreformierungsanlagen ist, Dampfreformer mit einer Produktion von bis zu 120.000 Nm³/h Synthesegas an.[55] Daher könnte eine technische Umsetzung per Dampfreformierung unter Umständen leichter umsetzbar sein. Auch müsste untersucht werden, ob eine Wasserstoffproduktion, welche teilweise durch Dampfreformierung und teilweise durch Elektrolyse erfolgt aus ökonomischer und ökologischer Sicht Sinn machen würde.

Bei den Ergebnissen der Stoffbilanz der Methanisierung in Tabelle 13 fällt auf, dass das austretende Gas einen sehr hohen Anteil an Wasser aufweist. Dieser verringert bereits während der Methanisierung die Reaktionsgeschwindigkeit und ist mit dafür verantwortlich, dass der Gleichgewichtsumsatz der CO₂-Methanisierung auf etwa 80 % begrenzt ist. Außerdem ist aufgrund des hohen Wasseranteils die notwendige Wasserstoffmenge für die Methanisierung des Kohlendioxids um 0,82 Tonnen pro Stunde größer als diese stöchiometrisch notwendig wäre. Dieser Überschuss ist notwendig um einen molaren CO₂-Umsatz von 80 % bei der CO₂-Methanisierung zu erreichen. Bei einer Abtrennung des Wassers vor der Methanisierung würde der molare CO₂-Umsatz gerade einmal um etwa 1 % steigen und bei einer Abtrennung des Wassers zwischen CO und CO₂-Methanisierung um etwa 2 %. Dieser Aufwand würde sich also vermutlich nicht rechtfertigen. Aufgrund des Restgehaltes an CO₂ im aus der Methanisierung austretenden Gas ist eine CO₂ Abtrennung, beispielsweise mit einem Aminwäscher [36], unerlässlich um ein möglichst reines CH₄ als Nebenprodukt zu gewinnen.

Tabelle 13: Auswahl der berechneten Variablen der Stoff- und Energiebilanz sowie der Katalysatormassen der Methanisierung (Eingabeparameter in Tabelle 9 ersichtlich).

Bezeichnung	Variable	Wert	Einheit
benötigte Wärmeleistung zur Vorwärmung für die Methanisierung	$\dot{Q}_{\text{Vor,Meth}}$	15,20	MW
Wärmebilanz der Methanisierung exkl. Vorwärmung	\dot{Q}_{Meth}	-67,66	MW
benötigte Katalysatormasse CO-Methanisierung	$m_{\text{Kat,CO}}$	718,14	kg
benötigte Katalysatormasse CO ₂ -Methanisierung	$m_{\text{Kat,CO}_2}$	8646,45	kg
Gaszusammensetzung Austritt Methanisierung	CH ₄	27,43	Gew.-%
	H ₂ O	60,20	Gew.-%
	CO	0,00	Gew.-%
	CO ₂	11,31	Gew.-%
	H ₂	1,06	Gew.-%
	N ₂	0,00	Gew.-%

Außerdem erkennt man in Tabelle 13, dass der Wärmestrom, der bei der Methanisierung frei wird, um rund 21,7 MW größer ist als jener, der für den Reduktionsreaktor benötigt wird. Eine Wärmekopplung macht also absolut Sinn und ist für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses vermutlich unerlässlich. Ein Problem bei der Wärmekopplung könnte allerdings das geringe Temperaturniveau der Methanisierung darstellen. Somit müsste die HTS-Schmelze, welche als Wärmeträgermedium fungiert und nach dem Reduktionsreaktor eine Temperatur von etwa 430 °C aufweist, gekühlt werden, damit diese als Kühlmedium für die Methanisierung fungieren kann. Nach der Methanisierung müsste diese wieder aufgeheizt werden.

Betrachtet man die Katalysatormassen, so würden diese bei einer geschätzten Schüttdichte des Katalysators von 1400 kg/m³ ein Reaktorvolumen von etwa 6,7 m³ ergeben. Die Anzahl der Rohre sowie deren Durchmesser müssten dabei so gewählt werden, dass die Fließgeschwindigkeit des Gases in einem adäquaten Bereich liegt und der Wärmeabtransport über die HTS-Schmelze gut möglich ist. Um eine annähernd isotherme Reaktionsführung zu ermöglichen, wäre es womöglich außerdem sinnvoll dem Feedstrom Inertgas beizumengen.

Tabelle 14: Auswahl der berechneten Variablen der apparateübergreifenden Energie- und Stoffbilanz

(Eingabeparameter in Tabelle 8-10 ersichtlich).

Bezeichnung	Variable	Wert	Einheit
Wärmebilanz des Systems Reduktionsreaktor + Methanisierung	$\dot{Q}_{\text{Red+Meth}}$	-21,17	MW
absoluter Energiebedarf des Systems Reduktionsreaktor + Methanisierung	$\dot{E}_{\text{Red+Meth}}$	0,00	MW
Wasserbedarf der Elektrolyse	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O, Elek}}$	27,99	kg s ⁻¹
absoluter Energiebedarf des Systems Wasserstofferzeugung per Elektrolyse + Reduktionsreaktor + Methanisierung	$\dot{E}_{\text{Red+Meth+Elek}}$	355,25	MW
spezifischer Energiebedarf zur Erzeugung von reduzierend kalziniertem Feinerz pro Tonne reduzierend kalziniertem Feinerz mit Wasserstofferzeugung per Elektrolyse	$e_{\text{RedK-Erz, Elek}}$	6,93	GJ t ⁻¹
spezifische CO ₂ -Emissionen bei Erzeugung von reduzierend kalziniertem Feinerz pro Tonne reduzierend kalziniertem Feinerz mit Wasserstofferzeugung per Elektrolyse	CO ₂ _{RedK-Erz, Elek}	47,03	kg t ⁻¹
Methanbedarf der Dampfreformierung	$\dot{m}_{\text{CH}_4, \text{DR}}$	8,58	kg s ⁻¹
Wasserbedarf der Dampfreformierung	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O, DR}}$	17,24	kg s ⁻¹
absoluter Energiebedarf des Systems Wasserstofferzeugung per Dampfreformierung + Reduktionsreaktor + Methanisierung	$\dot{E}_{\text{Red+Meth+DR}}$	52,24	MW
spezifischer Energiebedarf zur Erzeugung von reduzierend kalziniertem Feinerz pro Tonne reduzierend kalziniertem Feinerz mit Wasserstofferzeugung per Dampfreformierung	$e_{\text{RedK-Erz, DR}}$	1,02	GJ t ⁻¹
spezifische CO ₂ -Emissionen bei Erzeugung von reduzierend kalziniertem Feinerz pro Tonne reduzierend kalziniertem Feinerz mit Wasserstofferzeugung per Dampfreformierung	CO ₂ _{RedK-Erz, DR}	293,47	kg t ⁻¹
produziertes CH ₄ pro Tonne reduzierend kalziniertem Feinerz	CH ₄ _{RedK-Erz}	114,1	kg t ⁻¹

