



Harald Oskar Lettner, BSc

**Direktreduktion von Siderit-  
Parameteroptimierung mittels statistischer  
Versuchsplanung**

**MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuerinnen

Ass.Prof. Dr.techn. Susanne Lux

Dipl.-Ing. Astrid Loder, BSc

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.

---

Datum

---

Unterschrift

## Danksagung

Ich möchte mich bei Ass.Prof.Dr.techn. Susanne Lux und dem DiREkt-Projektteam für die Möglichkeit, an diesem zukunftsweisenden Projekt mit zu arbeiten, bedanken. Zu großen Dank verpflichtet bin ich meiner Betreuerin Dipl.-Ing. Astrid Loder für ihre Unterstützung während meiner gesamten Masterarbeit, vor allem während der Laborversuche.

Ich möchte mich bei meinen Eltern bedanken, die mir eine sorgenfreie und aufregende Studienzeit ermöglicht haben und bei meinem Nachbarn Kurt, der diese um viele lustige Momente bereichert hat. Der größte Dank gilt meiner lieben Ehefrau Gisind für ihre Geduld und ihren Rückhalt während meines Studiums.

## Aufgabenstellung

Das Projekt DiREkt läuft, von der FFG gefördert, seit 02.2018 in Kooperation mit der VA Erzberg GmbH und der Montanuniversität Leoben – Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung an dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz. DiREkt behandelt die Direktreduktion von Eisencarbonat (Siderit,  $\text{FeCO}_3$ ) mit Wasserstoff zu Eisen. Eisencarbonat wird am Steirischen Erzberg abgebaut. Durch die Direktreduktion können im Vergleich zu herkömmlichen Aufbereitungsarten  $\text{CO}_2$  Emissionen eingespart werden. In einem Vorläuferprojekt („Reduzierende Kalzinierung“ (Nr. 843918)) wurde die Machbarkeit der Direktreduktion bereits untersucht. Nun sollen, für einen Einsatz in der Industrie, Prozessparameter in einem Fixbettreaktor untersucht und optimiert werden.

In dieser Masterarbeit sollen:

1. die Prozessparameter Temperatur, Eingangsgaszusammensetzung, Eingangsgasstrom, Korngröße und Sideritmasse mit einer statistischen Versuchsplanung auf deren Einfluss untersucht werden.
2. die Prozessparameter mit Einfluss auf die Reaktion und Produktgasproduktion in weiteren Versuchen näher untersucht werden.
3. die Produktzusammensetzungen analysiert werden.

## Kurzfassung

Mit der Direktreduktion von Siderit mit Wasserstoff zu elementarem Eisen können die CO<sub>2</sub>-Emissionen im Vergleich zur Roheisenerzeugung unter Verwendung des Hochofenprozess mit vorgeschalteter Röstung deutlich reduziert werden.

In dieser Arbeit wird im Rahmen des Projektes DiREkt eine Parameterstudie, erstellt mit der statistischen Versuchsplanung DoE und dem Algorithmus D-Optimal, zur reduzierenden Kalzinierung mit Proben vom Steirischen Erzberg mit einem Festbettrohrreaktor durchgeführt. Als Einsatzstrom dient ein Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff. Im Produktgas werden CH<sub>4</sub>, CO und CO<sub>2</sub> analysiert.

Als Zielgrößen für die Parameterstudie werden der Carbonatumsatz, die Menge an kohlenstoffhaltigen Komponenten im Produktgas, speziell die produzierte Molmenge an CO sowie die CO-Selektivität definiert. In Screening-Versuchen werden die signifikanten Parameter und Wechselwirkungen der Reduzierung von Siderit ermittelt. Das Modell wird mit einer Temperaturoptimierung und einer 3-Parameter-Optimierung weiter verbessert.

Als signifikante Parameter werden die Temperatur, der Gasfluss und die Korngröße, sowie deren Wechselwirkungen identifiziert. Der Einfluss der Temperatur wird von 370°C bis 480°C untersucht und der Gasfluss wird von 500 sccm bis 1200 sccm bei einer Probenmenge von 100 g bis 165 g variiert, als Korngrößenklassen werden 0,2-0,5 mm und 1,0-2,0 mm verwendet.

Der Carbonatumsatz und die Menge der Gase CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> weisen ein Maximum bei etwa 395°C, bei Verwendung der kleineren Korngrößenklasse und einem mittleren Gasfluss von 800 sccm auf.

Ferner wird in dieser Arbeit herausgearbeitet, dass der Einfluss der Gaszusammensetzung, sofern stöchiometrisch ausreichend Wasserstoff vorhanden ist, vernachlässigbar auf den Carbonatumsatz, die Menge C<sub>1</sub>, die CO-Selektivität sowie die produzierte Gesamtmolmenge CO ist. Die Probenmenge ist ebenfalls kein signifikanter Parameter.

## Abstract

With the direct reduction of siderite with hydrogen to elemental iron the CO<sub>2</sub> emissions compared to pig iron production using the blast furnace process after roasting of the siderite ore can be significantly reduced. In this work a parameter study for the so-called reducing calcination with samples from the Styrian Erzberg with a fixed bed tube reactor is carried out. The experimental planning is performed with the design of experiments DoE and the algorithm D-Optimal. The feed stream is a mixture of nitrogen and hydrogen.

The target parameters for the parameter study are the carbonate turnover, the amount of carbonaceous gases and the produced molar mass of CO and CO-selectivity.

During the preliminary screening the significant parameters and interactions of the reduction of siderite are determined. The model is further enhanced with temperature optimization and 3-parameter optimization.

As significant parameters the temperature, the gas flow and the particle size as well as their interactions are identified. The investigated temperature range is from 370°C to 480°C and the gas flow is varied from 500 sccm to 1200 sccm at a sample amount of 100 g to 165 g. Two different particle size ranges are used with 0.2-0.5 mm and 1.0- 2.0 mm.

The carbonate turnover and the amount of gases CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> have a maximum of about 395 ° C when using the smaller particle size and an average gas flow of 800 sccm.

Furthermore this thesis shows that the influence of the gas composition on the carbonate turnover, the amount of C<sub>1</sub>, the CO-selectivity as well as the total amount of produced CO is negligible. The sample amount is a not significant parameter either.

---

# Inhalt

1	Einleitung und Aufgabenstellung .....	1
2	Theoretische Grundlagen .....	3
2.1	Eisenerz .....	3
2.1.1	Erzaufbereitung .....	5
2.2	Hochofenprozess .....	7
2.3	Reduzierende Kalzinierung .....	10
2.4	Industrielle Einsatzmöglichkeit der reduzierenden Kalzinierung von Siderit mit Wasserstoff .....	15
2.5	Thermodynamische Reaktionsanalyse .....	17
3	Experimenteller Teil .....	19
3.1	Versuchsaufbau .....	19
3.1.1	Eingesetzte Materialien .....	22
3.1.2	Schüttdichtebestimmung und Schütthöhe .....	22
3.2	Statistische Versuchsplanung .....	23
3.2.1	Anwendung der statistischen Versuchsplanung auf die Parameterstudie .....	26
3.3	Versuchsdurchführung .....	27
3.4	Berechnung der Zielgrößen Selektivität, Carbonatumsatz und Molmenge von CO .....	28
4	Ergebnisse .....	31
4.1	Analyse des Kondensats .....	31
4.2	Screening-Versuche .....	32
4.3	Temperaturoptimierung .....	42
4.4	Allgemeine Optimierungsversuche .....	46
5	Zusammenfassung und Ausblick .....	55
6	Verzeichnisse .....	58
6.1	Symbolverzeichnis .....	58
6.2	Abkürzungen .....	59
6.3	Literaturverzeichnis .....	60
6.4	Abbildungsverzeichnis .....	62
6.5	Tabellenverzeichnis .....	65
7	Anhang .....	66
7.1	Rohrreaktor .....	66
7.2	Versuchspläne .....	67
7.3	Diagramme der statistischen Versuchsplanung des Screenings .....	71
7.4	Diagramme der Temperaturoptimierung .....	73
7.5	Diagramme der statistischen Versuchsplanung der Optimierungsversuchsreihe .....	74

## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Bei der Eisen- und Stahlindustrie handelt es sich um eine der energieintensivsten Industriesparten weltweit. Der derzeitige Anteil dieser Industriesparte an CO<sub>2</sub>-Emissionen liegt bereits bei 4-5 % des globalen Gesamtausstoßes an Treibhausgasen. Aufgrund des steigenden Bedarfs an Stahl- und Eisenprodukten werden die CO<sub>2</sub>-Emissionen weiter steigen, da der Hauptenergielieferant weiterhin Kohle sein wird. [1] Der wichtigste Prozess zur Roheisenherstellung ist der Hochofenprozess, dieser wurde in den letzten Jahrzehnten immer effizienter und der Verbrauch an Reduktionsmittel und Brennstoffen konnte in den letzten 60 Jahren um die Hälfte reduziert werden und der derzeitige Verbrauch an Brennstoffen beträgt etwa 497 kg. Jedoch werden 465 kg Brennstoffe als erreichbares Minimum in der Roheisenerzeugung mit diesem Verfahren angenommen. [2]

Eine weitere Reduzierung der absolut ausgestoßenen Treibhausgase in der Roheisenherstellung könnte einerseits durch den sparsameren Endverbrauch von Eisen und Stahl, andererseits durch eine höhere Recyclingrate des Stahlschrottes erreicht werden. [3] Im Jahr 2016 lag der Anteil an produziertem Roheisen aus Stahlschrottreycling mit Lichtbogenöfen bei 25,7 %. [4] Um den globalen Bedarf an Eisen und Stahl zu decken, wird weiterhin der Hauptteil des Roheisens aus Erz erzeugt werden.

Daher werden neue, klimaschonendere Möglichkeiten der Eisenerzeugung gesucht, sogenannte CO<sub>2</sub> breakthrough technologies. Die Direktreduktion mit Wasserstoff bietet eine umweltfreundlichere Methode der Eisenerzeugung, die mit bis zu hundert Prozent erneuerbaren Ressourcen und Energie betrieben werden könnte. [3]

Der größte Stahlproduzent ist derzeit China mit einem Marktanteil von ca. 50%. China besitzt wie Österreich große Erzlagerstätten an Eisencarbonat (Siderit). [3], [4] Mit dem steirischen Erzberg befindet sich die größte bekannte Sideritlagerstätte der Welt in Österreich und ist auch die einzige wirtschaftlich genutzte Erzlagerstätte in Österreich. [5] Siderit weist einen geringeren Eisenanteil, als Hämatit oder Magnetit, auf und daher gestaltet sich der industrielle Aufbereitungsprozess aufwendiger. Mit der direkten Reduzierung mit Wasserstoff von Siderit lassen sich die CO<sub>2</sub>-Emissionen um bis zu 60% verringern. Eine klimafreundliche Produktion von Wasserstoff stellt die Basis für alle Verfahren mit Wasserstoff dar. [6] Mit dem Projekt RedK (reduzierende Kalziumierung (Nr. 843918)) ist die Machbarkeit der Reduktion von Siderit zu reinem Eisen

bereits bewiesen worden. [3], [7] Im Rahmen des Projektes DiREkt sollen in Kooperation mit der Montanuniversität Leoben und der VA Erzberg GmbH eine Parameterstudie und eine Parameteroptimierung für den Einsatz der Direktreduktion von Siderit mit Wasserstoff in der Industrie untersucht werden. Dazu wurden Screening- und Optimierungsversuche an einem Festbettreaktor mit Sideritproben vom Steirischen Erzberg durchgeführt und ausgewertet.



Dieses Projekt wird aus Mitteln des Klima- und Energiefonds gefördert und im Rahmen des Energieforschungsprogramms 2017 durchgeführt.

## 2 Theoretische Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Parameterstudie zur Direktreduktion von Siderit mit Wasserstoff durchgeführt. In diesem Kapitel wird zuerst näher auf das Ausgangsmaterial Siderit und Eisenerze im Allgemeinen eingegangen. Der klassische Hochofenprozess wird erläutert und mit der Direktreduktion von Siderit mit Wasserstoff verglichen. Die Direktreduktion von Siderit beschreibt die reduzierende Kalzinierung von  $\text{FeCO}_3$ . Es werden die wichtigsten Reaktionen der reduzierenden Kalzinierung von Siderit erläutert und näher auf das Thema Gas-Feststoffreaktionen eingegangen.

### 2.1 Eisenerz

Eisen ist nach Aluminium das zweithäufigste Metall in der Erdkruste und macht ca. 5 Gew.-% der Erdkruste aus. Es tritt nur sehr selten und in kleinen Mengen als reines Eisen auf, sogenannte Eisenmeteoriten. Eisen kommt in zweiwertigem oder dreiwertigem Zustand in Form von Oxiden, Carbonaten und Sulfiden vor. Falls das Eisenvorkommen wirtschaftlich nutzbar ist, spricht man vom Eisenerz. Bei den größten Erzabbauländern handelt es sich um die Staaten China, Australien, Brasilien und Indien (Stand 2016). [8], [2]

Die relevantesten Eisenminerale sind Magnetit, Hämatit, Limonit, Pyrit und Siderit. Im Eisenerz sind auch Verunreinigungen enthalten und diese werden als Gangart bezeichnet. Es lohnt sich daher die Gangart, das taube Gestein, vor der Verhüttung, der eigentlichen Roheisengewinnung, abzutrennen. Häufig handelt es sich hier um Oxide, die in der Tab. 2-1 mit ihren Eigenschaften aufgelistet sind.[8],[2]

Tab. 2-1: Gangarten mit ihrer chemischen Zusammensetzung und ihren Eigenschaften.[9]

Gangart	Formel	Eigenschaft
Quarz	SiO <sub>2</sub>	sauer
Tonerde	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	sauer
Kalkstein	CaCO <sub>3</sub>	basisch
Kalk	CaO	basisch
Dolomit	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	basisch
Magnesiumoxid	MgO	basisch
Manganoxid	MnO	basisch

Auf die bedeutendsten Erze wird im Folgenden näher eingegangen.

#### 1) Magnetit

Reiner Magneteisenstein Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Eisen (II,III)-Oxid) enthält aufgrund seiner molekularen Zusammensetzung den größten Eisenanteil mit 72,36 % [2]. Magnetit ist stark magnetisch. Der Magnetismus geht beim Erhitzen bis zur Rotglut verloren, tritt aber bei der Abkühlung wieder. Magnetit findet sich in großen Lagerstätten in Schweden, in Norwegen, im Ural, den USA und in Nordafrika mit einem Eisengehalt von 60-70 %. Aufgrund der festen Sauerstoff-Eisenverbindung von Magnetit ist dieser schwer reduzierbar. [8]

#### 2) Hämatit

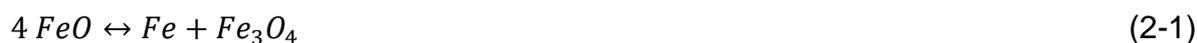
Der Roteisenstein Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist das am meist gehandelte Eisenerz derzeit. Hämatit tritt in selbstständigen Lagerstätten mit einem Eisengehalt von 40-65 % auf. Die größte Lagerstätte befindet sich in den Vereinigten Staaten bei den Oberen Seen. Das Eisen (III)-oxid ist für die rötliche Verfärbung des Gesteins verantwortlich und Hämatit tritt als Gemengeteil vieler Gesteine auf. Hämatit besitzt dieselbe Eisenoxidform wie Limonit. Der Brauneisenstein (Limonit) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* 1,5 H<sub>2</sub>O enthält bis zu 30 % Eisen und ist das am weitesten verbreitete Erz weltweit. [8]

### 3) Siderit

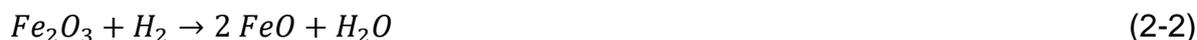
Die größte Lagerstätte des Spateisenstein  $\text{FeCO}_3$  befindet sich mit dem Erzberg bei Eisenerz in der Obersteiermark in Österreich. Dort wird Erz mit 40% Eisenanteil im Tagebau gewonnen. Siderit muss für den Einsatz im Hochofen zu Feinerz verarbeitet und anschließend gesintert werden, um einen ausreichenden Eisengehalt zu erreichen. Der Anteil an basischer Gangart (CaO und MgO) machen das Erzbergerz als Zuschlagstoff zu den Importerzen für Stahlwerke in Österreich interessant. [8]

### 4) Wüstit

Bei Wüstit  $\text{FeO}$  handelt es sich um kein klassisches Eisenerz, da es erst ab einer Temperatur von  $560^\circ\text{C}$  an der Atmosphäre stabil ist, unterhalb dieser Temperatur zerfällt es laut Gleichung (2-1) zu Eisen und Magnetit. Daher ist es unter Normalbedingungen in der Natur nicht auffindbar.



Wüstit entsteht bei der Reduzierung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit Wasserstoff nach der Gleichung (2-2).



Zur Verhüttung kommen derzeit nur Erze mit 60-70 % Eisengehalt, wobei Siderit mit seiner erwünschten Gangart oft hinzugemischt wird. Die Direktreduktion ermöglicht eine wirtschaftliche Nutzung von Erzen mit niedrigerem Eisengehalt.

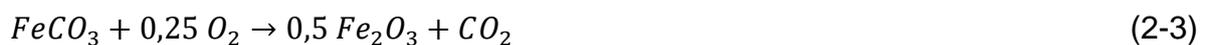
## 2.1.1 Erzaufbereitung

Bei dem im Abbau gewonnenen Groberz muss der Eisenanteil erhöht und der Anteil der Gangart verringert werden, um es für die Roheisenherstellung und den Transport wirtschaftlich nutzbar zu machen. Nach der Förderung wird das Erz zerkleinert und anschließend gesiebt. Bei Erzen mit einem hohen Eisengehalt kann die Grobfraction direkt als Stückerz verwendet werden, das Feinerz hingegen wird gesintert zu Sinter-Feinerz oder gemahlen und pelletiert. Unter Pelletieren versteht man, dass aus Feinerzen mit einer Korngröße unter 1 mm Erzstücke mit einer Größe über 7 mm mit Hilfe

von Bindemittel wie Bitumen hergestellt werden. Im Gegensatz dazu werden beim Sinterprozess die Erzkörner an ihrer Oberfläche durch Hitze erweicht und dadurch miteinander zu größeren Stücken verbunden. Bei Erzen mit geringem Eisenanteil muss das taube Gestein abgetrennt werden. Das Erz wird zerkleinert und mit Magnetabscheidern oder in Sedimentationsbecken aufgrund physikalischer Unterschiede getrennt. Eine weitere Möglichkeit, die sich die unterschiedliche Benetzbarkeit von Gangart und Erz zu Nutze macht, ist die Flotation. Das grobe Konzentrat wird anschließend gesintert und der Feinanteil pelletiert. Der verbleibende Gangartanteil im Erz wird im nachfolgenden Prozess in der Schlacke vom Roheisen abgeschieden. [10]

Die Erzaufbereitung von Siderit bereitet für eine effiziente und ökonomische Nutzung im klassischen Hochofenprozess Probleme, da es einen niedrigen Eisengehalt aufweist, sowie eine geringe Magnetisierbarkeit. [10] In China wird in der Aufbereitung von Siderit viel Forschungsarbeit investiert, so wird an einer stark magnetischen Trennung von taubem Gestein und Siderit, an der Röstung mit Mikrowellenenergie und an der Flotation geforscht. [11]

Beim Rösten des Erzes an der Luft (Sintern) wird Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) zu Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nach der Gleichung (2-3) umgewandelt. [6]



Die Sinteranlage wird bei  $900^\circ\text{C}$  betrieben. Ein Glühverlust von circa 33 Gew.-% tritt auf, wodurch der Eisengehalt weiter gesteigert werden kann. Durch das Sintern des Feinerzes wird eine Gasdurchlässigkeit im weiteren Prozess gewährleistet.

## 2.2 Hochofenprozess

Der Hochofen wird mit dem Möller am oberen Ende, genannt die Gicht, beschickt. Der Möller setzt sich aus dem Eisenerz und notwendigen Zuschlagstoffen, die für die Schlackenbildung nötig sind, zusammen. Neben dem Möller wird noch Koks in den Hochofen eingetragen, sodass sich der Möller und der Koks in Schichten abwechseln. [2] Der schematische Aufbau eines Hochofens ist in Abb. 2-1 dargestellt.

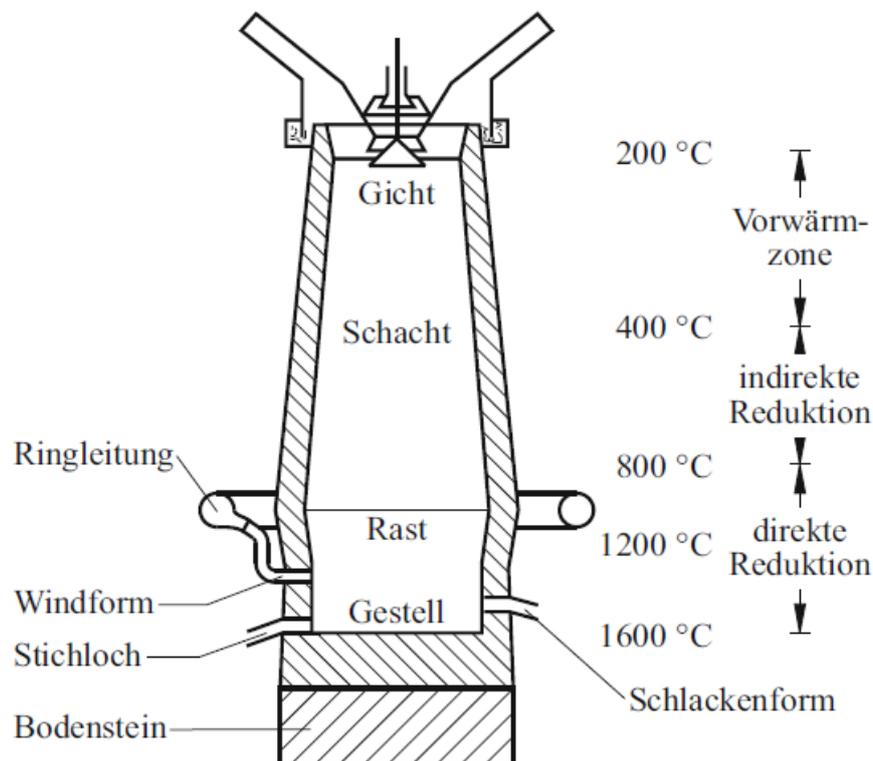


Abb. 2-1: Schematische Darstellung eines Hochofens mit den dazugehörigen Temperaturen. [24]

Um die notwendigen Temperaturen für eine Reduktion der Eisenerze zu erreichen, wird Koks verbrannt. Im unteren Bereich wird über die Windformen ein Heißwind mit leichtem Überdruck in den Hochofen eingeblasen. Beim Heißwind handelt es sich um eine mit Sauerstoff angereicherte Verbrennungsluft, die in den Winderhitzern auf 900-1300°C vorgewärmt wird. Koks verbrennt nach Gleichung (2-4) mit Sauerstoff in einer stark exothermen Reaktion zu  $CO_2$ . [12]



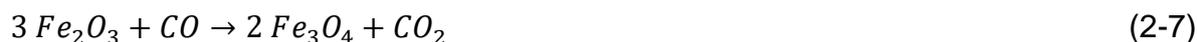
Das CO<sub>2</sub> steigt nun in die höheren Schichten des Hochofens auf und reagiert mit dem Koks zu CO. Bei der stark endothermen Boudouard-Reaktion (Gleichung (2-5)) liegt erst ab einer Temperatur von 900°C eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von CO vor mit einer Reaktionsenthalpie von  $\Delta H_{R,298 K} = +172,5 \text{ kJ/mol}$ . [13] Unter 500°C liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte.



In der Vorwärmzone werden durch das 200-400°C heiße Gichtgas der eingetragene Möller und der Koks getrocknet. Das entweichende Gichtgas enthält aufgrund der Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung (2-6)) keinen Wasserdampf und setzt sich typischerweise aus etwa 4 Vol.-% H<sub>2</sub>, 22 Vol.-% CO, 23 Vol.-% CO<sub>2</sub> und aus ca. 50 Vol.-% inertem N<sub>2</sub> zusammen. [2]



Ab 400°C beginnt die indirekte Reduktionszone, diese reicht bis etwa 1000°C. Im Bereich der indirekten Reduktion finden die Reaktionen zwischen dem Erz und dem aus tieferen Schichten aufsteigenden CO statt. Unterhalb von 570°C finden nachfolgende Reaktionen statt. Falls es sich beim Eisenoxid im Erz um Hämatit handelt, verläuft die indirekte Reduktion nach den Gleichungen (2-7) und (2-8), ist jedoch das Eisenoxid Magnetit, beschreibt die Reaktionsgleichung (2-8) den Reduktionsvorgang. [2]



Bei der indirekten Reduktion unter 570°C kann Magnetit direkt zu Eisen reduziert werden, bei höheren Temperaturen wird Wüstit gebildet (Gleichung (2-9)). [2] Zwischen 800°C und 1000°C stellt sich ein thermisches und chemisches Gleichgewicht zwischen den Feststoffen (Fe und FeO) und der Gasphase (CO und CO<sub>2</sub>) ein (Gleichung (2-10)) und es findet keine weitere Reduktion von FeO statt. [14]



In Bereich des Schachtes des Hochofens werden die anderen Carbonate wie  $MgCO_3$ ,  $MnCO_3$  oder  $CaCO_3$  zu Oxiden zerlegt, dabei entsteht  $CO_2$ .

Im Kohlensack erreicht die Temperatur mehr als  $1000^\circ C$  und der Bereich der direkten Reduktion im Hochofen beginnt. In diesem Bereich liegt das Eisen zum größten Teil in Form von Wüstit vor. Der Wüstit wird über die Gleichung (2-10) und der gleichzeitig ablaufenden Reaktion vom Koks mit  $CO_2$  zu reinem Eisen reduziert. [12]

Zusammenfassend lassen sich die Reaktionen (Gleichungen (2-4), (2-6) und (2-10)) durch die Gleichung (2-11) darstellen, wobei es sich in Summe um einen endothermen Vorgang handelt. Die Energie hierzu wird über die Verbrennung von Koks und der Hilfsbrennstoffe geschaffen. [12]



Unterhalb der direkten Reduktionszone kommt es in der Aufkohlungszone zum Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes im Eisen, dadurch sinkt der Schmelzpunkt des Eisens von  $1535^\circ C$  auf  $1100-1200^\circ C$ . Anschließend verflüssigen sich die Feststoffe in der Schmelzzone bei  $1600^\circ C$  und das flüssige Roheisen sammelt sich in der Rast. Da die Schlacke, bestehend aus der Gangart und den Zuschlagstoffen ein spezifisch leichteres Gewicht hat, schwimmt diese auf dem Eisen auf. Beim Abstich werden das Roheisen und die Schlacke getrennt. In weiteren Prozessschritten wird das Roheisen gefrischt und zu diversen Stahlprodukten weiterverarbeitet. Bei der Produktion einer Tonne Roheisen entstehen etwa 7 Tonnen Gichtgas und eine Tonne Schlacke. [12]

Als Alternativen zum Hochofenprozess werden die Schmelzreduktion, die Direktreduktion und das Stahlschrottreycling mit Elektrolichtbögen angewendet.

