



Bestimmung der Reduktionseigenschaften von HCI (Hot compacted iron) bei verschiedenen Versuchsbedingungen

Masterarbeit

eingereicht von

Herbert Sikovc

am Lehrstuhl für Metallurgie an der Montanuniversität Leoben
zur Erlangung des akademischen Grades

Diplomingenieur

in der Studienrichtung Metallurgie





Herrn Herbert SIKOVC wird vom Lehrstuhl für Metallurgie folgendes
Masterarbeitsthema S674 gestellt:

Bestimmung der Reduktionseigenschaften von HCl (Hot compacted iron) bei verschiedenen Versuchsbedingungen

Inhalte:

Der FINEX[®]-Prozess stellt im Vergleich zum Hochofen eine alternative Verfahrensrouten zur Roheisenherstellung dar. Die genauen metallurgischen Reaktionen im Einschmelzvergaser sind aufgrund der Neuwertigkeit des Verfahrens noch nicht vollkommen untersucht. Die Aufgabenstellung dieser Masterarbeit ist die metallurgischen Vorgänge während der Reduktion von HCl zu bestimmen. In Abhängigkeit der Reduktionsgaszusammensetzung und des Charanteils im Festbett soll die Reduzierbarkeit des HCl's experimentell bestimmt werden.

Die Ziele der Arbeit können wie folgt zusammengefasst werden:

- Darstellung der theoretischen Grundlagen
- Adaptierung der Versuchsanlage im Technikum Reduktionsmetallurgie am Lehrstuhl (Tammanofen)
- Durchführung von Reduktionsversuchen mit variabler Mischung der Gasbestandteile CO, H₂ und N₂ bei verschiedenen Temperaturen.
- Durchführung der Reduktionsversuche mit Char (entgaster Kohle), Koks und Reduktionsgas
- Auswertung der Ergebnisse

Industriepartner:

posco

SIEMENS
V A I 

Leoben, im April 2012

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Johannes Schenk

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für das Ermöglichen eines Studiums und damit verbunden auch mit der Möglichkeit der Familientradition folgend einen Beruf in der Stahlindustrie zu wählen. Bedanken möchte ich mich auch bei jenen Verwandten, die mich materiell und moralisch unterstützt haben.

Weiters möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, die mich auch in schweren, dunklen Stunden begleiten haben und mir geholfen haben „die Front“ zu halten. Ohne den Rückhalt und der Möglichkeit, Ruhe in stürmischen Zeiten zu finden, hätte ich meinem Weg im Leben sicherlich verloren.

Mein abschließender Dank gilt dem Lehrstuhl für Metallurgie und hier besonders meiner Diplomarbeitbetreuerin DI Martina Hanel für die Unterstützung.

*Persönlicher Erfolg ist das Resultat aus Entschlossenheit, harter Arbeit und Hartnäckigkeit.
(Arnold Schwarzenegger)*

*Intellektuelle Erkenntnisse sind Papiere. Vertrauen hat immer nur der, der von Erfahrenem redet.
(Hermann Hesse)*

Kurzfassung

Um den nachteiligen Eigenschaften des Hochofens teilweise ausweichen zu können, gab es in der Vergangenheit viele Versuche eine effizientere, wirtschaftlichere und/oder umweltfreundlichere Alternative zur Erzeugung von Roheisen zu finden. Zwei wichtige Verfahren dieser neueren Entwicklung sind das COREX[®]-sowie das FINEX[®]-Verfahren. Ausgehend von unterschiedlichen Einsatzmaterialien zeichnet beide Verfahren eine zweistufige Prozessführung aus. Neben einer unterschiedlichen ersten Prozessstufe (Schachofen beim COREX[®]-Prozess, Wirbelschichtkaskaden beim FINEX[®]-Verfahren) zur Vorreduktion der Eisenträger, finden die endgültige Reduktion und das Aufschmelzen beide Male in einem Einschmelzvergaser statt. Dabei erfolgt die Reduktion des vorreduzierten Materials (HCl= Hot Compacted Iron) aus der ersten Prozessstufe über zwei unterschiedliche Reduktionsformen, die direkte und die indirekte Reduktion. Die genauen metallurgischen Reaktionen im Einschmelzvergaser sind aufgrund der Neuartigkeit des Verfahrens noch nicht vollkommen untersucht.

Ziel dieser Arbeit war es, die metallurgischen Vorgänge während der Reduktion von HCl besser zu verstehen und in weiterer Folge den Anstieg des Reduktionsgrades sowie den Anteil an direkter und indirekter Reduktion zu bewerten. Dazu wurden Reduktionsversuche mit HCl und einem Reduktionsgasgemisch bei 1100 °C durchgeführt, die sich in einer ersten Versuchsserie durch die eingebrachte Gasmenge und Versuchsdauer unterschieden haben. In zwei weiteren Versuchsserien wurde Koks bzw. Char als festes Reduktionsmittel zugesetzt, um den Effekt der direkten Reduktion darstellen zu können. Dabei konnte festgestellt werden, dass sowohl eine Erhöhung der eingebrachten Gasmenge als auch der Zusatz eines festen Reduktionsmittels in jedem Fall zu einer Erhöhung des erreichbaren Reduktionsgrades führte wobei die Steigerung durch den Zusatz von Char noch größer als jene durch Koks ist.

Abstract

To counterbalance the negative characteristics of the blast furnace, many attempts were made in the past to achieve a more efficient, more economic and/or more environmentally friendly production of hot metal. Two important technologies in this respect are the COREX[®]- and FINEX[®]-processes. Starting from different raw materials both methods use a two-stage process concept. Besides different pre-reduction stages of the iron ore to direct reduced iron (a shaft furnace in the COREX[®], a fluidized bed cascade in the FINEX[®]-process), both methods adopt a meltier gasifier for final reduction and melting. The pre-reduced material (called HCl, hot compacted iron) is reduced in the melter gasifier by two different mechanisms, the direct and indirect reduction. Due to the novelty of the meltier gasifier process, the exact metallurgic reactions are yet not completely understood.

The objective of this thesis was to explicate the metallurgic processes during the reduction of the HCl and, thus, to describe the effect on the increase in the total reduction degree and the proportion of direct and indirect reduction. Reduction experiments were performed with HCl in a reducing gas mixture at 1100 °C with varying gas concentrations and residence times during the first experimental series. In two further series coke or char were added as solid carbonaceous reducing agent to study the effect on direct reduction mechanism. An increase in gas concentration as well as the addition of a solid reducing agent consistently led to an increase in the total reduction degree. The addition of char results in a higher raise of the reduction degree as observed with coke.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

.....
Herbert Sikovc

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract.....	II
Eidesstattliche Erklärung	III
Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis.....	1
Tabellenverzeichnis	3
1 Einleitung	5
2 Überblick über die Direkt- und Schmelzreduktionsverfahren.....	6
2.1 Direktreduktionsverfahren	9
2.1.1 Der MIDREX®-Prozess	9
2.1.2 Der HYL/Energiron®-Prozess	10
2.1.3 Der FINMET®-Prozess.....	11
2.2 Schmelzreduktionsverfahren.....	13
2.2.1 Der COREX®-Prozess	15
2.2.2 Der FINEX®-Prozess	20
2.2.3 Der Hismelt®-Prozess.....	30
3 Spezielle Erläuterungen zu DRI/HCI/HBI.....	31
3.1 Ursprünge der Entwicklung von HCI/HBI	32
3.2 Aktuelle Ergebnisse.....	36
3.3 Einflussfaktoren auf die Reduktion von HBI/HCI.....	38

4	Versuchseinrichtung und Durchführung	46
4.1	Aufbau der Anlage.....	46
4.2	Versuchsdurchführung.....	47
5	Ergebnisse und Diskussion	52
5.1	Berechnung Reduktionsgrad.....	52
5.2	Berechnung der theoretisch notwendigen Gasmenge	53
5.3	Versuchsergebnisse und Diskussion	57
6	Zusammenfassung	70
	Literaturverzeichnis	71

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Welt DRI Produktion und DRI als %-Einsatz beim EAF [1]	7
Abbildung 2-2: Verfahrensschema MIDREX [®] -Prozess [8, 9]	10
Abbildung 2-3: Verfahrensschema HYL/Energiron [®] [12]	11
Abbildung 2-4: Verfahrensschema FINMET [®] [8]	12
Abbildung 2-5: Schnitt durch einen Wirbelschichtreaktor [15]	13
Abbildung 2-6: Übersicht über die verschiedenen Schmelzreduktionsprozesse nach [16]	14
Abbildung 2-7: Einsetzbare Kohlen im COREX [®] -Verfahren nach [19]	15
Abbildung 2-8: COREX [®] -Verfahrensschema nach [9, 20]	16
Abbildung 2-9: Einschmelzvergaser (COREX [®] und FINEX [®]) nach [20]	17
Abbildung 2-10: Verfahrensschema FINEX [®] [9, 26]	20
Abbildung 2-11: Schematische Darstellung der Entstehung von Wirbelschichten nach [29]	22
Abbildung 2-12: Baur-Glaessner Diagramm nach [16]	24
Abbildung 2-13: Sauerstoffentfernung ausgehend von Hämatit bis zum metallischen Eisen (% Angaben in Massenanteile) [30]	24
Abbildung 2-14: Reduktionspotentiale in Hochofen und Direktreduktionprozessen [30]	25
Abbildung 2-15: Rist und Blaur-Glaessner Diagramm für Single- und Mehrstufige Wirbelschichtkonzepte nach [16]	26
Abbildung 2-16: Reh Diagramm [16]	27
Abbildung 2-17: Einfluss von Staub, Kohlenpulver (PC) und Erdgas (NG) auf die theoretische Flammtemperatur [32]	28
Abbildung 2-18: FINEX [®] LRI Konzept [24]	29
Abbildung 2-19: COREX [®] und Hochofenlinie mit LRI Zusatzproduktion [34]	29
Abbildung 2-20: Hismelt [®] Vertikaler Badreaktor [35]	30
Abbildung 2-21: Hismelt [®] -Verfahrensschema [8]	31
Abbildung 3-1: Vergleich der Struktur: DRI (links) und HBI (rechts) [39]	32
Abbildung 3-2: Vergleich der Untersuchung über Metallisierungsverlust nach [40]	33
Abbildung 3-3: HBI Kapazität Weltweit (2005) [39]	34

Abbildung 3-4: Abnehmer HBI/HCI [42]	34
Abbildung 3-5: Massenänderungen in Abhängigkeit der Zeit für HBI Produkte bei verschiedenen Salzkonzentrationen, Beobachtungszeitraum 8 Wochen bei 40°C nach [40].....	35
Abbildung 3-6: Typische Spurenelementgehalte verschiedener Einsatzstoffe (BF=Blast Furnance, Hochofen) nach [46]	38
Abbildung 3-7: Praktische Versuchsanordnung, die die verschiedenen Positionen „Locations“ für die darauffolgenden Daten anzeigt [49]	39
Abbildung 3-8: Effekt der Packungsdichte auf den Reduktionsgrad von Eisenerz (Erz/Kohle = 80/20, Temperatur: 1200°C) nach [48].....	40
Abbildung 3-9: Effekt der Erz/Kohle Zusammensetzung auf den Reduktionsgrad bei einer Temperatur von 1200°C nach [48]	40
Abbildung 3-10: Effekt von Kohle/Erz Gemischen bei Verhältnissen von 0,6-0,9 bei Temperaturen um die 1000°C nach [50]	41
Abbildung 3-11: Effekt durch Erhöhung der Ofentemperatur nach [48]	41
Abbildung 3-12: Gegenüberstellung Magnetit und vorreduziertes Eisenerz und die Effekte auf den Reduktionsgrad nach [48].....	42
Abbildung 3-13: Vergleich der Reduktion mit Kohle und Charcoal bei 950°C nach [54]	43
Abbildung 3-14: Reduktion gegen die Zeit bei verschiedenen Temperaturen für Charcoal nach [54]	43
Abbildung 3-15: Versuchsaufbau Reduktionsversuche mit Pellets bei äquimolarer Gasmischung CO/CO ₂ [57].....	44
Abbildung 3-16: Reduktionsvergleich u.a. der hochporösen Pellets „SAM“ und des wenig porösen Erzes „MTN“ nach [58]	45
Abbildung 4-1: Skizze Tammannofen (Nr.: 6 Widerstandselemente, Nr.: 9 Thermoelement).....	46
Abbildung 4-2: Tammannofen	47
Abbildung 4-3: Versuchsaufbau Prinzipskizze	51
Abbildung 4-4: Retortendaten	51
Abbildung 5-1: Blaur-Glaessner Diagramm.....	54
Abbildung 5-2: Verhältnis Gasmenge _{tatsächlich} /Gasmenge _{theoretisch-nötig}	56
Abbildung 5-3: Ergebnis Reduktionsgrad bei 100l/h 60min bei 1100°C	57
Abbildung 5-4: Ergebnis Reduktionsgrad bei 100l/h 120min bei 1100°C	59
Abbildung 5-5: Ergebnis Reduktionsgrad bei 500l/h 60min bei 1100°C	60
Abbildung 5-6: Ergebnis Reduktionsgrad bei 500l/h 120min bei 1100°C	61
Abbildung 5-7: Gegenüberstellung der Reduktionsgrade bei 1100°C	62
Abbildung 5-8: Vergleich: Graphische Darstellung - Anteil der direkten Reduktion [%]	64
Abbildung 5-9: Gegenüberstellung Anteile Direkt/Indirekt	65
Abbildung 5-10: Graphische Darstellung der Reduktionsgrade bezogen auf die jeweiligen Einsatzmittel (Reduktionsgas, Red-Gas+Koks, Red-Gas+Char).....	66
Abbildung 5-11: Gegenüberstellung Versuchzeit vs. Reduktionsgrad	67
Abbildung 5-12: Graphische Darstellung des Koks- und Charverbrauches.....	68
Abbildung 5-13: Verlust Koks/Char im direkten Vergleich	69