Als erstes fällt bei den Ergebnissen der apparateübergreifenden Energiebilanz in Tabelle 14 auf, dass der Wärmestrom, welcher durch die Methanisierung frei wird größer ist, als jener der für den Reduktionsreaktor benötigt wird. Geht man davon aus, dass die überschüssige Wärme nicht genutzt wird, so ist der Energiebedarf der Wasserstoffherstellung mit dem des Gesamtprozesses ohne Stahlwerk gleichzusetzen. Vergleicht man den Energiebedarf der beiden Wasserstofferzeugungsvarianten, so ist dieser für die Wasserstofferzeugung per Wasserelektrolyse etwa 7-mal so hoch als der für die Wasserstofferzeugung per Dampfreformierung. So wären zur Generierung der benötigten 90.300 Tonnen Wasserstoff pro Jahr mit 10,2 PJ etwa 4,6 Prozent der gesamten in Österreich erzeugten elektrischen Energie im Jahr 2015, beziehungsweise 7,7 Prozent der gesamten in Österreich erzeugten Wasserenergie im Jahr 2015, für die Wasserelektrolyse notwendig.[56] Auch wenn der Energiebedarf

für die Dampfreformierung deutlich geringer ist, benötigt diese jedoch Erdgas als Ausgangsstoff und es ist eine CO₂-Sequestrierung notwendig, wenn man aus ökologischer Sicht auf einem ähnlichen Niveau wie mit der Wasserelektrolyse sein möchte. Dadurch belaufen sich die Kosten für die Erzeugung von Wasserstoff per Dampfreformierung nach [37] auf etwa 1 bis 3 € pro Kilogramm inklusive CO₂-Sequestrierung. Die Menge an zu sequestrierendem CO₂ beträgt dabei etwa 4,03 Tonnen pro Tonne erzeugtem Wasserstoff, beziehungsweise 45,5 Tonnen CO₂ pro Stunde. Geht man zum Vergleich davon aus, dass die gesamte Energie für die Wasserstoffelektrolyse als elektrische Energie zugeführt wird und der Strompreis 0,20 €/kWh beträgt, so kommt man auf Kosten von 6,29 €/kg erzeugtem Wasserstoff mittels Wasserelektrolyse. Die Kosten für die 8,92 kg Wasser pro kg erzeugtem Wasserstoff können dabei vernachlässigt werden. Dieses Ergebnis der Kostenberechnung deckt sich mit den Angaben aus [37], nach denen die Kosten pro kg erzeugtem Wasserstoff per Wasserelektrolyse zwischen 3 und 15 € betragen.

Da der Energiebedarf der Wasserelektrolyse vergleichsweise hoch ist, macht es vielleicht Sinn, die Methanisierung wegzulassen, da dann der dazu benötigte Wasserstoff nicht über die energieintensive Elektrolyse hergestellt werden muss. Um die energetische Sinnhaftigkeit der Methanisierung zu überprüfen, wird der Energiebedarf von vier Umsetzungsvarianten der reduzierenden Kalzinierung miteinander verglichen:

- H₂-Produktion per Elektrolyse/ Methanisierung des Reduktionsreaktorabgases
- H₂-Produktion per Elektrolyse/ keine Methanisierung des Reduktionsreaktorabgases
- H₂-Produktion per Dampfreformierung/ Methanisierung des Reduktionsreaktorabgases
- H₂-Produktion per Dampfreformierung/ keine Methanisierung des Reduktionsreaktorabgases

Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 ersichtlich.

Tabelle 15: Energiebedarf verschiedener Umsetzungen der reduzierenden Kalzinierung zu Herstellung von reduzierend kalziniertem Feinerz. Zur Berechnung wurden die Eingabeparametern aus den Tabellen 8-10 verwendet, wobei für die Umsetzungen ohne Methanisierung der Parameter H auf 1 geändert wurde.

Erzaufbereitungsprozess	Energiebedarf [GJ/t _{RedK-Erz}]
Reduzierende Kalzinierung mit Wasserelektrolyse und Methanisierung	6,93
Reduzierende Kalzinierung mit Wasserelektrolyse ohne Methanisierung	2,54
Reduzierende Kalzinierung mit Dampfreformierung und Methanisierung	1,02
Reduzierende Kalzinierung mit Dampfreformierung ohne Methanisierung	1,92

Dabei erkennt man, dass der Energiebedarf ohne Methanisierung bei einer Wasserstoffherzeugung mittels Wasserelektrolyse deutlich geringer ist. Bei einer Wasserstoffherzeugung mittels Dampfreformierung ist dies hingegen nicht der Fall.

Um das Zukunftspotential der Umsetzung der reduzierenden Kalzinierung als Aufbereitungsschritt für den Hochofenprozess abzuschätzen, soll diese mit der konventionellen Röstung von Siderit verglichen werden. Dafür werden zur Abschätzung des Energiebedarfs der Röstung für Erz vom Erzberg die Reaktionsenthalpien der in den Gleichungen 4.158-4.160 ersichtlichen Reaktionsgleichungen in Betracht gezogen.



Der spezifischen Wärmestrom $q_{Röstung}$, der den benötigten bzw. freiwerdenden Wärmestrom pro Tonne gerösteten Erz infolge der Reaktionen nach den Gleichungen 4.158-4.160 wiedergibt, kann durch die Gleichungen 4.161-4.165 berechnet werden.[48] In den Gleichungen 4.161-4.163 steht der Index j für die einzelnen Komponenten (FeCO₃, MnCO₃, MgCO₃, FeO, O₂ und CO₂) und der Index i für die jeweilige Reaktion (Glgn. 4.158-4.160). Die zur Berechnung benötigten Standardbildungsenthalpien $\Delta H_{F,j}^0$ und Wärmekapazitäten $cp_j(T)$ sind bereits in dem Programm aus [8] hinterlegt. Für den Massenstrom an zugeführten Feststoff $\dot{m}_{F, ein}$ und die eintretenden Molenströme \dot{n}_i der limitierenden Komponenten FeCO₃, MnCO₃ und MgCO₃ werden die gleichen Werte wie zur Berechnung der Stoffbilanz der reduzierenden Kalzinierung genommen, welche auf den Eingabeparametern aus Tabelle 8 beruhen.