Bei der Direktreduktion werden die Erze mit einem Reduktionsgas zu elementarem Eisen reduziert, der Feststoff wird dabei nicht verflüssigt und es entsteht als Produkt sogenannter Eisenschwamm.

Beim Midrex-Prozess besteht das Reduktionsgas aus einer Mischung von  $CO$  und  $H_2$  und das Eisenerz wird in Schachtöfen bei  $790-900^\circ C$  reduziert. Der Eisenschwamm enthält einen Anteil an elementarem Eisen von 83-89 Gew.-%. Das Eisenerz muss als Stückerz oder Pellets in den Schachtöfen zugeführt werden, damit die Gasdurchläs-

sigkeit gewährleistet werden kann. Siderit kann ohne Sinterung und Aufbereitung aufgrund des geringen Eisengehaltes nicht verwendet werden, deshalb werden nur Hämatit- oder magnetitreiche Erze verarbeitet. Der produzierte Eisenschwamm wird in einem Elektrolichtbogenofen zu Roheisen weiterverarbeitet. [3], [15]

Ein weiteres Verfahren, das in China erforscht und bereits im Pilotmaßstab betrieben wird, ist die Direktreduktion mit Kohle und anschließender magnetischer Separation. Sideriterz wird in einem Drehrohrofen bei 1050°C mit Kohle reduziert und der entstandene Eisenschwamm wird im nächsten Prozessschritt zerkleinert und anschließend magnetisch getrennt. Als Produkte entstehen einerseits Eisenpulver mit einem Eisengehalt von 85-93 Gew.-% und Schwellkoks. Das Eisenpulver eignet sich für den Einsatz im Elektrolichtbogenofen zur Stahlherstellung. Die kohlebasierte Direktreduktion wird in der Pilotanlage mit einem C/Fe-Verhältnis von 2,5 betrieben und der produzierte Schwellkoks könnte als Koksalternative im Hochofenprozess verwendet werden. Dieses Verfahren bietet somit eine wirtschaftliche Möglichkeit zur Nutzung von sideriterhaltigen Erzen, jedoch bringt es keine Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen. [15]

### 2.3 Reduzierende Kalzinierung

Mit dem Begriff „reduzierende Kalzinierung“ wird die Reduktion von Metallcarbonaten zu Metalloxiden oder reinem Metall bezeichnet. [3]

Da im Rahmen dieser Arbeit die reduzierende Kalzinierung von Siderit im Vordergrund steht, wird auf diese näher eingegangen. Eisencarbonat FeCO<sub>3</sub> zerfällt bei ausreichend hoher Temperatur (ab ca. 330°C [7]) ohne das Vorliegen reduzierender Gase zu Wüstit nach der Gleichung (2-12).



Wüstit kann mit CO<sub>2</sub> zu Magnetit (Gleichung (2-13)) oder zu Hämatit (Gleichung (2-14)) weiteroxidieren. Dies wird während der Röstung des Sideriterzes für den Hochofen mit

Kohle und Luftsauerstoff vollzogen. Unter reduzierenden Bedingungen kann das abgespaltene CO<sub>2</sub> nach der umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion zu CO und nach der Sabatier-Reaktion zu CH<sub>4</sub> reduziert werden.

In einer reduzierenden Atmosphäre mit Wasserstoff sind folgende Reaktionsgleichungen für Siderit möglich:

Eine Möglichkeit ist die Abspaltung von CO<sub>2</sub> unter Wüstitbildung nach der Gleichung (2-12). Eine weitere ist die Reduktion zu metallischem Eisen unter Bildung von CO (Gleichung (2-15)) oder Methan CH<sub>4</sub> nach der Reaktionsgleichung (2-16). [16]



Alle diese Reaktionen sind thermodynamisch möglich. Die Reduktion von Wüstit zu elementarem Eisen nach Gleichung (2-17) ist beim Vergleich der freien Gibbschen Standardreaktionsenthalpien zu den anderen Reaktionen nicht bevorzugt, denn die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G_R^0$  besitzt immer einen positiven Wert. Dies ist in Abb. 2-2 ersichtlich. [3], [16]



Die Erzeugung von CO im Produktgas könnte auf eine Reaktion nach der Gleichung (2-15) hinweisen. Dies wäre von Vorteil, da hierbei zu elementarem Eisen reduziert wird. Im Gegensatz dazu ist bei der Produktion von CO<sub>2</sub> während des Versuches von einer Reduktion zu Wüstit auszugehen.

In Abb. 2-2 werden die Verläufe der freien Standardreaktionsenthalpien gezeigt. Diese sind mit dem Programm HSC Chemistry 8 berechnet worden. Die Reaktion von Siderit zu Wüstit und CO<sub>2</sub> ist thermodynamisch begünstigt im Vergleich mit den Reduktionsreaktionen von Siderit mit Wasserstoff.



Die Reaktion nach Gleichung (2-15) besitzt eine geringere freie Standardreaktionsenthalpie als Gleichung (2-18). Aus diesem Grund erscheint eine Reduktion von Siderit mit Wasserstoff mit der Produktion von CO günstig, da eine Reduktion zu elementarem Eisen wahrscheinlicher ist, als bei der Freisetzung von CO<sub>2</sub>.

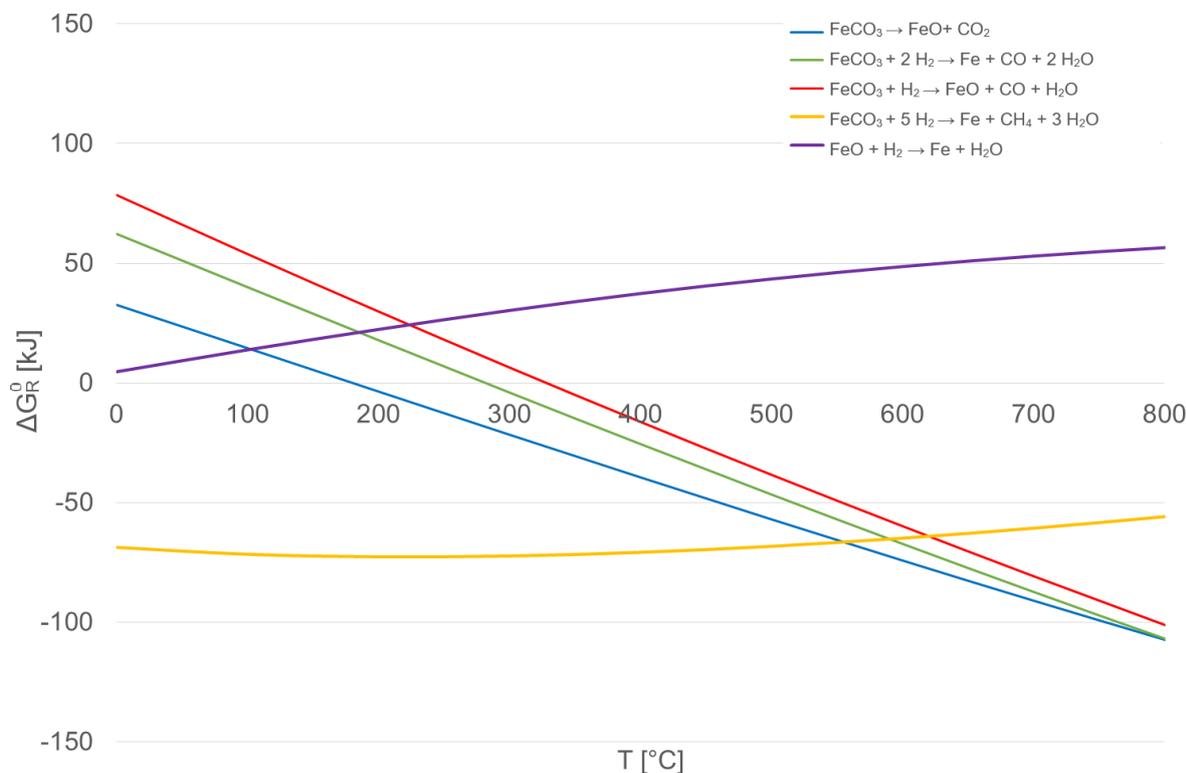


Abb. 2-2: Die freien Gibbschen Standardreaktionsenthalpieverläufe für möglichen Reaktionen von Siderit im Beisein von Wasserstoff in Abhängigkeit der Temperatur erstellt mit dem Programm HSC Chemistry 8.

Eine Optimierung der Methanproduktion empfiehlt sich aufgrund wirtschaftlicher Aspekte durch den höheren Energieaufwand nicht. Lux et. al [16] zeigten mit verschiedenen Fallstudien, dass der Energiebedarf der Direktreduktion von Siderit zu elementarem Eisen bei Produktion von 100 % CO nur 11,4 GJ pro produzierter Tonne Eisen benötigen würde. Im Vergleich dazu sind 19,0 GJ je Tonne Eisen nötig bei einer Gasproduktion von 100 % CH<sub>4</sub>. Dies würde sogar einen Anstieg des Energiebedarfs gegenüber des Hochofenprozesses bedeuten. [16]

Bei der reduzierenden Kalzinierung handelt es sich um eine heterogene, nicht-katalytische Reaktion zwischen einer Gasphase und einem Feststoff. Die Reaktion von Siderit mit Wasserstoff führt zu einem Massenverlust des Feststoffes und zu einer Änderung der Partikeloberfläche mit fortschreitender Reaktionsdauer. [3], [17]

Emig et al. [17] stellt für Fluid-Fest-Reaktionen zwei Modelle vor. Beim Modell mit schrumpfendem Feststoffkern wird angenommen, dass an der äußeren Schicht des Feststoffpartikels die Reaktion startet und sich so eine Schicht aus fertigem Reaktionsprodukt und inertem Feststoff bildet, während im Inneren ein Kern aus nicht abreagiertem Feststoff vorhanden ist. Die Reaktion findet an der Partikeloberfläche bzw. an der Grenzfläche zwischen nicht reagiertem und bereits abreagiertem Feststoff statt. Als Rahmenbedingungen sind bei diesem Modell zu berücksichtigen, dass der nicht umgesetzte Feststoff für die Gasphase undurchlässig ist und dessen Porosität gering ist. Die Reaktion läuft nach folgenden fünf Teilschritten ab: [17]

1. Diffusion des Fluides durch den das Partikel umgebenden Fluidgrenzfilm
2. Das Fluid (Edukt) diffundiert zur Oberfläche des Feststoffes durch die bereits gebildete Schicht aus dem fertigen Reaktionsprodukt.
3. Die chemische Reaktion der Edukte
4. Das fluide Reaktionsprodukt diffundiert zurück an die Oberfläche des Feststoffpartikels.
5. Diffusion zurück in den Kern der Fluidströmung durch den Fluidgrenzfilm

Handelt es sich beim Feststoff um einen porösen Reaktionspartner, können die Gasmoleküle in das Innere des Feststoffes hineindiffundieren, daher läuft die Reaktion im ganzen Feststoff ab. Dann bildet ein homogenes Modell (continuous reaction model) eine bessere Abbildungsmöglichkeit. Meist wird eine reale Fest-Fluid-Reaktion eine Mischform beider Modelle darstellen. [17]

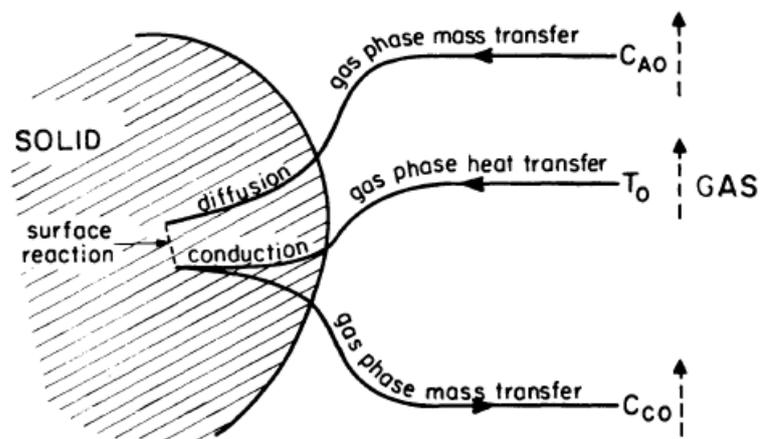


Abb. 2-3: Schematische Darstellung einer endothermen Gas-Feststoffreaktion. [18]

Bei Szekely et al.[18] wird ein Einzelpartikel im Gasstrom betrachtet. Es werden bei einer heterogenen Reaktion zwei weitere Teilschritte ergänzt, einer vor und einer nach der chemischen Reaktion (Schritt 3).

Die Adsorption des Gasmoleküls an die Feststoffoberfläche und nach erfolgter Reaktion die Desorption des gasförmigen Produkts von der Oberfläche werden hinzugefügt.[18]

In Abb. 2-3 ist der Stoff- und Wärmetransport für eine endotherme Gas-Feststoffreaktion schematisch dargestellt. Bei endothermen und exothermen Reaktionen kann die Wärmeübertragung auch ein geschwindigkeitsbestimmender und limitierender Faktor der Reaktionsgeschwindigkeit und des Umsatzes sein. Der Wärmetransport kann über die Wärmeleitung im Inneren des Feststoffpartikels zwischen dem adsorbierten Gasmolekül und des Feststoffes erfolgen, oder über konvektive Wärmeübertragung zwischen Gasstrom und Feststoffoberfläche und über Strahlung. Neben der Wärmeübertragung zwischen Gasphase und Feststoffpartikeln kommt noch die Wärmeübertragung zwischen dem Reaktor und der Gas-Feststoffmatrix durch Wärmeleitung und Strahlung hinzu. [18], [17]

## 2.4 Industrielle Einsatzmöglichkeit der reduzierenden Kalzinierung von Siderit mit Wasserstoff

Mit dem HDR-Prozess (Hydrogen direct reduction process) wurde am Institut für Chemische Verfahrenstechnik an der TU Graz ein Verfahren entwickelt, das den Einsatz von Sideritfeinerz ohne Sinterprozess ermöglicht und den Ausstoß an  $\text{CO}_2$ -Emissionen drastisch verringert.

Das Verfahren ist schematisch in der Abb. 2-4 dargestellt.

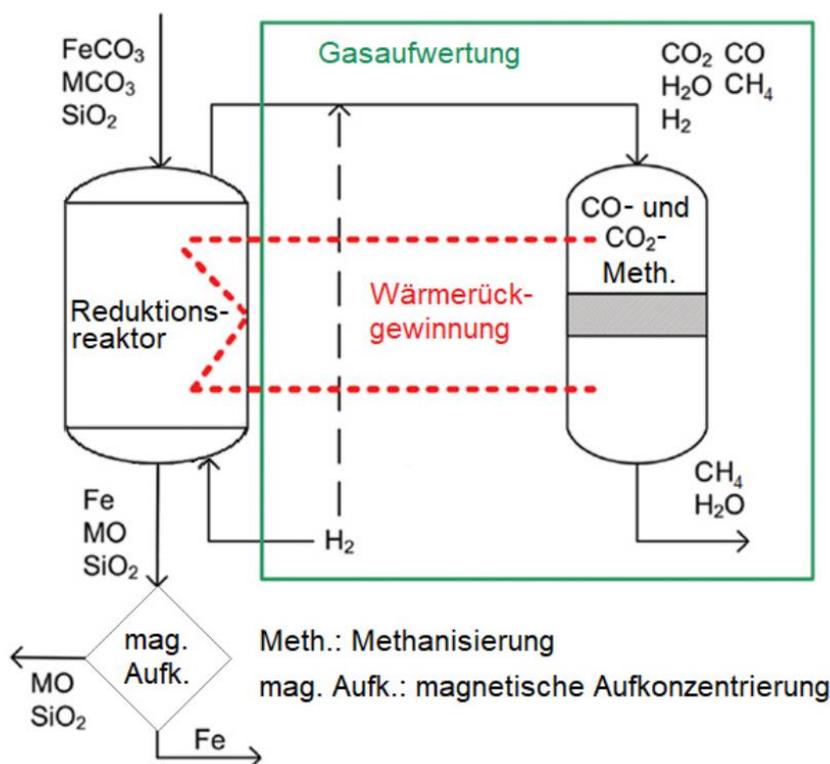


Abb. 2-4: Fließbilddarstellung der Direktreduktion von Siderit mit Wasserstoff und anschließender katalytischer Methanisierung des Abgases und magnetischer Aufkonzentrierung des Feststoffes. (Abbildung übernommen aus [11])

Das Erz wird in den Reduktionsreaktor geführt und mit dem im Gegenstrom geführten Reduktionsgas Wasserstoff zu elementarem Eisen reduziert. Als nächster Schritt folgt eine Aufkonzentrierung durch magnetische Separation des entstandenen Eisenschwamms und des nicht eisenhaltigen Gesteins. Das den Reaktor verlassende Abgas besteht aus  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und unverbrauchtem  $\text{H}_2$ . Das  $\text{CO}$  und das  $\text{CO}_2$  können in einem nachfolgenden Methanisierungsreaktor mit Wasserstoff zu  $\text{CH}_4$  nach den Gleichungen (2-19) und (2-20) umgewandelt werden. Diese Reaktionen sind exotherm und

eine Wärmerückgewinnung mit dem Reduktionsreaktor zur besseren Energieverwertung wäre ein weiterer Vorteil neben der energetischen Aufwertung des Abgases. [3] Die Sabatier Reaktion (Gleichung (2-19)) ist mit einer Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H_{R,298 K} = -252,9 \text{ kJ/mol}$  und mit einer freien Gibbschen Reaktionsenthalpie  $\Delta G_{R,298 K} = -130,8 \text{ kJ/mol}$  thermodynamisch günstig. [19]



Die Wasserstoffproduktion wird derzeit hauptsächlich mit Dampfreformierung fossiler Brennstoffe durchgeführt und zu einem kleinen Teil mit Elektrolyse von Wasser. Bei der Dampfreformierung von Methan mit Wasser zu Wasserstoff (Gleichung (2-21)) kombiniert mit der Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung (2-6)) wird stöchiometrisch 0,25 mol an  $\text{CO}_2$  pro mol  $\text{H}_2$  erzeugt. Die kombinierte Reaktionsgleichung entspricht der Gleichung (2-22). [3]



Mit der Direktreduktion von Siderit mit Wasserstoff kann im Vergleich zum Hochofenprozess mit vorhergehender Sinterung des Erzes stöchiometrisch die  $\text{CO}_2$ -Emission um 60 % verringert werden. Der Reduktionsmittelbedarf von  $\text{H}_2$  könnte im Vergleich zur Reduktion von Hämatit um 33 % verringert werden. Wird die Art der Wasserstoffproduktion berücksichtigt, zum Beispiel durch die Dampfreformierung von Erdgas kombiniert mit der Wassergas-Shift-Reaktion, können die  $\text{CO}_2$ -Emissionen um bis zu 50 % verringert werden. Die niedrige Prozesstemperatur von 400-500°C im Vergleich zu anderen Prozessen zur Reduktion von Eisencarbonat wie dem Midrex-Prozess oder dem Hochofenprozess bieten einen weiteren Vorteil der Direktreduktion mit Wasserstoff. [3], [16]

## 2.5 Thermodynamische Reaktionsanalyse

Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  [J/mol] gibt die Differenz der Bildungsenthalpien der Produkte und Edukte an und entspricht der erzeugten oder benötigten Wärmemenge einer Reaktion unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung. [17]

Bei einer Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R > 0$  handelt es sich um eine endotherme Reaktion, bei  $\Delta H_R < 0$  um eine exotherme Reaktion.

Bei einer Reaktionsenthalpie  $0 < \Delta H_R < \pm 25 \text{ kJ/mol}$  wird von einer schwach exothermen/endothermen Reaktion gesprochen und bei  $\pm 25 < \Delta H_R < \pm 200 \text{ kJ/mol}$  handelt es sich um eine stark exotherme/endotherme Reaktion. Ab einer Reaktionsenthalpie von  $\Delta H_R > \pm 200 \text{ kJ/mol}$  von einer sehr stark exothermen/endothermen Reaktion. [17]

Die Reaktionsenthalpie für eine bestimmte Temperatur T berechnet sich gemäß Gleichung (2-23) mit der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  [J/kgK] und der Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H_R^0$  bei den Standardbedingungen 25°C und 1,013 bar. Der Wert der spezifischen Wärmekapazität ist gleichfalls abhängig von der Temperatur. [17]

$$\Delta H_R = \Delta H_R^0 + \int_{T^0}^T \Delta c_p dT \quad (2-23)$$

Die Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_{f,i}^0$  entspricht der für die Bildung eines Mols des Moleküls aus dessen einzelnen Atomen nötigen Enthalpie bei Standardbedingungen, mit dieser kann nach Gleichung (2-24) mit dem stöchiometrischen Faktor  $v_i$  die Standardreaktionsenthalpie aus den einzelnen Standardbildungsenthalpien berechnet werden. [17]

$$\Delta H_R^0 = \sum v_i * \Delta H_{f,i}^0 \quad (2-24)$$

Die freie Gibbsche Reaktionsenthalpie ist ein Maß für die Spontanität des Reaktionsablaufs und wird mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (2-25) berechnet. [17]

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T * \Delta S_R \quad (2-25)$$

Bei einer negativen freien Reaktionsenthalpie kommt es zu einer spontanen Hinreaktion, ist der Wert der freien Reaktionsenthalpie positiv tritt die Rückreaktion spontan auf. [17]

Die Reaktionsentropie  $\Delta S_R$  berechnet sich aus temperaturkorrigierten Standardreaktionsentropie  $\Delta S_R^0$  nach den Gleichungen (2-26) und (2-27) mit der Standardbildungsentropie  $\Delta S_{f,i}^0$ . [17]

$$\Delta S_R^0 = \sum v_i * \Delta S_{f,i}^0 \quad (2-26)$$

$$\Delta S_R = \Delta S_R^0 + \int_{T^0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2-27)$$

### 3 Experimenteller Teil

Das Ziel dieser Masterarbeit ist es den Einfluss der Parameter wie Temperatur, Gaseinsatzstrom, Wasserstoffgehalt im Einsatzstrom, Korngröße und Sideritmenge auf die Direktreduzierung des Eisenerzes mit Versuchen festzustellen und zu bewerten. Die Versuche wurden mit einem Festbettrohrreaktor durchgeführt.

#### 3.1 Versuchsaufbau

Der gesamte Versuchsaufbau ist in Abb. 3-1 als R&I Schema ersichtlich. Der Versuchstand mit dem Rohrreaktor wurde von der Parr Instruments Company gefertigt. Der Versuchstand wird mit Gasdruckflaschen gespeist. Diese werden manuell durch einen Druckminderer auf 20 bar eingestellt. Die Gasflaschen werden in einem separaten Gasschrank mit eigenem Abzug gelagert. Von diesem werden die Gasleitungen zum Versuchstand über Magnetventile, die im Falle eines Stromausfalles die Zuleitung verriegeln, geführt.

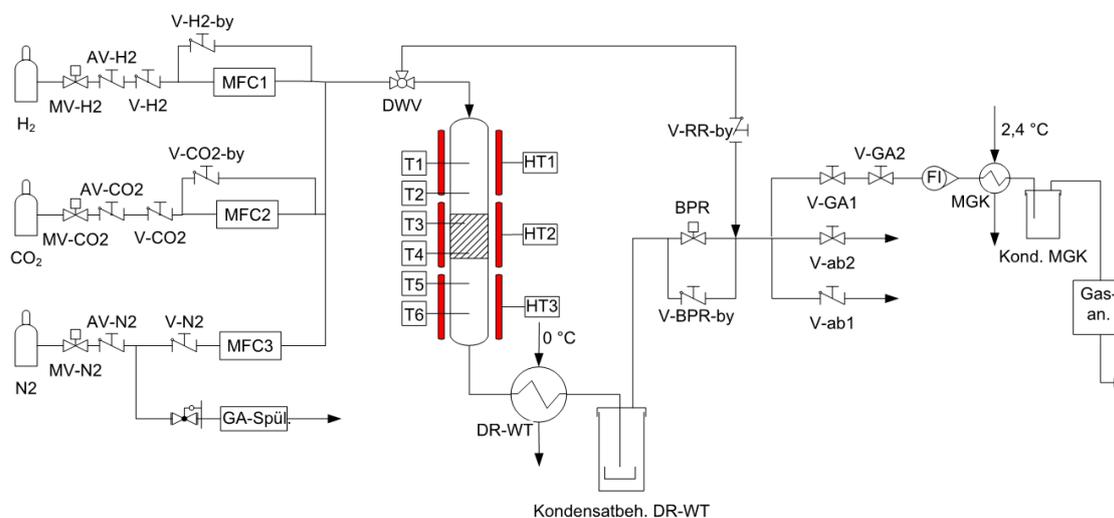


Abb. 3-1: Darstellung des Versuchstands als R&I-Plan. Von links nach rechts: Gasflaschen, Durchflussregler, Rohrreaktor, Doppelrohrwärmetauscher, Kondensationsbehälter, Messgaskühler und Gasanalyse.

Der Reaktor und die Gasanalyse befinden sich unter einer Abzugshaube. Diese ist in Abb. 3-2 erkennbar. Die Ventile AV-N2 und AV-H2 befinden sich auf der Außenseite der Abzugshülle, von diesen führen die Leitungen zu den einzelnen Durchflussreglern

MFC1-C3. Diese sind über den Computer und dem Parr Process Controller mit dem Programm SpecView (8) steuerbar. Der MFC1 (1) ist für den Einsatz von Wasserstoff kalibriert und befördert bis zu 1000 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute), der Förderbereich des MFC3 für Stickstoff reicht von 53 sccm bis 3500 sccm. Um einen kleineren Stickstoffstrom zu erreichen, wird der MFC2 verwendet. Im Gasschrank kann mit Hilfe eines Dreiwegeventils die Stickstoffzuleitung auf die CO<sub>2</sub>-Leitung umgeschaltet werden.