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-I: Überblick über die wichtigsten DRI Produktionsdaten, 10 ⁶ t nach [2,3].....	7
Tabelle 2-II: Übersicht über die verschiedenen Prozesse nach [4].....	8
Tabelle 2-III: Roheisenerzeugung Weltweit 2007 nach [1].....	8
Tabelle 2-IV: Daten von HBI/HCI nach [14].....	12
Tabelle 2-V: Typische Gaszusammensetzung im FINEX [®] -Prozess vor dem Einsatz in den Wirbelschichtöfen in % nach [26] (ohne inerte Anteile).....	23
Tabelle 3-I: Massenänderungen und Korrosionsprodukte für HBI in Abhängigkeit der Zeit nach [40]	36
Tabelle 3-II: HBI/HCI Eigenschaften nach [44].....	36
Tabelle 3-III: Typische Gehalte von Pellets, Kohlebrikettes und HBI (aus einer Midrex-Anlage) nach [46].....	37
Tabelle 3-IV: Spurenelementgehalte von u.a. Schrott (shredded) und DRI/HBI in Gew.-% nach [46]	37
Tabelle 4-I: Einsatzparameter	47
Tabelle 4-II: Chemische Analyse der verwendeten HCI Proben	48
Tabelle 4-III: Chemische Analyse der verwendeten Char-Proben	48
Tabelle 4-IV: Chemische Analyse der verwendeten Koks-Proben.....	49
Tabelle 4-V: Übersichtstabelle mit den durchgeführten Versuchen	50
Tabelle 5-I: Ergebnis Versuche mit 100l/h Reduktionsgas bei 60min	57
Tabelle 5-II: Zahlenerfasste Auswertung der jeweiligen Änderung im Reduktionsgrad sowie den prozentuellen Anteil an direkter Reduktion.....	58
Tabelle 5-III: Ergebnis Versuche mit 100l/h Reduktionsgas bei 120min	58
Tabelle 5-IV: Zahlenerfasste Auswertung der jeweiligen Änderung im Reduktionsgrad sowie den prozentuellen Anteil an direkter Reduktion.....	59
Tabelle 5-V: Ergebnis Versuche mit 500l/h Reduktionsgas bei 60min	60
Tabelle 5-VI: Zahlenerfasste Auswertung der jeweiligen Änderung im Reduktionsgrad sowie den prozentuellen Anteil an direkter Reduktion.....	60
Tabelle 5-VII: Ergebnis Versuche mit 500l/h Reduktionsgas bei 120min.....	61

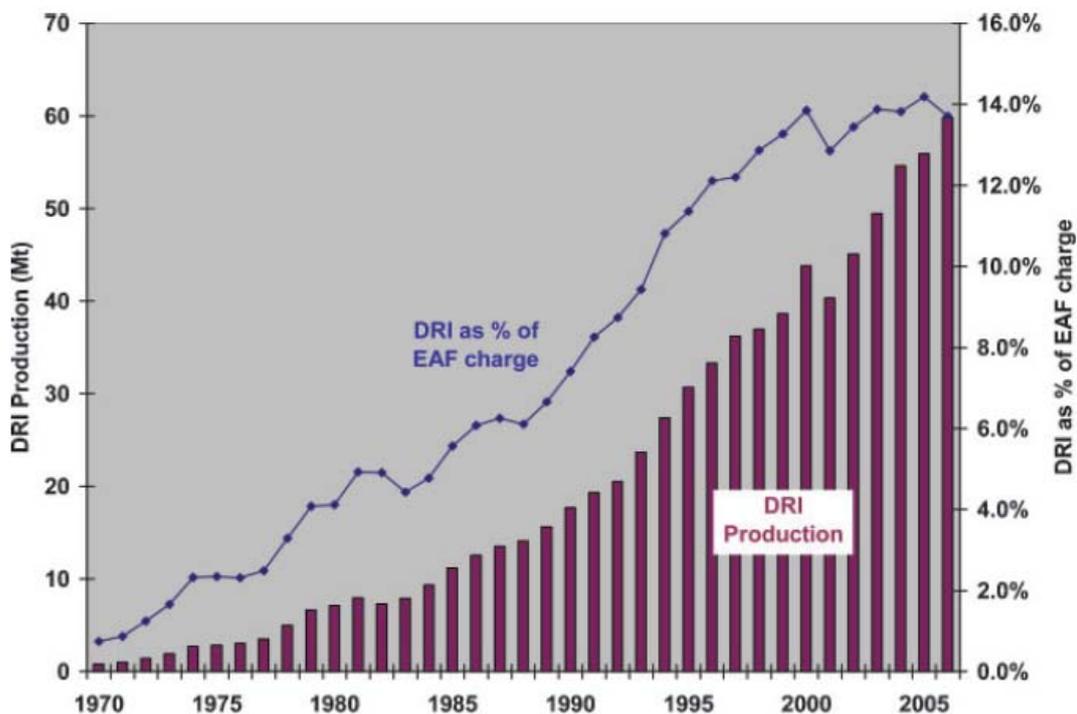
Tabelle 5-VIII: Zahlenerfasste Auswertung der jeweiligen Änderung im Reduktionsgrad sowie den prozentuellen Anteil an direkter Reduktion.....	62
Tabelle 5-IX: Vergleich: Anteil der direkten Reduktion [%] am Gesamtumsatz	63
Tabelle 5-X: Änderungen (%-Punkte) der jeweiligen Gewinne/Verluste bezogen auf die Haltedauer verglichen mit den durchgeführten Gasmengen (100l/h und 500l/h)	64
Tabelle 5-XI: Übersichtstabelle Reduktionsgrade [%]	66
Tabelle 5-XII: Differenz RG_{Char} zu Reduktionsgas- und Koksversuchen in [%]	66
Tabelle 5-XIII: Koks- und Charverbrauch in allen vier Versuchsprogrammen in [g] und [%]	67

1 Einleitung

Seit Jahrzehnten wird nach Alternativen zur herkömmlichen Roheisenerzeugung im Hochofen geforscht. Unzählige Patente wurden angemeldet doch nur einige wenige kamen über das Stadium der reinen Versuchsanlage hinweg. Zwei Verfahren, die in Österreich mitentwickelt wurden und es geschafft haben in großtechnischem Maßstab eingesetzt zu werden, sind das COREX[®]- und das FINEX[®]-Verfahren. Beide Verfahren zeichnen aus, dass sie auf eine aufwendige Mölleraufbereitung verzichten und ohne Kokerei und Sinteranlage auskommen. Eine Veränderung der Wettbewerbssituation führte zu höheren Rohstoff- und Energiekosten. Die neu entwickelten Verfahren lassen sich kosteneffizienter betreiben und ermöglichen es auch deutlich flexibler zu produzieren. 1992 schlossen sich SIEMENS VAI und POSCO zusammen und entwickelten ein Verfahren, das in den oben genannten wirtschaftlichen Rahmenbedingungen einsetzbar ist und welches schließlich 2007 bei POSCO in Pohang (Südkorea) in den großindustriellen Betrieb ging – das FINEX[®]-Verfahren. Kernelemente dieses Verfahrens sind eine 4-stufige Wirbelschichtkaskade und ein Einschmelzvergaser. Die Wirbelschichtanlagen liefern den vorreduzierten Einsatzstoff Hot Compacted Iron (HCI) welcher schließlich im Einschmelzvergaser zu metallischem Eisen fertigreduziert und aufgeschmolzen wird. Das im Einschmelzvergaser hergestellte Roheisen ist von gleicher Qualität wie jenes aus dem Hochofen. Diese Arbeit untersucht nun genauer das Reduktionsverhalten von HCI unter Bedingungen ähnlich jenen im Einschmelzvergaser. Hierzu werden Versuche mit Char, Koks und Reduktionsgas (CO/H₂-Gemisch) durchgeführt. Bisherige Untersuchungen im Bereich der Reduktionsmetallurgie wurden fast ausschließlich mit Pellets oder Sintermischungen durchgeführt. Um nun den FINEX[®]-Prozess besser zu beherrschen, ist es aber auch notwendig bisherige Untersuchungen, die bevorzugt unter Hochofenbedingungen durchgeführt wurden, zu evaluieren und diese für Bedingungen des FINEX[®]-Prozesses durchzuführen. Weiters werden die Anteile an indirekter und direkter Reduktion bestimmt und verglichen.

2 Überblick über die Direkt- und Schmelzreduktionsverfahren

Neue Herausforderungen im Bereich des Umweltschutzes und der Wunsch nach einem Einsatz von breiten Spektren an Rohstoffen, machten es notwendig abseits der herkömmlichen Hochofenroute nach Alternativen im Bereich der Roheisenerzeugung zu suchen. Anfang der 1960er begannen die Direktreduktionsverfahren marktrelevant in Erscheinung zu treten. Die Verwendung von Kohle oder Erdgas anstelle von Koks, meist keine aufwendige Möllervorbereitung wie beim Hochofenverfahren und die Nachfrage nach qualitativ höherwertigen Einsatzstoffen beim Electric Arc Furnance (EAF)-Verfahren haben in den letzten Jahrzehnten zu einer stetigen Zunahme der Direct reduced iron (DRI) Produktion geführt. Wie in **Abbildung 2-1** ersichtlich nahm die DRI Produktion seit 1970 stetig zu und damit einhergehend der prozentuelle Anteil von DRI und Hot briquetted iron (HBI) als Einsatzmaterial im EAF-Prozess. HBI oder auch Hot compacted iron (HCI) sind heiß-brikettierte bzw. heiß-kompaktierte DRIs.



1 World DRI production and DRI as percentage of EAF Charge

Abbildung 2-1: Welt DRI Produktion und DRI als %-Einsatz beim EAF [1]

Wie aus **Tabelle 2-I** ersichtlich hat vor allem der asiatische Raum (einschließlich Indien, Australien und Neuseeland) hier maßgeblich zu einer Steigerung der Produktion beigetragen. Die DRI/HBI/HCI Produktion betrug schließlich 2009 bereits 64,44 Millionen Tonnen und hat damit im Vergleich zu 2003 (49,45 Millionen Tonnen) um rund 30% zugenommen.

Region	1993	2003	2009
Lateinamerika	1,16	1,74	12,66
Asien/Oceanien	4,44	12,80	25,56
Nordamerika	1,18	0,71	0,34
West-Europa	0,18	0,59	0,38
Naher Osten und Nordafrika	6,01	13,90	19,44

Tabelle 2-I: Überblick über die wichtigsten DRI Produktionsdaten, 10⁶t nach [2,3]

Die sehr hohen Produktionszahlen in Asien und dem Nahen Osten spiegeln auch die Nutzbarkeit der Direkt- und Schmelzreduktionstechnologie für Entwicklungs- und Schwellenländer wieder, die von der Flexibilität und Einfachheit der Einsatzstoffe sehr profitieren. Daher gab es in den letzten Jahrzehnten erhebliche Bemühungen abseits der herkömmlichen Hochofenvariante verschiedene Verfahren zu entwickeln. Wie aus

Tabelle 2-II ersichtlich haben sich unzählige neue Verfahren entwickelt, die durch die Art ihrer Reduktion und den Einsatz der jeweiligen Einsatzstoffe unterschieden werden.

Process	Smelting Reduction		Direct Reduction	
Reducing Agent →	COKE	COAL	NATURAL GAS	COAL
Ore Charge ↓				
Lump Ore/Sinter Pellets	Blast Furnace, Submerged EAF	COREX	Midrex, HYL, MidrexOXY+Arex	Rotary Kiln
Ore Fines	Star Furnance	Romelt, Primus, Hismelt, FINEX , Dios, Ausmelt	Fior, Finmet, Circored, Iron Carbide	Circofer, Comet, HI-QIP
Ore-coal pellets Briquettes		Fastmelt, Tecnored		DryIron, Fastmet, Inmetco, ltmk3

Tabelle 2-II: Übersicht über die verschiedenen Prozesse nach [4]

Die wenigsten Verfahren jedoch haben kommerzielle Bedeutung erlangt. Hervorzuheben sind hier MIDREX[®], HYL/ENERGIRON[®], COREX[®]/FINEX[®] und HISMELT[®]. Die Direktreduktionsverfahren sind auch weltweit mit einer, relativ zum Hochofenverfahren, hohen Anzahl an Modulen vertreten. 2009 waren 54 MIDREX[®] und 16 HYL[®]/ENERGIRON[®]-Anlagen im aktiven Betrieb. **Tabelle 2-III** zeigt die Anzahl der verschiedenen auf der Welt im Einsatz befindlichen Prozesse. Eindeutig dominierend: der Hochofenprozess [1-7].

Process	Number of moduls	Ironmaking capacity (Mt/y)	Notes
Blast furnace	600	950	
Direct reduction	90	52	Natural gas-based mostly shaft furnaces
Direct reduction	350	15	Coal-based mostly rotary kilns
Mini-BF	~100	12	mostly charcoal-based
COREX	5	4,3	
FINEX	2	2,1	
Hismelt	1	0,8	Prototype
Tecnored	1	0,03	Demo
World total		1036	

Tabelle 2-III: Roheisenerzeugung Weltweit 2007 nach [1]

2.1 Direktreduktionsverfahren

Unter Direktreduktion versteht man die Reduktion von Feststoffen unter Vermeidung der schmelzflüssigen Phase. Eisenerze werden mithilfe von Reduktionsmitteln, die gasförmig, flüssig oder fest vorliegen können im festen Zustand reduziert. Die verschiedenen Direktreduktionsverfahren werden durch das Aggregat des Reduktionsprozesses unterschieden. Diese Direktreduktion kann in einem Schachtofen (z.B. MIDREX[®], HYL[®]), in einem Drehrohrofen (z.B. SL/RN[®]), in einem Drehherdofen (z.B. FASTMET[®]) oder in einem Wirbelschichtofen (z.B. FIOR[®], FINMET[®]) stattfinden. Weiters können die verschiedenen Verfahren durch die zum Einsatz kommenden Reduktionsmittel unterschieden werden – Erdgas oder Kohle – siehe **Tabelle 2-II**. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Verfahren kurz erklärt.