Der Massenstrom an geröstetem Erz $\dot{m}_{\text{geröstetes Erz}}$ wird aus $\dot{m}_{F,\text{ein}}$ und dem Glühverlust GV berechnet, welcher mit 33 % angenommen wird. Die Reaktionstemperatur wurde mit 900 °C festgelegt, was der Temperatur der Sinteranlage des Hüttenwerkes der voestalpine AG in Donawitz entspricht. Der Umsatz wird für alle Reaktionen mit $X_i = 100\%$ angenommen. Die Information über die Temperatur der Sinteranlage und den Glühverlust des Erzes stammen von der voestalpine AG.

$$\Delta H_{R,i}^0 = \sum_i \nu_j * \Delta H_{F,j}^0 \quad (4.161)$$

$$\Delta H_{R,i}^{T=900^\circ\text{C}} = \Delta H_{R,i}^0 + \sum_i \int_{25^\circ\text{C}}^{900^\circ\text{C}} \nu_j * c_{p_j} * dT \quad (4.162)$$

$$\dot{Q}_{\text{Röstung}} = \sum_i X_i * \dot{n}_i * \Delta H_{R,i}^{T=900^\circ\text{C}} \quad (4.163)$$

$$\dot{m}_{\text{geröstetes Erz}} = \dot{m}_{F,\text{ein}} * GV \quad (4.164)$$

$$q_{\text{Röstung}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Röstung}}}{\dot{m}_{\text{geröstetes Erz}}} \quad (4.165)$$

Bei dieser Berechnung ergibt sich für den Wärmestrom $q_{\text{Röstung}}$ ein Wert von etwa -0,6 GJ/t_{geröstetes Erz}, in Summe sind die Reaktionen demnach endotherm. Somit ist die reduzierende Kalzinierung bezüglich der Reaktionsenthalpien energetisch deutlich benachteiligt gegenüber der Röstung mit Luft. Allerdings ist eine Wärmezufuhr notwendig, um das für die Röstung notwendige Temperaturniveau bereitzustellen. So wurde in [57] die Energiebilanz eines Schachtofens zur Röstung von karbonatischen Erz aufgestellt, nach der der Energiebedarf 0,922 GJ/t_{geröstetes Erz} beträgt. Dies liegt etwas unter dem berechneten Wert der reduzierenden Kalzinierung mit Dampfreformierung und Methanisierung und deutlich unter den berechneten Werten der anderen Umsetzungsvarianten.

Neben einem Vergleich des Energiebedarfs der unterschiedlichen Umsetzungsvarianten der reduzierenden Kalzinierung sollen auch die Emissionen der drei Gases CO, CO₂ und H₂O miteinander verglichen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 ersichtlich.

Tabelle 16: Emissionen an CO, CO₂ und CH₄ der unterschiedlichen Umsetzungsvarianten der reduzierenden Kalzinierung als Erzaufbereitungsprozess (Es wurden die Eingabeparametern aus den Tabellen 8-10 verwendet, wobei für die Umsetzungen ohne Methanisierung der Parameter H auf 1 geändert wurde).

Erzaufbereitungsprozess	CO-Emissionen [kg/t _{RedK-Erz}]	CO ₂ -Emissionen [kg/t _{RedK-Erz}]	CH ₄ -Emissionen [kg/t _{RedK-Erz}]
Reduzierende Kalzinierung mit Wasserelektrolyse und Methanisierung	-	47,03	114,11
Reduzierende Kalzinierung mit Wasserelektrolyse ohne Methanisierung	2,61	235,16	3,68
Reduzierende Kalzinierung mit Dampfreformierung und Methanisierung	-	293,47	114,11
Reduzierende Kalzinierung mit Dampfreformierung ohne Methanisierung	2,61	261,18	3,68

So erkennt man in Tabelle 16, dass die Dampfreformierung mit Methanisierung die höchsten CO₂-Emissionen aufweist. Bei der energieintensiven Wasserelektrolyse sind die CO₂-Emissionen geringer, vor allem, wenn man den Prozess mit Methanisierung umsetzt. Des Weiteren erkennt man, dass die Menge an produziertem CH₄ ohne Methanisierung deutlich geringer ausfällt. Außerdem kommt bei einer Umsetzung ohne Methanisierung hinzu, dass der Anteil an CO im Abgas durch andere Maßnahmen verringert werden muss (beispielsweise durch katalytische Oxidation zu CO₂ mit Übergangsmetalloxiden [58], einem Methanwäscher [40] oder durch Kondensation [40]).

Wie bereits erwähnt ist die Umsetzung der reduzierenden Kalzinierung als eigenständige Anlage mit der in Tabelle 8 vorgegebenen Feststoffproduktzusammensetzung kaum realisierbar. Ändert man jedoch die Eingabeparameter der Feststoffproduktzusammensetzung von FeO:Fe₂O₃:Fe₃O₄:Fe = 30:1:10:2 auf den optimalen Wert von FeO:Fe₂O₃:Fe₃O₄:Fe = 0:0:0:1, der beispielsweise in Folge des starken Wasserstoffüberschusses und eines erhöhten Druckes annähernd erreicht werden könnte, so ist eine Umsetzung als eigenständige Anlage machbar. Infolge der Änderung des Produktzusammensetzungsparameters müssen auch die Parameter H und m_{ab,ELBO+MA} geändert werden. Die benötigten Energien pro Kilogramm erzeugtem Stahl bei dieser Produktzusammensetzung sind in Tabelle 17 ersichtlich. Dabei werden wieder dieselben vier Umsetzungsvarianten der reduzierenden Kalzinierung be-

trachtet wie für die Berechnungen des Energiebedarfs zur Herstellung von reduzierend kalziniertem Feinerz. Zum Vergleich ist in Tabelle 17 auch der Energiebedarf des Hochofenprozesses, der von gegenwärtigen Direktreduktionsverfahren und der des Stahlschrottrecyclings dargestellt.