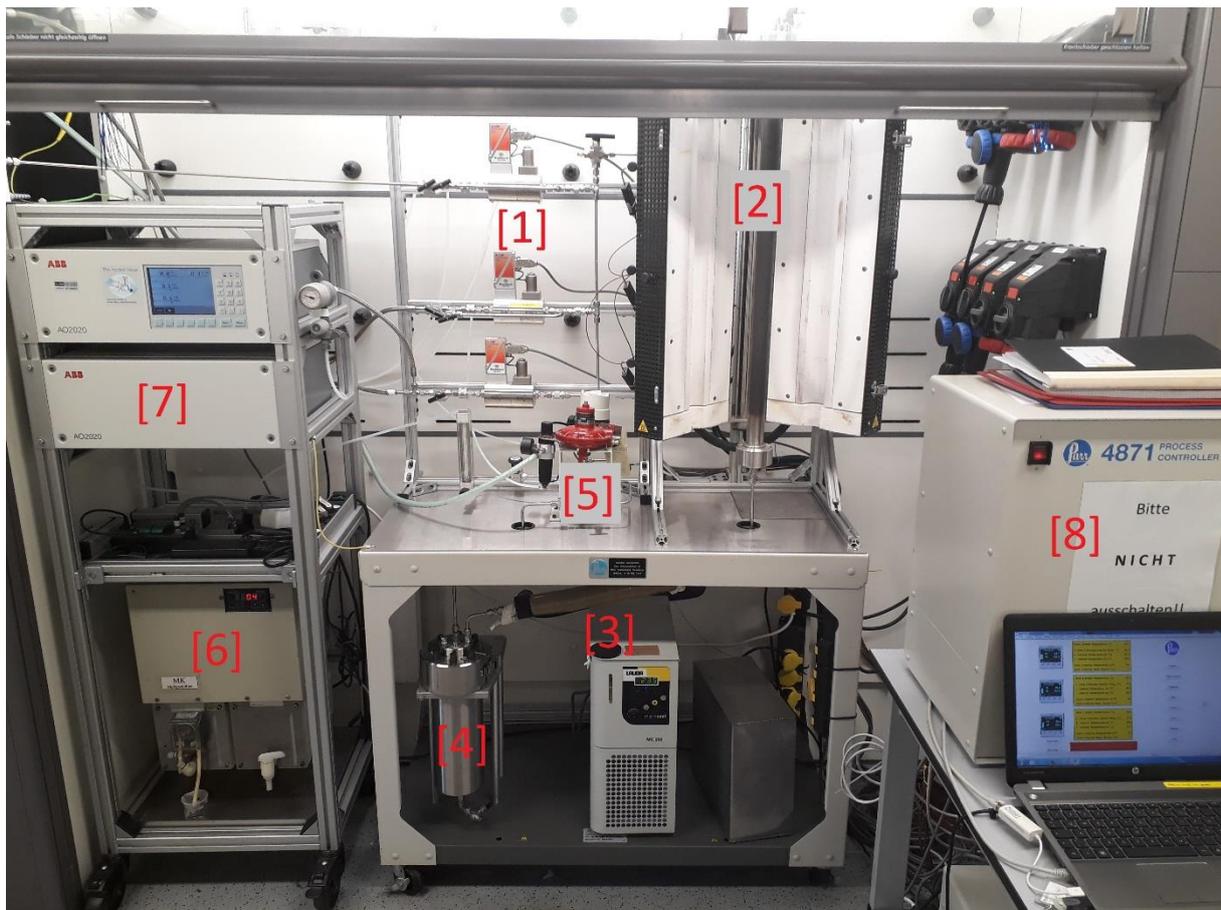


Abb. 3-2: Der Versuchstand mit der Gasanalyse [7], dem Messgaskühler [6], den Durchflussreglern [1], dem Kondensator [4], dem Doppelrohrwärmetauscher [3], dem Rohrreaktor [2] und der Steuereinheit. [8]

Mit einem weiteren Dreiwegeventil DWV kann der Reaktor oder der Reaktor-Bypass gewählt werden. Der Rohrreaktor besitzt eine Gesamtlänge von 820 mm und einen Innendurchmesser von 2,5 cm. Er wird während des Versuches mit einem Heizmantel umschlossen und elektrisch beheizt. Der Rohrreaktor kann bei 550°C bis zu einem Druck von 350 bar betrieben werden. Im Heizmantel befinden sich drei Heizzonen (HT1-HT3) mit einer Leistung von je 600 Watt und im Reaktor wird mit einer Sonde in

der Reaktormitte die Temperatur an sechs Messstellen (T1-T6) bestimmt. Nach dem Reaktor ist ein Doppelrohrwärmetauscher (3) angeschlossen, um die dampfförmigen Bestandteile des Produktgasstromes, wie Wasserdampf zu kondensieren und im Kondensatbehälter (4) in einem Becherglas zu sammeln. Der Doppelrohrwärmetauscher wird während des Versuches mit 0°C betrieben. Mit dem Ventil (5) kann ein Druck im Reaktor aufgebaut werden, der automatisch mit dem Programm SpecView gehalten wird. An dieser Stelle kann das Produktgas direkt in den Abzug geleitet werden oder über die Gasanalyse (7). Zuvor werden die kondensierbaren Komponenten im Produktgas im Messgaskühler (6) kondensiert und mit einer Schlauchquetschpumpe in ein weiteres Becherglas geleitet.

Mit der Gasanalyse ABB Advanced Optima 2020 werden die Komponenten CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub> kontinuierlich gemessen und mit dem Programm AIT-Framework aufgezeichnet. Zur Messung von CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO kommt ein Infrarot-Photometer und Infrarotspektroskopie zum Einsatz. Der Wasserstoffgehalt wird mittels Wärmeleitfähigkeit gemessen. Alle vier Komponenten werden in einem Messbereich von 0,0-100,0 Vol.-% mit einer Genauigkeit von 0,01 Vol.-% detektiert.

Der Mittelpunkt der Probenschüttung sollte bei der Temperaturmessstelle T3 im Rohrreaktor liegen. Dies wird mit verschiedenen langen Abstandhaltern erreicht. Der Aufbau ist in Abb. 3-3 ersichtlich. Hier dargestellt ist der Bedarf an Abstandhaltern von 4 Stück mit 279 mm Höhe für eine 100 g Probe mit einer Schütthöhe von 129 mm.

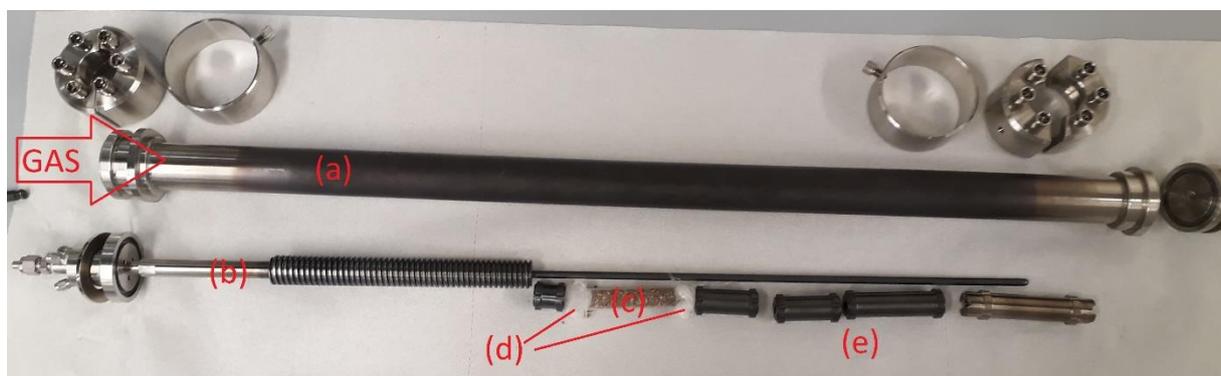


Abb. 3-3: Der Rohrreaktor (a) mit der Temperaturlanze (b) mit Spirale, in der die Temperatursonde eingeführt wird. Die richtige Position der Probe (c) im Reaktor wird mit den Abstandhaltern (e) gewährleistet und mit zwei Stück Glaswolle (d) fixiert.

### 3.1.1 Eigesezte Materialien

Die Sideritproben stammen vom Steirischen Erzberg und sind von der VA Erzberg GmbH zur Verfügung gestellt worden. In den Experimenten wird mit zwei verschiedenen Korngrößen gearbeitet, deren genaue Zusammensetzung ist in Tab. 3-1 ersichtlich.

Tab. 3-1: Analyse der Sideritproben vom Steirischen Erzberg

Korngröße	Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Mn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	S	P
[mm]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0,5-0,2	34,17	6,94	4,54	3,69	1,93	0,97	0,03	0,33	0,04	0,03
2,0-1,0	33,46	6,62	5,64	3,69	1,92	1,01	0,03	0,35	0,04	0,03

Die Reinheiten der Einsatzgase sind in Tab. 3-2 mit den dazugehörigen H-Sätzen aufgelistet. Die Gase wurden in Druckgasflaschen von AirLiquide geliefert.

Tab. 3-2: Prozessgase von AirLiquide mit Gefahrenhinweisen und Reinheiten

Gas	Reinheit	H-Satz
Stickstoff	≥99,999 %	H280
Wasserstoff	≥99,999 %	H220, H280

### 3.1.2 Schüttdichtebestimmung und Schütthöhe

Als Mittelpunkt für das Probenbett wird die Temperaturmessstelle T3 angestrebt. Dafür werden verschiedene Abstandhalter gewählt und angeordnet. Die Auswahl der Abstandhalter hängt einerseits von der Korngröße und andererseits von der Sideritmenge ab. Zur Schüttdichtebestimmung wird ein 50 ml Messzylinder befüllt und abgewogen, der Mittelwert aus fünf Wiederholung ist in Tab. 3-3 für die zwei verwendeten Korngrößen aufgelistet.

Tab. 3-3: Schüttdichtebestimmung der Versuchsproben

Korngröße [mm]	Schüttdichte [ $\frac{g}{cm^3}$ ]
0,2-0,5	1,6995
1,0-2,0	1,858

Die Schütthöhe  $h$  im Reaktor berechnet sich nach der Gleichung (3-1).

$$h = \frac{4}{\pi(d_{in}^2 - d_a^2)} * \frac{m_{siderit}}{\rho_{siderit}} \quad (3-1)$$

Der Reaktorinnendurchmesser  $d_{in}$  beträgt 2,5 cm und der Außendurchmesser  $d_a$  der Temperaturlanze im Inneren des Reaktors 0,62 cm. Die Schüttdichte  $\rho_{siderit}$  ist in [ $g/cm^3$ ] anzugeben und  $m_{siderit}$  [g] ist die Einwaage der Probe.

## 3.2 Statistische Versuchsplanung

Zum Entwickeln eines möglichst effizienten Versuchsplans für die Screening-Versuche und in weiterer Folge für die Optimierungsversuche wurde mit dem Programm MODDE 12.0.1 von Saratorius gearbeitet. [20] Das Ziel der statistischen Versuchsplanung (englisch: Design of Experiments DoE) ist, mit möglichst wenigen Versuchen, die Auswirkungen der Einflussgrößen auf die Zielgrößen zu bestimmen. In Abb. 3-4 ist der Vergleich der statistischen Versuchsplanung mit einem klassischen Ansatz zur Auffindung eines Optimums mit zwei Faktoren grafisch dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass mit weniger Versuchen eine bessere Aussage getroffen werden kann. Mit der statistischen Versuchsplanung wird ein Versuchsplan mit genauen Parameterangaben erstellt, der vom Anwender ausgeführt wird, um anschließend mit dem Programm ausgewertet und interpretiert werden kann. [21]

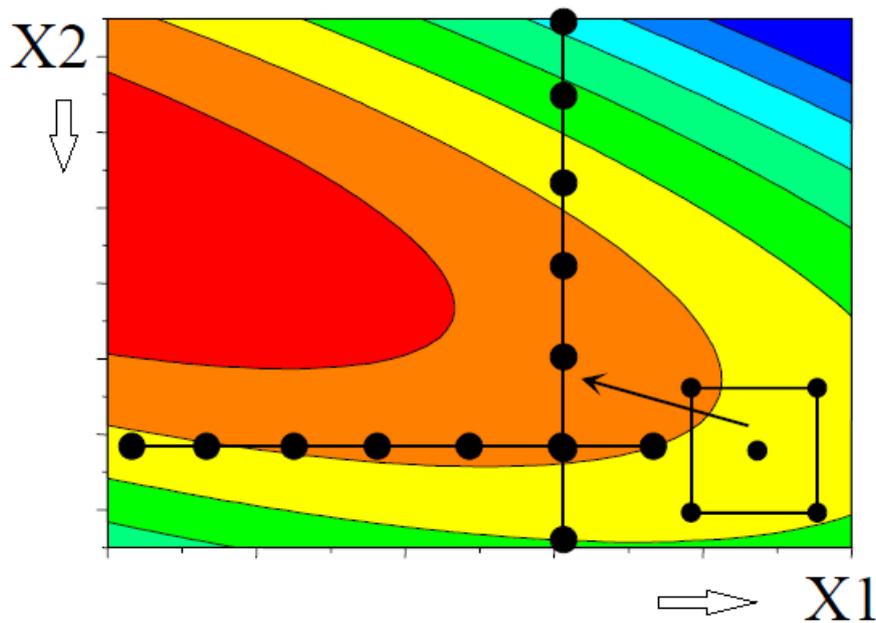


Abb. 3-4: Die zeitgleiche Änderung mehrerer Faktoren (rechts unten) führt im Vergleich mit der klassischen Versuchsplanung mit der Änderung eines Faktors pro Experiment mit weniger Versuchen zu einer besseren Aussage über die Lage des Optimums. [22]

Bei einem klassischen Versuchsplan (Vollfaktorplan) würden alle Kombinationen getestet werden. Jede Einflussgröße (Faktor) müsste in jeder Stufe mit den anderen kombiniert und getestet werden. Die Stufe beschreibt hierbei die Größe, die eine Einflussgröße einnehmen kann. Zum Beispiel könnte die Temperatur eine Stufe bei 370°C und die zweite bei 420°C besitzen. Der Versuchsaufwand würde mit zunehmender Faktoren Anzahl rasch steigen. Der Versuchsaufwand  $n_r$  bei einem vollfaktoriellen Versuchsplan errechnet sich aus der Anzahl der Faktoren  $n_f$  und der Zahl der Stufen  $n_l$ . [21]

$$n_r = n_l^{n_f} \quad (3-2)$$

Wären es nun 6 Faktoren mit je 2 Stufen würde sich ein Versuchsplan mit 64 verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten ergeben.

Mit 2k-teilfaktoriellen Versuchsplänen (fractional factorial design) lässt sich der Versuchsaufwand deutlich reduzieren. An diesem Beispiel gezeigt, ergibt sich ein Versuchsplan mit  $2^{6-1}=32$  Versuchen. Jedoch können dann nicht mehr alle Wechselwirkungen zwischen den Parametern abgebildet werden. [21]

Das Programm MODDE 12.0.1 bietet die Möglichkeit, einen Versuchsplan mit dem Algorithmus D-Optimal zu berechnen.

Dieser wird bei folgenden Umständen empfohlen: [20]

- Der Versuchsraum ist irregulär.
- Bereits absolvierte Versuche sollen mit in den Versuchsplan einbezogen werden.
- Qualitative Faktoren haben mehr als zwei Stufen und die Gesamtversuchszahl muss reduziert werden.

Ein irregulärer Versuchsraum bedeutet, dass es lineare Einschränkungen gibt und der Versuchsraum nicht vollständig durch Experimente abgedeckt werden kann, da der Punkt bei Versuchen nicht erreicht wird. [20]

Schematisch ist dies mit 2 Faktoren und 2 Stufen in Abb. 3-5 dargestellt. In der ersten Spalte ist ein vollfaktorieller Versuchsplan ohne Einschränkungen aufgeführt. In der mittleren Spalte gibt es eine Einschränkung und deshalb müsste der Versuchsraum im

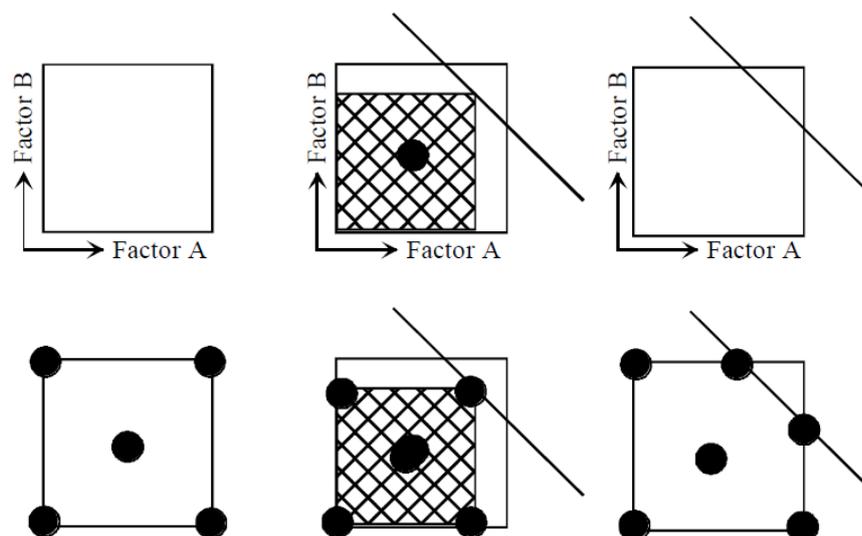


Abb. 3-5: Ein Beispiel für einen irregulären Versuchsraum. Die linke Spalte zeigt einen vollfaktoriellen Versuchsplan mit zwei Faktoren und zwei Stufen, bei den anderen beiden Spalten ist eine Einschränkung im Versuchsraum gegeben und es zeigt sich, dass der Versuchsraum mit einem Versuchsplan erstellt mit D-Optimal besser abgedeckt wird als mit einem vollfaktoriellen Versuchsplan. [22]

Gegensatz zur Verwendung von D-Optimal verkleinert werden und es würden Informationen verloren gehen. [20], [22]

Die Verwendung von D-Optimal empfiehlt sich, da die Anzahl der Stufen pro Faktor unterschiedlich sein kann und die Stufenabstände frei gewählt werden können. Sowie bereits absolvierte Versuche berücksichtigt werden können. [20]

Die Qualität des Modells unter Einbeziehung der aus den Versuchen erhaltenen Zielgrößen wird in MODDE 12.0.1 mit den Größen  $R^2$ ,  $Q^2$ , Modellgültigkeit (model validity) und der Reproduzierbarkeit bewertet.

$R^2$  beschreibt die Eignung des berechneten Modells zur Abbildung der Versuchsdaten und Zielgröße.  $R^2$  kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei  $R^2$  mit einem Wert von 1 eine sehr gute Eignung belegt und ein Wert unter 0,5 für eine geringe Signifikanz steht.

Mit  $Q^2$  wird die Vorhersagefähigkeit, die Fähigkeit neue Daten zu generieren, des Modells bewertet. Der Unterschied zwischen  $R^2$  und  $Q^2$  sollte nicht größer als 0,3 sein, wobei  $Q^2$  einen Wert größer als 0,5 für ein gutes Modell besitzen sollte. Mit der Modellgültigkeit lassen sich signifikante Probleme in der Modellberechnung erkennen, wie Ausreißer oder auch ein falsches Modell. [20]

Eine weitere Kontrollmöglichkeit zur Überprüfung der Eignung des Modells die Versuchsdaten abzubilden, bietet der Residualplot. Dieser zeigt die Abweichung zwischen den Modellwerten und den Versuchsergebnissen. Große Abweichungen können aufgrund eines Ausreißers, der Teststreuung oder durch ein zu grobes Modell entstehen. Eine Darstellungsmöglichkeit dafür ist der Diagrammtyp residual vs. actual oder der Normalwahrscheinlichkeitsplot (normal probability plot). [21]

### 3.2.1 Anwendung der statistischen Versuchsplanung auf die Parameterstudie

Mit Hilfe der Screening-Versuche sollen die signifikanten Parameter und die Wechselwirkungen zueinander bestimmt werden, dazu werden die Sideritmenge, die Korngröße, die Temperatur, der Gasfluss und das Gasverhältnis variiert.

Der Versuchsplan wurde mit dem Programm MODDE 12.0.1 erstellt und ist im Anhang

in Tab. 7-1 mit der auszuführenden Reihenfolge (run order) abgebildet. Die gewählten Werte der Stufen der Einflussfaktoren sind in Tab. 3-4 aufgelistet.

Tab. 3-4: Oberer und unterer Stufenwert der Faktoren für die Screening-Versuche

Faktor	-	+	Einheit
Sideritmenge	100	165	g
Kornklasse	0,2-0,5	1-2	mm
Temperatur	370	470	°C
Gasfluss	500	1000	sccm
Gasverhältnis H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	7/1	9/1	-

Nachdem die Daten der Screening-Versuche ausgewertet, siehe dazu Kapitel 4, und die Temperaturoptimierungsversuche absolviert wurden, ist ein Optimierungsversuchsplan erstellt worden. Die Probenmenge betrug 100 g und das Gasverhältnis wurde mit H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=7/1 aufgrund der Ergebnisse des Screenings festgelegt. Die Grenzen der anderen Parameter sind Tab. 3-5 zu entnehmen.

Tab. 3-5: Oberer und unterer Stufenwert der Faktoren für die Optimierungsversuche

Faktor	-	+	Einheit
Kornklasse	0,2-0,5	1-2	mm
Temperatur	395	465	°C
Gasfluss	500	1200	sccm

### 3.3 Versuchsdurchführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 50 Versuche durchgeführt mit dem Ziel die entscheidenden Parameter für die Reduzierung von Siderit mit Hilfe von Screening-Versuchen festzustellen und anschließend den Betriebspunkt zu optimieren und das Modell zu verfeinern.

Zu Beginn sind bei Vorversuchen der Versuchsablauf und die Parametergrenzen erprobt worden. Für eine praktikable Probenmenge wurde eine Obergrenze von 165 g festgelegt.

Nach der Befüllung des Reaktors und Wiedereinbau dessen in den Versuchstand wird bei jedem Versuch mit Stickstoff gespült und eine Dichtekontrolle durchgeführt. Anschließend wird der Gasfluss über die Gasanalyse geleitet und der Nullpunkt der Gaskonzentrationen von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Methan bestimmt, damit später für die Berechnung der Produktgaskonzentrationen eine Nullpunktskorrektur durchgeführt werden kann.

Danach wird über den Reaktorbypass der geforderte Gasfluss mit gewünschtem Volumenkonzentrationsverhältnis von Wasserstoff und Stickstoff eingestellt. Dies erfolgt mit der Regelung der Flüsse der Durchflussregler. Zur Kontrolle dienen die Messwerte der Gasanalyse. Nach Erreichen der geforderten Konzentration wird der Gasfluss über den Reaktor geleitet und mit dem Aufheizen begonnen. Der Heizvorgang wird mit den Temperaturmessstellen und der Heizleistung des Heizmantels gesteuert, wobei darauf geachtet wird, dass die Temperatur T3 des Reaktorkernes nicht die Versuchstemperatur übersteigt.

Nach Beendigung des Versuches wird der Reaktor wieder mit Stickstoff gespült bis Inertisierung des Reaktors erreicht wird und durch die Gasanalyse kein CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub> detektiert wird. Nach ausreichender Abkühlung wird die Probe aus dem Reaktor entnommen, während dieser mit Stickstoff gespült wird, um den Kontakt der Probe mit der Umgebungsluft zu verhindern. Des Weiteren wird das im Becherglas aufgefangene Kondensat entnommen und gewogen.

Die Versuchspläne der Screening-Versuche, der Temperaturoptimierung und der allgemeinen Optimierung sind im Anhang angefügt.

### 3.4 Berechnung der Zielgrößen Selektivität, Carbonatumsatz und Molmenge von CO

Ausgehend von den Produktgaskonzentrationen, die mit der Gasanalyse gemessen werden, kann von der Komponente  $x_{i,p}$  in Volumsprozent nach der Gleichung (3-3) in die Molmenge  $n_{i,p}$  umgerechnet werden, wobei  $F$  der Eingangsstrom ist. [23]

$$n_{i,P} = x_{i,P} * \left( \frac{x_{N_2,F}}{x_{N_2,P}} \right) * F \quad (3-3)$$

Die Selektivität von CO  $S_{CO}$  lässt sich anhand der Gleichung (3-4) und den Molmengen von CO und CH<sub>4</sub> im Produktgasstrom P berechnen. [23]

$$S_{CO} = \frac{n_{CO,P}}{n_{CO,P} + n_{CH_4,P}} \quad (3-4)$$

Der Carbonatumsatz  $X_{CO_3}$  ergibt sich aus den Molmengen von CO<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> im Produktgas und der Menge von Carbonat in der eingewogenen Erzprobe mit der Gleichung (3-5), wobei nur die Carbonate von Magnesium MgCO<sub>3</sub> und Mangan MnCO<sub>3</sub> berücksichtigt werden. Kalziumcarbonat CaCO<sub>3</sub> wird bei atmosphärischem Druck erst ab einer Temperatur von 900°C zu CaO zersetzt und kann daher zur Berechnung des Carbonatumsatzes vernachlässigt werden. [8]

$$X_{CO_3} = \frac{n_{CO_2,P} + n_{CO,P} + n_{CH_4,P}}{n_{CO_3,Erz}} \quad (3-5)$$

Die Carbonatmolmenge im Erz  $n_{CO_3}$  errechnet sich aus dem Gewichtsanteil  $x_i$  des jeweiligen Carbonats, aufgeführt in Tab. 3-6, multipliziert mit dem Probengewicht  $m_P$  und dem Molgewicht des Carbonats  $MG_i$ .

$$n_{CO_3,Erz} = n_{FeCO_3,Erz} + n_{MgCO_3,Erz} + n_{MnCO_3,Erz} \quad (3-6)$$

$$n_{FeCO_3,Erz} = \frac{m_{Siderit} * \frac{x_{FeCO_3}}{100}}{MG_{FeCO_3}} \quad (3-7)$$

Tab. 3-6: Analyse der Sideritprobe vom Steirischen Erzberg, ausgeführt durch die VA Erzberg GmbH.