2.1.1 Der MIDREX[®]-Prozess

Der MIDREX[®]- (**M**idland **R**oss **E**xperimental) Prozess ist mit insgesamt 58 gebauten Modulen (Stand: 2009) der bedeutendste Schachtofenprozess der Direktreduktionsverfahren. Der MIDREX[®]-Prozess wurde Mitte der 1960er Jahre von Surface Combustion Division of Midland-Ross Corporation entwickelt. 1974 wurde die Korf Stahl AG ein Partner. Die erste kommerzielle Anlage ging 1969 in Portland, Oregon, USA in Betrieb. Die damalige Anlage hatte eine Kapazität von bis zu 400.000 t/Jahr. 2009 haben MIDREX[®]-Anlagen weltweit 38,62 Millionen t DRI/HBI produziert, was beinahe 60% der Gesamtproduktion in der Welt entspricht. Das MIDREX[®]-Verfahren wird mit Stückerz und/oder Pellets betrieben. Ein alleiniger Betrieb mit einem der beiden Einsatzmaterialien ist möglich, jedoch wird in der Praxis der Ofen mit 30% Erz und 70% Pellets betrieben. Ein Einsatz von Feinerz im Bereich von 10% ist ebenfalls durchführbar. **Abbildung 2-2** zeigt schematisch die einzelnen Komponenten. Die wesentlichen Teile des Prozesses sind der Gasreformer, das Kühlsystem und der Schachtofen.

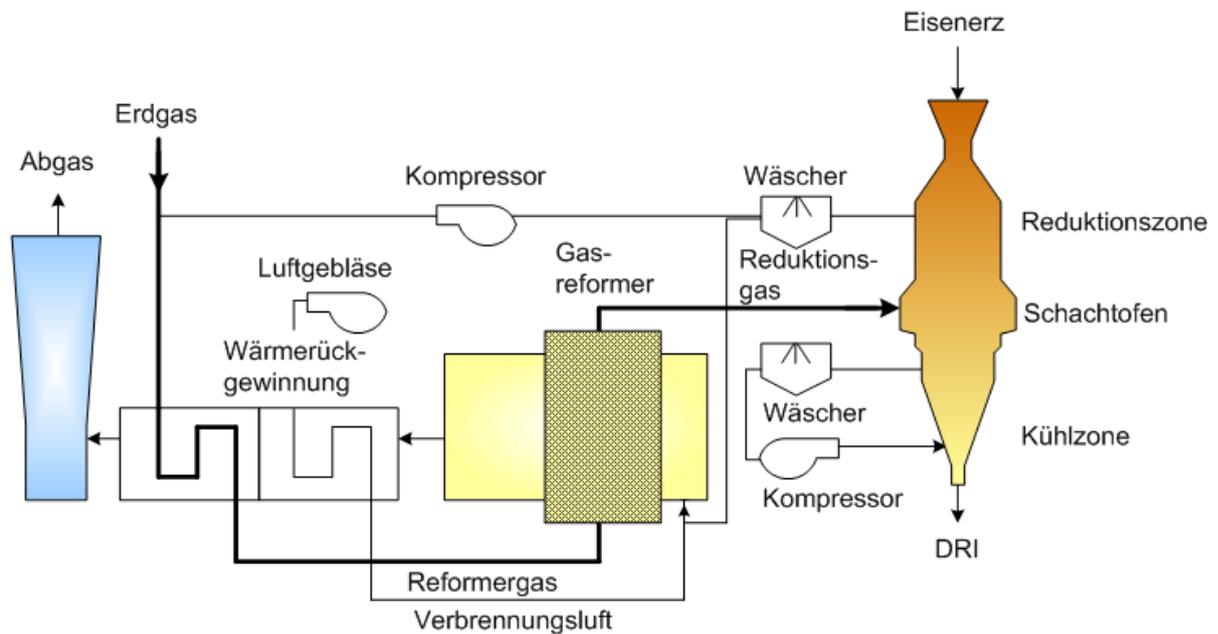


Abbildung 2-2: Verfahrensschema MIDREX®-Prozess [8, 9]

Die Einsatzstoffe werden im Schachtofen unter einem Druck von 1,5 bar und unter Einsatz eines wasserstoffreichen Gases (55% H₂) reduziert. Das Reduktionsgas (35-55% H₂, 25-40% CO, 1-5% CO₂ und 3-4% CH₄) wird durch die Umsetzung von Erdgas mit dem Kohlendioxid und dem Restwasserstoff des zurückgeführten Gichtgases (Top gas) im Reformer gewonnen. Das Reduktionsgas tritt mit einer Temperatur von ca. 800°C in den Schachtofen ein. Ein Erweichen der Eisenträger muss vermieden werden, da sonst die Durchgasung des Ofens stark gestört wäre und die Reduktion nicht mehr vollständig ablaufen kann. Die Reduktion erfolgt nach dem Gegenstromprinzip und das anfallende Gichtgas wird aus dem Ofen abgezogen, gereinigt und wie oben bereits erwähnt, dem Reformer zugeführt. Weiters verfügt der Prozess über ein Kühlsystem, welches dafür verantwortlich ist das Produkt abzukühlen, da ein Abziehen von DRI bei den hohen Temperaturen zu einer sofortigen Rückoxidation führen würde. **Abbildung 2-2** zeigt das allgemeine Prozessschema. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, statt DRI HBI zu produzieren, indem man auf das Kühlungssystem verzichtet, dafür aber eine Heiß-Brikettier Vorrichtung anschließt [2, 3, 8, 9].

2.1.2 Der HYL/Energiron®-Prozess

Das HYL-Verfahren ist ebenfalls ein Gasreduktionsverfahren und wurde von der Firma Hojolata y Lamina S.A. in Monterrey, Mexiko entwickelt und stellt mit einem Marktanteil von 12,4% (Stand: 2009) an der DRI Produktion ein etabliertes Direktreduktionsverfahren dar.

1957 ging die erste Anlage in Monterrey in Betrieb. 2009 waren von den 26 funktionsfähigen Modulen lediglich 16 in Betrieb. **Abbildung 2-3** zeigt das Verfahrensschema von HYL/Energiron®. Auch hier findet die Reduktion in einem Schachtofen statt, der über eine Kühlzone verfügt, sofern DRI produziert wird. Für das Reduktionsgas können beim HYL/Energiron® Prozess mehrere Quellen herangezogen werden. Das Reduktionsgas ist im Vergleich zum MIDREX®-Verfahren wasserstoffreicher. Auch ein Reforming im Schachtofen selbst ist durchführbar. Der Betriebsdruck liegt bei 5-8 bar und die Betriebstemperatur bei 1000°C. Eingesetzt werden Pellets und/oder Stückerz, wobei ein Betrieb mit jeweils 100% der genannten Einsatzstoffe problemlos möglich ist. Ein neues Produkt des HYL/Energiron® ist das HYTEMP-Iron®. Hier wird heißes DRI bei ca. 700°C kontinuierlich mittels eines pneumatischen Heißtransports unter Schutzgas dem Chargiersystem eines EAF zugeführt [2, 8, 12, 13].

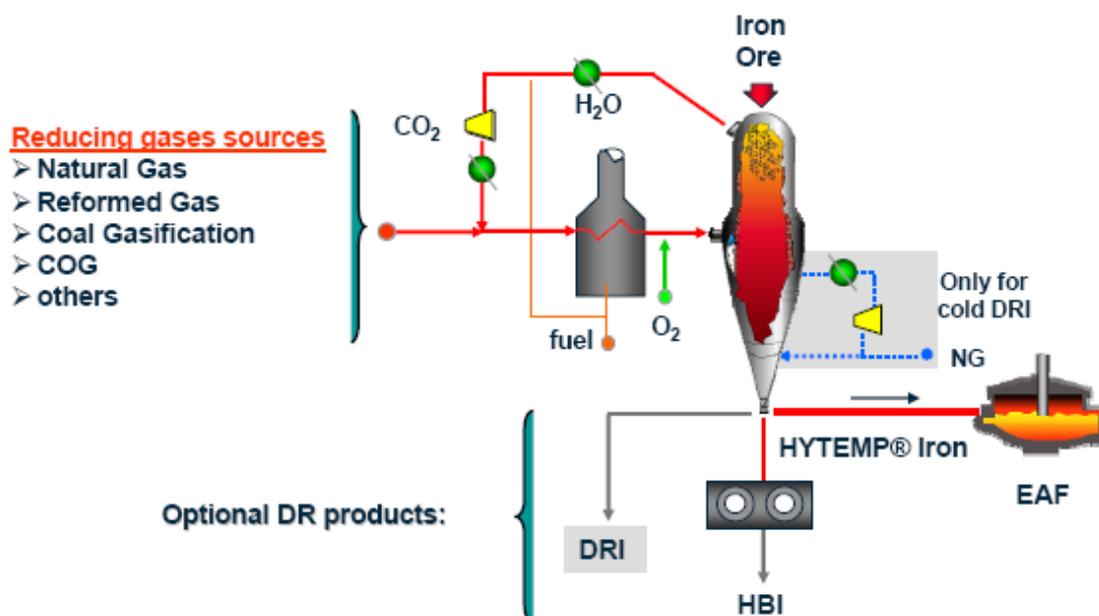


Abbildung 2-3: Verfahrensschema HYL/Energiron® [12]

2.1.3 Der FINMET®-Prozess

Der FINMET®-Prozess basiert auf der Anwendung von Wirbelschichtreaktoren. Das Verfahren wurde gemeinsam von Fior de Venezuela und der VAI in Linz entwickelt und stellt eine Weiterentwicklung des FIOR®-Prozesses dar. Die Planung für die neue Anlage begann 1992. 2000 nahmen zwei Anlagen mit einer Kapazität von 2,2 Millionen t/Jahr bei Orinoco

Iron C.A. in Puerto Ordaz (Venezuela) und bei BHP Billiton in Port Hedland (Australien) die Arbeit auf. Wie in **Abbildung 2-4** ersichtlich besteht das Herzstück der Anlage aus einer Kette von vier Wirbelschichtreaktoren. Weiters verfügt der Prozess über ein Recyclinggassystem, Kohlendioxidwäscher, einen Steamreformer, ein Vorheizsystem sowie eine Heiß-Briquettieranlage.

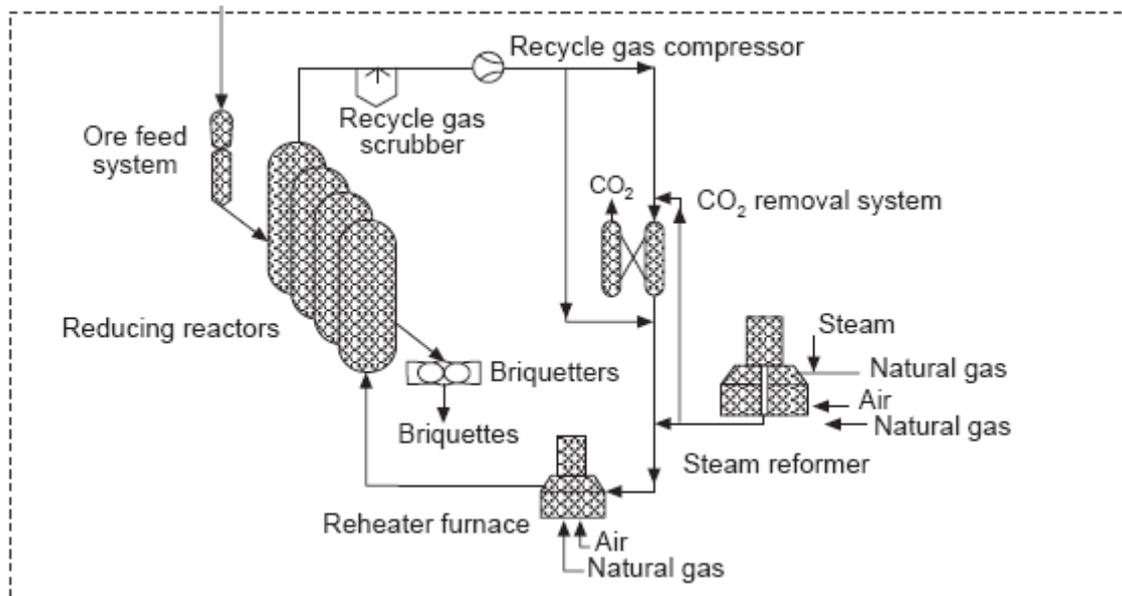


Abbildung 2-4: Verfahrensschema FINMET® [8]

Das Feinerz wird in dem System von Wirbelschichtreaktoren im Gegenstrom zum Reduktionsgas bei einem Druck von 10-13 bar geführt. Das Reduktionsgas wird durch Reformierung von Erdgas mit Wasserdampf gewonnen. Dieses Gas, sowie das aus dem Recyclingprozess stammende Gichtgas, werden dem Prozess zugeführt. Das Feinerz wird im ersten Reaktor mit dem Gas, kommend vom vorherigen Reaktor, bei ca. 450-500°C vorgeheizt. Das Erz wird nun in den jeweiligen Stufen bis zum letzten Reaktor bei Temperaturen von schließlich 850°C, wo ein Metallisierungsgrad von über 91% erreicht wird, reduziert und schließlich brikettiert – die typische Zusammensetzung zeigt **Tabelle 2-IV**.