Tabelle 17: Energiebedarf unterschiedlicher Verfahren zur Rohstahlherstellung.[4] Zur Berechnung des Energiebedarfs der reduzierenden Kalzinierung wurden die Eingabeparameter aus Tabelle 8-10 verwendet, wobei die Parameter $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Fe}$ auf 0:0:0:1, $m_{\text{ab,ELBO+MA}}$ auf 46,38 und H für Verfahren mit Methanisierung auf 3,54 und für Verfahren ohne Methanisierung auf 1 geändert wurden.

Stahlproduktionsprozess	Energiebedarf [GJ/t_{Rohstahl}]
Hochofenprozess	19,8-31,2
Gegenwärtige Direktreduktionsverfahren	28,3-30,9
Stahlschrottreycling	9,1-12,5
Reduzierende Kalzinierung mit Wasserelektrolyse und Methanisierung	21,94
Reduzierende Kalzinierung mit Wasserelektrolyse ohne Methanisierung	11,97
Reduzierende Kalzinierung mit Dampfreformierung und Methanisierung	5,62
Reduzierende Kalzinierung mit Dampfreformierung ohne Methanisierung	7,36

Dabei erkennt man bei den Ergebnissen in Tabelle 17, dass der Energiebedarf der Hauptprozessschritte der reduzierenden Kalzinierung im Vergleich zu den konventionellen Verfahren zur Stahlherstellung aus Erzen geringer ausfällt. Der Vergleich der Umsetzungsvarianten untereinander zeigt wiederum, dass eine Methanisierung bei einer Wasserstoffherstellung mittels Wasserelektrolyse aus energetischer Sicht keinen Sinn macht. Bei der Umsetzung als eigenständige Stahlherstellungsanlage mit Dampfreformierung ist eine Umsetzung der Methanisierung aus energetischer Sicht jedoch wiederum sinnvoll. Des Weiteren sollte man bei den Ergebnissen der apparatübergreifenden Energiebilanz aber beachten, dass manche Prozessschritte wie die nach der Methanisierung notwendige Gasreinigung, die „Pressure Swing Adsorption“ bei der Dampfreformierung, die magnetische Aufkonzentrierung, die Verdichtungen für die Methanisierung und ähnliches in der Energiebilanz vernachlässigt wurden. Außerdem wird bei den Ergebnissen in Tabelle 17 von einer totalen Reduktion zu elementarem Eisen ausgegangen, welche zurzeit noch nicht experimentell erreicht werden konnte. Nichts desto trotz sollte untersucht werden, wie man den Anteil an elementarem Eisen im Produkt erhöhen kann, da dann mit der reduzierenden Kalzinierung ein effektiver und nachhaltiger Prozess möglich wäre.

Will man neben dem Energiebedarf auch den Bedarf an Reduktionsmittel der verschiedenen Technologien untereinander vergleichen, so reicht es für eine grobe Einschätzung, wenn man die Stöchiometrie der einzelnen Reaktionen betrachtet. Geht man nur von der Reaktion nach Gleichung 1.8 aus, so benötigt man für die Reduktion von Siderit 1 mol H_2 pro mol erzeugtem elementarem Eisen. Bei Verfahren wie dem Hochofen-, dem Midrex- oder dem Corex-Prozess, bei denen Siderit für die Verwendung zu Hämatit geröstet werden muss, benötigt man 1,5 mol H_2 (bzw. CO) pro mol erzeugtem elementarem Eisen zur Reduktion des Hämatits (Gln. 1.2-1.7). Der Bedarf an Reduktionsmittel bei der direkten Verwendung von Siderit wie bei der reduzierenden Kalzinierung oder der Direktreduktion mit Kohle ist demzufolge also um 33 % niedriger, als bei zu Hämatit geröstetem Siderit.[2] Allerdings wird die kohlebasierte Direktreduktionsanlage in [14] mit exzessivem Kohleüberschuss betrieben, wodurch deutlich mehr CO frei wird, als es stöchiometrisch notwendig wäre und somit wahrscheinlich keinerlei Einsparung beim Reduktionsmittelbedarf gegenüber den konventionellen Verfahren erfolgt.

Auch ein Vergleich der CO_2 -Emissionen der verschiedenen Technologien kann auf Basis der Stöchiometrie der Reaktionen getätigt werden. So werden bei einer Röstung von Siderit mit anschließender Reduktion mit CO mindestens 2,5 mol CO_2 pro mol erzeugtem elementarem Eisen frei (Gln. 1.1-1.4). Bei der reduzierenden Kalzinierung mit Wasserelektrolyse sind es nur 1 mol CO_2 pro mol erzeugtem elementarem Eisen (Gln. 1.8). Selbst bei einer Wasserstofferzeugung mittels Dampfreformierung sind es mit mindestens 1,25 mol CO_2 pro mol erzeugtem elementarem Eisen (Gln. 1.8, 2.1 und 4.3) 50 % weniger als bei einer Röstung mit anschließender Reduktion mit CO. Des Weiteren können wie bereits erwähnt durch eine Methanisierung oder Fischer-Tropsch-Synthese die CO_2 -Emissionen bei der reduzierenden Kalzinierung nochmals gesenkt werden.[2] Bei der kohlebasierten Direktreduktion entfällt zwar die Röstung, durch die Verwendung von CO als Reduktionsmittel werden jedoch 2 mol CO_2 pro mol erzeugtem elementarem Eisen frei.

Zu guter Letzt sollen die Emissionen der Gase CO, CO_2 und CH_4 der unterschiedlichen Umsetzungsmöglichkeiten der reduzierenden Kalzinierung als Stahlherstellungsprozess miteinander verglichen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 ersichtlich.

Tabelle 18: Emissionen an CO, CO₂ und CH₄ der unterschiedlichen Umsetzungsvarianten der reduzierenden Kalzinierung als Stahlherstellungsprozess (Es wurden die Eingabeparameter aus Tabelle 8-10 verwendet, wobei die Parameter FeO:Fe₂O₃:Fe₃O₄:Fe auf 0:0:0:1, m_{ab,ELBO+MA} auf 46,38 und H für Verfahren mit Methanisierung auf 3,54 und für Verfahren ohne Methanisierung auf 1 geändert wurden).