Korngröße	FeCO <sub>3</sub>	CaO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>	NaCO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Rest
[mm]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
0,5-0,2	70,88	12,39	7,72	4,03	0,04	0,48	4,46
2,0-1,0	69,41	11,81	7,72	4,03	0,04	0,51	6,48

Die Menge  $C_1$  ergibt sich aus der Molmenge der Komponenten CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> bezogen auf die Probeneinwaage nach der Formel (3-8) mit der Einheit [mmol/g Einwaage].

$$\text{Menge } C_1 = \frac{n_{CO_2,P} + n_{CO,P} + n_{CH_4,P}}{m_{Siderit}} \quad (3-8)$$

## 4 Ergebnisse

Ziel der Parameterstudie ist es, zuerst mit den Screening-Versuchen die signifikanten Parameter und Wechselwirkungen der Reduzierung von Siderit zu ermitteln. Anschließend soll das Modell mit einer Temperaturoptimierung und einer 3-Parameter-Optimierung verfeinert werden. Die CO-Ausbeute und Selektivität sollen optimiert werden, da angenommen wird, dass sich nach Gleichung (2-15), auf diese Weise die Reduktion zu elementarem Eisen maximieren lässt. Als weitere Größe wird der Carbonatumsatz berechnet.

### 4.1 Analyse des Kondensats

Die im Kondensatbehälter und im Messgaskühler gesammelte Flüssigkeit wurde mit einer automatisierten TOC-Analyse (TOC-L-CPH, Shimadzu) ausgewertet. Dabei steht TOC (total organic carbon) für den Anteil organischer Kohlenstoffverbindungen und wird auf Methanol MeOH bezogen. Die Flüssigkeit war farblos und geruchlos, nur bei einem Durchfluss von 500 sccm war ein rauchiger Geruch wahrnehmbar. Der TOC-Wert ist vernachlässigbar niedrig, deshalb kann H<sub>2</sub>O als einziges bei 0°C kondensierbares Reaktionsprodukt angesehen werden.

Die Tabelle Tab. 4-1 enthält die TOC-Daten der untersuchten Experimente.

Tab. 4-1: TOC-Analyse einiger Screening-Versuche, aus denen hervorgeht, dass H<sub>2</sub>O das einzige bei 0°C kondensierbare Reaktionsprodukt ist.

Screening-Versuch Nr.	TOC
-	g(MeOH)/L(Probe)
10	0,0867
21	0,0929
9	0,0316
14	0,3215
19	0,0301
16	0,0674
2	0,0836

## 4.2 Screening-Versuche

Der Faktor Temperatur ist bei den Screening-Versuchen mit drei Stufen variiert worden, wie im Anhang in der Tabelle Tab. 7-1 ersichtlich. Als untere Stufe sind 370°C und als oberer Wert 470°C bestimmt worden, damit ein großes Temperaturspektrum abgedeckt wird. Als Mittelpunktbestimmung und zur Berechnung der Varianz sind vier Versuche mit 420°C durchgeführt worden. Die Versuchsdauer richtet sich nach der Lage des Konzentrationsmaximums der Komponente CO<sub>2</sub>. Bei 470°C durchlaufen die Konzentrationen von CO und CO<sub>2</sub> ein eindeutiges Konzentrationsmaximum, wurde dieses erreicht, wird der Versuch noch drei Stunden bei den vorgegebenen Bedingungen konstant gehalten und anschließend der Versuch beendet.

In Abb. 4-1 ist ein typischer Konzentrationsverlauf und Temperaturverlauf bei einer Versuchstemperatur von 470°C dargestellt. Auf der linken y-Achse sind die Volumsprozent der Produktgase CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> abgebildet. Die rechte y-Achse gibt die Temperatur in Grad Celsius an. In der Abbildung sind die Temperatur T3, die sich in

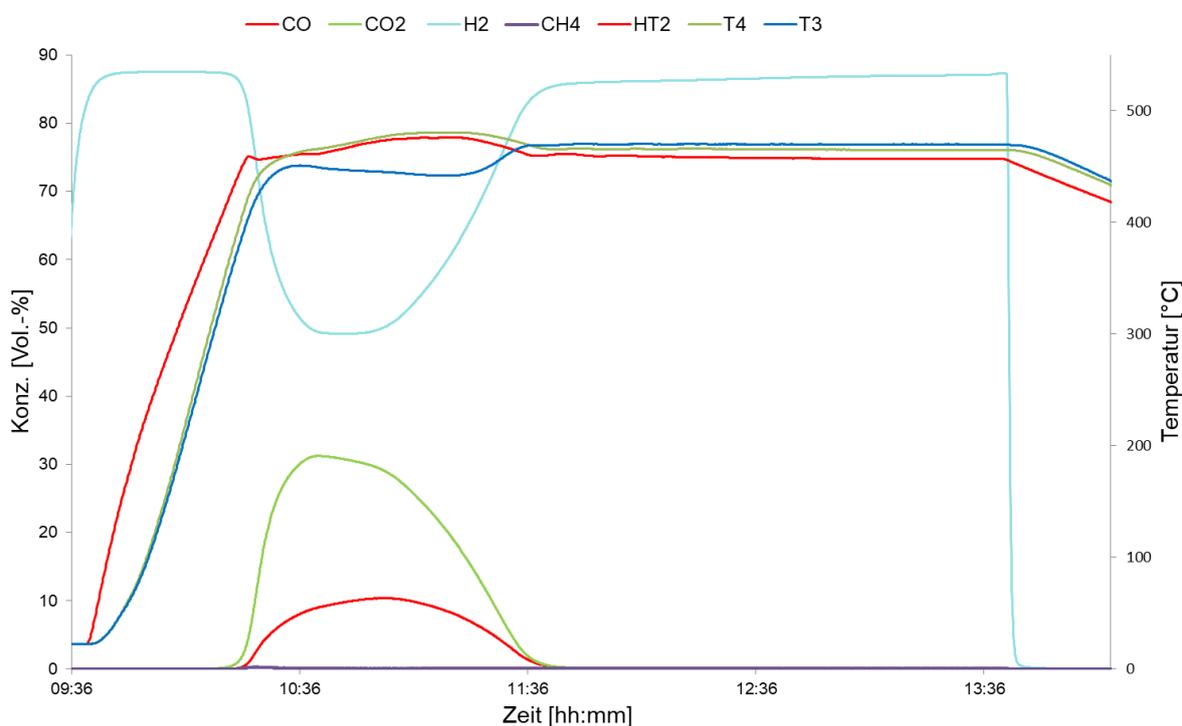


Abb. 4-1: Typischer Temperatur- und Konzentrationsverlauf bei einem Versuch mit 470°C Zieltemperatur. Dieser wurde mit 100 g der Sideritprobe der Korngröße 1-2 mm bei einem Gasfluss von 500 sccm und einem Gasverhältnis von H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=7/1 durchgeführt.

der Mitte der Schüttung befindet, die Temperatur T4, welche sich oberhalb der Feststoffprobe befindet, und der Temperaturverlauf der Heizzone 2 aufgetragen.

Die Wasserstoffkonzentration steigt zu Beginn des Versuches auf 87,5 Vol.-% und wird während des Versuches bei der Direktreduktion umgesetzt zu Wasser und Methan nach den Gleichungen (2-15) und (2-16). Deshalb sinkt die Wasserstoffkonzentration bis auf 49 Vol.-% und steigt nachdem der Reaktionsvorgang am Abklingen ist wieder. Deutlich erkennbar sinkt die Temperatur T3 aufgrund der endothermen Reduktionsreaktionen von Siderit ab. Das Konzentrationsmaximum von CO wurde bei allen Versuchen nach dem Maximum von CO<sub>2</sub> passiert, sowohl bei niedriger, als auch bei hoher Temperatur. Bei 470°C wurde das Methankonzentrationsmaximum noch während des Aufheizvorganges erreicht. Die Methankonzentration im Produktgas nimmt während des Aufheizvorganges zu, aber mit einem maximalen Konzentrationsanteil von 0,3 Vol.-% bleibt sie im Gesamten niedrig, obwohl die Methanproduktion thermodynamisch begünstigt wäre im Vergleich zur Reduktionsreduktion von Siderit mit CO als Produkt.

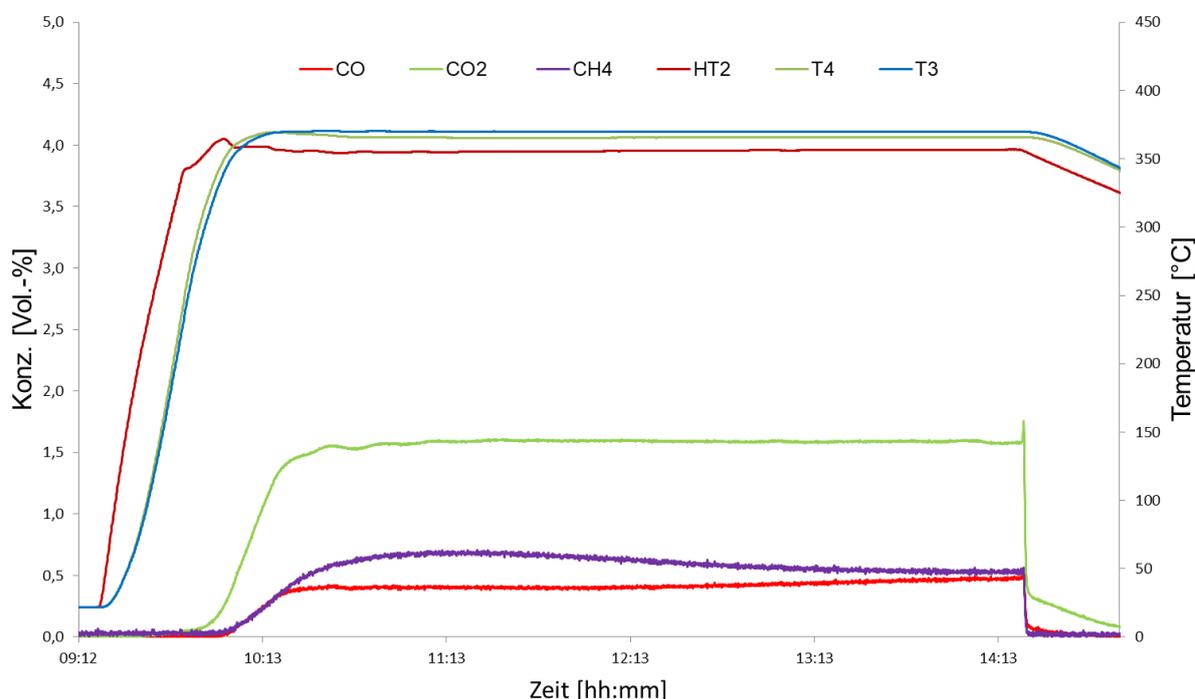


Abb. 4-2: Typischer Temperaturverlauf und Konzentrationsverlauf bei einem Versuch mit 370°C Zieltemperatur. Dieser wurde mit 100 g Sideritprobe der Korngröße 1-2 mm bei einem Gasfluss von 500 sccm und einem Gasverhältnis von H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=7/1 durchgeführt.

Bei 370°C bildet sich kein eindeutiges Maximum der CO<sub>2</sub>- und CO-Konzentration aus, da keine ausreichend große Reaktionsgeschwindigkeit für die endothermen Reaktionen vorliegt. Diese Versuche wurden nach Erreichen eines konstanten Konzentrationsverlaufs vier weitere Stunden gehalten und dann beendet. Die Methankonzentration im Produktgas ist höher als die CO-Konzentration, jedoch sind beide gering mit weniger als 1 Vol.-%. Die Methankonzentration sinkt mit fortlaufender Versuchsdauer ab, hingegen bleibt der Wert der CO<sub>2</sub>-Konzentration konstant, nur die CO-Konzentration steigt leicht an. Dargestellt ist der Screening-Versuch 1 in Abb. 4-2.

In Abb. 4-3 sind beispielhafte Konzentrationsverläufe von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> für alle drei Temperaturstufen (370°C, 420°C und 470°C) dargestellt. Der Versuchsbeginn ist mit dem Start des Aufheizvorganges ident.

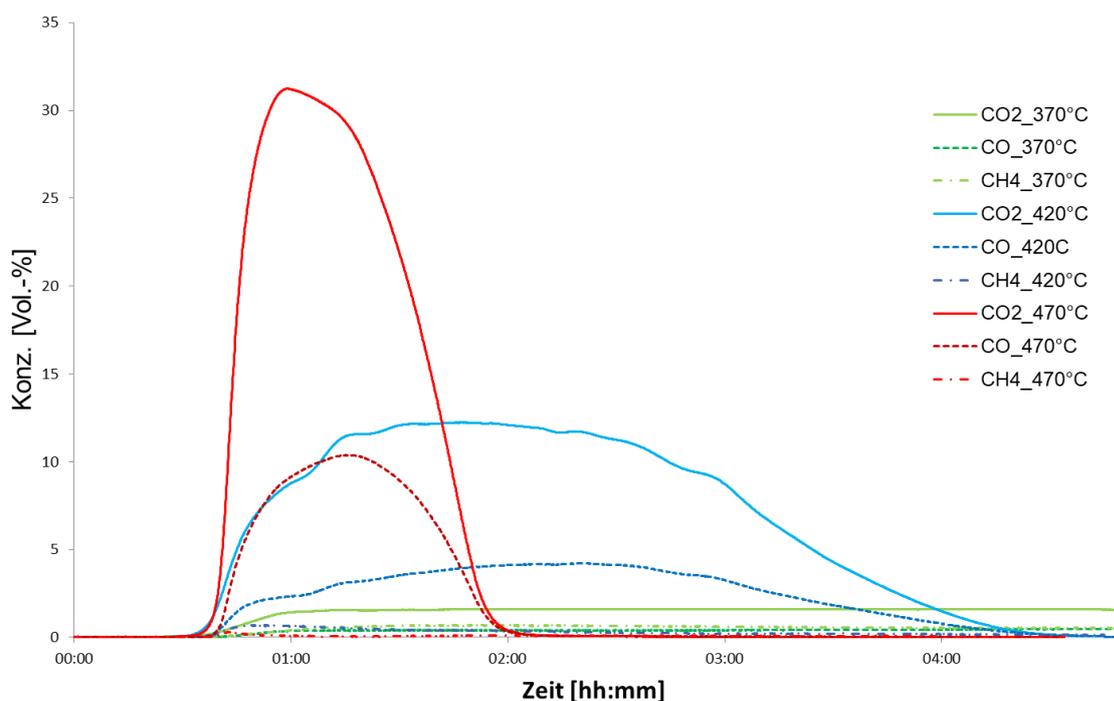


Abb. 4-3: Konzentrationsverläufe von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> bei 370°C, 420°C und 470°C in Vol.-%.

Aus diesen Verläufen ist ersichtlich, dass die Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Konzentrationsverläufe und auf die Reaktionsdauer besitzt. Dies bestätigt auch die Auswertung der statistischen Versuchsplanung.

Über die Korngröße, die Gaszusammensetzung und die Sideritmenge lässt sich während der Versuchsdurchführung kein eindeutiger Trend erkennen.

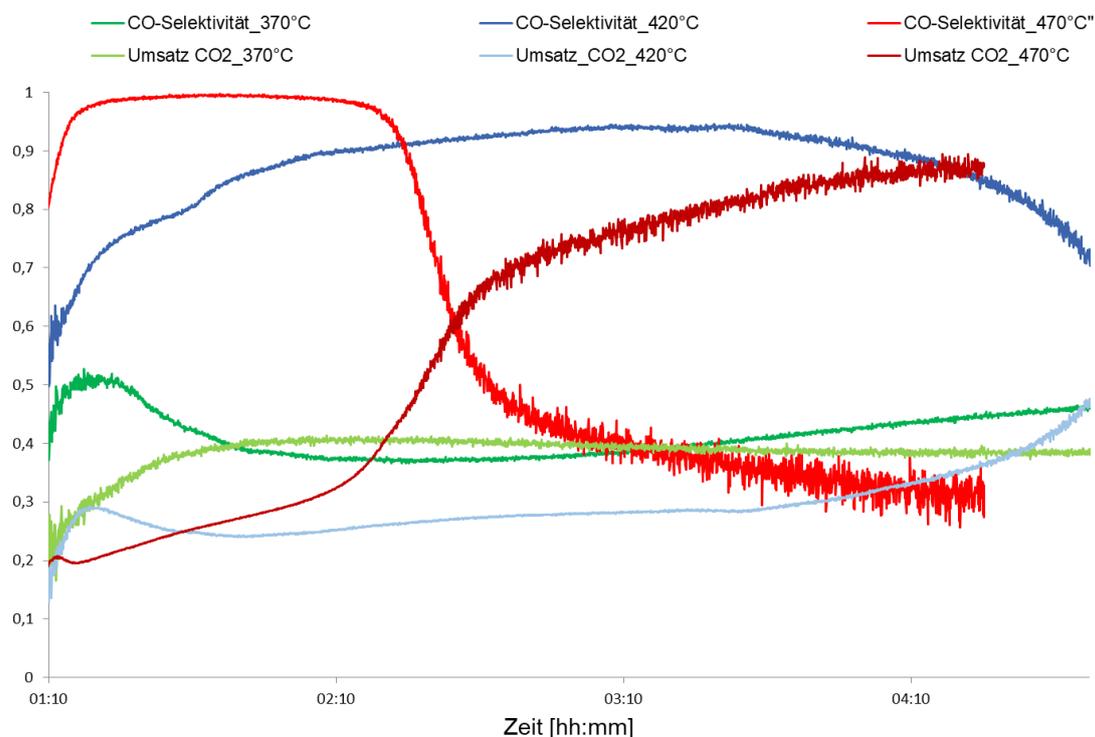


Abb. 4-4: Verlauf der CO-Selektivität und des CO<sub>2</sub>-Umsatzes für die drei Temperaturstufen 370°C, 420°C und 470°C mit für die Temperatur typischen Größenordnungen der Zahlenwerte.

In Abb. 4-4 ist der Verlauf der CO-Selektivität sowie des CO<sub>2</sub>-Umsatzes für die verschiedenen Versuchstemperaturstufen dargestellt. Da die Konzentrationen von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> während des Aufheizvorgangs niedrig sind, streuen die CO-Selektivität und der CO<sub>2</sub>-Umsatzes stark, deshalb wurde der Bereich der ersten Stunde des Versuches weggelassen. Da die Reaktionsdauer bei 470°C deutlich kürzer ist als bei 420°C oder bei 370°C sinken die Konzentrationen rasch nach dem Erreichen des Maximums ab. Bei niedrigen Konzentrationen und kleinen Konzentrationsunterschieden zwischen CO<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> erhöht sich der Einfluss der Messwertstreuung der Gasanalyse und verstärkt so die Streuung der CO-Selektivität und des CO<sub>2</sub>-Umsatzes. Der Anstieg des CO<sub>2</sub>-Umsatzes bei 470°C lässt sich zum Verhältnis der CO<sub>2</sub>-Konzentration und der steigenden CH<sub>4</sub>-Konzentration zurückführen, wobei die Vol.-% der Konzentration bereits innerhalb der Genauigkeit der Gasanalyse liegen.

Das Feststoffprodukt besitzt eine schwarze, gräuliche Farbgebung im Gegensatz zum ocker-, sandfarbenen Ausgangsmaterial und zeigt teilweise magnetische Eigenschaften. Dies lässt darauf schließen, dass zu elementarem Eisen reduziert wurde, zudem lässt die stark exotherme Reaktion bei Kontakt des Feststoffproduktes mit der Umgebungsluft auf Wüstit schließen.

Nachdem in MODDE 12.0.1 die Versuchsauswertungen implementiert wurden, folgt eine Modellanalyse, in der überprüft wird welche Faktoren und Wechselwirkungen signifikant sind. Die Faktoren und Wechselwirkungen deren Einfluss gering ist und deren

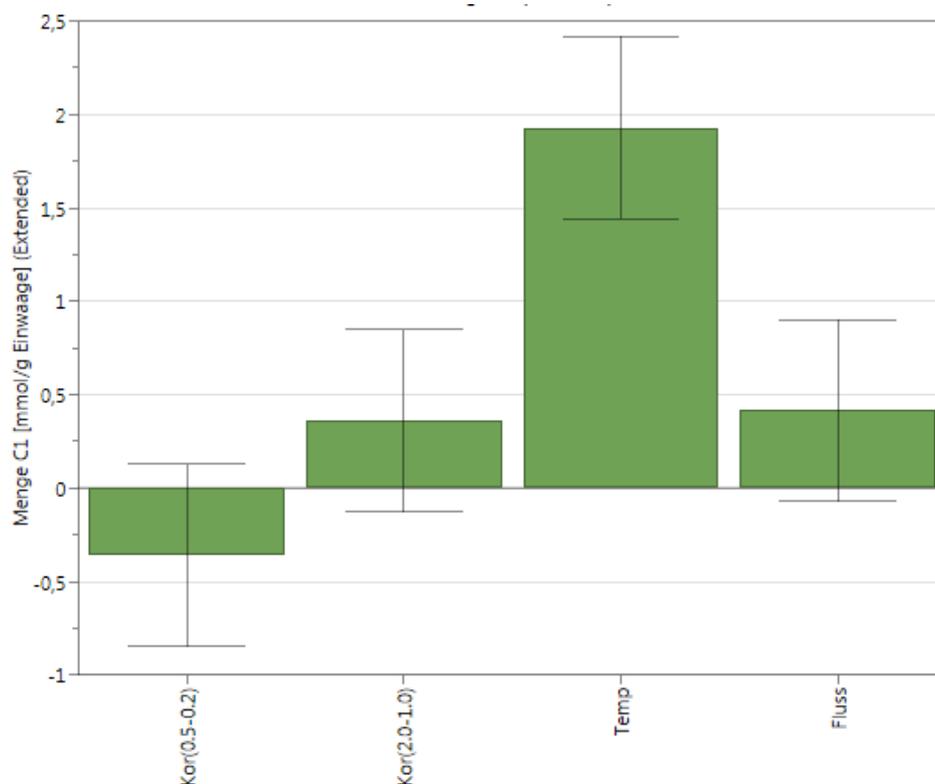


Abb. 4-5: Koeffizientenplot erstellt mit MODDE 12.0.1 für die Menge an C1. Die Temperatur ist der signifikanteste Faktor.

Fehlerbalken größer ist als ihr Ausschlag und die y-Achse schneiden, sind wenig signifikantere Modellterme und können weggelassen werden, da sie das Modell nicht verbessern. Ist der Ausschlag in Richtung der negativen y-Achse bedeutet dies, dass der Faktor eine negative Auswirkung auf die Zielgröße besitzt. Das Ziel der Modelloptimierung ist es  $R^2$  und  $Q^2$  zu maximieren.

In Abb. 4-5 ist der Koeffizientenplot für die Menge  $C_1$  abgebildet.

Daraus ersichtlich ist die Temperatur, wie bei den Konzentrationsverläufen bereits erkannt, ein signifikanter Faktor. Das Gasverhältnis und die Sideritmenge haben keinen Einfluss auf die  $C_1$ -Produktion und wurden in Folge dessen nicht weiter variiert. Der Gasfluss hat einen positiven Effekt, jedoch ist der dazugehörige Fehlerbalken größer als die Auswirkung. Die kleinere Korngröße hat einen negativen, hingegen die größere Korngröße einen positiven Effekt auf die Menge  $C_1$ . Das bedeutet, dass eine zunehmende Korngröße im Bereich der untersuchten Korngrößenklassen die Menge  $C_1$  vergrößert. Der Fehlerbalken ist allerdings groß und schneidet die y-Achse. Dies deutet wie beim Gasfluss auf einen weniger signifikanten Faktor hin. Die zwei Faktoren Gasfluss und Korngröße besitzen jedoch einen Einfluss auf die Modellgenauigkeit und die Vermutung liegt nahe, dass mehr Versuche erforderlich sind, um das Modell zu verfeinern um eine exaktere Aussage zu erhalten, weshalb sie in die Optimierungsreihe inkludiert wurden.

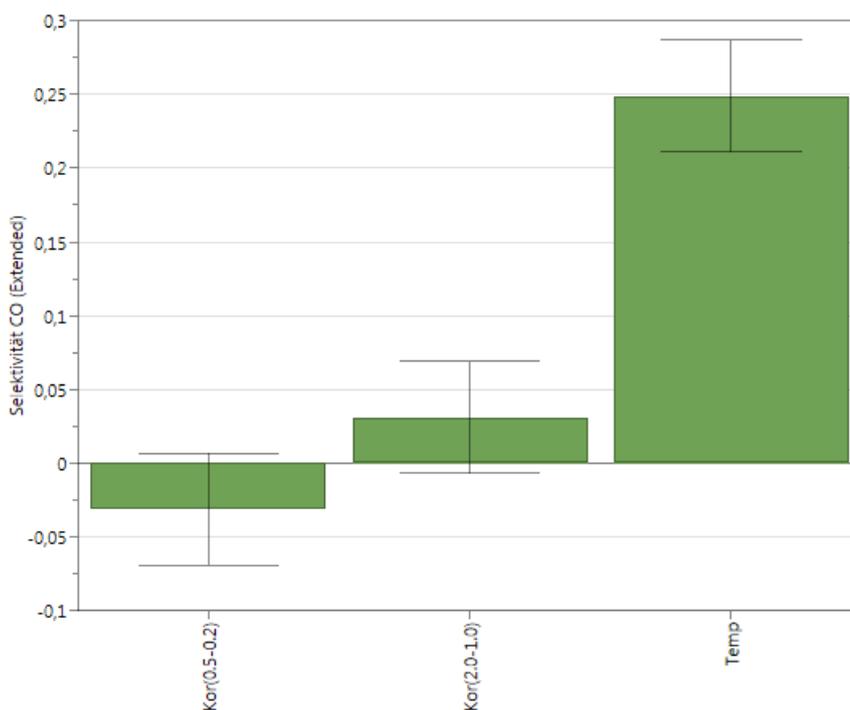


Abb. 4-6: Koeffizientenplot für die CO-Selektivität mit den Faktoren Korngröße und Temperatur. Die Temperatur ist ein signifikanter Faktor und besitzt einen kleinen Fehlerbalken und einen großen Ausschlag.

Beim Koeffizientenplot für die CO-Selektivität, wie in Abb. 4-6 dargestellt, sind nur zwei Faktoren bei der Modelloptimierung übrig geblieben. Die Temperatur ist wie bei der

Menge  $C_1$  der einzige eindeutig signifikante Faktor. Die Korngröße besitzt einen kleinen Ausschlag und der Fehlerbalken ist auch größer als der Ausschlag. Dies deutet auf einen nicht signifikanten Faktor hin.