HBI/HCI	
Gesamt.Eisengehalt	91-94%
Metallisches Eisen	81-86%
Kohlenstoff-Gehalt	0,5-3%
Brikettdichte	>5000kg/m ³
Schüttdichte	2800 kg/m ³
Brikettdimension	30x60x90 mm

Tabelle 2-IV: Daten von HBI/HCI nach [14]

Abbildung 2-5 zeigt das Innenleben eines Wirbelschichtreaktors. Gas strömt von unten in den Reaktor, und bildet dabei das Wirbelbett wo die Reduktion stattfindet und verlässt den Reaktor über die Zyclone im Inneren des Reaktorkessels. Die Zyclone entfernen einen Großteil des Staubs aus dem Gas, welcher aus der Wirbelschicht ausgetragen wird.

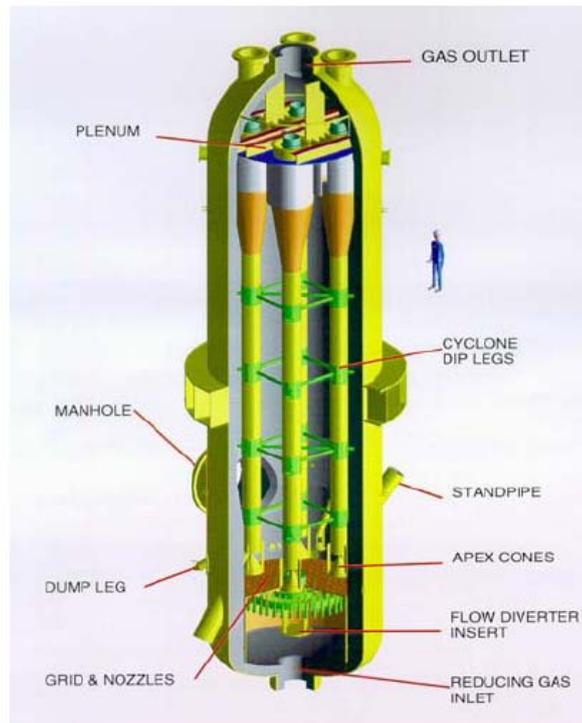


Abbildung 2-5: Schnitt durch einen Wirbelschichtreaktor [15]

Ziel bei der Entwicklung des FINMET[®]-Verfahrens war es, eine Effizienzmaximierung gegenüber dem FIOR[®]-Prozesses zu erreichen. Durch das Recycling des Gases, sowie die CO₂-Entfernung und wieder Zuführung des gereinigten Gases konnte der Prozess optimiert werden [1-3, 8, 14, 15].

2.2 Schmelzreduktionsverfahren

Die Schmelzreduktionsverfahren stellen eine Alternative zur Herstellung von Roheisen dar. Im Gegensatz zu den Direktreduktionsverfahren ist hier das Produkt flüssiges Roheisen. Eine Übersicht über die verschiedenen Prozesse zeigt **Abbildung 2-6**. Schmelzreduktionsprozesse können allgemein in drei verschiedene Gruppen eingeteilt werden: „In bed“ Reaktoren, „in bath“ Reaktoren und den Elektroschmelzanlagen. Der Hochofen, COREX[®] und FINEX[®] wären Vertreter für „in bed“ Reaktoren, deren Kennzeichen

das Vorhandensein einer kohäsiven Zone, sowie eines „toten Mannes“ sind. Ein „in bath“ Reaktor wäre der HISMELT[®]-Prozess. Kennzeichen hierbei sind das Vorhandensein eines flüssigen Bades und einer Nachverbrennungszone. Weiters kann man die Prozesse anhand der Aggregate (Schachtofen, Wirbelschichtofen, Zyklone, Herdofen) für die Vorreduktion unterscheiden. Die dritte Variante ist die Herstellung über einen rotierenden Drehherdofen. Beispiele für Drehherdöfen wären der FASTMELT[®]-Prozess, sowie die gegenwärtig neueste Entwicklung, der ITmk3[®] (Ironmaking Technology Mark Three). Dabei werden Briketts oder Pellets aus einem Gemisch von Kohle und Eisenerz in einen rotierenden Drehherdofen eingebracht. Dieser wird durch Gas- und/oder Kohlenbrenner beheizt und das Abgas entgegen der Drehherdrotation im Gegenstromwärmeaustausch über das Einsatzbett geführt. Die dabei erzeugten Produkte (DRI/HBI bzw. beim ITmk3[®] sogenannte Eisennuggets) werden schließlich einem Elektrolichtbogenofen zugeführt und eingeschmolzen.

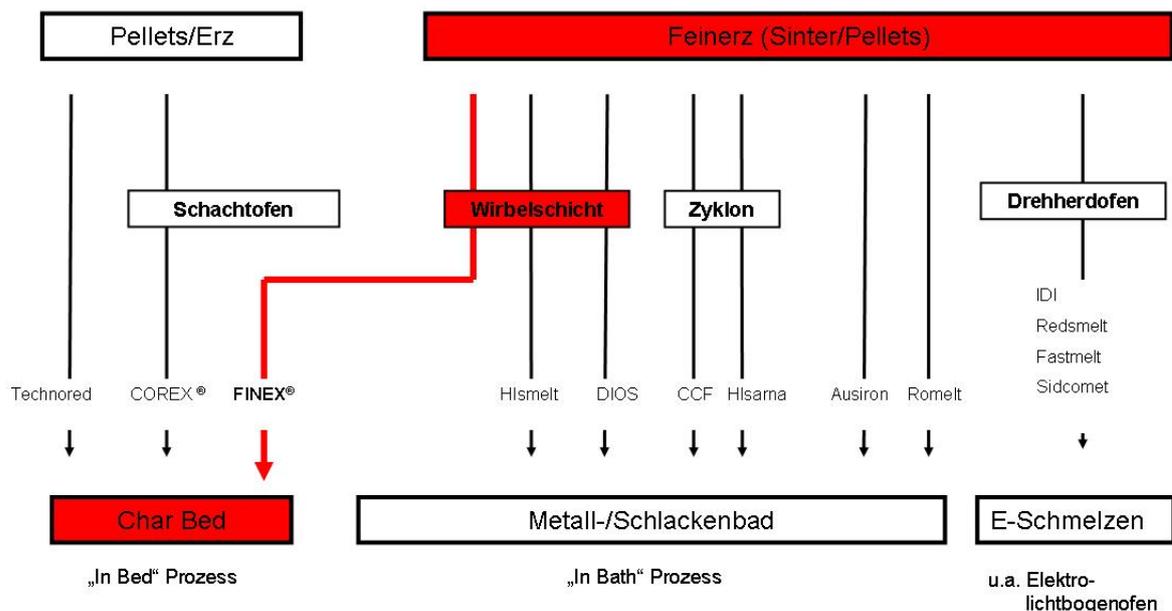


Abbildung 2-6: Übersicht über die verschiedenen Schmelzreduktionsprozesse nach [16]

In diesem Kapitel wird auf die Prozesse von COREX[®], FINEX[®] und HISMELT[®] eingegangen. Da diese Arbeit die Reduktionseigenschaften von HCl im FINEX[®]-Einschmelzvergaser erarbeitet, werden die Prozesse COREX[®] und FINEX[®] genauer untersucht. Der HISMELT[®]-Prozess wird kurz als Beispiel für einen „in Bath“ Prozess vorgestellt [8, 11, 17].

2.2.1 Der COREX®-Prozess

Der COREX®-Prozess geht auf das KR Verfahren (Kohle-Reduktionsverfahren) von 1978 zurück. 1978 meldete Ralf Weber dieses Verfahren zum Patent an. Ein Jahr später, 1979, erwarb Willy Korf die Rechte, welcher mit seiner Firma ein Joint Venture mit der Voest-Alpine AG einging, um den Prozess zur industriellen Reife zu bringen. Nach dem Konkurs der Korf Stahl AG gingen die alleinigen Rechte an die Voest-Alpine und letztendlich an die VAI (mittlerweile Siemens VAI) über. Die erste kommerzielle Anlage ging 1989 in Pretoria (Südafrika) für ISCOR in Betrieb und war auf eine Nennleistung von 300.000 t/Jahr ausgelegt. Weltweit sind gegenwärtig sieben Anlagen in Betrieb. Die erste Anlage mit der derzeit höchsten Nennleistung von 1,5 Millionen t/Jahr ging 2007 bei BAOSTEEL in Shanghai in Betrieb. In der Zwischenzeit ist auch eine zweite mit derselben Kapazität in Betrieb. Weitere Anlagen stehen bei SALDANHA in Südafrika, und je zwei Anlagen bei JINDAL und ESSAR STEEL in Indien. Zwei Anlagen, die für HANBO STEEL (Südkorea) gebaut wurden, gingen aufgrund des Konkurses der Firma nie in Betrieb und wurden an ESSAR STEEL (Indien) weiterverkauft und dort neu aufgebaut [18, 20].

Der COREX®-Prozess bietet einige Vorteile gegenüber der herkömmlichen Herstellungsrouten. Im Gegensatz zum Hochofenprozess kann das Verfahren mit einer breiteren Palette an Einsatzstoffen betrieben werden. Eingesetzt werden Pellets oder Erz sowie Kohle, neben den üblichen Zuschlagsstoffen. Daher kann beim COREX®-Verfahren auf eine Kokerei und auf eine Sinteranlage vollständig verzichtet werden, was zu einer Verbesserung der Emissionen (z.B. Staub, flüchtige organische Bestandteile) und zu deutlich niedrigeren Investitionskosten führt. **Abbildung 2-7** zeigt das breite Spektrum an einsetzbarer Kohle im COREX®-Prozess [19-21].

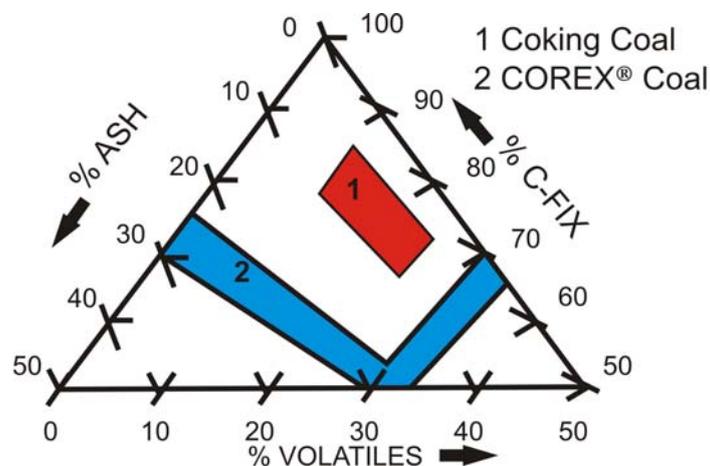


Abbildung 2-7: Einsetzbare Kohlen im COREX®-Verfahren nach [19]

Das Verfahren läuft in zwei Prozessstufen ab, wie aus **Abbildung 2-8** ersichtlich. Kernelemente der Anlage sind der Reduktionsschacht, wo die Vorreduktion des Eisenschwamms zur DRI stattfindet und der Einschmelzvergaser, wo schließlich das DRI eingeschmolzen wird und Roheisen hergestellt wird. Der Reduktionsschacht wird dazu mit Prozessgas, das im Einschmelzvergaser durch die Vergasung der Kohle mit Sauerstoff erzeugt wird, betrieben. Bevor das Reduktionsgas aus dem Vergaser in den Schacht gelangt, wird es mithilfe eines Heißgaszyklons entstaubt, wobei ein kleiner Teil nach einer Reinigung, als Überschussgas, dem Exportgas hinzugefügt wird. Das Topgas, welches als Nebenprodukt bei der Vorreduktion im Schacht anfällt, kann nach der Reinigung dem System selbst wieder zugeführt werden, oder aber auch als Exportgas zur Erzeugung elektrischer Energie, als Heizgas im Hüttenwerk oder für die Erzeugung von DRI genutzt werden. Die effiziente Nutzung des Exportgases ist wesentlich für die Wirtschaftlichkeit des COREX[®]-Prozesses.