Stahlproduktionsprozess	CO-Emissionen [kg/t _{Rohstahl}]	CO ₂ -Emissionen [kg/t _{Rohstahl}]	CH ₄ -Emissionen [kg/t _{Rohstahl}]
Reduzierende Kalzinierung mit Wasserelektrolyse und Methanisierung	-	100,36	243,5
Reduzierende Kalzinierung mit Wasserelektrolyse ohne Methanisierung	5,56	501,79	7,84
Reduzierende Kalzinierung mit Dampfreformierung und Methanisierung	-	780,92	243,5
Reduzierende Kalzinierung mit Dampfreformierung ohne Methanisierung	5,56	694,04	7,84

Dabei zeichnet sich das gleiche Bild ab, wie bei der Analyse der Emissionen Umsetzungsvarianten zur Erzaufbereitung: Die CO₂-Emissionen bei der Dampfreformierung sind höher, wobei die CO₂-Emissionen bei einer Umsetzung mit Wasserelektrolyse und Methanisierung besonders gering sind. Außerdem ist der produzierte Methanstrom mit Methanisierung deutlich höher und ohne Methanisierung muss das CO anderweitig aus dem Abgasstrom entfernt werden.

Tabelle 19: Auswahl der berechneten Variablen der Wärmeübertragung auf den Reduktionsreaktor.

Bezeichnung	Variable	Wert	Einheit
Massenstrom des Wärmeträgermediums zur Reaktorsegmentbeheizung	\dot{m}_{WTR}	415,07	kg s ⁻¹
mittlere Fließgeschwindigkeit des Wärmeträgermediums	v_{WTR}	0,233	m min ⁻¹
Vorlauftemperatur des Wärmeträgermediums	$T_{WTR,ein}$	497,27	°C
Wärmedurchgangskoeffizient	k	75	W m ⁻² K ⁻¹

Tabelle 19 zeigt die Ergebnisse der Berechnung der Wärmeübertragung auf den Reduktionsreaktor. So beträgt der Massenstrom an HTS-Schmelze das 5,7-fache des Massenstromes der zu kühlenden Schüttung in den Reaktorrohren. Auch der Wärmedurchgangskoeffizient liegt wie vermutet am oberen Ende eines typischen Bereiches für einen Rohrbündelwärmetauscher bei dem von einer Flüssigkeit auf ein Gas Wärme übertragen wird.[42] Die Lage am oberen Ende macht vor allem Sinn, da da-

von auszugehen ist, dass der Wärmeübergang auf eine Suspension etwas besser ist, als jener auf ein reines Gas.

5 Zusammenfassung

Es wurden mit dem Hochofenprozess, dem Midrex-Prozess und dem Corex-Prozess die meist verbreitetsten Verfahren zur Stahlherstellung aus karbonatischen Erzen näher erläutert. Außerdem wurde mit der kohlebasierten Direktreduktion mit magnetischer Trennung ein spezielles Verfahren zur Nutzung von karbonatischen Erzen, welches sich derzeit im Pilotmaßstab befindet, ebenfalls näher ausgeführt.

Ein weiteres Verfahren, welches zurzeit speziell für die Nutzung von karbonatischen Erzen entwickelt wird, ist die reduzierende Kalzinierung. Für dieses Verfahren wurde, teilweise basierend auf Messdaten aus einem Forschungsreaktor, in [8] ein Modell entwickelt, mit dem die Stoff- und Energiebilanz sowie diverse Anlagendimensionen berechnet werden können. Dieses Modell wurde aufgegriffen und erweitert, um verschiedene Umsetzungsmöglichkeiten der reduzierenden Kalzinierung besser analysieren und mit anderen Verfahren vergleichen zu können. Außerdem wurde basierend auf dem neuen Modell ein Auslegungsprogramm mit Microsoft Excel 2007 entwickelt.

Die Ergebnisse des Auslegungsprogramms zeigen, dass der Kernprozess der reduzierenden Kalzinierung, bestehend aus Reduktionsreaktor, Methanisierung und magnetischer Aufkonzentrierung, autotherm ablaufen kann. Somit ist zur Stahlherstellung Energie primär nur für die Wasserstofferzeugung und die Weiterverarbeitung des reduzierend kalzinierten Feinerzes zu beispielsweise Rohstahl notwendig. Letzteres ist allerdings, wie eigentlich für Direktreduktionsverfahren üblich, nicht in einem Elektrolichtbogenofen möglich, da davon auszugehen ist, dass der erreichte Gehalt an elementarem Eisen zu gering ist. Daher müssen weitere experimentelle Versuche mit variierenden Prozessparametern durchgeführt werden, um Möglichkeiten festzustellen, mit denen eine vollständigere Reduktion und damit ein höherer Gehalt an elementarem Eisen erreicht werden können. Zusätzlich ist die magnetische Aufkonzentrierung experimentell zu untersuchen, um dadurch genauere Kenntnis über die erreichte Zusammensetzung nach dieser zu erlangen und so die Verwendungsmög-

lichkeiten besser abschätzen zu können. Nichtsdestotrotz wurden bereits Berechnungen durchgeführt, welche von einer totalen Reduktion des karbonatischen Erzes zu elementarem Eisen ausgehen. So konnte gezeigt werden, dass für diesen Fall die reduzierende Kalzinierung ein nachhaltiges und gleichzeitig wirtschaftliches Verfahren zur Stahlherstellung aus karbonatischen Erzen darstellen könnte. Wird jedoch nur die Produktzusammensetzung erzielt, welche im Forschungsreaktor erreicht wurde, so würde sich diese am besten als Eisenquelle für den Hochofenprozess eignen. Berechnungen des Energiebedarfs zeigen jedoch, dass dies im Vergleich zur konventionellen Aufbereitung von karbonatischem Eisenerz unwirtschaftlich sein könnte.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Core Writing Team, R. K. Pachauri, and L. A. Meyer (eds.), "IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change," *IPCC, Geneva, Switzerland*, pp. 151, 2014.
- [2] G. Baldauf-Sommerbauer, S. Lux, and M. Siebenhofer, "Sustainable iron production from mineral iron carbonate and hydrogen," *Green Chem.*, vol. 18, no. 23, pp. 6255–6265, 2016.
- [3] F. Oeters *et al.*, "Iron, 1. Fundamentals and Principles of Reduction Processes," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 19. Wiley-VCH, pp. 578–655, 2011.
- [4] Y. Yang, K. Raipala, and L. Holappa, "Ironmaking," in *Treatise on Process Metallurgy*, vol. 3, Elsevier Ltd., 2014, pp. 2–88.
- [5] World Steel Association, "Steel Statistical Yearbook 2016," 2016.
- [6] Midrex Technologies, "World Direct Reduction Statistics," 2015.
- [7] "Roheisen- und Rohstahlerzeugung." [Online]. Available: <http://www.stahl-online.de/index.php/themen/stahltechnologie/stahlerzeugung/>. [Accessed: 05-Apr-2017].
- [8] P. Krenn, "Planung eines Rohrbündelreaktors zur reduzierenden Kalzinierung von mineralischem Eisenkarbonat," Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, TU Graz, 2017.
- [9] D. Xiong, L. Lu, and R. J. Holmes, "Developments in the physical separation of iron ore: Magnetic separation," in *Iron Ore: Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability*, Woodhead Publishing, 2015, pp. 283–307.
- [10] J. Ruge and H. Wohlfahrt, "Herstellung von Eisen und Stahl," in *Technologie der Werkstoffe*, Springer Vieweg, 2013, pp. 188–216.
- [11] D. Zhu, Y. Luo, and J. Pan, "A Study of Benefiation of Siderite by Direct Reduction-Magnetic Separation Process," *5th Int. Symp. High-Temperature Metall. Process.*, pp. 231–238, 2014.
- [12] S. Ju, L. Zhang, J. Peng, S. Guo, and X. Wang, "New Process for Producing High Grade Iron Concentrate by Roasting Siderite Ore with Microwave Energy," *5th Int. Symp. High-Temperature Metall. Process.*, pp. 73–80, 2014.