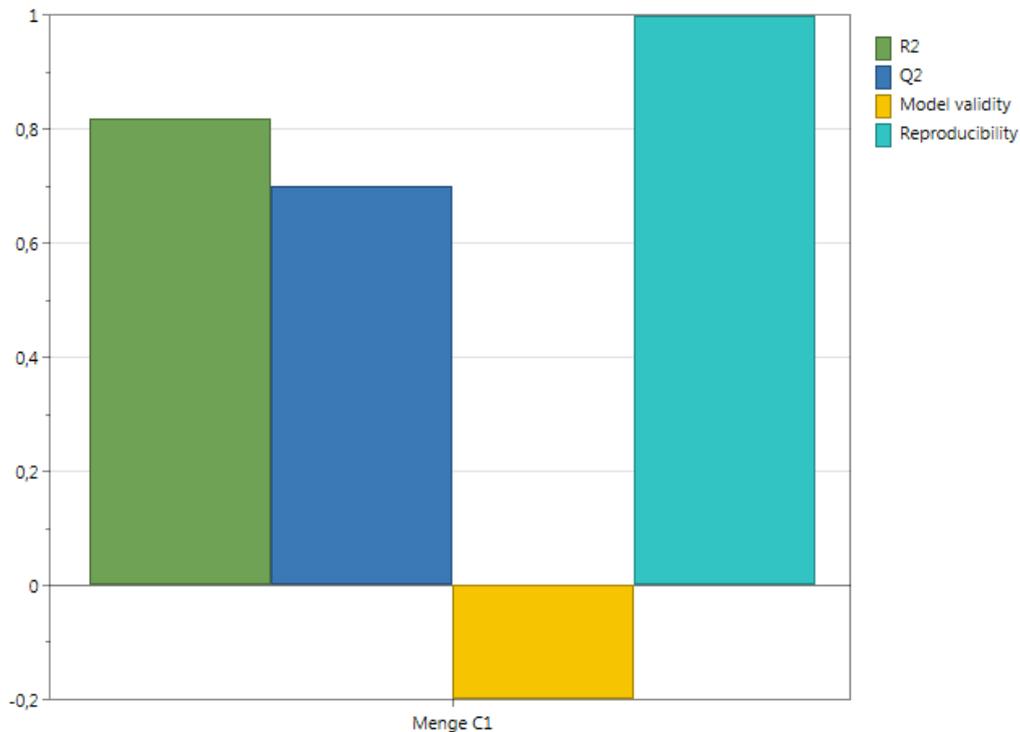


Abb. 4-7: Der Summary Fit Plot für die Menge  $C_1$  zeigt die Werte für  $R^2$ ,  $Q^2$ , die Modellgültigkeit und für die Reproduzierbarkeit.

In der Abb. 4-7 ist erkennbar, dass  $R^2$  und  $Q^2$  mit 0,82 und 0,7 sehr gute Werte annehmen. Mit  $R^2$  über einem Wert von 0,5 kann von einem Modell mit hoher Signifikanz geschlossen werden, ein guter Wert von  $Q^2$  zeigt, dass das Modell für Vorhersagen, wie der optimale Betriebspunkt für die Menge  $C_1$ , genutzt werden kann. Die Reproduzierbarkeit mit einem Wert von 1 spricht für einen guten Versuchsaufbau und schlüssige Versuchsergebnisse. Die Modellgültigkeit ist negativ mit einem Wert von -0,2. Dies spricht für signifikante Modellprobleme. Diese könnten einerseits für Ausreißer oder für fehlende Wechselwirkungen sprechen. Es sind weitere Versuche nötig, um darüber eine eindeutige Aussage treffen zu können.

Für den Normalwahrscheinlichkeitsplot gibt die y-Achse die Normalwahrscheinlichkeit an und auf der x-Achse sind die Werte der Residuen dividiert durch die Standardabweichung aufgetragen. Der Normalwahrscheinlichkeitsplot für die Menge  $C_1$  ist in Abb. 4-8 und der für die CO-Selektivität in Abb. 4-9 dargestellt.

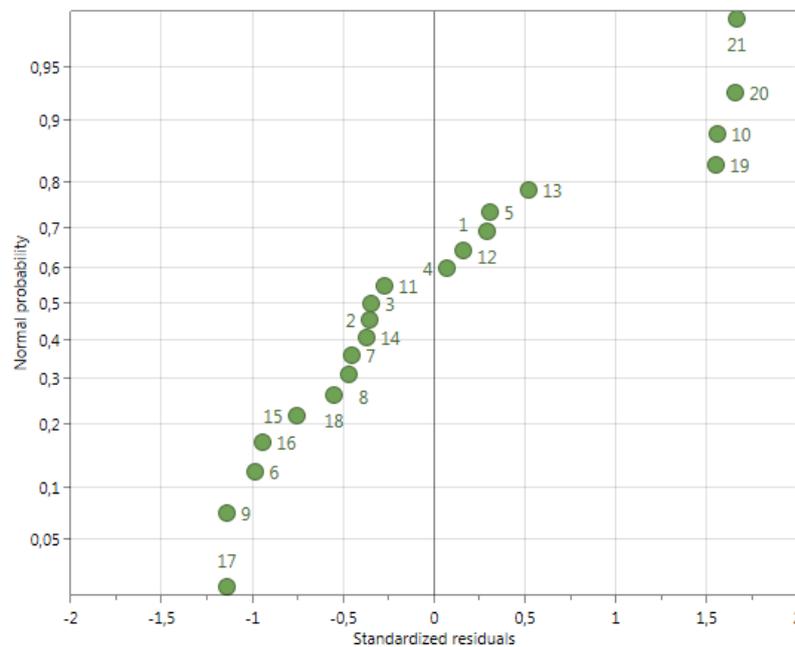


Abb. 4-8: Normalwahrscheinlichkeitsplot für die Menge  $C_1$ . Liegen die Punkte nicht in einer Linie sind Ausreißer, wie die Nummern 19, 10 und 20 leicht zu erkennen.

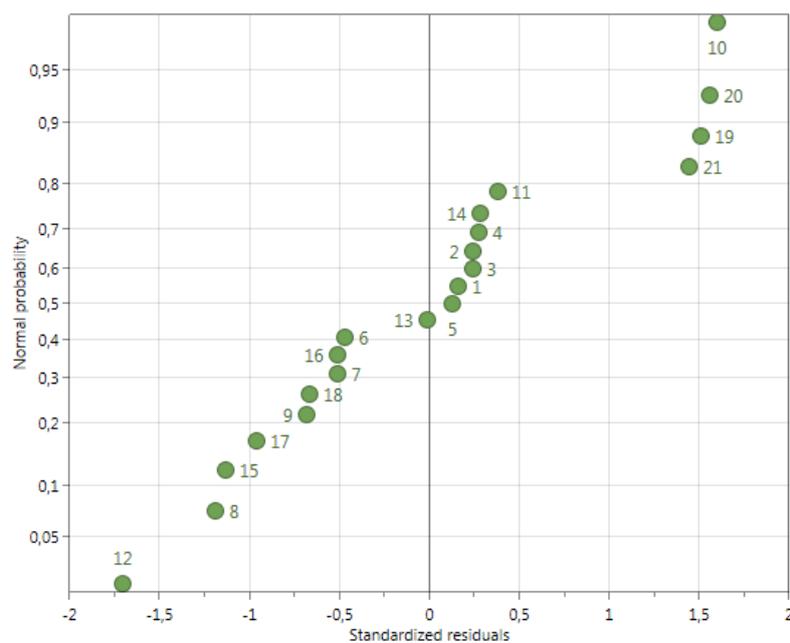


Abb. 4-9: Normalwahrscheinlichkeitsplot für die CO-Selektivität Die Punkte liegen bis auf die Nummern 21, 19 und 20 auf einer Linie. Dies spricht für keine deutlichen Ausreißer.

Bilden die Punkte der Versuche eine Gerade, so sind diese normalverteilt. Wird aber eine Kurve mit den Punkten gebildet, dann sind die Werte nicht normalverteilt. Sind jedoch nur einzelne Punkte nicht auf einer gedachten Linie, stellen diese Ausreißer da. Wie bei Abb. 4-8 ersichtlich, bilden die Versuche keine gerade Linie und es könnte sich bei den Versuchen 10, 19 und 20 um Ausreißer handeln. Bei Abb. 4-9 ist die Gerade ausgeprägter und die Versuche besser normalverteilt.

Der Vergleich mit einem 2-Parametermodell, in dem nur die Faktoren Temperatur und Gasfluss berücksichtigt werden, zeigt, dass das Modell an Qualität einbüßt. Die Versuchsergebnisse sind nicht mehr normalverteilt und die Versuche zur Mittelpunktbestimmung liegen nicht auf einer geraden Linie mit den restlichen Experimenten, siehe dazu Abb. 4-10.

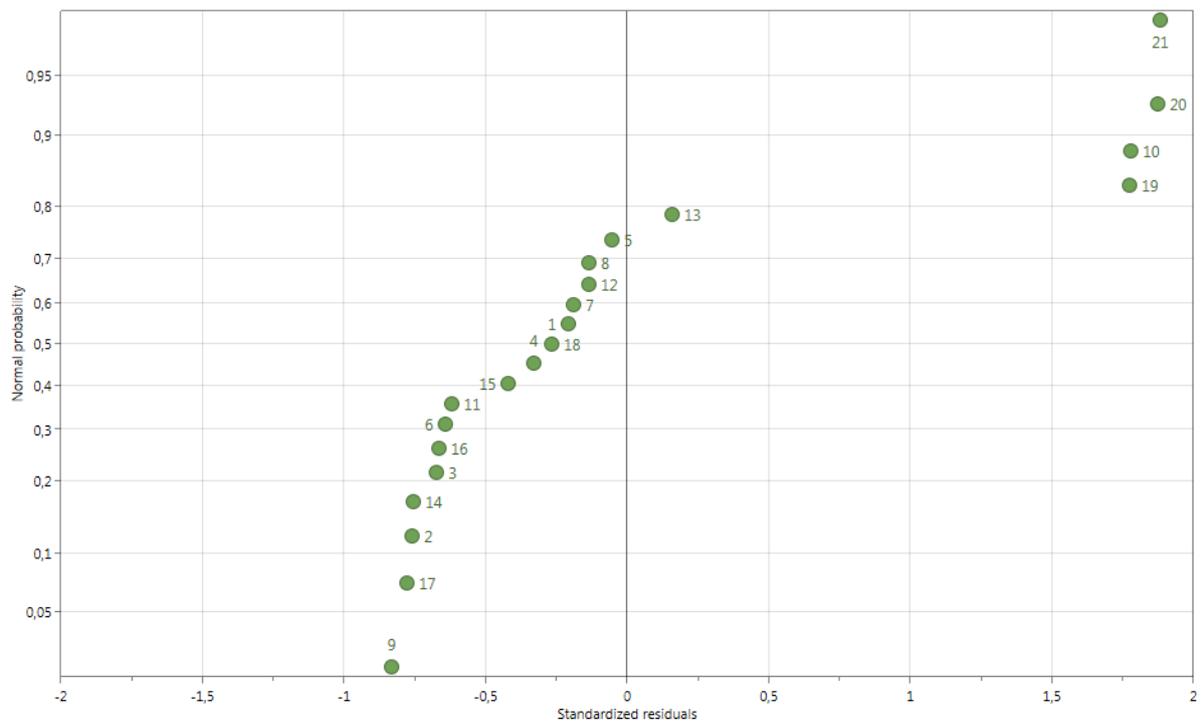


Abb. 4-10: Der Normalwahrscheinlichkeitsplot für die Menge  $C_1$  bei einem 2-Parametermodell mit den Faktoren Temperatur und Gasfluss zeigt eine eindeutige Verschlechterung der Verteilung der Versuchsergebnissen.

Eine weitere Möglichkeit, um die Modellgüte zu überprüfen, bietet der Observed vs. Predicted Plot. Dieser vergleicht das Ergebnis des Versuchs mit dem durch das Modell von MODDE12.0.1 errechneten Wert. In Abb. 4-11 ist dieser Plot links für die Menge  $C_1$  und rechts für die CO-Selektivität dargestellt. Die Werte sollten bei einer guten Modellgüte entlang der 45°-Linie verteilt sein. Bei der CO-Selektivität zeigt sich deutlich, dass die Experimente mit 370°C im unteren Bereich und die Versuche mit 470°C im oberen Bereich der Linie gesammelt sind. Die vier Versuche mit 420°C bilden abseits der Linie in beiden Fällen ein Cluster. Aus diesen Daten ist eine starke Temperaturabhängigkeit ablesbar und deshalb wurde in weiterer Folge eine Temperaturoptimierung durchgeführt. Die Diagramme für den Carbonatumsatz sind im Anhang angefügt.

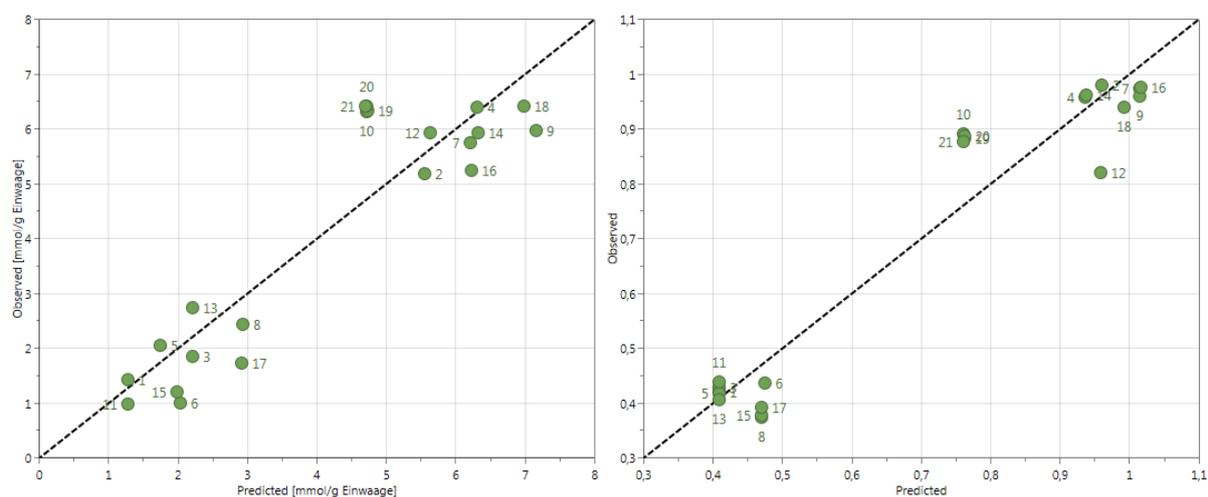


Abb. 4-11: Observed vs. Predicted Plot, links für die Menge  $C_1$  und rechts für die CO-Selektivität. Bei beiden zeigt sich, dass die Mittelpunktsbestimmungen (Versuchsnummern 10, 19, 20 und 21) nahe zusammenliegen, jedoch schlecht vorhergesagt werden.

Mit dem Optimizer lässt sich in MODDE 12.0.1 ein optimaler Betriebspunkt berechnen. In Tab. 4-2 sind die Parameter für den optimalen Betriebspunkt aufgeführt.

Als ideale Sideritmenge werden 113 g vorgeschlagen. Aus diesem Grund wird die Menge bei allen weiteren Versuchen mit 100 g festgelegt. Als optimale Gaszusammensetzung wird, obwohl der Einfluss marginal ist, das Verhältnis  $H_2$  zu  $N_2$  mit 7 zu 1 vorgeschlagen. Als Korngröße werden 1,0-2,0 mm bestimmt und 1000 sccm für den Gasfluss berechnet. Die Temperatur liegt mit 500°C außerhalb des untersuchten

Spektrums. Der Vergleich mit dem 2-Parametermodell zeigt, dass der Unterschied zwischen den optimalen Betriebspunkten die Berechnung des Faktors Temperatur ist. Aus diesem Grund wird der Temperatureinfluss in der Temperaturoptimierung genauer untersucht.

Tab. 4-2: Der optimalen Betriebspunkt nach den Screening-Versuchen mit dem 3-Parametermodell und dem 2-Parametermodell.

Modellparameter	Temperatur [°C]	Gasfluss [sccm]	Kornklasse [mm]	Sideritmenge [g]	Gasverhältnis H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
3	500	999,8	1,0-2,0	113,4	7:1
2	470	1000,0	1,0-2,0	114,1	7:1

### 4.3 Temperaturoptimierung

Mit Hilfe der Screening-Versuche konnte bewiesen werden, dass die Temperatur der entscheidende Faktor ist. Deshalb wurde eine Versuchsreihe zur Optimierung der Temperatur gestartet. Das untersuchte Temperaturspektrum reicht von 390°C bis 480°C. Die Versuche wurden mit einer Korngröße von 0,2-0,5 mm und einer Probenmenge von 100 g durchgeführt. Der Gasfluss war 830 sccm, dies entspricht einem Fluss von 0,5 [m<sup>3</sup>/h kg]. Das Gasverhältnis von H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> des Einsatzstromes war 7/1. Die Ergebnisse der Temperaturoptimierung sind im Anhang in Tab. 7-2 ersichtlich. Das Abbruchkriterium war, dass die Gasanalyse kein CO oder CO<sub>2</sub> im Produktgasstrom detektieren konnte. Anschließend wurde das Experiment beendet. Die Temperatur hat einen signifikanten Einfluss auf die Versuchsdauer, wie in Abb. 4-12 ersichtlich. Bei der Reduktion von Eisencarbonat mit Wasserstoff handelt es sich um eine endotherme Reaktion, folglich ist auch die Abhängigkeit der Reaktionsdauer und der Reaktionsgeschwindigkeit verständlich.

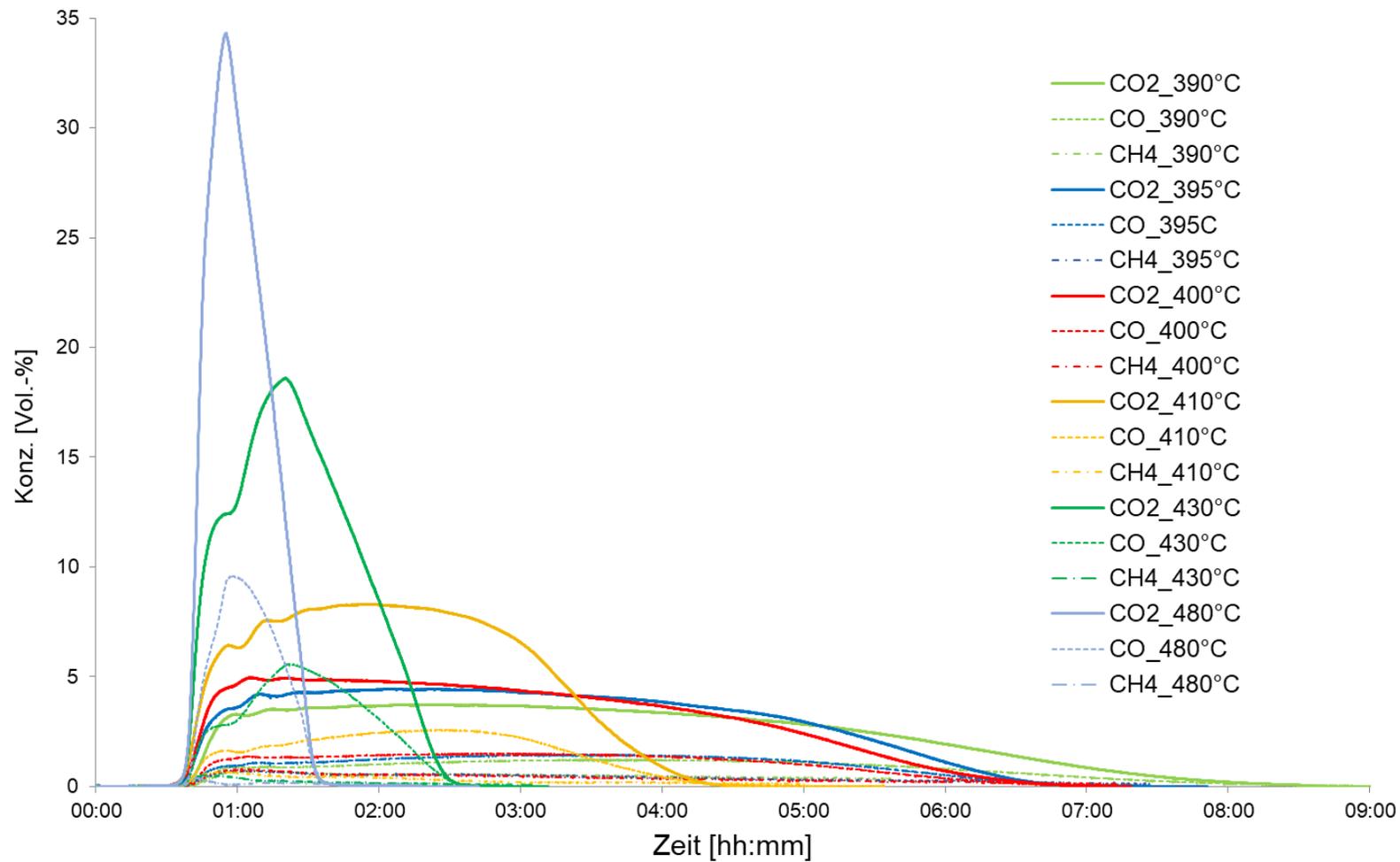


Abb. 4-12: Verlauf der CO-, CO<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Konzentrationen im Produktgas des Rohrreaktors der sechs Temperaturoptimierungsversuche. Deutlich zu erkennen ist Auswirkung der Temperatur auf die Reaktionsdauer.

Die Menge  $C_1$ , dargestellt in der Abb. 4-13, ist von der Temperatur abhängig. Es bildet sich bei 395°C ein Maximum aus, wobei der Wert des 400°C-Experimentes ein negativer Ausreißer sein könnte. Somit erstreckt sich der optimale Bereich für die Menge  $C_1$  zwischen 395°C und 410°C. Die Standardabweichung berechnet sich nach Gleichung (4-1) mit dem Ergebnis des Experimentes  $x$ , den Mittelwert der Ergebnisse  $\bar{x}$  und die Versuchsanzahl  $n_r$ .

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n_r}} \quad (4-1)$$

Bei der vierfachen Mehrfachbestimmung des Screenings für den Mittelpunkt, ist die Standardabweichung der Menge  $C_1$  0,049 mmol/g Einwaage. Daher kann der Wert bei 400°C innerhalb der normalen Probenstreuung liegen, da es sich beim Probenmaterial um natürliche Erzproben handelt und diese keine homogene Gesteinsmatrix aufweisen.

Eindeutig feststellen lässt sich, dass mit zunehmender Temperatur ab 410°C der Wert für die Menge  $C_1$  deutlich sinkt. Bei 480°C werden 50 mmol weniger CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> bei der Reduktion der Erzprobe erzeugt als bei 395°C.

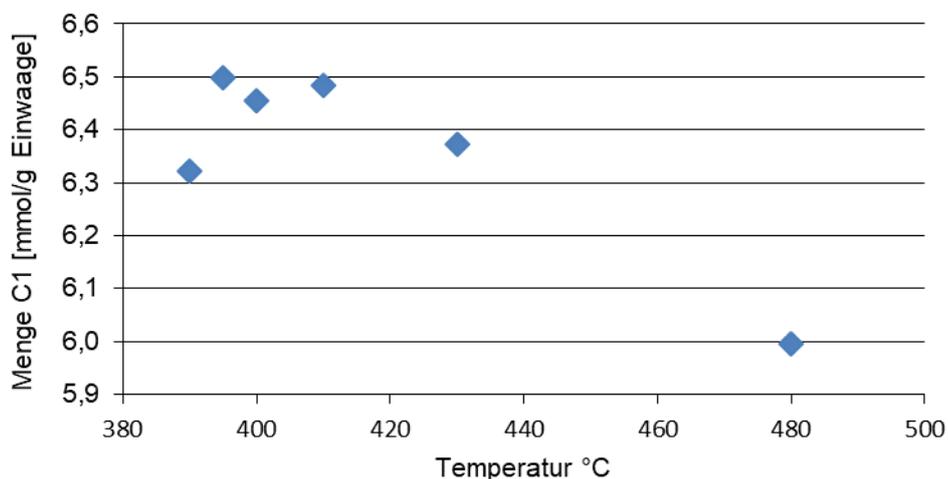


Abb. 4-13: Darstellung der Menge  $C_1$  über der Temperatur mit einem Maximum 395°C.

Die CO-Selektivität zeigt einen Anstieg bei steigender Temperatur, siehe dazu Abb. 4-14. Bei niedrigeren Temperaturen wird der Anteil von Methan an der Menge  $C_1$  größer und der Anteil von CO<sub>2</sub> wird kleiner.

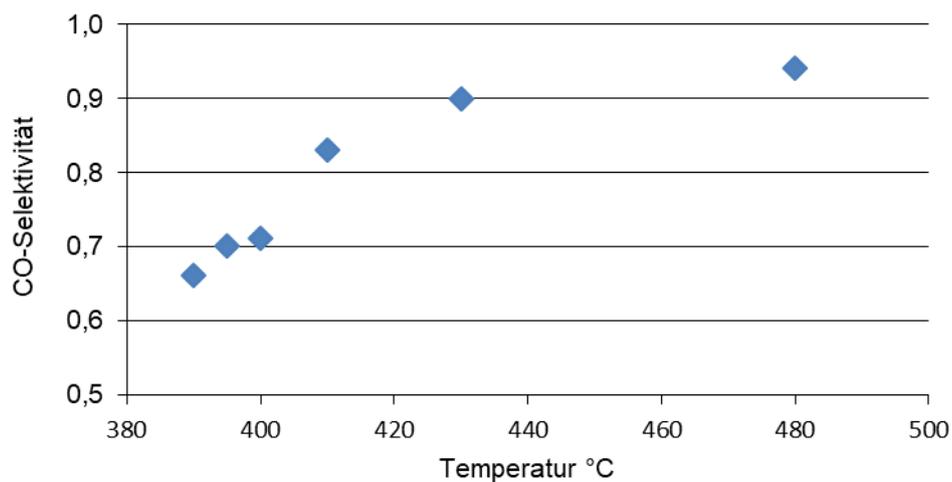


Abb. 4-14: CO-Selektivität in Abhängigkeit der Temperatur. Die CO-Selektivität steigt mit zunehmender Temperatur an.

Bei der erzeugten Molmenge von Kohlenstoffmonoxid (Abb. 4-15) ist ein Maximum bei 400°C festzustellen, jedoch ist die aus der Vierfachbestimmung errechnete Standardabweichung mit 2,08 mmol im Vergleich zu den Werten der Gesamtmolmenge CO der Temperaturoptimierungsversuchen groß.