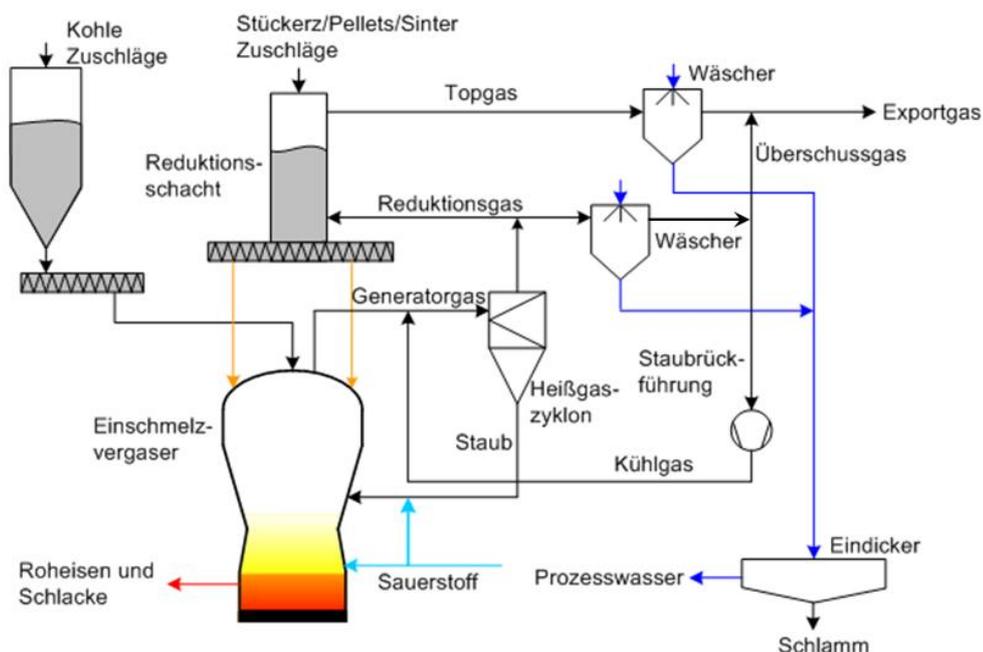


Abbildung 2-8: COREX[®]-Verfahrensschema nach [9, 20]

Der Schacht ist ein sogenannter Festbettgegenstromreaktor. Die Chargierung der Einsatzstoffe (z.B. Stückerz, Pellets und/oder Sinter, Begleitstoffe wie Kalkstein, Dolomit und/oder Quarz) erfolgt im oberen Teil. Von unten wird das Reduktionsgas, welches neben ca. 64% CO, noch ca. 20% H₂, 10% CO₂, H₂O, Reste von CH₄ und N₂ enthält, zugeführt. Der

Austrag des reduzierten Materials erfolgt schließlich am Boden mithilfe von DRI-Schnecken, welche gleichmäßig über den Umfang verteilt sind. Durch diese Art von DRI Schnecken wird sichergestellt, dass sich ausgehend von den Schnecken, nach oben hin eine Erweiterung des bewegten Festbettes ausbildet und an der Bustle (Höhe der Ringleitung für das Reduktionsgas) eine gleichmäßige Absenkung der Materialsäule über dem Querschnitt ausgebildet wird. Mittels Fallbeinen an der Unterseite des Reduktionsschachts gelangt das DRI in den Einschmelzvergaser. Das DRI erreicht Metallisierungsgrade (Anteil an Eisen, der metallisch vorliegt), im Bereich von 70-95%. Hohe Kalzinierungsgrade (bezogen auf CaCO_3) bis 70% werden durch einen niedrigen CO_2 -Partialdruck und eine Reduktionsgastemperatur von 800-850°C erreicht [19, 20].

Der Einschmelzvergaser (COREX® und FINEX®)

Der Einschmelzvergaser, siehe **Abbildung 2-9**, ist ebenfalls ein Festbettgegenstromreaktor. Der Eisenschwamm, Zuschläge und die Kohle werden von oben mittels Fallbeinen chargiert. Über dem sogenannten „Charbett“ werden noch zusätzlich Sauerstoff und Staub, welcher im Heißgaszyklon abgeschieden wurde, eingedüst.

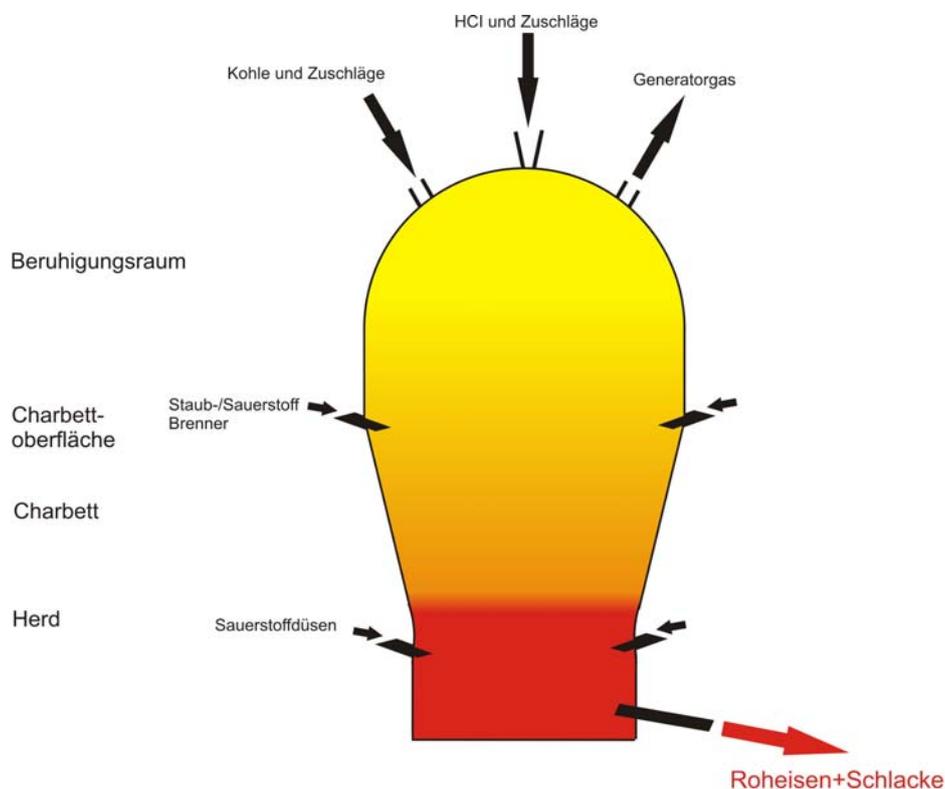
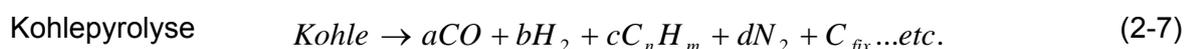
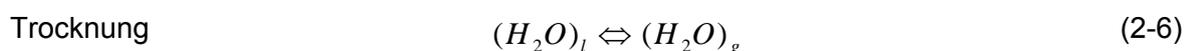
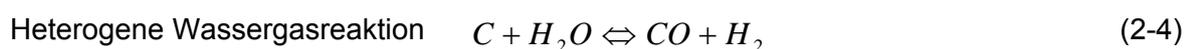
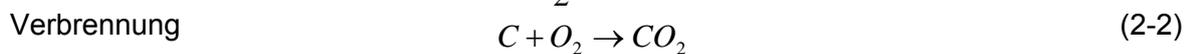
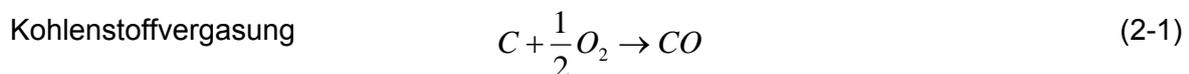


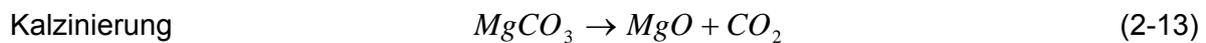
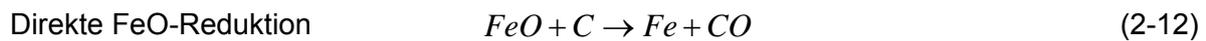
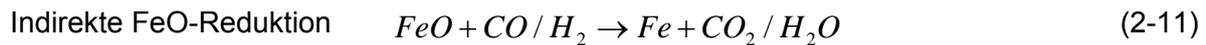
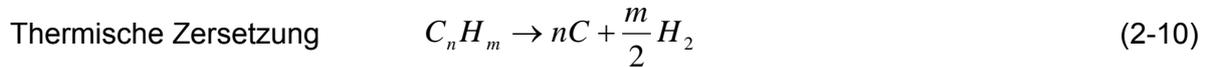
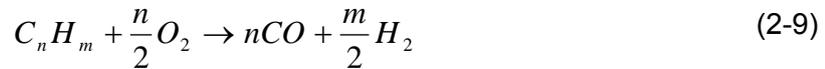
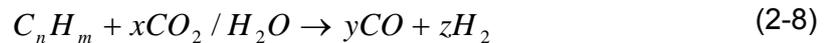
Abbildung 2-9: Einschmelzvergaser (COREX® und FINEX®) nach [20]

Die chargierte Kohle wird vom aufsteigenden Gas (in diesem Bereich hauptsächlich CO) erwärmt und getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile der Kohle werden freigesetzt und reagieren auf Grund der Temperatur und der Anwesenheit von geringen Anteilen von CO₂ und H₂O unter Bildung von CO und H₂ (partielle Oxidation). Die Temperaturen im Kuppelraum betragen 1050°C, welche benötigt werden, um die thermische Zersetzung der Kohlenwasserstoffe durchzuführen. Stabile Kohlenwasserstoffe, wie CH₄ und C₆H₆, verlassen den Vergaser auch unzersetzt über das Generatorgas. Danach erfolgt die Pyrolyse, an deren Ende der sogenannte Char gebildet wird, eine von Gas und Teer befreite Kohle. Zurück bleibt ein Kohlenstoffgerüst mit Asche und mit eventuell chargiertem Koks. Im unteren Bereich des Charbettes des Vergasers herrschen ähnliche Bedingungen wie im Hochofen. Der Aufbau des Bettes muss so sein, dass das Abfließen von flüssigem Roheisen und Schlacke begünstigt wird, gleichzeitig muss eine ausreichende Durchgasbarkeit der Möllierung gewährleistet sein. Der Char sollte dabei eine hohe mechanische Festigkeit, einen hohen Lückengrad, einen ausreichend hohen mittleren Korndurchmesser, eine enge Kornverteilung und eine hohe Beständigkeit gegen chemisch- metallurgischen Angriff von CO₂, Alkalien, ungesättigtem Roheisen, FeO etc., besitzen.

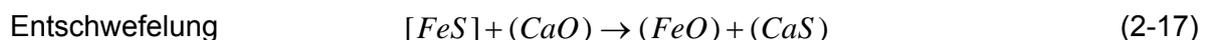
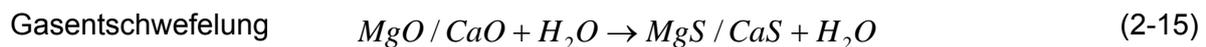
Der aus dem Reduktionsschacht stammende Eisenschwamm wird im Einschmelzvergaser bei Temperaturen von 1300°C fast vollständig reduziert. Wie oben bereits erwähnt, bewegt sich das CO von unten nach oben im Gegenstrom zum Materialfluss. Durch den zugeführten Sauerstoff wird Kohlenstoff des Chars vor den Düsen vergast. Bei Temperaturen von nahezu 3000°C bilden sich CO und CO₂ in dieser Umgebung. Der Boudouardgleichung (siehe Gleichung 2-1 bis 2-3) folgend wird nun CO erzeugt, da CO₂ bei hohen Temperaturen nicht beständig ist. Des Weiteren laufen im Vergaser die unten angeführten Reaktionen (2-1 bis 2-14) ab.



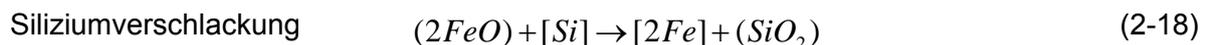
Partielle Kohlenwasserstoffoxidation



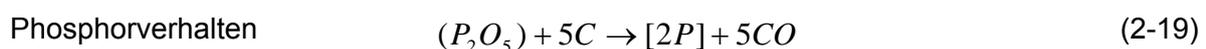
Ähnlich zum Hochofen ist auch der Einschmelzvergaser ein ausgezeichnetes Entschwefelungsaggregat. Da im Vergaser reduzierende Bedingungen vorherrschen wird hier Schwefelwasserstoff (H₂S) gebildet. Bedingt dadurch, gelangt der Schwefel in das Roheisen. Der größte Teil des eingebrachten Schwefels wird über Kohle zugeführt. Mithilfe von Magnesium- und Kalziumoxid (MgO und CaO) kann der Schwefel wieder aus dem Roheisen entfernt werden (Gasentschwefelung, siehe Gleichung 2-15, 2-16 und 2-17).



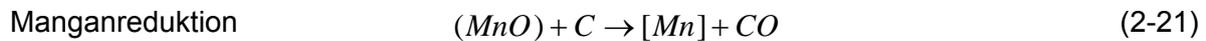
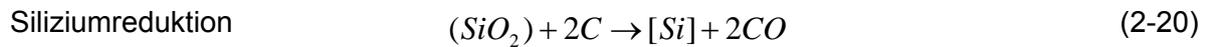
Ein niedriger FeO-Gehalt in der Schlacke kann bei Anwesenheit von Silizium dahingehend bewerkstelligt werden, indem nach Gleichung 2-18, das Silizium verschlackt.



Ebenfalls vergleichbar mit dem Hochofenprozess ist das Verhalten von Phosphor im Vergaser. Zum Abbau von Phosphor sind oxidierende Bedingungen notwendig, die jedoch im Vergaser nicht vorherrschen. Durch diesen Umstand gelangt nahezu der gesamte Phosphor in das Roheisen nach der Gleichung 2-19.



Silizium und Mangan werden im Vergaser ebenfalls reduziert und gehen wie Phosphor teilweise ins Roheisen. Unten angeführt die Reaktionsgleichungen (2-20 und 2-21):



Neuere Entwicklungstrends und Verbesserungen im Einschmelzvergaser werden im nachfolgend behandelt.

2.2.2 Der FINEX[®]-Prozess

Der FINEX[®]-Prozess stellt eine Weiterentwicklung des COREX[®]-Prozesses dar. 1989 wurde das erste Patent von Siemens VAI angemeldet. 1992 ging Siemens VAI mit POSCO einen Kooperationsvertrag ein und die weitere Entwicklung erfolgte nun gemeinsam. Die erste Versuchsanlage mit einer Kapazität von 15 t pro Tag ging 1996 in Betrieb – 1999 erfolgte die erste große Pilotanlage mit einer Tagesleistung von 150 t. 2003 ging dann die Demonstrationsanlage mit einer Kapazität von bereit 600.000 t/Jahr in Betrieb. Aufgrund der guten Leistungen folgte 2007 die Errichtung einer kommerziellen Großanlage mit einer Kapazität von 1,5 Millionen t/Jahr in Pohang (Südkorea). Der FINEX[®]-Prozess unterscheidet sich vom COREX[®] in einigen Punkten, wobei der Augenscheinlichste jener ist, dass das FINEX[®]-Verfahren, anstatt eines Reduktionsschachtes, über ein Wirbelschichtsystem verfügt. **Abbildung 2-10** zeigt das Verfahrensschema.