-
- [13] R. J. Holmes and L. Lu, "Introduction: Overview of the Global Iron Ore Industry," in *Iron Ore: Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability*, Woodhead Publishing, 2015, pp. 1–42.
- [14] Y. Luo, D. Zhu, X. Zhou, B. Shi, and F. Zhang, "Coproduction of DRI powder and Semi-coke from Siderite Ore and Low Rank Coal by Excessive Coal-based Direct Reduction in Rotary Kiln," *ISIJ Int.*, vol. 56, no. 1, pp. 78–87, 2016.
- [15] VAErzberg, "Geologie des Erzberges." [Online]. Available: <http://www.vaerzberg.at/erzproduktion/geologie.html>. [Accessed: 19-Apr-2017].
- [16] bmwfw, "Eisen und Stahlveredler." [Online]. Available: <https://www.bmwfw.gv.at/EnergieUndBergbau/MineralischeRohstoffe/erze/Seiten/EisenundStahlveredler2.aspx>. [Accessed: 19-Apr-2017].
- [17] H. B. Lungen and J.-I. Yagi, "Iron, 2. Blast Furnace Process," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 19. Wiley-VCH, pp. 657–707, 2012.
- [18] A. F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufla. Walter de Gruyter & Co., 1995.
- [19] S. ya Kitamura, "Hot Metal Pretreatment," in *Treatise on Process Metallurgy*, vol. 3, Elsevier Ltd., 2014, pp. 177–221.
- [20] H. Jalkanen and L. Holappa, "Converter Steelmaking," in *Treatise on Process Metallurgy*, vol. 3, Elsevier Ltd., 2014, pp. 223–270.
- [21] S. S. Krishnan and N. Balasubramanian, "Metallurgical Production Plant—Energy and Environment," in *Treatise on Process Metallurgy*, vol. 3, Elsevier Ltd., 2014, pp. 1193–1247.
- [22] T. Battle, U. Srivastava, J. Kopfle, R. Hunter, and J. McClelland, "The Direct Reduction of Iron," in *Treatise on Process Metallurgy*, vol. 3, Elsevier Ltd., 2014, pp. 89–176.
- [23] R. Cheeley, "Gasification and the Midrex® Direct Reduction Process," in *Gasification Technologies Conference*, 1999.
- [24] M. Atsushi, H. Uemera, and T. Sakaguchi, "Midrex Processes," *Kobelco Technol. Rev.*, vol. 29, pp. 50–57, 2010.
- [25] J. Madias, "Electric Furnace Steelmaking," in *Treatise on Process Metallurgy*, vol. 3, Elsevier Ltd., 2014, pp. 271–300.
- [26] J. Grzella, P. Strum, J. Krüger, M. A. Reuter, C. Kögler, and T. Probst, "Metallurgical Furnaces," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, pp. 693–733, 2012.
- [27] R. Steffen, D. Janke, K. Schäfer, H. Jacobi, R. Hammer, and R. Hentrich, "Steel, 2. Crude Steel Produktion," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, pp. 157–210, 2012.
- [28] J. Flickenschild, H. Rolf, and S. Rolf, "Iron, 4. Smelting Reduction Processes," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 20. Wiley-VCH, pp. 1–17, 2012.
- [29] L. Xinliang, W. Shengli, W. Zhe, W. Lailxin, and K. Mingyin, "Influence of Operation Parameters on Sticking Behaviour of Pellets in Corex Shaft Furnace," *7th Int. Symp. High-Temperature Metall. Process.*, 2016.
- [30] A. Hasanbeigi, M. Arens, and L. Price, "Alternative emerging ironmaking technologies for energy-efficiency and carbon dioxide emissions reduction: A technical review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 33, pp. 645–658, 2014.
- [31] D. Zhu, Y. Luo, J. Pan, and X. Zhou, "Reaction Mechanism of Siderite Lump in Coal-Based Direct Reduction," *High Temp. Mater. Process.*, vol. 35, no. 2, pp. 185–194, 2016.
- [32] R. Remus, S. Roudier, M. a. Aguado Monsonet, and L. D. Sancho, "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel