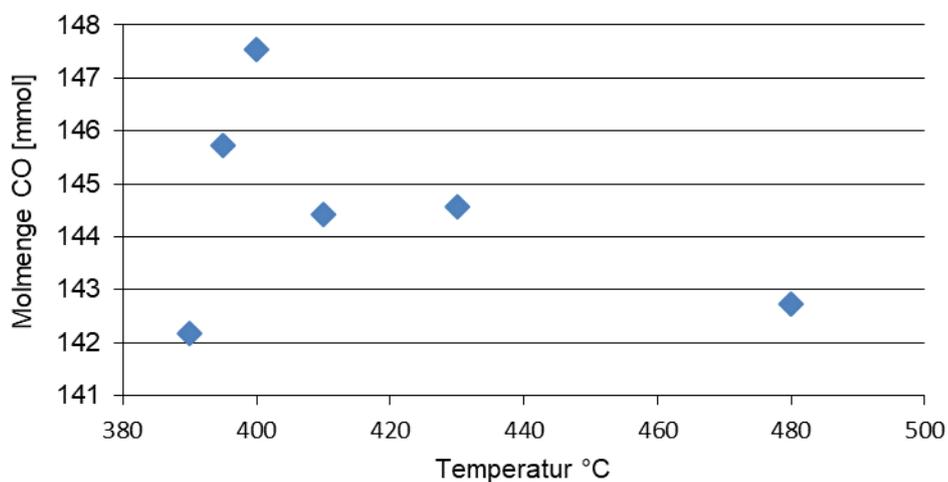


Abb. 4-15: Die Molmenge an CO, die während der Experimente produziert wurde, in Abhängigkeit der Temperatur.

Der Vergleich der Masseverluste der einzelnen Experimente lässt keine Rückschlüsse auf die Temperaturabhängigkeit zu, da die Unterschiede minimal sind.

Der Reaktionsvorgang von Siderit mit Wasserstoff ist nicht allein von der Temperatur abhängig, daher wird eine 3-Parameteroptimierung mit den Faktoren Temperatur, Korngröße und Gasfluss durchgeführt.

#### 4.4 Allgemeine Optimierungsversuche

Der Versuchsplan für die Optimierung der Direktreduktion von Siderit mit Wasserstoff ist mit MODDE 12.0.1 auf Basis von D-Optimal erstellt worden und ist im Anhang in der Tab. 7-3 mit den Ergebnissen der Experimente dargestellt. In dem Versuchsplan sind die Experimente der Temperaturoptimierung integriert worden, sowie zwei Experimente aus der Screeningreihe. Die Zielgrößen sind die Menge  $C_1$ , der Carbonatumsatz und die Gesamtmolmenge an CO. Nachdem die CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen unter 0,1 Vol.-% gesunken waren, wurde der Versuch beendet, da die Genauigkeit der Gasanalyse 0,1 Vol.-% entspricht.

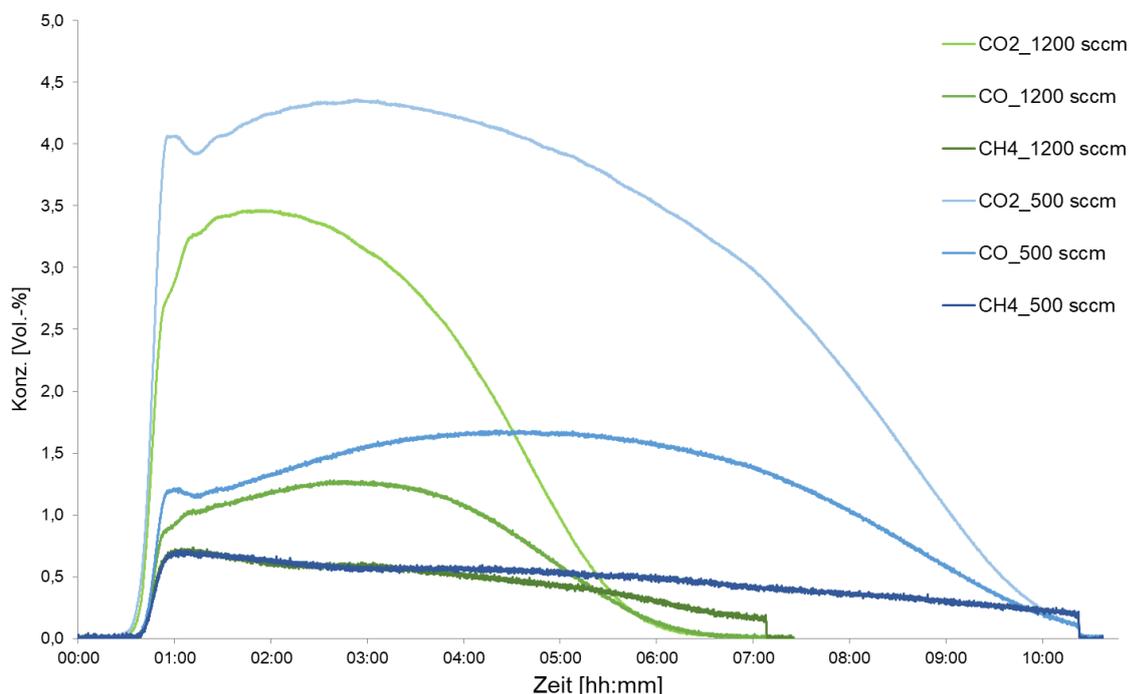


Abb. 4-16: Die Konzentrationsverläufe von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> bei einem Gasfluss von 500 sccm und bei 1200 sccm bei 395°C und 1,0-2,0 mm Korngröße.

Der Gasfluss hat Auswirkungen auf die Verweilzeit des Gases, daraus resultiert eine unterschiedliche Anreicherung an Reaktionsprodukten. Ein Gasfluss von 500 sccm hat

eine 2,4-fach so hohe Verweilzeit wie 1200 sccm. In Abb. 4-16 werden die Konzentrationsverläufe bei einem Gasfluss von 500 sccm und 1200 sccm bei einer Korngröße von 1,0-2,0 mm und bei 395°C Versuchstemperatur verglichen. Ein Experiment bei 1200 sccm hat eine um 3 Stunden kürzere Versuchsdauer im Vergleich zu dem bei 500 sccm. Die Produktgaskonzentrationen sind bei kleinerem Gasfluss höher als bei größerem Gasfluss, die CO-Selektivität steigt ebenfalls. Für eine Aussage über den Einfluss des Gasflusses auf die erzeugte Gesamtmolmenge CO und auf den Carbonatumsatz ist eine Auswertung mit der statistischen Versuchsplanung nötig.

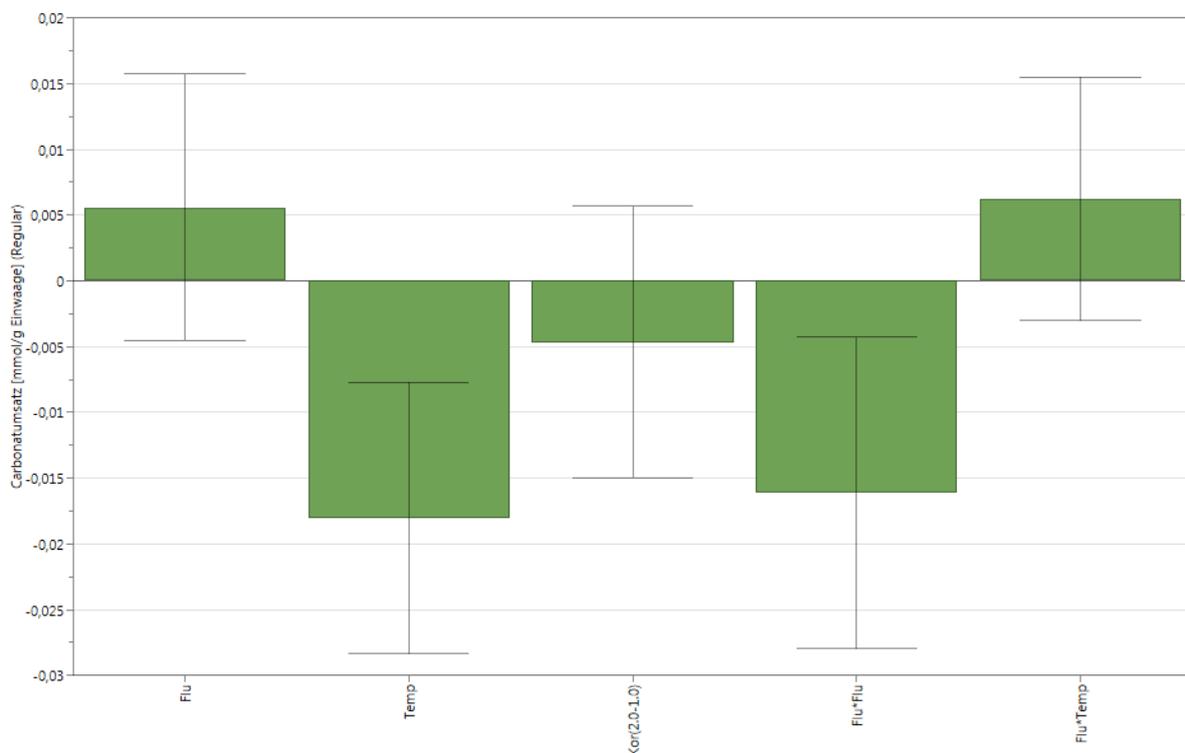


Abb. 4-17: Der Koeffizientenplot der Optimierungsexperimente erstellt mit MODDE 12.0.1 für den Carbonatumsatz. Die Temperatur und der quadratische Effekt des Gasflusses sind die signifikanten Faktoren.

Bei der Auswertung des Carbonatumsatzes der Optimierungsversuchsreihe zeigt sich, dass mit fünf Faktoren und Wechselwirkungen die höchste Modellqualität erlangt wird. Dies sind, wie in Abb. 4-17 erkennbar, der Gasfluss, dessen Wechselwirkung mit der Temperatur und dem Term Gasfluss\*Gasfluss, die Temperatur als signifikantester Faktor und die Korngröße. Der direkte Einfluss der Korngröße auf den Carbonatumsatz ist nicht signifikant, aber wie bei der weiteren Auswertung noch gezeigt wird, vorhanden. Das Modell würde um diesen Faktor reduziert an Qualität (Größe von  $R^2$  und

$Q^2$ ) verlieren. Der Term Fluss\*Fluss ist der zweite signifikante Term. Hierbei handelt es sich um einen quadratischen Effekt, dieser wird von MODDE 12.0.1 zur Berechnung des Modells verwendet und als Faktor vorgeschlagen, sofern zwischen dem Faktor und dem Einfluss kein linearer Zusammenhang besteht und das Modell auf diese Weise besser die Experimente abbilden kann. [20] Die Fehlerbalken sind bei allen Balken größer als der Ausschlag. Gründe hierfür können eine nicht ausreichend große Versuchszahl oder eine zu große Streuung der Messergebnisse sein. Die Wechselwirkung zwischen Gasfluss und Temperatur besitzt einen größeren Einfluss auf den Carbonatumsatz, als der Gasfluss als Einzelfaktor.

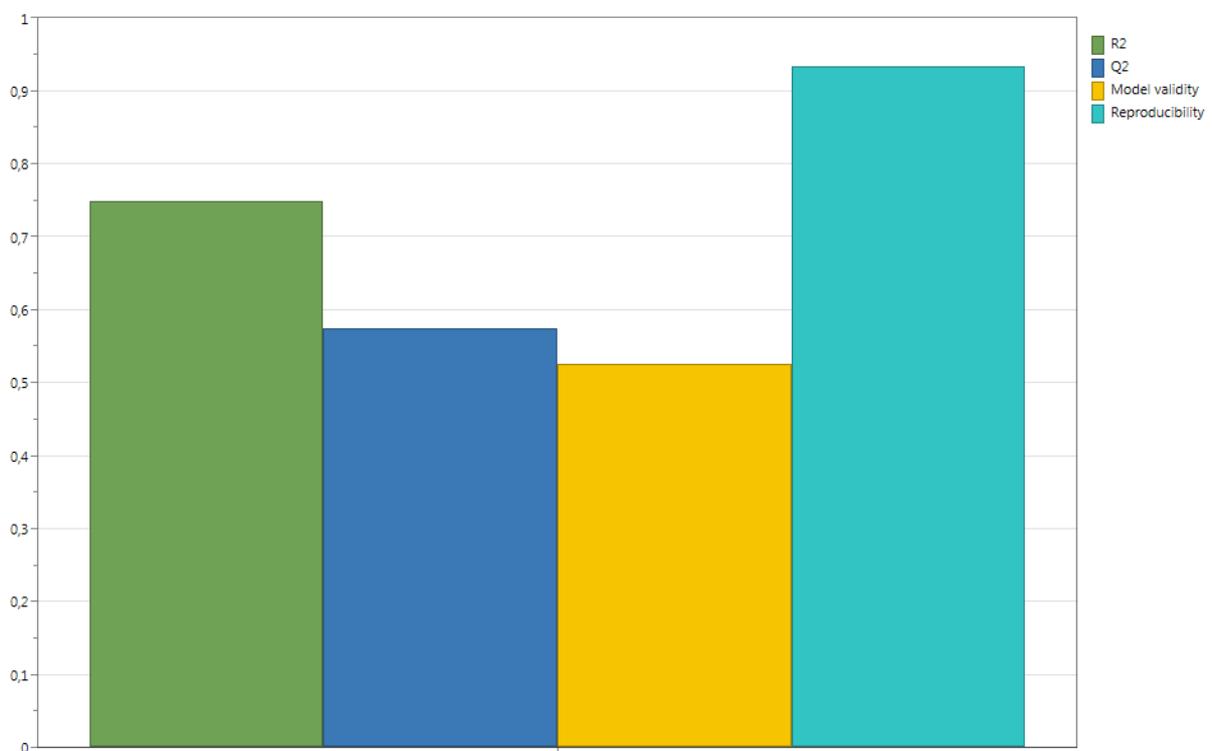


Abb. 4-18: Der Summary Fit Plot für den Carbonatumsatz zeigt die Werte für  $R^2$ ,  $Q^2$ , die Modellgültigkeit und für die Reproduzierbarkeit. Der Plot zeigt eine hohe Signifikanz und Vorhersagefähigkeit, sowie eine gute Abbildung der Daten der Experimente.

In Abb. 4-18 ist der Summary Fit Plot dargestellt. Die Werte von  $R^2$  und  $Q^2$  zeigen eine gute Abbildung der errechneten Daten des Modells mit den Versuchsergebnissen. Eine Modellgültigkeit, die größer als 0,25 ist, zeigt, dass keine signifikanten Fehler oder Ausreißer in der Versuchsreihe sind. Die Reproduzierbarkeit spricht für die Durchführung der Experimente und diese lassen sich daher sehr gut wiederholen. Mit weiteren

Versuchswiederholungen könnte das Optimierungsmodell weiter verfeinert werden und die Streuung der Messergebnisse, durch zum Beispiel die kleinen Unterschiede in der Zusammensetzung der untersuchten Sideriterzproben, verringert werden.

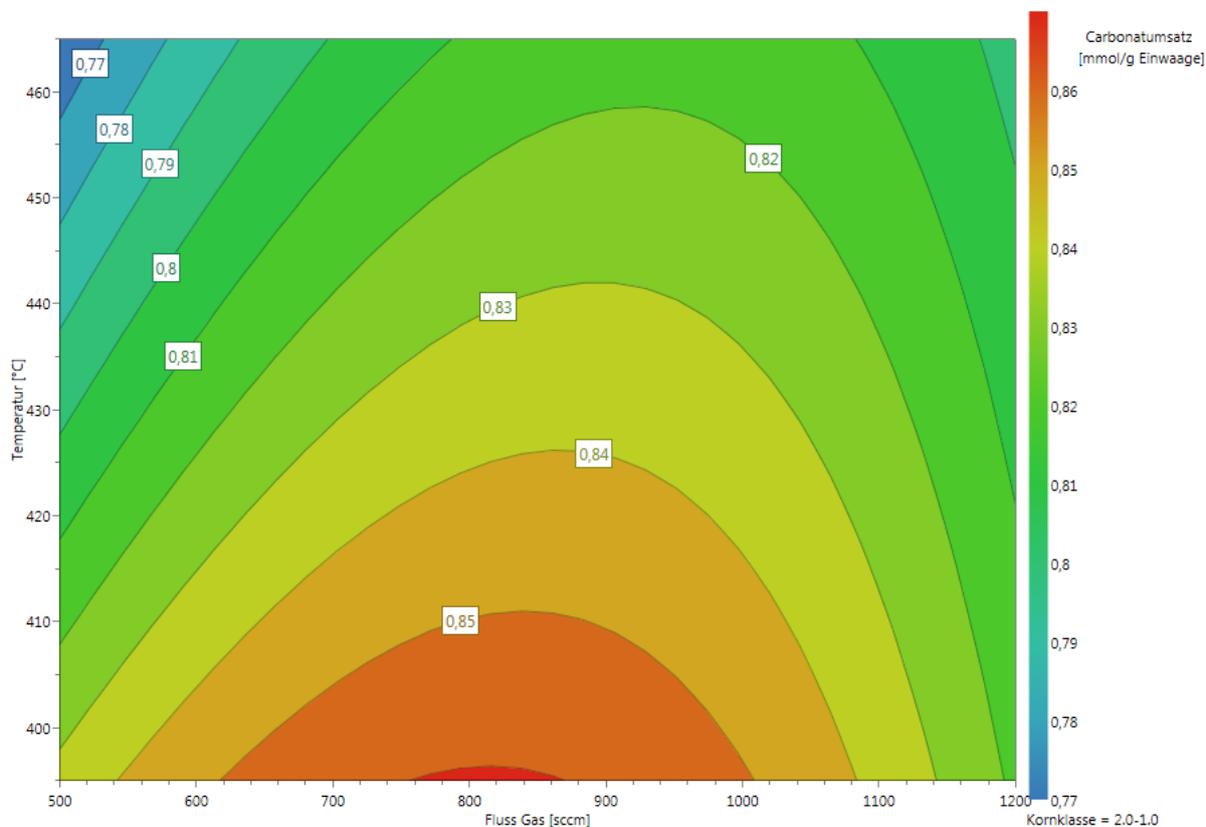


Abb. 4-19: Der Response Contour Plot für die Korngröße 1,0-2,0 mm zeigt den Carbonatumsatz in Abhängigkeit der Temperatur und des Gasflusses. Ein Maximum kann bei etwa 800 sccm Gasfluss und bei einer niedrigen Temperatur erreicht werden.

In Abb. 4-19 wird der Carbonatumsatz in Abhängigkeit der Temperatur, auf der y-Achse, und des Gasflusses, auf der x-Achse, für die Korngröße 1,0-2,0 mm gezeigt. Das Maximum des Carbonatumsatzes liegt bei 820 sccm und bei 395 °C. Nimmt die Temperatur zu, verschiebt sich das mögliche Optimum zu einem höheren Gasfluss. Unter 395 °C ist anzunehmen, dass der Carbonatumsatz, wie bei der Temperaturoptimierung ermittelt, wieder abnimmt. Im Vergleich mit der kleineren Korngröße 0,2-0,5 mm ist der Bereich, in dem ein Carbonatumsatz von 0,86 erreicht werden kann kleiner. In Abb. 4-20 ist der optimale Bereich größer, jedoch wird das Maximum ebenfalls bei denselben Bedingungen, wie bei der größeren Korngröße, liegen.

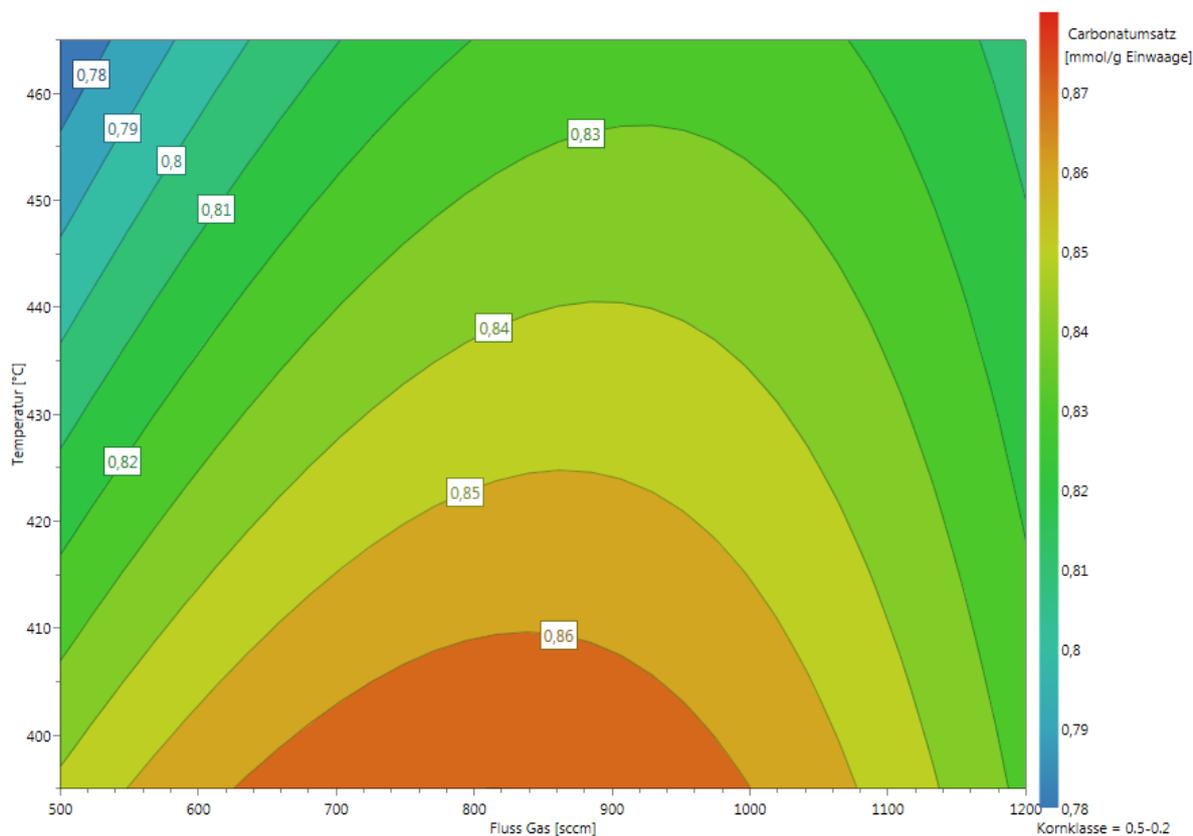


Abb. 4-20: Der Response Contour Plot für die Korngröße 0,2-0,5 mm zeigt den Carbonatumsatz in Abhängigkeit der Temperatur und des Gasflusses. Der Bereich des Maximums mit einem Carbonatumsatz von 0,86 ist deutlich größer als bei der größeren Korngröße.

Mit dem Optimizer lässt sich der optimale Betriebspunkt für den Carbonatumsatz berechnen. In Tab. 4-3 ist das Ergebnis der Optimierungsrechnung aufgeführt. Eine Temperatur von 395°C und ein Gasfluss von 815 sccm werden mit bei einer Korngröße von 0,2-0,5 mm empfohlen.

Tab. 4-3: Ergebnis des mit MODDE 12.0.1 berechneten Betriebspunktes für den maximalen Carbonatumsatz.

Temperatur	Gasfluss	Kornklasse
[°C]	[sccm]	[mm]
395	815	0,2-0,5

Der Prediction-Plot ist im Anhang angefügt (Abb. 7-6) und zeigt den Vorhersagebereich mit einem 95% Konfidenzintervall.

Die Optimierung der Gasproduktion von CO ist aus wirtschaftlichen Gründen sinnvoll, da im Gegensatz zu einer Steigerung der Methanproduktion, wie in Kapitel 2.3 erläutert, der Energiebedarf deutlich gesenkt werden kann. Darüber hinaus kann aufgrund der verschiedenen freien Standardreaktionsenthalpien angenommen werden, dass bei erhöhter CO-Konzentration im Produktgasstrom eine Reduktion zu elementarem Eisen und nicht nur zu Wüstite angenommen werden kann. Bei der Auswertung der Konzentrationsverläufe der Experimente lässt sich feststellen, dass die thermodynamisch begünstigte Reduktion von  $\text{FeCO}_3$  zu  $\text{CH}_4$  sehr gering ist. Wobei erst mit einer Feststoffanalyse eine qualitative Aussage über die ablaufenden Reaktionen und über den Einfluss der umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion möglich ist.

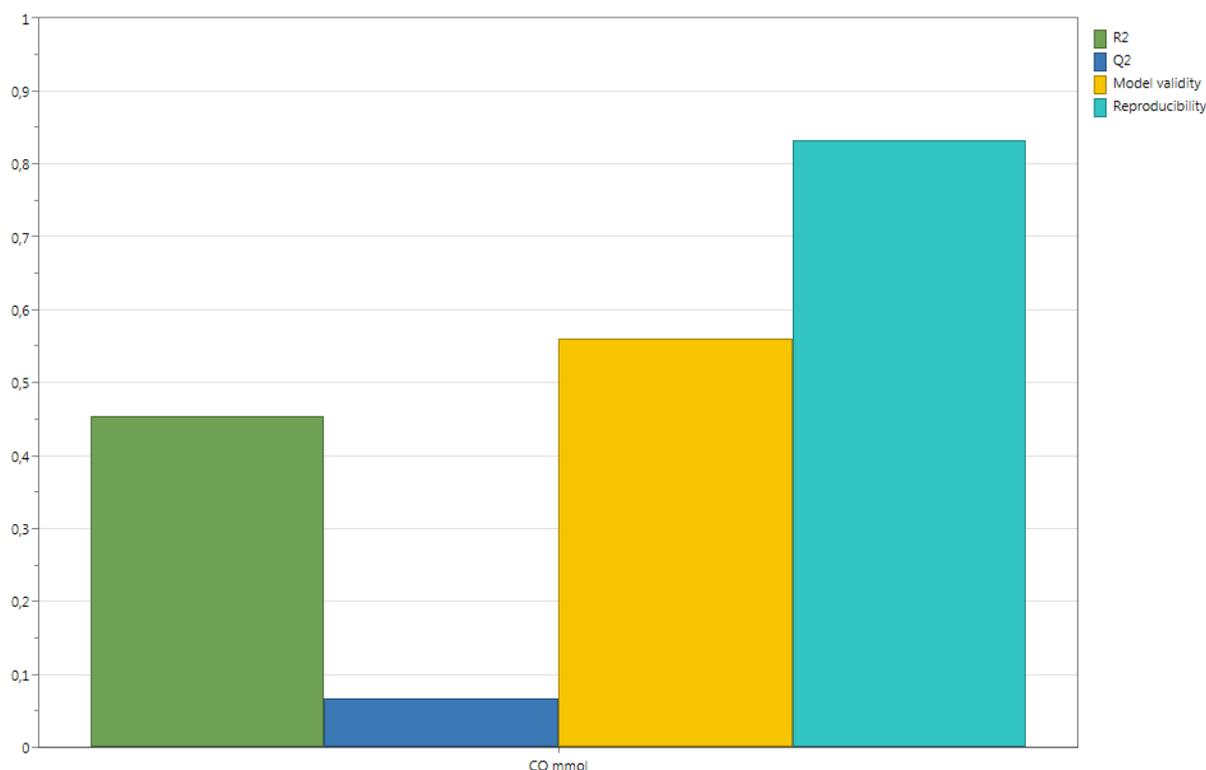


Abb. 4-21: Der Summary Fit Plot für die Gesamtmenge CO zeigt, dass das Modell mit guten Werten für  $R^2$ , die Modellgültigkeit und für die Reproduzierbarkeit die Experimente gut wiedergeben kann, nur die Vorhersagefähigkeit  $Q^2$  ist sehr gering.