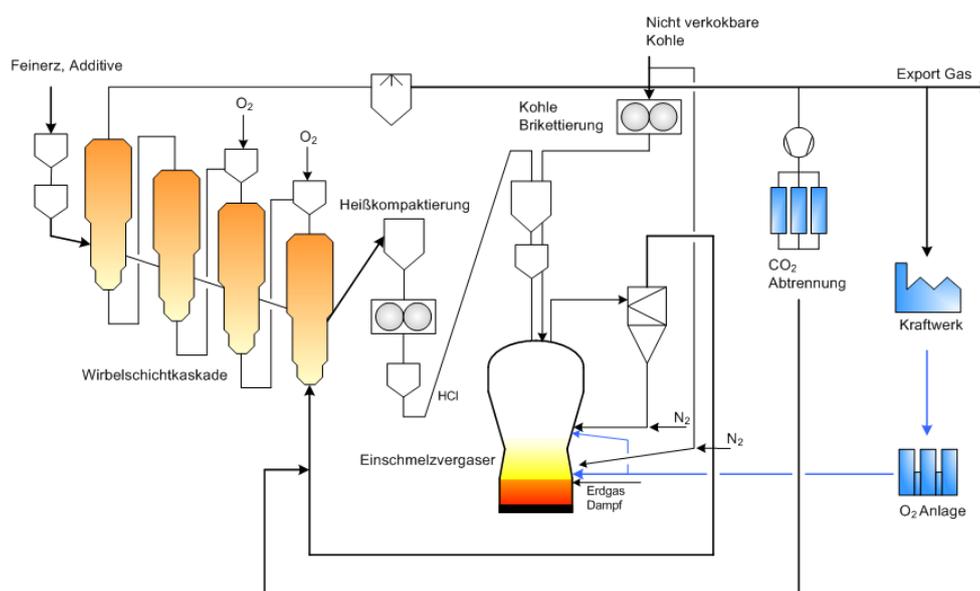


Abbildung 2-10: Verfahrensschema FINEX[®] [9, 26]

Ein Vorteil des FINEX[®]-Verfahrens gegenüber dem COREX[®]-Verfahren ist der mögliche Einsatz von Feinerzen kleiner 8 mm. Dieses Feinerz wird mit den Zuschlagsstoffen in den ersten Wirbelschichtreaktor eingebracht. Im Gegenstrom zu den eingebrachten Feststoffen strömt das Reduktionsgas, welches aus dem Einschmelzvergaser kommt. Die beiden obersten Reaktoren dienen dem Vorwärmen und Aufheizen, wobei Reduktionsgrade von 30% erreicht werden, bis letztendlich 70 bis 90% im letzten Reaktor. Das heiße DRI wird brikettiert oder kompaktiert und somit als HBI/HCI dem Einschmelzvergaser zugeführt [26-29].

Die Wirbelschichtöfen

Wie erwähnt werden Feinerze und Zuschlagstoffe in den ersten Reaktor eingebracht. Wie das Innere eines Wirbelschichtreaktors prinzipiell aussieht, wurde in **Abbildung 2-5** gezeigt. Ein Wirbelschichtreaktor ist ein Beispiel für einen Flüssig/Gas-Feststoffreaktor. Dabei wird der Feststoff von unten durch Düsen mit einem fluiden Mittel (beim FINEX[®]-Gas aus dem vorhergehenden Reaktor bzw. aus dem Einschmelzvergaser) durchströmt. Wenn die Gasgeschwindigkeit höher als die Geschwindigkeit des Lockerungspunktes für den Feststoff liegt kommt es zu einem flüssigkeitsähnlichen Zustand der Materialschüttung. **Abbildung 2-11** zeigt die schematische Darstellung der Entstehung einer derartigen Wirbelschicht. Durch die Bewegung des Feststoffs kommt es zu einem intensiven Kontakt zwischen dem Feststoff und dem Fluid. Beim Durchströmen einer Feststoffschüttung durch ein fluides Medium setzt die Schicht dem strömenden Stoff einen Widerstand entgegen, der sich in einem Druckabfall Δp des fluiden Stoffes bemerkbar macht und abhängig ist von Faktoren wie Dichte, Durchmesser und Gestalt der Partikel. Bei Betrachtung der Entstehung von der Ruheposition aus (Ruhegeschwindigkeit $u_R <$ Lockerungsgeschwindigkeit u_L) durch eine Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit u , so kommt es infolge dessen zu einem Druckverlust Δp in diesem Bereich. Während des Übergangs von der ruhenden zur bewegten Schicht erhöht sich der Druckverlust über den Gleichgewichtswert Δp_L . Dieser Druckverlust ist erforderlich, um Bindungskräfte, Reibungskräfte und bei sehr kleinen Partikeln, elektrostatische Kräfte zu überwinden. Schweben die Partikel erstmals im Raum, ist der Druckverlust unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit u_s . Bei $u = u_s$ ist die Wirbelschicht theoretisch unendlich ausgedehnt und einzelne Blasen sind nicht mehr erkennbar. Diese Blasen sind eine Erscheinung der Inhomogenität der Wirbelschicht und stellen feststofffreie Räume dar. Das Verhalten solcher Blasen ist entscheidend für das Betriebsverhalten der Wirbelschicht, weil diese die Austausch- und Reaktionsfläche beeinflussen und damit auch die Verweilzeit des Gases im Reaktor.

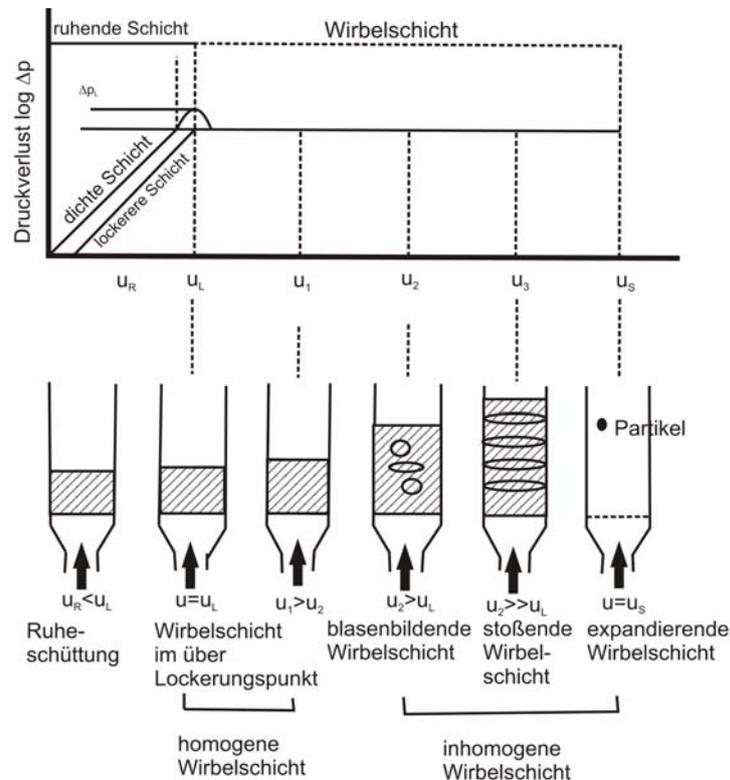


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung der Entstehung von Wirbelschichten nach [29]

Bei einem feinkörnigeren Material sind diese Blasen weiters auch ungleichmäßiger verteilt. Bei Erhöhung der Gasgeschwindigkeiten (größer u_s) sind keine einzelnen Blasen mehr unterscheidbar und keine definierte Schichtoberfläche erkennbar. Die Geschwindigkeit ist daher so hoch, dass der Feststoffaustrag soweit ansteigt, dass die Existenz der Wirbelschicht nur durch die ständige Rückführung des ausgetragenen Feststoffs über (teils außenliegende) Zyclone, aufrechterhalten werden kann. So eine „zirkulierende Wirbelschicht“ zeichnet sich letztlich durch eine gute Durchmischung der Stoffe, einem ausgezeichneten Wärme- und Stoffaustausch, einer gleichmäßigen Temperaturverteilung über den gesamten Reaktorkreislauf und durch eine hohe Wärme- und Energieausnutzung aus. Bedingt durch diese Eigenschaften ermöglicht der Einsatz von Wirbelschichtöfen die Verarbeitung von feinkörnigen Materialien, somit ist die Reduktion von Eisenerz ohne vorhergehende Agglomeration möglich [4, 17, 29].

Die in den Wirbelschichtöfen stattfindenden Reaktionen sind unten angeführt. Die wichtigsten Reaktionen sind jene zwischen den drei Eisenoxiden Hämatit (Fe_2O_3), Magnetit (Fe_3O_4), Wüstit (FeO) mit H_2 und CO welche die Hauptbestandteile des Reduktionsgases sind. Die typische Reaktionsgaszusammensetzung ist dabei in **Tabelle 2-V** gegeben.

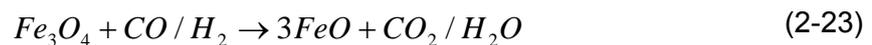
	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂
FINEX[®]-R-Gas	22.2	2.3	65.3	10.2

Tabelle 2-V: Typische Gaszusammensetzung im FINEX[®]-Prozess vor dem Einsatz in den Wirbelschichtöfen in % nach [26] (ohne inerte Anteile)

Hämatit reduziert zu Magnetit



Magnetit reduziert zu Wüstit



Wüstit zu metallischen Eisen



Wie aus **Abbildung 2-12** (Baur-Glaessner Diagramm) ersichtlich, ist Wüstit unter 570°C instabil und es kann Magnetit direkt zu Eisen reduziert werden..



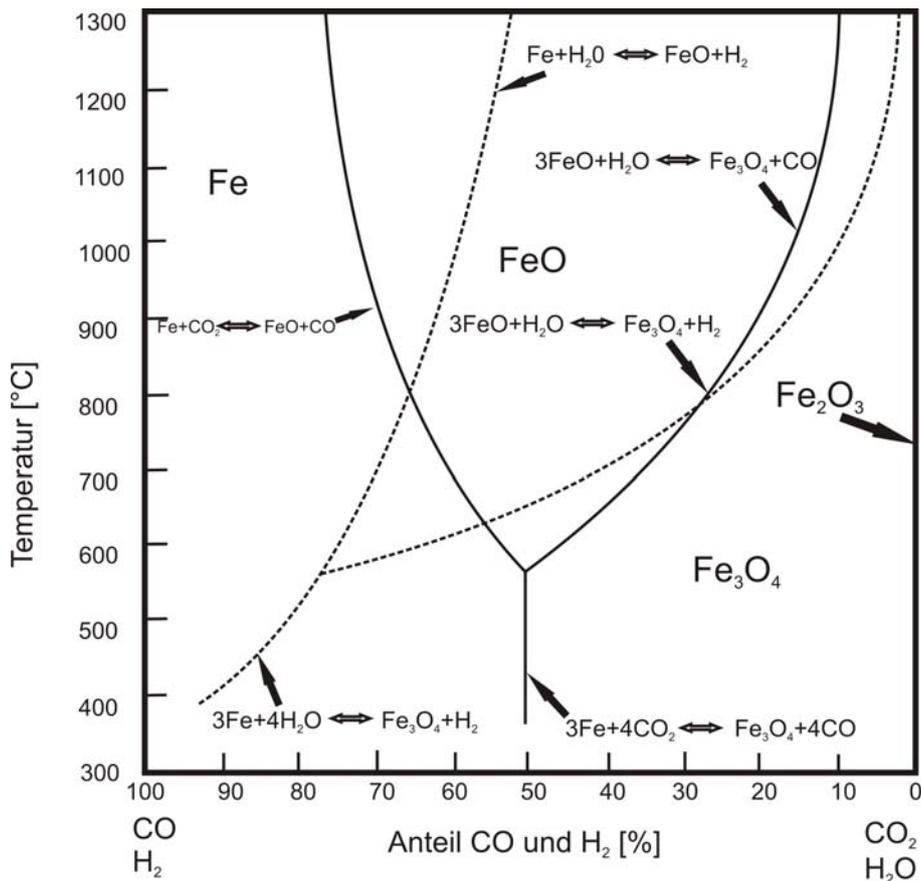


Abbildung 2-12: Baur-Glaessner Diagramm nach [16]

Weiters finden noch die Wassergasreaktion und die Boudouardreaktion statt (siehe **Gleichung 2-3 bis 2-5**). Betrachtet man nun die oben genannten Reaktionen nach dem Aspekt der Sauerstoffentfernung von Hämatit ausgehend, so ist ebenfalls noch festzustellen, dass die eigentliche Entfernung des Sauerstoffs und damit die eigentliche Reaktion zu metallischen Eisen tatsächlich erst in der finalen Reaktion von Wüstit zu Eisen passiert, wie es aus **Abbildung 2-13** ersichtlich ist.

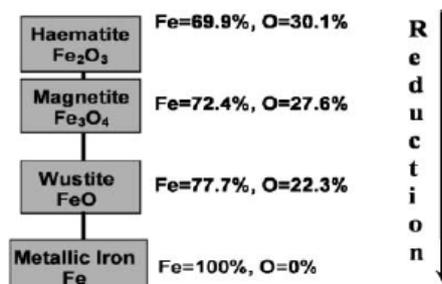


Abbildung 2-13: Sauerstoffentfernung ausgehend von Hämatit bis zum metallischen Eisen (% Angaben in Massenanteile) [30]

Unter Berücksichtigung der Temperaturen in der Wirbelschicht im Vergleich zum Hochofenprozess (siehe **Abbildung 2-14**) in welchen die Reduktionsschritte stattfinden, ist festzustellen, dass hier FeO nicht im gleichen Ausmaß reduziert werden kann. Direktreduktionsprozesse können FeO nicht komplett zu Eisen reduzieren und FeO verbleibt damit immer im Endprodukt (DRI).