- Production," *Ind. Emiss. Dir. 2010/75/EU*, pp. 1–627, 2013.
- [33] R. Emenegger, "Thermochemische Reaktivität von 3d-Übergangsmetallcarbonaten," Philosophische Fakultät II, Universität Zürich, 1992.
- [34] S. Nasr and K. P. Plucknett, "Kinetics of Iron Ore Reduction by Methane for Chemical Looping Combustion," *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 2, pp. 1387–1395, 2014.
- [35] Outotec Technologies, "HSC Chemistry (V. 8.0.6)." .
- [36] A. de Klerk, *Fischer-Tropsch Refining*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2011.
- [37] A. Ursua, P. Sanchis, and L. M. Gandia, "Hydrogen Production from Water Electrolysis : Current Status and Future Trends," *Proc. IEEE*, vol. 100, no. 2, 2012.
- [38] M. Fishedick, K. Görner, and T. Margit, *CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung - Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie*. Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [39] P. Häussinger, R. Lohmüller, and A. M. Watson, "Hydrogen , 2 . Production," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, pp. 250–307, 2012.
- [40] P. Häussinger, R. Lohmüller, and A. M. Watson, "Hydrogen , 3 . Purification," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, pp. 310–333, 2012.
- [41] A. Ursua, L. M. Gandia, and P. Sanchis, "Corrections to 'Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends,'" *Proc. IEEE*, vol. 100, no. 3, p. 811, 2012.
- [42] Verein Deutscher Ingenieure and VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, *VDI-Wärmeatlas*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [43] S. Rönsch, J. Köchermann, J. Schneider, and S. Matthischke, "Global Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation for Dynamic Process Modeling," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 39, no. 2, pp. 208–218, 2016.
- [44] F. Koschany, D. Schlereth, and O. Hinrichsen, "On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 181, pp. 504–516, 2016.
- [45] S. Lux, D. Painer, and M. Siebenhofer, "Skriptum Reaktionstechnik I," Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, TU Graz, 2013.
- [46] A. Khawam and D. R. Flanagan, "Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 35, pp. 17315–17328, 2006.
- [47] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, *The Properties of Gases & Liquids*, 5th Editio. McGRAWHILL, 2001.
- [48] H. Schnitzer, *Stoff- und Energiebilanzen*. Verlag der TU Graz, 2012.
- [49] P. Von Böckh and T. Wetzel, *Wärmeübertragung*. Springer Vieweg, 2015.
- [50] W. H. Diment and H. R. Pratt, "Thermal Conductivity of Some Rock-Forming Minerals : A Tabulation," 1988.
- [51] T. Van Herwijnen, H. Van Doesburg, and W. A. De Jong, "Kinetics of the Methanation of CO and CO₂ on a Nickel Catalyst," *J. Catal.*, vol. 28, no. 3, pp. 391–402, 1973.
- [52] G. Emig, E. Klem, and K.-D. Hungenberg, *Chemische Reaktionstechnik*. Springer, 2017.
- [53] C. Hochenauer, "Skriptum Wärmetechnik I: Angewandte Wärmeübertragung und Heizflächenauslegung," Institut für Wärmetechnik, TU Graz, 2016.
- [54] G. Engeln-Müllges, K. Niederdrenk, and R. Wodicka, *Numerik Algorithmen*.

-
- Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [55] "Steam Reforming Linde Engineering." [Online]. Available: http://www.linde-engineering.com/en/process_plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/gas_generation/steam_reforming/index.html. [Accessed: 20-Aug-2017].
- [56] Statistik Austria, "Energiedaten Österreich 2015," 2015.
- [57] M. É. Blank, A. G. Zhunev, and B. P. Yur'ev, "Roasting siderite ore in a shaft furnace," *Metallurgist*, vol. 29, no. 8–9, pp. 254–257, 1985.
- [58] S. Royer and D. Duprez, "Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides," *ChemCatChem*, vol. 3, no. 1, pp. 24–65, 2011.
- [59] H.-J. von Bogdandy, Ludwig Engell, *The Reduction of Iron Ores: Scientific Basis and Technology*. Springer Berlin Heidelberg, 1971.

7 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
J	Joule
W	Watt
g	Gramm
t	Tonne
K	Kelvin
°C	Grad Celsius
s	Sekunde
min	Minute
h	Stunde
a	Jahr
m	Meter
Nm ³	Normkubikmeter (bei 1,01325 bar und 273,15 K)
Gew.-%	Gewichtsprozent
Vol.-%	Volumsprozent

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Typische Zusammensetzung des Rohgases einer Dampfreformierungsanlage.[39]	61
Tabelle 2: Beispielhafte Zusammensetzung des Erzes vom Erzberg.	65

<i>Tabelle 3: Zusammensetzung des Reduktionsreaktorabgases berechnet mit dem Modell aus [8] und den Eingabeparametern aus Tabelle 8. Dabei wird der für die Methanisierung benötigte Wasserstoff als Überschuss in den Reduktionsreaktor eingeblasen.</i>	68
<i>Tabelle 4: Magnetische Massensuszeptibilität von 4,5 h lang bei 530 °C reduzierend kalziniertem Feinerz (Korngröße: 0,5-1 mm, Zusammensetzung ähnlich der aus Tabelle 2). Die Werte basieren auf Voruntersuchungen des Institutes für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz und des Departments Mineral Resources Engineering der Montanuniversität Leoben.</i>	71
<i>Tabelle 5: Magnetische Massensuszeptibilität und Eisengehalt von Magnetit, Hämatit und Siderit.[9].</i>	72
<i>Tabelle 6: B_r und m_r-Parameter des Modells zur Berechnung der Zusammensetzung des aus dem Reduktionsreaktor austretenden Gases (gültig für Reaktortemperaturen von 350-425 °C).</i>	76
<i>Tabelle 7: Eingabeparameter des Rohrbündelwärmetauschermodells.[42].</i>	95
<i>Tabelle 8: Eingabeparameter zur Berechnung von Stoffbilanz, Energiebilanz und Dimensionen des Reduktionsreaktors.</i>	104
<i>Tabelle 9: Eingabeparameter zur Berechnung von Stoffbilanz, Energiebilanz und Katalysatormasse der Methanisierung.</i>	106
<i>Tabelle 10: Eingabeparameter zur Berechnung der apparateübergreifenden Energie- und Stoffbilanz.</i>	106
<i>Tabelle 11: Eingabeparameter zur Berechnung der Wärmeübertragung auf den Reduktionsreaktor.</i>	107
<i>Tabelle 12: Auswahl der berechnete Variablen der Stoff- und Energiebilanz sowie der Dimensionen des Reduktionsreaktors (Eingabeparameter in Tabelle 8 ersichtlich).</i>	110
<i>Tabelle 13: Auswahl der berechneten Variablen der Stoff- und Energiebilanz sowie der Katalysatormassen der Methanisierung (Eingabeparameter in Tabelle 9 ersichtlich).</i>	114
<i>Tabelle 14: Auswahl der berechneten Variablen der apparateübergreifenden Energie- und Stoffbilanz (Eingabeparameter in Tabelle 8-10 ersichtlich).</i>	115
<i>Tabelle 15: Energiebedarf verschiedener Umsetzungen der reduzierenden Kalzinierung zu Herstellung von reduzierend kalziniertem Feinerz. Zur Berechnung wurden die Eingabeparametern aus den Tabellen 8-10 verwendet, wobei für die Umsetzungen ohne Methanisierung der Parameter H auf 1 geändert wurde.</i>	117
<i>Tabelle 16: Emissionen an CO, CO₂ und CH₄ der unterschiedlichen Umsetzungsvarianten der reduzierenden Kalzinierung als Erzaufbereitungsprozess (Es wurden die Eingabeparametern aus den Tabellen 8-10 verwendet, wobei für die Umsetzungen ohne Methanisierung der Parameter H auf 1 geändert wurde).</i>	119