Mit dem Summary Fit Plot der Gesamtmenge CO in Abb. 4-21 ist ersichtlich, dass das Modell die experimentellen Daten gut wiedergeben kann und eine hohe Reproduzierbarkeit vorhanden ist, sowie die allgemeine Modellgültigkeit vorliegt. Die Vorhersagefähigkeit  $Q^2$  weist hingegen einen sehr niedrigen Wert mit 0,068 auf. Ein Grund für den niedrigen  $Q^2$ -Wert ist, dass im Vergleich zur Schwankungsbreite der drei Mittelpunktbestimmungen kleine Spektrum der Ergebnisse der Gesamtmolmenge CO. Im Replicate Plot, siehe Abb. 4-22, wird die Gesamtmolmenge CO in Abhängigkeit des Replicate Index dargestellt. Falls Experimente die gleichen Versuchsparameter aufweisen, teilen sie sich denselben Indexwert. Beim Index 17 handelt es sich um die drei Experimente 17, 18 und 19 der Mittelpunktbestimmung, diese variieren um 3,8 mmol CO. Im Vergleich dazu liegen über 65 % der Versuchsergebnisse in einem Bereich von 141 bis 147 mmol.

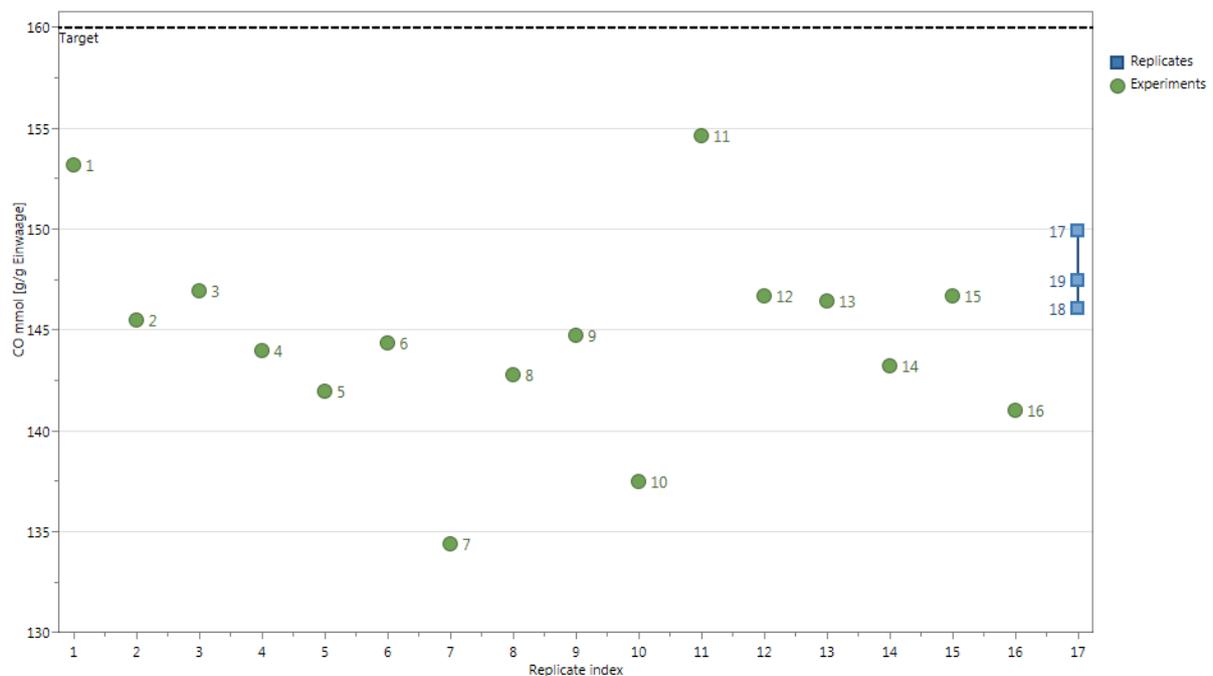


Abb. 4-22: Der Prediction Plot für die Gesamtmolmenge CO gibt die Molmenge in Abhängigkeit des Replicate Index an, deutlich feststellbar ist, dass der Schwankungsbereich der drei Experimente zur Mittelpunktbestimmung im Vergleich zu den anderen Ergebnissen groß ist.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Modells zur Berechnung der Gesamt-

molmenge CO wäre eine Steigerung der Anzahl der Experimente der Mittelpunktbestimmung zur Bestimmung der Standardabweichung, um die Schwankungsbreite zu minimieren und mögliche Ausreißer identifizieren zu können.

Im Koeffizientenplot für die Gesamtmolmenge CO in Abb. 4-23 lässt sich kein signifikanter Faktor feststellen. Der Faktor mit dem größten Ausschlag ist die Korngröße, gefolgt von der Temperatur. Der Gasfluss verfügt über keinen signifikanten Einfluss, sollte jedoch als Faktor bei der Optimierung erhalten bleiben, da die Wechselwirkungen mit der Temperatur und der Korngröße für die Modellgüte von Belangen sind. Die Fehlerbalken sind jedoch bei allen Faktoren und Wechselwirkungen größer als ihr Ausschlag und dies spiegelt sich in den niedrigen Werten für  $Q^2$  sowie  $R^2$  wieder.

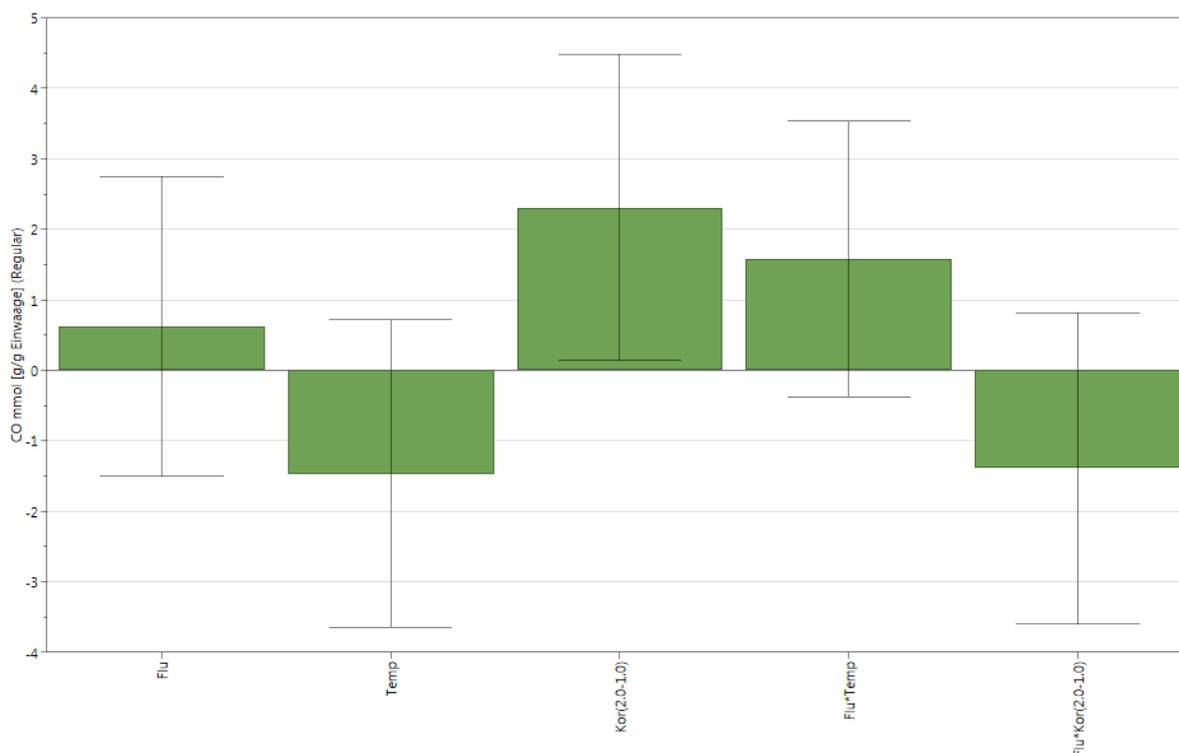


Abb. 4-23: Für die erzeugte Gesamtmolmenge CO der Optimierungsexperimente ist im Koeffizientenplot kein signifikanter Term ersichtlich. Der Faktor Gasfluss ist ein nicht signifikanter Faktor, jedoch sind die Wechselwirkungen mit der Korngröße und der Temperatur von Bedeutung. Die Korngröße beeinflusst die Molmenge CO am meisten.

Der Normalwahrscheinlichkeitsplot für die Gesamtmolmenge CO ist im Anhang in Abb. 7-7 zu finden.

Als signifikante Faktoren zur Beeinflussung des Carbonatumsatzes, der Menge  $C_1$ , der CO-Selektivität und produzierten Molmenge CO konnten mit der Optimierungsversuchsreihe die Temperatur, die Korngröße und der Gasfluss bewiesen werden. Die Wechselwirkungen des Gasflusses mit der Korngröße und andererseits mit der Temperatur werden für eine gute Modellqualität ebenfalls benötigt. Zur Berechnung des Carbonatumsatzes und der Menge  $C_1$  wird der quadratische Effekt des Gasflusses zur besseren Anpassung des Modells an nicht lineare Zusammenhänge berücksichtigt.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Parameterstudie zur Direktreduktion von Siderit mit Wasserstoff zu elementarem Eisen durchgeführt. Die Erzproben stammten vom Steirischen Erzberg und die Experimente wurden mit einem Festbettreaktor durchgeführt. Als Einsatzstrom diente ein Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff. Die Produktgaskonzentrationen wurden mit einer Gasanalyse gemessen.

Bei der Direktreduktion von  $\text{FeCO}_3$  handelt es sich um eine reduzierende Kalzinierung mit Wasserstoff. Mit diesem Verfahren könnten  $\text{CO}_2$ -Emissionen um bis zu 2/3 verringert werden, im Vergleich zur Roheisenherstellung aus Siderit mit dem Hochofenprozess. Bei der Reduktion zu elementarem Eisen,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  können die  $\text{CO}_2$ -Emissionen deutlich herabgesetzt werden, bei einer deutlichen Minimierung des Energiebedarfs nach Gleichung (5-1).



Zuerst konnten mit einer Screening-Versuchsreihe die signifikanten Parameter, die den Carbonatumsatz, die Menge an  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  und die  $\text{CO}$ -Selektivität beeinflussen, festgestellt werden. Die Erstellung der Versuchspläne und die Auswertung der Ergebnisse der Experimente erfolgte mit dem Programm MODDE 12.0.1 auf Grundlage der statistischen Versuchsplanung DoE mit dem Algorithmus D-Optimal. Die Temperatur wurde von  $370^\circ\text{C}$  bis  $470^\circ\text{C}$ , der Gasfluss von 500 sccm bis 1000 sccm mit einem Wasserstoffanteil von 87,5 Vol.-% bis 90 Vol.-% und die Probenmenge von 100 g bis 165 g variiert. Zwei Korngrößenklassen, 0,2-0,5 mm und 1,0-2,0 mm, wurden in den Experimenten verwendet. Als signifikante Faktoren konnten die Temperatur, die Korngröße und der Gasfluss ermittelt werden. Der Parameter Gaszusammensetzung sowie die Sideritmenge hatten keinen signifikanten Einfluss auf die Zielgrößen und wurden deshalb bei Folgeexperimenten konstant gehalten mit optimalen Werten, die durch das Screening-Modell berechnet wurden.

In den Screening-Versuchen zeigte sich, dass die Temperatur der Parameter mit dem größten Einfluss ist. In Folge dessen wurde eine Versuchsreihe zur Optimierung der Temperatur durchgeführt. Das untersuchte Temperaturspektrum erstreckte sich von

390°C bis 480°C, wobei die Betriebsparameter während der Experimente bis zum vollständigen Abklingen der Reaktionen konstant gehalten wurden. Für die Menge  $C_1$  und den Carbonatumsatz bildet sich ein Maximum im Bereich von 395°C bis 410°C aus. Die CO-Selektivität steigt mit zunehmender Temperatur an. Die Gesamtmolmenge an produziertem Kohlenstoffmonoxid durchläuft ebenfalls bei 400°C ein Maximum. Die Streuung der CO-Ergebnisse ist zu groß, um eine qualitative Aussage treffen zu können.

Im Anschluss an die Versuchsreihe der Temperaturoptimierung wurde eine allgemeine Optimierung mit den drei Parametern Temperatur, Korngröße und Gasfluss durchgeführt. Die Auswertung mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung für den Carbonatumsatz besagt, dass eine kleinere Korngröße vorteilhafter ist, da der optimale Bereich des Carbonatumsatzes mit 0,86 mmol/ g Einwaage deutlich größer ist. Dieser wird bei einer Temperatur von 395°C erreicht, wobei ein Gasfluss von 815 sccm empfohlen wird. Dies gilt analog für die Menge  $C_1$ . Aufgrund der Streuung der Ergebnisse für die Gesamtmolmenge CO der drei Wiederholungsversuche zur Mittelpunktbestimmung konnten nur eine mäßig gute Vorhersagefähigkeit erlangt werden, wobei sich feststellen ließ, dass die größte Menge an CO bei einem Experiment mit 395°C produziert wurde.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit mit dem DoE-Screening, der Temperaturoptimierung und der allgemeinen DoE-Parameteroptimierung herausgearbeitet werden, dass der Einfluss der Gaszusammensetzung, sofern stöchiometrisch ausreichend Wasserstoff vorhanden ist, vernachlässigbar auf den Carbonatumsatz, die Menge  $C_1$ , die CO-Selektivität sowie die produzierte Gesamtmolmenge CO ist. Dies ist ebenfalls für die Probenmenge gültig. Als signifikante Faktoren können die Temperatur, die Korngröße und der Gasfluss benannt werden, sowie deren Wechselwirkungen. Zugleich konnte mit der Auswertung durch das Programm MODDE 12.0.1 eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Experimente und hieraus folgernd eine passende Versuchsdurchführung bestätigt werden.

Über das Verhalten des Carbonatumsatzes in Abhängigkeit dieser drei Parameter können qualitative Aussagen getroffen werden. Für die Molmenge an Kohlenstoffmonoxid ist die Streuung zu groß, um eine sichere Aussage tätigen zu können. Als mögliche

Ursache ist die Inhomogenität der Sideritprobe erkannt worden, somit sollte im Rahmen dieses Forschungsprojektes bei weiteren Untersuchungen über das Reduktionsverhalten des Erzbergerzes mit aufbereiteten Erzproben gearbeitet werden, um die Streuung zu minimieren. Außerdem könnte mit einer größeren Anzahl an Experimenten ebenfalls die Streuung minimiert und Ausreißer verlässlicher identifiziert werden.

Die in weiterer Folge angedachten Analysen der Feststoffprodukte der reduzierenden Kalzinierung des Sideriterzes, durchgeführt von der Montanuniversität Leoben, werden Rückschlüsse über die tatsächlich ablaufenden Reaktionen ermöglichen. Mit Hilfe dieser sollte sich die Ausbeute an elementarem Eisen aus der Direktreduktion weiter steigern lassen, um dieses zukunftsweisende Verfahren zur emissionsarmen Stahlerzeugung aus Siderit für die Industrie interessant zu machen.

## 6 Verzeichnisse

### 6.1 Symbolverzeichnis

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bezeichnung</b>
$p$	bar	Druck
$T$	°C	Temperatur
$\Delta H_R$	J/ mol	Reaktionsenthalpie
$v$		stöchiometrischer Faktor
$c_p$	J/ kgK	spezifische Wärmekapazität
$\Delta G_R$	J/ mol	freie Gibbsche Reaktionsenthalpie
$\Delta S_R$	J/ molK	Reaktionsentropie
$n$	mol	Stoffmenge
MG	g/ mol	Molgewicht
M	g	Masse
X	-	Umsatz
x	$m_i / m_{\text{ges}}$	Gewichtsanteil
d	cm	Durchmesser
S		Selektivität
H	cm	Schütthöhe
Gew.-%	%	Gewichtsprozent
Vol.-%	%	Volumsprozent

#### Griechische Symbole

$\rho$  g/ cm<sup>3</sup> Schüttdichte

#### Hochgestellte Indizes

0 unter Standardbedingungen

#### Tiefgestellte Indizes

$i$  Komponente im System

c kritischer Punkt

P Produkt

F Feed, Einsatzstrom

f Bildung (forming )

R Reaktions-

## 6.2 Abkürzungen

HDR	Hydrogen direct reduction
sccm	Standard cubic centimetres per minute
MFC	Mass Flow Controller
MV-H2	Membranventil
AV-H2	Sicherheitsventil
V-H2	Absperrventil
V-H2-by	Absperrventil
V-CO2	Absperrventil
V-CO2-by	Absperrventil
V-N2	Absperrventil
DWV	Dreiwegeventil
BPR	Gegendruckregler
V-BPR-by	Absperrventil
V-RR-by	Absperrventil,
V-ab1	Kugelhahn
V-ab2	Nadelventil
V-GA1	Nadelventil
V-GA2	Nadelventil
T1 (-T6)	Thermoelement
HT1 (-HT3)	Thermoelement

DR-WT	Druckreaktor-Wärmetauscher
MGK	Messgaskühler
TOC	Anteil organischer Kohlenstoffverbindungen (total organic carbon)

### 6.3 Literaturverzeichnis

- [1] M. A. Quader, S. Ahmed, R. A. R. Ghazilla, S. Ahmed, and M. Dahari, "A comprehensive review on energy efficient CO<sub>2</sub> breakthrough technologies for sustainable green iron and steel manufacturing," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 594–614, 2015.
- [2] Y. Yang, K. Raipala, and L. Holappa, *Ironmaking*, vol. 3. Elsevier Ltd., 2014.
- [3] G. F. Baldauf-Sommerbauer, "Reductive calcination of mineral iron carbonate and mineral magnesium carbonate," no. April, p. 180, 2017.
- [4] Worldsteel Association, "Steel Statistical Yearbook 2017," 2017.
- [5] VA\_Erzberg\_GmbH, "Geologie des Erzberges." [Online]. Available: <http://www.vaerzberg.at/erzproduktion/geologie.html>. [Accessed: 22-Oct-2018].
- [6] 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.
- [7] B. Ottitsch, "Die reduzierende Kalzinierung ausgewählter Kornklassen eines eisenkarbonathaltigen Erzes," Technische Universität Graz, 2016.
- [8] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner, and G. Rayner-Canham, "Die Elemente der Gruppe 1: Die Alkalimetalle," *Allg. und Anorg. Chemie*, pp. 395–424, 2016.
- [9] P. Klausen, D., Hoscheid, R. & Lieblang, *Technologie der Baustoffe: Handbuch für Studium und Praxis*, 15., Neu b. VDE-Verl, Berlin [u.a.], 2013.
- [10] F. Oeters *et al.*, "Iron - Fundamentals and Principles of Reduction Processes," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, vol. 19, pp. 578–655, 2011.
- [11] P. Krenn, "Eisenherstellung aus Eisenkarbonat – vom Stand der Technik zur Zukunftstechnologie," Technische Universität Graz, 2017.
- [12] A. Hollemann and E. Wiberg, "Das Eisen," *Lehrb. der Anorg. Chemie*, vol. 102, pp. 1636–1666, 2002.
- [13] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [14] H. B. Lungen and J. Yagi, "Iron , 2 . Blast Furnace Process," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, vol. 19. Wiley-, pp. 657–707, 2012.
- [15] M. Atsushi, H. Uemura, and T. Sakaguchi, "MIDREX Processes," *Kobelco Technol. Rev.*, vol. 29, pp. 50–57, 2010.

- [16] S. Lux, G. Baldauf-Sommerbauer, and M. Siebenhofer, "Hydrogenation of Inorganic Metal Carbonates: A Review on Its Potential for Carbon Dioxide Utilization and Emission Reduction," *ChemSusChem*, pp. 3357–3375, 2018.
- [17] G. Eming and E. Klemm, *Chemische Reaktionstechnik*. Berlin: Springer-Vieweg, 2017.
- [18] J. Szekely, J. W. Evans, and H. Y. Sohn, *GAS-SOLID REACTIONS*. New York: ACADEMIC PRESS, 1976.
- [19] W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, pp. 3703–3727, 2011.
- [20] *MODDE 12.0.1 User Guide*. Sartorius Stedim Data Analytics, 2017.
- [21] K. Siebertz, D. van Bebber, and T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung*. 2010.
- [22] L. Eriksson, E. Johansson, N. Kettaneh-Wold, C. Wikström, and S. Wold, *Design of Experiments: Principles and Applications*. Umea: Learnways AB, 2000.
- [23] A. Loder, "Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung von Wasserstoff und Kohlendioxid mit kalziniertem Eisenkarbonat," Technische Universität Graz, 2017.
- [24] J. Ruge and H. Wohlfahrt, *Technologie der Werkstoffe*. 2013.

## 6.4 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Schematische Darstellung eines Hochofens mit den dazugehörigen Temperaturen. [24].....	7
Abb. 2-2: Die freien Gibbschen Standardreaktionsenthalpieverläufe für möglichen Reaktionen von Siderit im Beisein von Wasserstoff in Abhängigkeit der Temperatur erstellt mit dem Programm HSC Chemistry 8. ....	12
Abb. 2-3: Schematische Darstellung einer endothermen Gas-Feststoffreaktion. [18]	14
Abb. 2-4: Fließbilddarstellung der Direktreduktion von Siderit mit Wasserstoff und anschließender katalytischen Methanisierung des Abgases und magnetischer Aufkonzentrierung des Feststoffes. (Abbildung übernommen aus [11]) .....	15
Abb. 3-1: Darstellung des Versuchsstands als R&I-Plan. Von links nach rechts: Gasflaschen, Durchflussregler, Rohrreaktor, Doppelrohrwärmetauscher, Kondensationsbehälter, Messgaskühler und Gasanalyse. ....	19
Abb. 3-2: Der Versuchstand mit der Gasanalyse [7], dem Messgaskühler [6], den Durchflussreglern [1], dem Kondensator [4], dem Doppelrohrwärmetauscher [3], , dem Rohrreaktor [2] und der Steuereinheit. [8].....	20
Abb. 3-3: Der Rohrreaktor (a) mit der Temperaturlanze (b) mit Spirale, in der die Temperatursonde eingeführt wird. Die richtige Position der Probe (c) im Reaktor wird mit den Abstandhaltern (e) gewährleistet und mit zwei Stück Glaswolle (d) fixiert. ...	21
Abb. 3-4: Die zeitgleiche Änderung mehrerer Faktoren (rechts unten) führt im Vergleich mit der klassischen Versuchsplanung mit der Änderung eines Faktors pro Experiment mit weniger Versuchen zu einer besseren Aussage über die Lage des Optimums. [22] .....	24
Abb. 3-5: Ein Beispiel für einen irregulären Versuchsraum. Die linke Spalte zeigt einen vollfaktoriellen Versuchsplan mit zwei Faktoren und zwei Stufen, bei den anderen beiden Spalten ist eine Einschränkung im Versuchsraum gegeben und es zeigt sich, dass der Versuchsraum mit einem Versuchsplan erstellt mit D-Optimal besser abgedeckt wird als mit einem vollfaktoriellen Versuchsplan. [22] .....	25
Abb. 4-1: Typischer Temperatur- und Konzentrationsverlauf bei einem Versuch mit 470°C Zieltemperatur. Dieser wurde mit 100 g der Sideritprobe der Korngröße 1-2 mm bei einem Gasfluss von 500 sccm und einem Gasverhältnis von $H_2/N_2=7/1$ durchgeführt. ....	32
Abb. 4-2: Typischer Temperaturverlauf und Konzentrationsverlauf bei einem Versuch mit 370°C Zieltemperatur. Dieser wurde mit 100 g Sideritprobe der Korngröße 1-2 mm bei einem Gasfluss von 500 sccm und einem Gasverhältnis von $H_2/N_2=7/1$ durchgeführt. ....	33
Abb. 4-3: Konzentrationsverläufe von CO, CO <sub>2</sub> und CH <sub>4</sub> bei 370°C, 420°C und 470°C in Vol.-%. ....	34
Abb. 4-4: Verlauf der CO-Selektivität und des CO <sub>2</sub> -Umsatzes für die drei Temperaturstufen 370°C, 420°C und 470°C mit für die Temperatur typischen Größenordnungen der Zahlenwerte. ....	35
Abb. 4-5: Koeffizientenplot erstellt mit MODDE 12.0.1 für die Menge an C <sub>1</sub> . Die Temperatur ist der signifikanteste Faktor. ....	36
Abb. 4-6: Koeffizientenplot für die CO-Selektivität mit den Faktoren Korngröße und Temperatur. Die Temperatur ist ein signifikanter Faktor und besitzt einen kleinen Fehlerbalken und einen großen Ausschlag. ....	37
Abb. 4-7: Der Summary Fit Plot für die Menge C <sub>1</sub> zeigt die Werte für R <sup>2</sup> , Q <sup>2</sup> , die Modellgültigkeit und für die Reproduzierbarkeit.....	38
Abb. 4-8: Normalwahrscheinlichkeitsplot für die Menge C <sub>1</sub> . Liegen die Punkte nicht in einer Linie sind Ausreißer, wie die Nummern 19, 10 und 20 leicht zu erkennen. ....	39