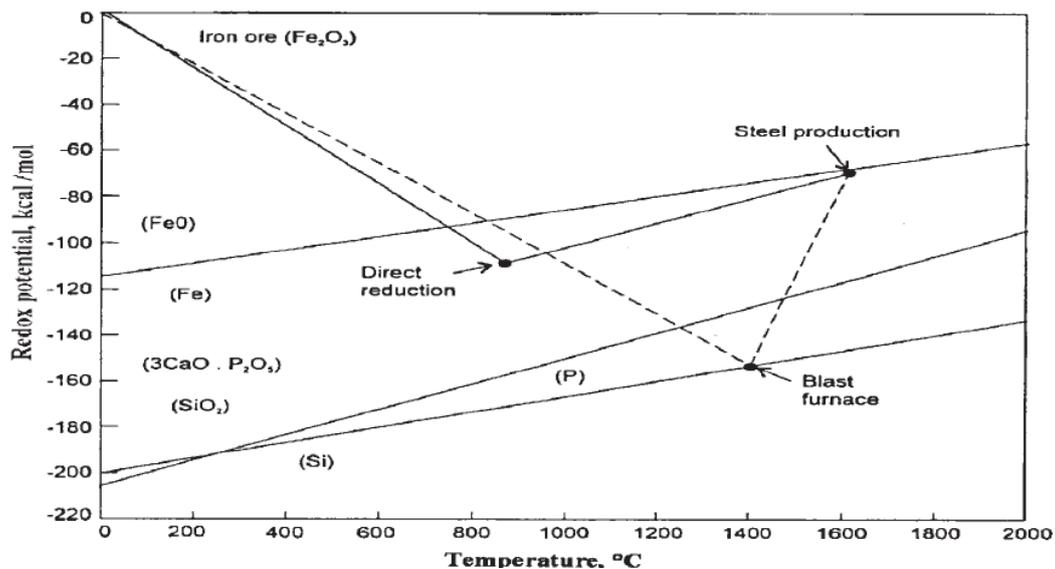


Abbildung 2-14: Reduktionspotentiale in Hochofen und Direktreduktionprozessen [30]

Der FINEX[®]-Prozess wird mit einer mehrstufigen Wirbelschichtkaskade betrieben. Der Grund für diesen Aufwand bzw. die damit in Kauf genommen höheren Investitionskosten werden durch **Abbildung 2-15** erklärt. In der Abbildung ist jeweils das Rist und das Blaur-Glaessner Diagramm für den Betrieb mit einem Singleofen und einem mehrstufigen Prozess dargestellt. Außerdem wurde zusätzlich der Unterschied zwischen der theoretischen (durchgezogene Linie in der Abbildung) und der praktischen Betriebslinie (strichlierte Linie in der Abbildung) dargestellt. Die praktische Linie in diesem Fall für ein zweistufiges Verfahrenssystem. Der Abfall der Betriebslinien im Rist Diagramm stehen für den Verbrauch an Reduktionsgas, wobei der minimale Verbrauch mit der theoretischen Linie dargestellt wird. Praktisch jedoch führen die kinetischen Bedingungen zu der dargestellten praktischen Betriebslinie. Um nun niedrige Reduktionsgasverbräuche bei bestmöglichen kinetischen Bedingungen zu erreichen ist ein 4-stufiges Verfahren wie bei FINEX[®] notwendig. Selbst ein optimales 2-stufiges Verfahren wie in der Abbildung dargestellt wird an seine Grenzen stoßen, da sich das Gas aus der Vorstufe im chemischen Gleichgewicht befindet und die Temperaturen in beiden Stufen zu niedrig sind [16, 21, 26, 30-31].

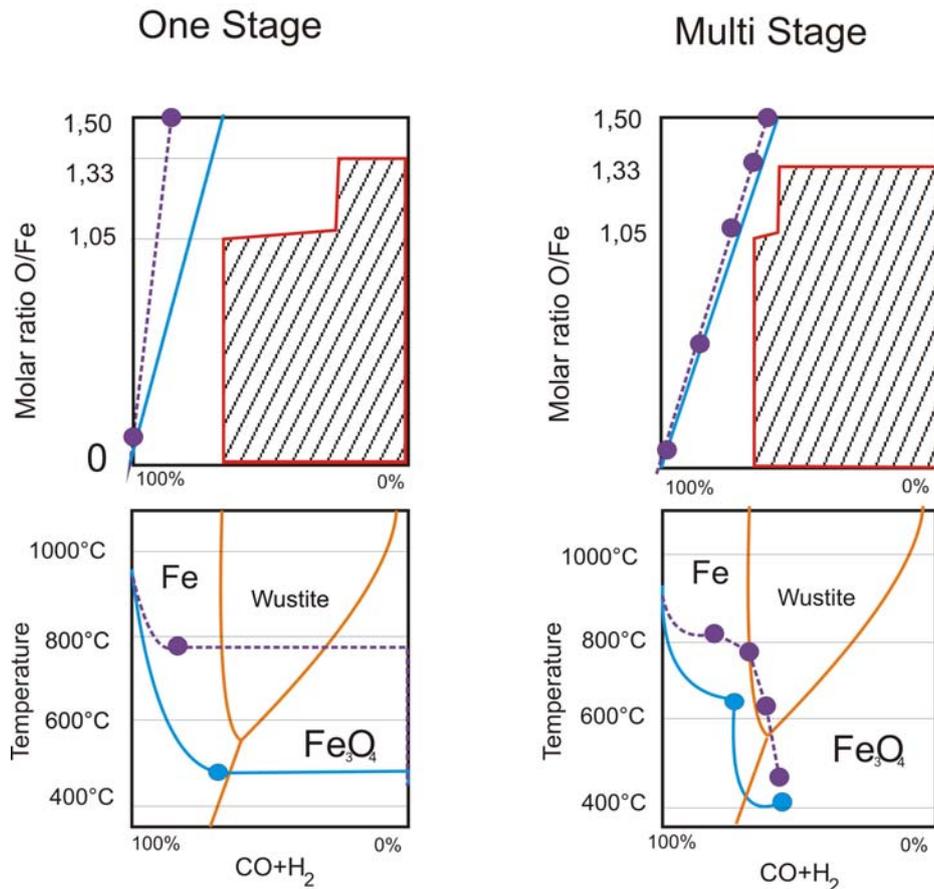


Abbildung 2-15: Rist und Blaur-Glaessner Diagramm für Single- und Mehrstufige Wirbelschichtkonzepte nach [16]

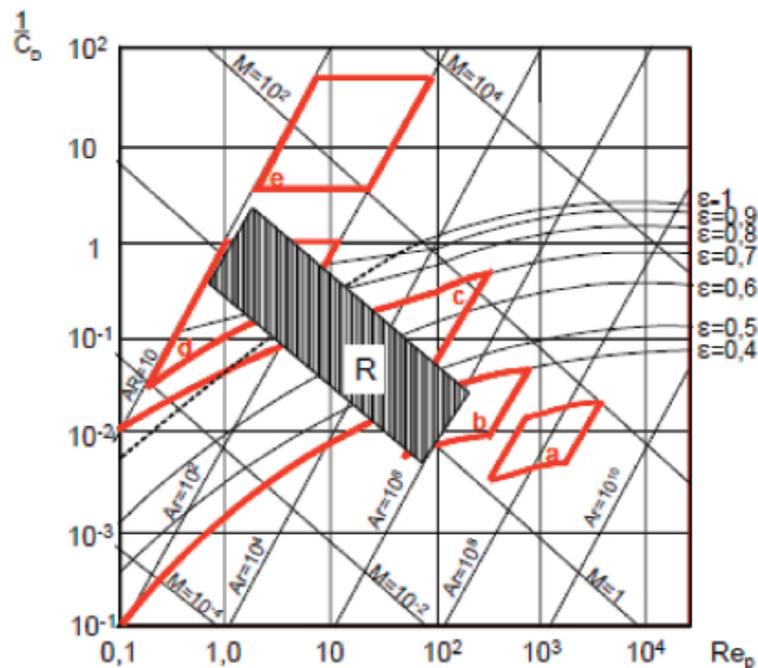
Der Vorteil einer Wirbelschichtanlage ist auch bei Betrachtung der Operationsbreite anhand eines Reh Diagramms (siehe **Abbildung 2-16**) zu erkennen. Die Wirbelschichtöfen können mit Partikeldurchmessern von 50µm bis 8mm und Partikeldichten von 2200-3500 kg/m³ arbeiten. Ein Reh Diagramm beruht weiters auf folgenden dimensionlosen Kennzahlen:

Reynoldzahl
$$Re_p = \frac{u * d_p}{\nu} \quad (2-26)$$

Archimedeszahl
$$Ar = \frac{g * d_p^3}{\nu^2} * \left(\frac{\rho_s - \rho_G}{\rho_G} \right) \quad (2-27)$$

Kehwert des Widerstandsbeiwertes
$$\frac{1}{C_D} = \frac{3}{4} * \frac{u^2}{g * d_p} * \left(\frac{\rho_G}{\rho_s - \rho_G} \right) \quad (2-28)$$

Ljasenko Zahl
$$M = \frac{u^3}{g * \nu} * \left(\frac{\rho_G}{\rho_s - \rho_G} \right) \quad (2-29)$$



a und b = Schüttschicht (Reduktionsschachtofen); c = normale Wirbelschicht (blasenbildende),
 d = zirkulierende Wirbelschicht, e = Transportreaktor, R = Betriebsfeld für den
 Wirbelschichtreaktorprozess FINEX®

Abbildung 2-16: Reh Diagramm [16]

Der Einschmelzvergaser- Entwicklungstrends

Prinzipiell funktionieren die beiden Prozesse (COREX® & FINEX®) hier ähnlich. Eingbracht werden neben Kohlebrikettes, die aus der Wirbelschichtkaskade kommenden HCl's und technisch reiner Sauerstoff. Die Kohlevergasung liefert die nötige Energie zum Aufschmelzen und für die Schlackenbildung. Entwicklungstrends gehen nun auch in die Richtung, dass ähnlich wie beim Hochofenprozess, Kohlestaub (pulverized coal, PC) eingebracht wird. Weitere Zusatzstoffe wie Erdgas und Öl spielen hier zunehmend eine Rolle. Theoretische Untersuchung und Betriebsergebnisse haben gezeigt, dass auch beim FINEX®-Prozess die Einbringung dieser Ersatzbrennstoffe möglich ist. Die Flammtemperaturen vor den Windformen ist hoch genug für eine derartige Einbringung, vor allem auch durch den Einsatz von technisch reinem Sauerstoff im FINEX®-Prozess. Dies ist insofern von Bedeutung, da Staub, PC und Erdgaseinbringung einen kühlenden Effekt auf die Temperatur vor der Raceway haben. Diese Flammtemperatur ist aber auch eine der bedeutendsten Steuerungsgrößen bei Hochofen und Vergaser und daher ist auf jegliche

negative Einflussnahme zu achten. Die Einbringung von Ersatzstoffen in den Prozess bewirken auch eine Reduzierung des Kohle/Koksverbrauchs und damit eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit. Die oben genannten Untersuchung zeigen, dass vor allem das Erdgas (natural gas, NG) den größten Kühlungseffekt (siehe **Abbildung 2-17**) auf die Temperatur hat, weil der endotherme Effekt der Bildungswärme von Erdgas deutlich höher ist, als die Abbauwärme der flüchtigen Stoffe von PC und die Abbrandwärme von Erdgas (zu CO und H₂). Da jedoch Erdgas keinen negativen Einfluss auf die Schlacke hat und die Gegenwart von Wasserstoff, die für die Schlackenbildung notwendige Hitze reduziert, ist die Einbringung erwünscht. Weiters zeigt sich, dass eine eventuell intensivere Einbringung von Ersatzbrennstoffen, eine Verbesserung der Charbeschaffenheit sowie die Nutzung nicht allzu feiner Rohmaterialien notwendig macht [32].

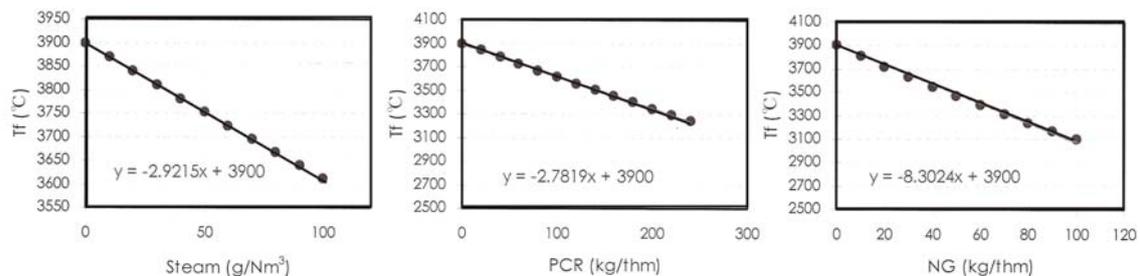


Abbildung 2-17: Einfluss von Staub, Kohlenpulver (PC) und Erdgas (NG) auf die theoretische Flammtemperatur [32]

Um den Herausforderungen des Marktes, sowie den strengeren Umweltauflagen in Hinblick auf eine Reduzierung der CO₂-Emissionen und eines nachhaltigen Umgangs mit den Ressourcen gerecht zu werden, gibt es neue Entwicklungen, die das FINEX[®]- und COREX[®]-Verfahren dahingehend zu optimieren. Neben jener Entwicklung, dass das Exportgas für weitere Anwendungen bei einer vorhandenen Hochofenanlage (Nutzung des Gases bei Pelletier und Sinteranlage), bei der Stromerzeugung etc. genutzt wird, gibt es eine Produktentwicklung namens LRI (Low Reduced Iron)- ein vorreduziertes Material mit einem Metallisierungsgrad von 50%. Um die COREX[®]/FINEX[®]-Technologien effektiv in bestehende Hochofenrouten einbinden zu können, stellt dieses Produkt eine gute Möglichkeit dar. Die Nutzung von LRI als Eisenträger für die Einbringung in den Hochofen, führt zu einer Reduzierung des Koksverbrauchs, wie auch zur Senkung des Verbrauchs an Sinter und Pellets. Dadurch bedingt können Emissionen gesenkt werden. Im FINEX[®]-Prozesses kann zusätzlich eine erhöhte Produktion durch eine zweite Wirbelschichtanlage, wie in **Abbildung 2-18** dargestellt, gewährleistet werden und damit eine ausreichende LRI Produktion gewährleisten [21, 24, 33].