Tabelle 17: Energiebedarf unterschiedlicher Verfahren zur Rohstahlherstellung.[4] Zur Berechnung des Energiebedarfs der reduzierenden Kalzinierung wurden die Eingabeparameter aus Tabelle 8-10 verwendet, wobei die Parameter $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Fe}$ auf 0:0:0:1, $m_{\text{ab,ELBO+MA}}$ auf 46,38 und H für Verfahren mit Methanisierung auf 3,54 und für Verfahren ohne Methanisierung auf 1 geändert wurden.	120
Tabelle 18: Emissionen an CO , CO_2 und CH_4 der unterschiedlichen Umsetzungsvarianten der reduzierenden Kalzinierung als Stahlherstellungsprozess (Es wurden die Eingabeparameter aus Tabelle 8-10 verwendet, wobei die Parameter $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Fe}$ auf 0:0:0:1, $m_{\text{ab,ELBO+MA}}$ auf 46,38 und H für Verfahren mit Methanisierung auf 3,54 und für Verfahren ohne Methanisierung auf 1 geändert wurden).	122
Tabelle 19: Auswahl der berechneten Variablen der Wärmeübertragung auf den Reduktionsreaktor.	122

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrenslinien zur Stahlerzeugung.[7]	3
Abbildung 2: Typisches Grundfließbild eines Hochofenprozesses	5
Abbildung 3: Erzaufbereitung oxidischer Erze.[3]	6
Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Hochofens (adaptiert übernommen aus [10])	12
Abbildung 5: Reaktionszonen, sowie Temperatur- und Reduktionsgradverlauf im Hochofen.[17]	14
Abbildung 6: Boudouard-Gleichgewicht dargestellt als Verlauf der Gaszusammensetzung [Vol.-%] über der Temperatur [°C] bei der Umsetzung von Kohlenstoff mit CO_2 .[10]	17
Abbildung 7: Schematischer Verlauf des Gasanteiles von CO , CO_2 und H_2 im Hochofen.[17]	19
Abbildung 8: Strömung in der Wirbelzone.[17]	21
Abbildung 9: Verlauf der Gaszusammensetzung in der Wirbelzone.[17]	22
Abbildung 10: Zonen des Hochofens – eingeteilt nach Material und Strömungsverhalten: a.) Schacht; b.) kohäsive Zone; c.) Abtropfzone; d.) Wirbelzone; e.) Toter Mann; f.) Gestell [17]	24
Abbildung 11: Skizze eines Koksofens für das „heat-recovery cokemaking“.[4]	28
Abbildung 12: Aufbau eines Winderhitzers inklusive einiger typischer Betriebsparameter.[7]	30
Abbildung 13: Stahlkonverter des LD-Verfahrens.[7]	35
Abbildung 14: Verlauf diverser Verunreinigungsanteile beim Aufblasen eines LD-Konverters.[10]	35
Abbildung 15: Verbrauch an Koks für die Roheisenherstellung mittels Hochofenprozess in Deutschland.[4]	37

Abbildung 16: Fließbild des Midrex-Prozesses.[22].....	39
Abbildung 17: Skizze eines direkten Wechselstrom-Lichtbogenofens mit 3 Elektroden.[10].....	42
Abbildung 18: Fließbild des Corex-Prozesses.[4].....	46
Abbildung 19: Stahlproduktion und Anzahl der Anlagen nach Hochofen/Stahlkonverter-Route und Elektrolichtbogenofenroute zwischen 1996 und 2006 in der EU.[32].....	51
Abbildung 20: Kernprozess der reduzierenden Kalzinierung dargestellt als Fließbild (angepasst übernommen aus [2]).	52
Abbildung 21: Fließbild einer Wasserstoffproduktionsanlage mit „Pressure Swing Adsorption“ (=PSA) entwickelt von der Linde AG.[39] (a) Entschwefelung, (b) Feed-Vorwärmung, (c) Reformier, (d) Abhitzeessel, (e) CO-Shift Reaktor (HAT), (f) Kühlung des Rohgases, (g) PSA, (h) Abgaspuffer für Brennstoff, (i) Konvektionszone mit Dampferzeugung, Dampfüberhitzer und Luftvorwärmung.....	60
Abbildung 22: Funktionsweise eines alkalischen Elektrolyseurs.[37]	63
Abbildung 23: Freie Gibbsche Reaktionsenthalpie der Röstung von FeCO_3 mit O_2 , der Reduktion von Fe_2O_3 mit H_2 , der Reduktion von FeCO_3 mit H_2 und der Zersetzung von Karbonaten zu Oxiden und CO_2 bei atmosphärischem Druck in Abhängigkeit der Temperatur.[2].....	66
Abbildung 24: Aufbau des Modells zur Berechnung der Anlagendimensionen des Reduktionsreaktors der reduzierenden Kalzinierung.[8]	74
Abbildung 25: Gültigkeitsbereich der Modellierung der Wärmeübertragung von Gas auf Feststoff im Wärmetauschersegment WT_{Gaus}	81
Abbildung 26: Gültigkeitsbereich der Modellierung der Wärmeübertragung von Feststoff auf Gas im Wärmetauschersegment WT_{Gein}	82
Abbildung 27: Längsschnitt durch einen Rohrbündelwärmetauscher. Adaptiert übernommen aus [42].	95
Abbildung 28: Querschnitt durch einen Rohrbündelwärmetauscher mit $n_f=25$ (Rohre, die zur Hälfte im Ausschnitt liegen, werden zur Hälfte berücksichtigt). Adaptiert übernommen aus [42]......	96
Abbildung 29: Querschnitt durch einen Rohrbündelwärmetauscher der die Bestimmung von n_w darstellt. Adaptiert übernommen aus [42]......	96
Abbildung 30: Bauer-Glässner Diagramm für Wasserstoff als Reduktionsmittel. Dieses zeigt die stabile Phase des Eisens in Abhängigkeit der Temperatur und des H_2O -Gehaltes in einem $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Gemisch.[59]	112