Abb. 4-9: Normalwahrscheinlichkeitsplot für die CO-Selektivität Die Punkte liegen bis auf die Nummern 21, 19 und 20 auf einer Linie. Dies spricht für keine deutlichen Ausreißer. ....	39
Abb. 4-10: Der Normalwahrscheinlichkeitsplot für die Menge $C_1$ bei einem 2-Parametermodell mit den Faktoren Temperatur und Gasfluss zeigt eine eindeutige Verschlechterung der Verteilung der Versuchsergebnissen. ....	40
Abb. 4-11: Observed vs. Predicted Plot, links für die Menge $C_1$ und rechts für die CO-Selektivität. Bei beiden zeigt sich, dass die Mittelpunktsbestimmungen (Versuchsnummern 10, 19, 20 und 21) nahe zusammenliegen, jedoch schlecht vorhergesagt werden. ....	41
Abb. 4-12: Verlauf der CO-, CO <sub>2</sub> - und CH <sub>4</sub> -Konzentrationen im Produktgas des Rohrreaktors der sechs Temperaturoptimierungsversuche. Deutlich zu erkennen ist Auswirkung der Temperatur auf die Reaktionsdauer. ....	43
Abb. 4-13: Darstellung der Menge $C_1$ über der Temperatur mit einem Maximum 395°C. ....	44
Abb. 4-14: CO-Selektivität in Abhängigkeit der Temperatur. Die CO-Selektivität steigt mit zunehmender Temperatur an. ....	45
Abb. 4-15: Die Molmenge an CO, die während der Experimente produziert wurde, in Abhängigkeit der Temperatur. ....	45
Abb. 4-16: Die Konzentrationsverläufe von CO, CO <sub>2</sub> und CH <sub>4</sub> bei einem Gasfluss von 500 sccm und bei 1200 sccm bei 395°C und 1,0-2,0 mm Korngröße. ....	46
Abb. 4-17: Der Koeffizientenplot der Optimierungsexperimente erstellt mit MODDE 12.0.1 für den Carbonatumsatz. Die Temperatur und der quadratische Effekt des Gasflusses sind die signifikanten Faktoren. ....	47
Abb. 4-18: Der Summary Fit Plot für den Carbonatumsatz zeigt die Werte für $R^2$ , $Q^2$ , die Modellgültigkeit und für die Reproduzierbarkeit. Der Plot zeigt eine hohe Signifikanz und Vorhersagefähigkeit, sowie eine gute Abbildung der Daten der Experimente. ....	48
Abb. 4-19: Der Response Contour Plot für die Korngröße 1,0-2,0 mm zeigt den Carbonatumsatz in Abhängigkeit der Temperatur und des Gasflusses. Ein Maximum kann bei etwa 800 sccm Gasfluss und bei einer niedrigen Temperatur erreicht werden. ....	49
Abb. 4-20: Der Response Contour Plot für die Korngröße 0,2-0,5 mm zeigt den Carbonatumsatz in Abhängigkeit der Temperatur und des Gasflusses. Der Bereich des Maximums mit einem Carbonatumsatz von 0,86 ist deutlich größer als bei der größeren Korngröße. ....	50
Abb. 4-21: Der Summary Fit Plot für die Gesamtmenge CO zeigt, dass das Modell mit guten Werten für $R^2$ , die Modellgültigkeit und für die Reproduzierbarkeit die Experimente gut wiedergeben kann, nur die Vorhersagefähigkeit $Q^2$ ist sehr gering. ....	51
Abb. 4-22: Der Prediction Plot für die Gesamtmolmenge CO gibt die Molmenge in Abhängigkeit des Replicate Index an, deutlich feststellbar ist, dass der Schwankungsbereich der drei Experimente zur Mittelpunktsbestimmung im Vergleich zu den anderen Ergebnissen groß ist. ....	52
Abb. 4-23: Für die erzeugte Gesamtmolmenge CO der Optimierungsexperimente ist im Koeffizientenplot kein signifikanter Term ersichtlich. Der Faktor Gasfluss ist ein nicht signifikanter Faktor, jedoch sind die Wechselwirkungen mit der Korngröße und der Temperatur von Bedeutung. Die Korngröße beeinflusst die Molmenge CO am meisten. ....	53
Abb. 7-1: Abmessungen des eingesetzten Rohrreaktors. ....	66

---

Abb. 7-2: Der Summary Fit Plot für die CO-Selektivität zeigt die Werte für $R^2$ , $Q^2$ , die Modellgültigkeit und für die Reproduzierbarkeit.....	71
Abb. 7-3: Normalwahrscheinlichkeitsplot für den Carbonatumsatz.....	71
Abb. 7-4: Observed vs. Predicted Plot für den Carbonatumsatz. ....	72
Abb. 7-5: Messwerte der Temperaturmessstelle T3 der Temperaturoptimierungsversuche. ....	73
Abb. 7-6: Prediction-Plot für den Carbonatumsatz in Abhängigkeit des Gasflusses, der Temperatur und der Korngröße.....	74
Abb. 7-7: Normalwahrscheinlichkeitsplot für die produzierte Molmenge CO. ....	74

## 6.5 Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Gangarten mit ihrer chemischen Zusammensetzung und ihren Eigenschaften.[9].....	4
Tab. 3-1: Analyse der Sideritproben vom Steirischen Erzberg .....	22
Tab. 3-2: Prozessgase von AirLiquide mit Gefahrenhinweisen und Reinheiten .....	22
Tab. 3-3: Schüttdichtebestimmung der Versuchsproben .....	23
Tab. 3-4: Oberer und unterer Stufenwert der Faktoren für die Screening-Versuche ..	27
Tab. 3-5: Oberer und unterer Stufenwert der Faktoren für die Optimierungsversuche .....	27
Tab. 3-6: Analyse der Sideritprobe vom Steirischen Erzberg, ausgeführt durch die VA Erzberg GmbH.....	29
Tab. 4-1: TOC-Analyse einiger Screening-Versuche, aus denen hervorgeht, dass H <sub>2</sub> O das einzige bei 0°C kondensierbare Reaktionsprodukt ist. ....	31
Tab. 4-2: Der optimalen Betriebspunkt nach den Screening-Versuchen mit dem 3-Parametermodell und dem 2-Parametermodell. ....	42
Tab. 4-3: Ergebnis des mit MODDE 12.0.1 berechneten Betriebspunktes für den maximalen Carbonatumsatz. ....	50
Tab. 7-1: Versuchsplan der Screening-Versuche erstellt mit dem Programm MODDE 12.0.1. ....	67
Tab. 7-2: Ergebnisse der Temperaturoptimierung. Die Versuche sind mit einer Korngröße von 0,2-0,5 mm und bei einer Probenmenge von 100 g durchgeführt worden. Der Gasfluss war 830 sccm und das Verhältnis von H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> des Einsatzstromes war 7/1. ....	68
Tab. 7-3: Optimierungsversuchsplan mit Ergebnissen der Experimente in der richtigen Versuchsdurchführungsreihenfolge.....	69

## 7 Anhang

## 7.1 Rohrreaktor

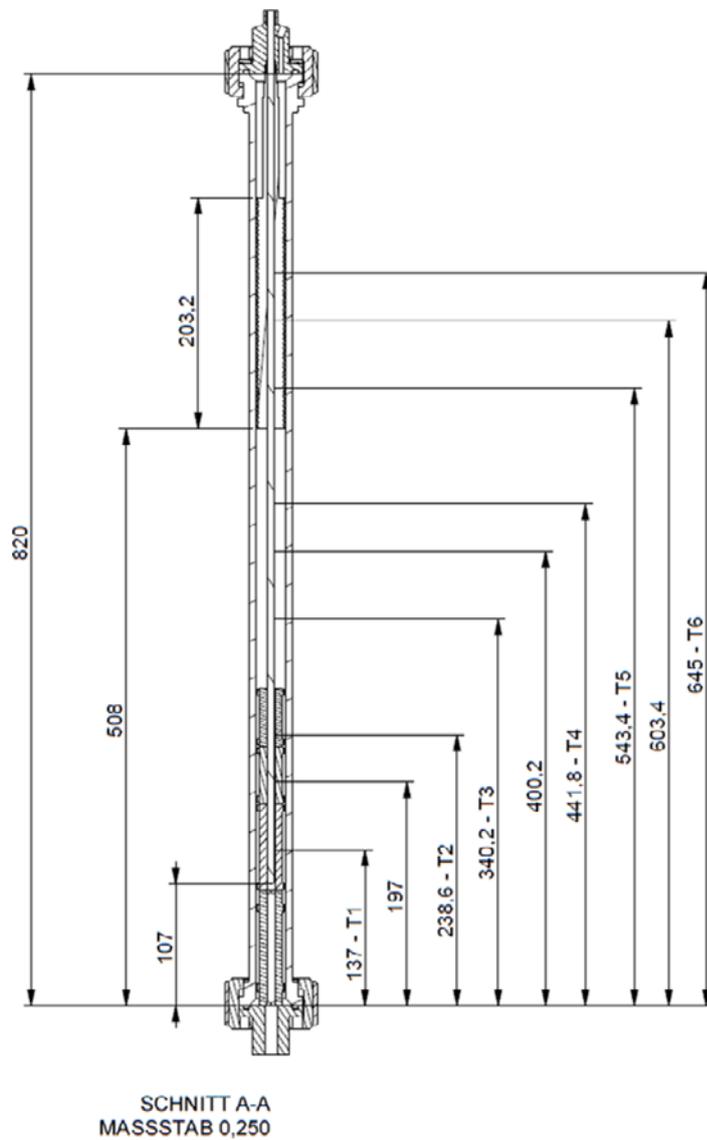


Abb. 7-1: Abmessungen des eingesetzten Rohrreaktors.

## 7.2 Versuchspläne

Tab. 7-1: Versuchsplan der Screening-Versuche erstellt mit dem Programm MODDE 12.0.1.

Exp. No.	Run order	Sideritmenge [g]	Kornklasse [mm]	Temperatur [°C]	Gassfluss [sccm]	Gasverhältnis H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
1	19	100,0	0.5-0.2	370	500	7:1
2	18	165,0	0.5-0.2	470	500	7:1
3	5	165,0	0.5-0.2	370	1000	7:1
4	9	100,0	0.5-0.2	470	1000	7:1
5	4	100,0	0.5-0.2	370	750	7:1
6	1	165,0	2.0-1.0	370	500	7:1
7	15	100,0	2.0-1.0	470	500	7:1
8	10	100,0	2.0-1.0	370	1000	7:1
9	20	165,0	2.0-1.0	470	1000	7:1
10	17	132,5	2.0-1.0	420	750	7:1
11	8	165,0	0.5-0.2	370	500	9:1
12	6	100,0	0.5-0.2	470	500	9:1
13	13	100,0	0.5-0.2	370	1000	9:1
14	12	165,0	0.5-0.2	470	1000	9:1
15	16	100,0	2.0-1.0	370	500	9:1
16	11	165,0	2.0-1.0	470	500	9:1
17	2	165,0	2.0-1.0	370	1000	9:1
18	7	100,0	2.0-1.0	470	1000	9:1
19	21	132,5	2.0-1.0	420	750	9:1
20	14	132,5	2.0-1.0	420	750	9:1
21	3	132,5	2.0-1.0	420	750	9:1

Tab. 7-2: Ergebnisse der Temperaturoptimierung. Die Versuche sind mit einer Korngröße von 0,2-0,5 mm und bei einer Probenmenge von 100 g durchgeführt worden. Der Gasfluss war 830 sccm und das Verhältnis von H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> des Einsatzstromes war 7/1.

Exp. No.	Temperatur [°C]	Menge C <sub>1</sub> [mmol/g Einwaage]	Selektivität CO Mittelwert	Molmenge CO [mmol]
1	390	6,3221	0,6616	142,1810
2	395	6,4976	0,7019	145,7135
3	400	6,4536	0,7119	147,5498
4	410	6,4844	0,8302	144,4110
5	430	6,3714	0,8996	144,5744
6	480	5,9955	0,9417	142,7194

Tab. 7-3: Optimierungsversuchsplan mit Ergebnissen der Experimente in der richtigen Versuchsdurchführungsreihenfolge.

Exp. No.	Gasfluss	Kornklasse [mm]	Temperatur [°C]	Carbonat- umsatz	Menge C <sub>1</sub> [mmol/g]	Molmenge CO [mmol]	CO-Selektivität Mittelwert	Masseverlust [g]
1	1000	0.5-0.2	465	0,8573	6,3303	153,1859	0,9384	0,3484
2	500	2.0-1.0	465	0,7888	5,7247	145,4686	0,9776	0,3333
3	830	0.5-0.2	400	0,8612	6,3591	146,9615	0,7368	0,3313
4	830	0.5-0.2	430	0,8564	6,3239	143,9489	0,9169	0,3301
5	830	0.5-0.2	390	0,8539	6,3055	141,9819	0,6706	0,3281
6	830	0.5-0.2	410	0,8769	6,4754	144,3460	0,8328	0,3307
7	500	0.5-0.2	465	0,7561	5,5830	134,4219	0,9710	0,3264
10	1200	0.5-0.2	465	0,7848	5,7949	137,5037	0,9458	0,3328
9	1200	0.5-0.2	395	0,8510	6,2839	144,7474	0,6862	0,3305
13	1200	2.0-1.0	465	0,8080	5,8639	146,4368	0,9382	0,3336
12	1200	2.0-1.0	395	0,8317	6,0356	146,7104	0,6410	0,3247
16	733	2.0-1.0	465	0,7993	5,8009	140,9906	0,9547	0,3266
17	850	2.0-1.0	430	0,8421	6,1116	149,9236	0,9114	0,3314

---

Exp. No.	Gasfluss	Kornklasse	Temperatur	Carbonat- umsatz	Menge C <sub>1</sub>	Molmenge CO	CO-Selektivität Mittelwert	Masseverlust
		[mm]	[°C]		[mmol/g]	[mmol]		[g]
19	850	2.0-1.0	430	0,8361	6,0680	147,4449	0,9083	0,3301
15	1200	2.0-1.0	441,66	0,8320	6,0382	146,6587	0,9180	0,3319
11	500	2.0-1.0	395	0,8271	6,0025	154,6294	0,7201	0,3245
14	500	2.0-1.0	441,66	0,7792	5,6550	143,1949	0,9578	0,3228
8	500	0.5-0.2	395	0,8578	6,2255	142,7614	0,7555	0,3308
18	850	2.0-1.0	430	0,8250	5,9870	146,0696	0,9099	0,3267

---

### 7.3 Diagramme der statistischen Versuchsplanung des Screenings

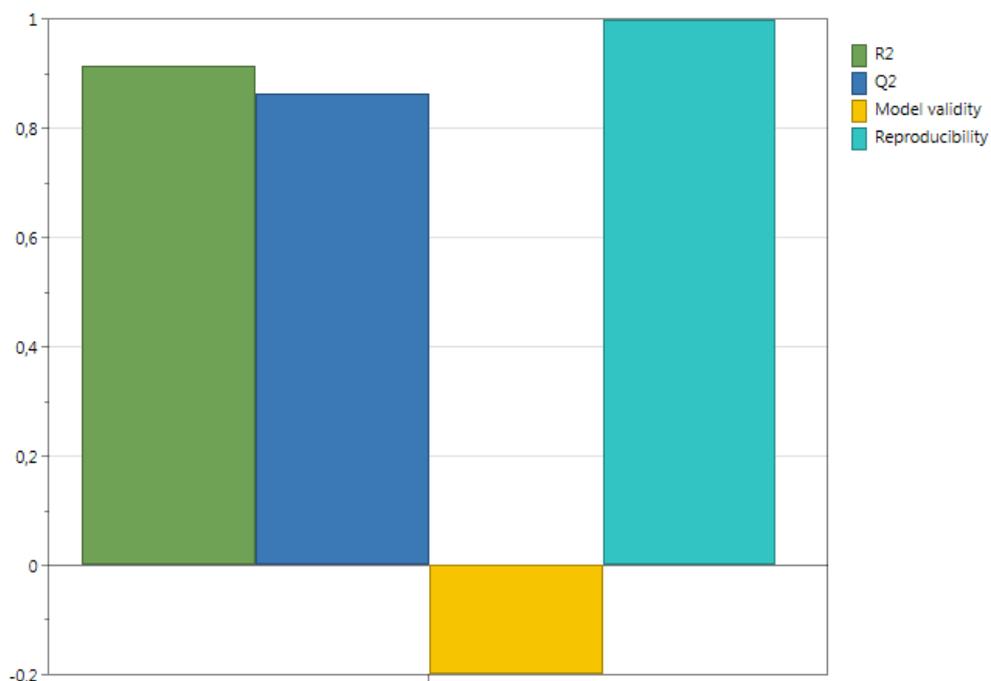


Abb. 7-2: Der Summary Fit Plot für die CO-Selektivität zeigt die Werte für  $R^2$ ,  $Q^2$ , die Modellgültigkeit und für die Reproduzierbarkeit.

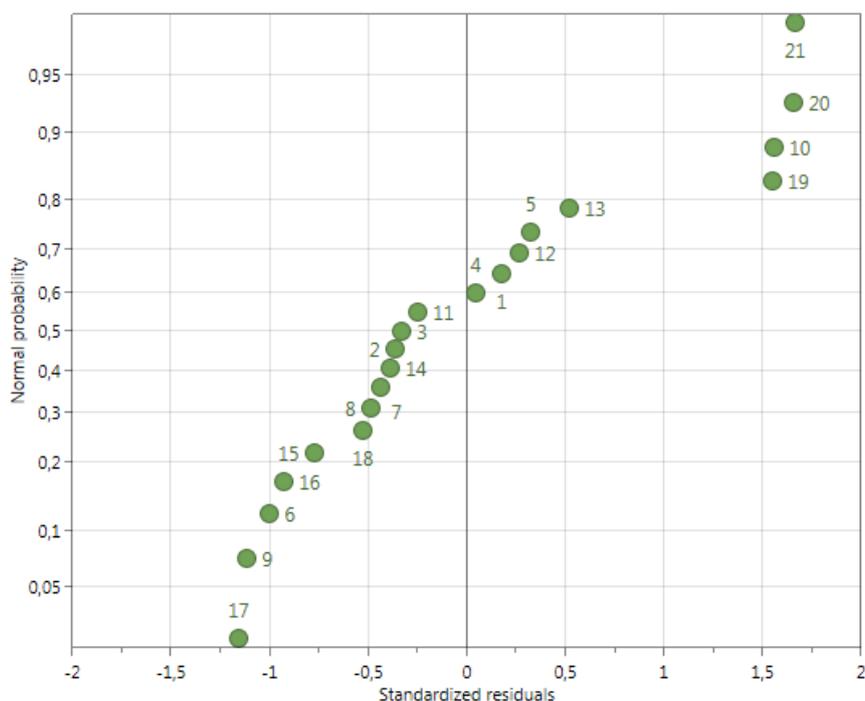


Abb. 7-3: Normalwahrscheinlichkeitsplot für den Carbonatumsatz.

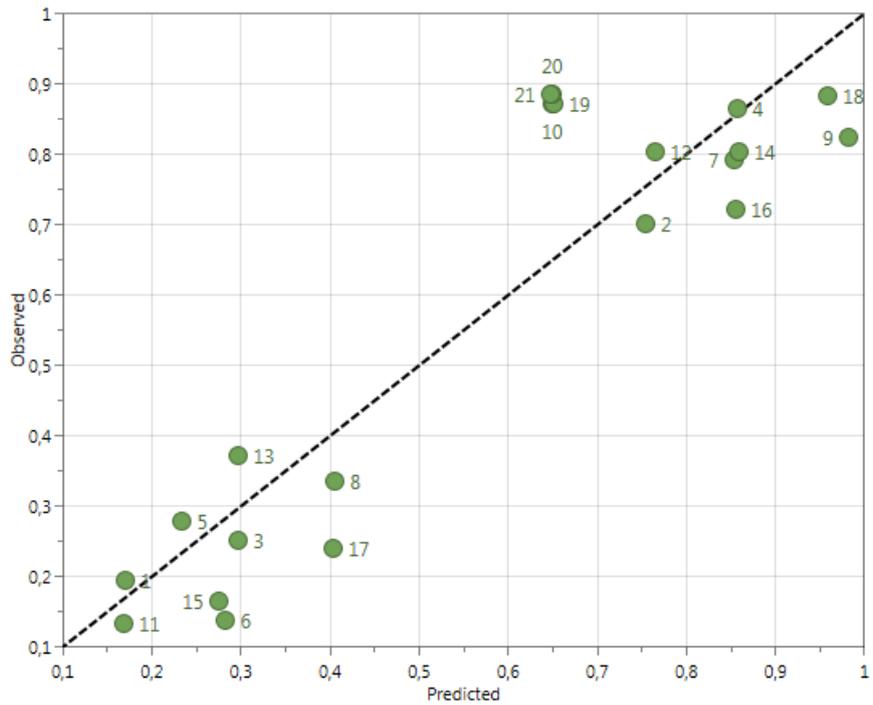


Abb. 7-4: Observed vs. Predicted Plot für den Carbonatumsatz.

## 7.4 Diagramme der Temperaturoptimierung



Abb. 7-5: Messwerte der Temperaturmessstelle T3 der Temperaturoptimierungsversuche.

## 7.5 Diagramme der statistischen Versuchsplanung der Optimierungsversuchsreihe

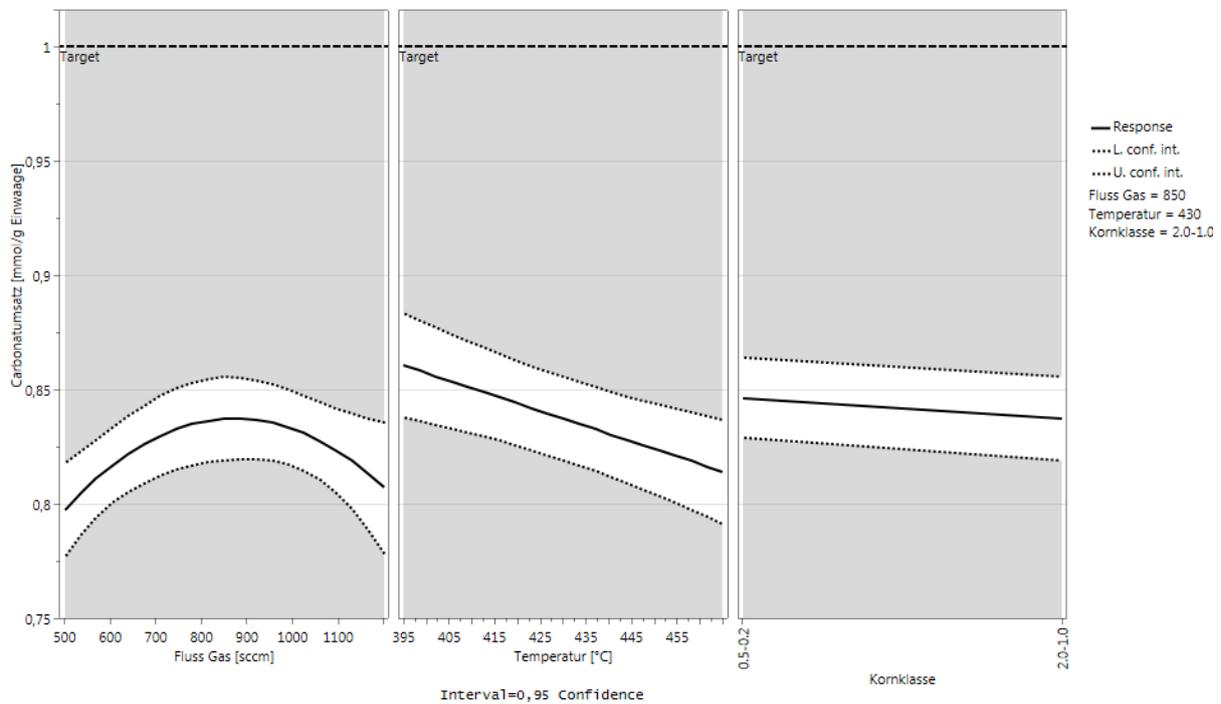


Abb. 7-6: Prediction-Plot für den Carbonatumsatz in Abhängigkeit des Gasflusses, der Temperatur und der Korngröße.

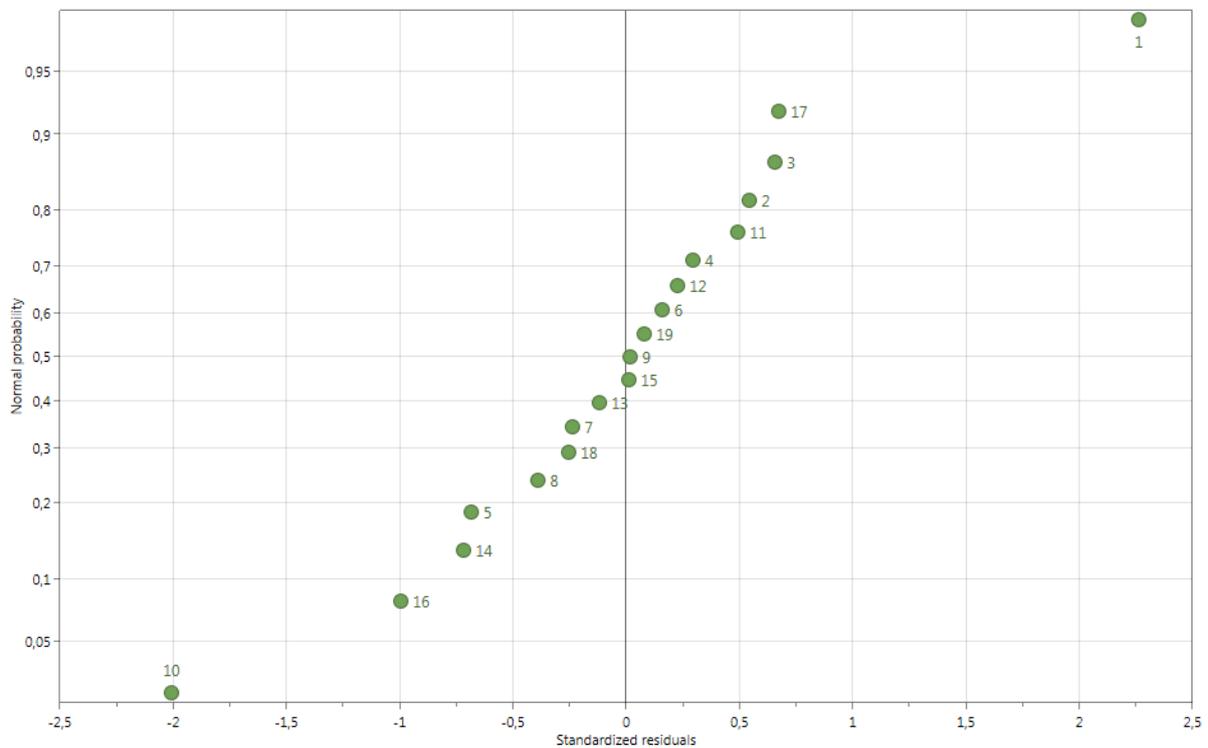


Abb. 7-7: Normalwahrscheinlichkeitsplot für die produzierte Molmenge CO.