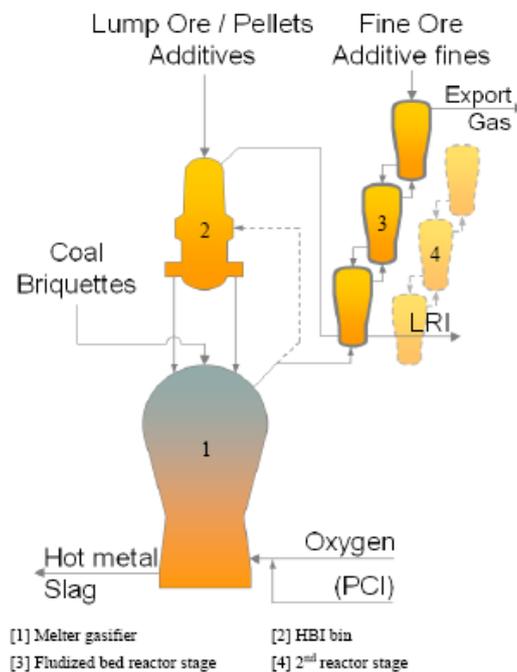


Abbildung 2-18: FINEX® LRI Konzept [24]

Saldanha Steel (nun eine Firma der ArcelorMittal Gruppe) hat bereits 1996 eine bestehende COREX®-Anlage durch einen zusätzlichen zweiten Reduktionsschacht aufgerüstet, um das Exportgas zur Produktion von DRI für die Stahlerzeugung zusammen mit Roheisen aus COREX® nutzen zu können. SiemensVAI entwickelte nun, ähnlich der Saldanha Anlage, ein Konzept zur ergänzenden Erzreduktion in einem zweiten Reduktionsschacht, siehe **Abbildung 2-19**.

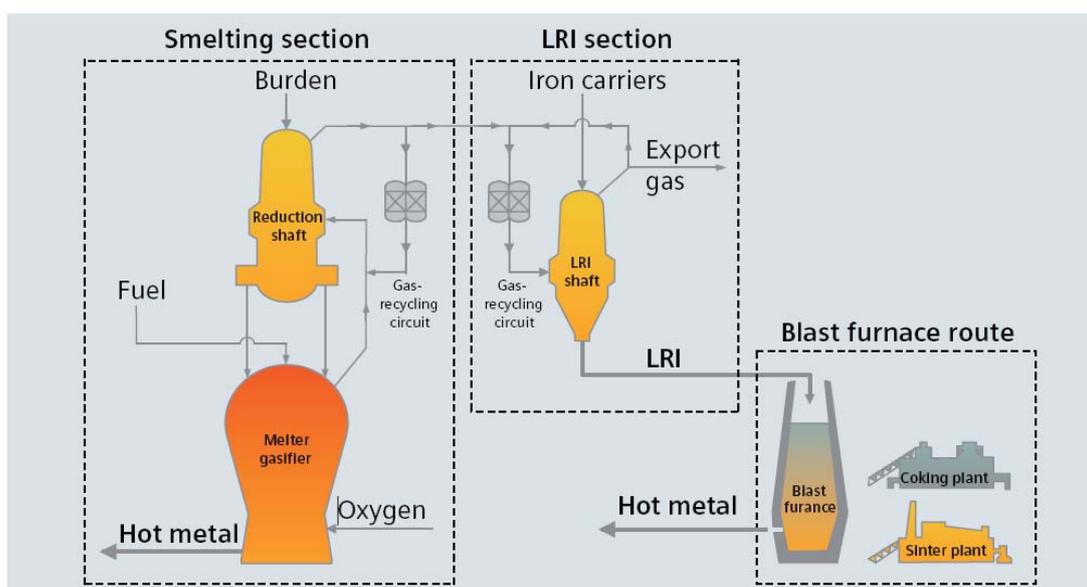


Abbildung 2-19: COREX® und Hochofenlinie mit LRI Zusatzproduktion [34]

2.2.3 Der Hismelt[®]-Prozess

Der Hismelt[®] (= High Intensity Smelting) hat seine Ursprünge in den 1980ern. Das Hismelt[®]-Verfahren ist ein einstufiger Prozess bei dem Eisenerze in einem Badreaktor – „in bath“ – erschmolzen werden. Wie bereits eingangs erwähnt, können die Schmelzreduktionsprozesse unterschieden werden durch „in bed“ und „in bath“. Kernstück der Hismelt[®]-Technologie ist der vertikale Schmelzkessel wie in **Abbildung 2-20** dargestellt.

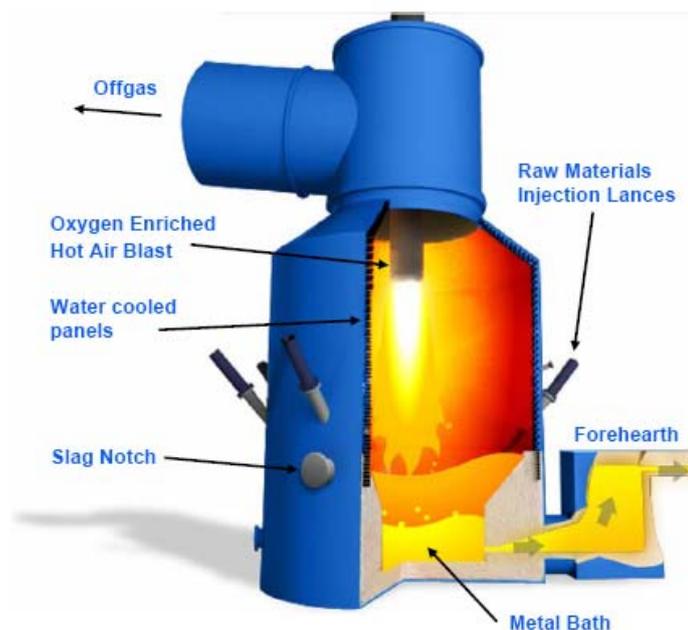


Abbildung 2-20: Hismelt[®] Vertikaler Badreaktor [35]

Hier werden Feinerze, Kohle und Zuschläge mit hoher Geschwindigkeit über Lanzen knapp oberhalb des Badspiegels in den Ofen eingeblasen. Weiters wird mit O₂ angereicherte Luft von oben in den Reaktor eingebracht, wobei CO und H₂ verbrannt werden und die Nachverbrennungsenergie wird durch Strahlung und Konvektion an die Eisen- und Schlackentropfen weitergegeben. Hohe Einblasgeschwindigkeiten garantieren eine gute Baddurchdringung, wobei die Eisenoxide durch den Kohlenstoff reduziert werden. Das dabei entstehende CO verursacht eine Fontänenbildung im Reaktor aufgrund des starken Auftriebs der Blasen. Durch die turbulenten Badbewegung kommt es ebenfalls zur Ausbildung einer dünnen Schlackenhaut auf der Innenseite des wassergekühlten Reaktors – dies führt sozusagen zu einer Feuerfestselbstzustellung, da nun die Oberfläche der Kühlelemente geschützt wird und damit ebenfalls Energieverluste minimiert werden. Das Abgas des Reaktors kann für weitere Vorwärmzwecke und Vorreduktionsprozesse genutzt werden, wie auch aus **Abbildung 2-21**, wo das Verfahrenschema skizziert ist, hervorgeht [8, 35-38].

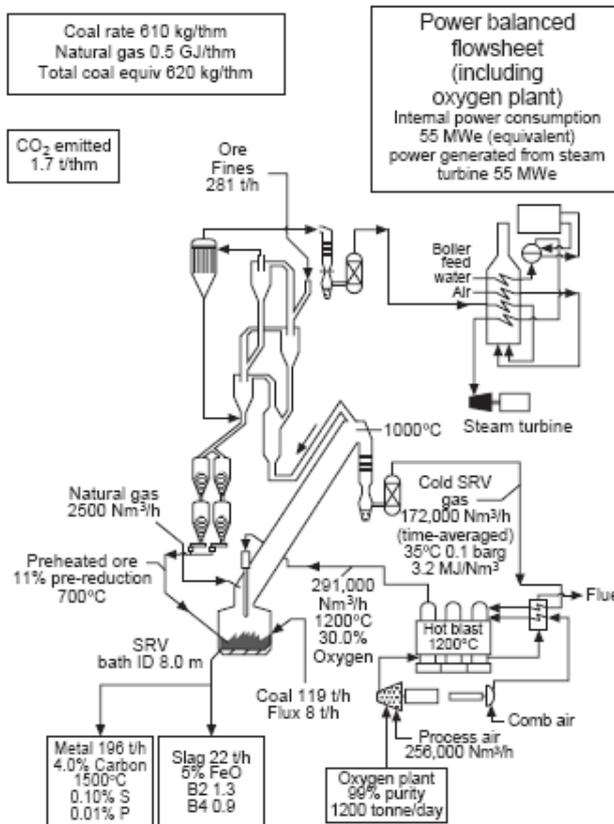


Abbildung 2-21: Hismelt®-Verfahrensschema [8]

3 Spezielle Erläuterungen zu DRI/HCI/HBI

In diesem Kapitel werden die speziellen Eigenschaften von DRI/HBI/HCI erläutert, sowie auf die Beweggründe eingegangen, die dazu geführt haben neben dem Produkt DRI weitere Entwicklungen voranzutreiben. Weiters wird auf die verschiedenen Einflussparameter und

praktischen Forschungsergebnisse beim Einsatz von direktreduziertem bzw. brikettiertem Material eingegangen.

3.1 Ursprünge der Entwicklung von HCI/HBI

DRI ist sehr oxidationsanfällig, was effektiv einen Verlust an Metallisierungsgrad, einen wirtschaftlichen Verlust, sowie auch eine potenzielle Sicherheitsgefahr darstellt. Thermodynamisch betrachtet korrodiert Eisen zu Eisenoxidprodukten. Bei Umgebungsluft und Raumtemperatur ist dieser Vorgang recht langsam und gewinnt erst ab 500°C an Dynamik. Jedoch bei Anwesenheit von Wasser korrodiert Eisen elektrochemisch, was bei Vorhandensein von Chloridionen in einer dementsprechend korrosiven Umgebung das Rosten beschleunigt. Hierbei hat vor allem Salzwasser eine sehr negative Wirkung. DRI ist außerdem ein sehr guter Isolator durch die schwammige Grundstruktur (Eisenschwamm). Bei der Reoxidation von DRI mit Wasser kann daher die dabei entstehende Wärme nicht so einfach abgebaut werden, was schließlich zu einer Überhitzung und zum Schmelzen des Produkts führen kann. Die Reaktion mit Wasser führt außerdem noch zu einer Produktion von Wasserstoff, was darüber hinaus mit Luft explosiv reagieren kann. Diese Probleme mit DRI führten schließlich dazu, sich ein neues Konzept für den Transport von Eisenschwamm zu überlegen. Die Lösung wurde schließlich in der Herstellung von HBI bzw. HCI gefunden. Die Herstellung von HBI/HCI reduziert die inneren Poren und die Oberfläche, erhöht die Dichte und verbessert die thermische Leitfähigkeit. Damit wird die Reaktivität vermindert, was ein Überhitzen und Reoxidieren von HBI/HCI sehr unwahrscheinlich macht. Siehe hierzu auch **Abbildung 3-1**.

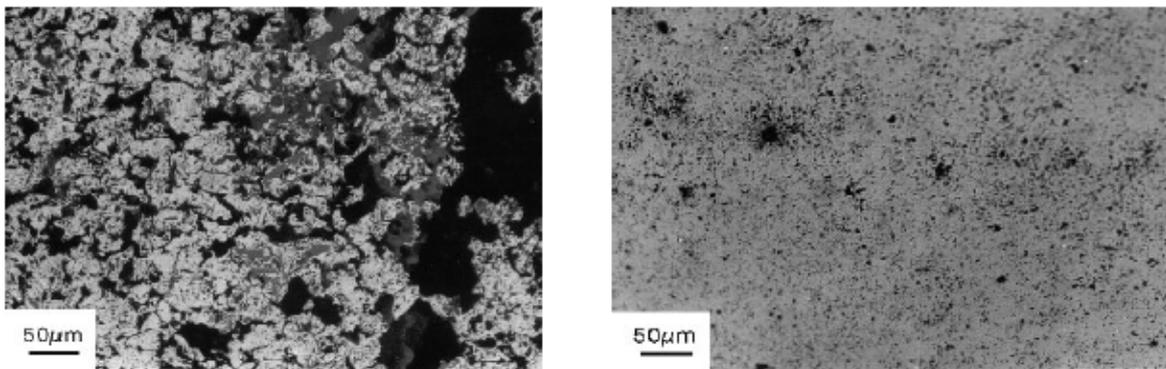


Abbildung 3-1: Vergleich der Struktur: DRI (links) und HBI (rechts) [39]

Durchgeführte Untersuchungen zeigen auch, wie in **Abbildung 3-2**, ersichtlich, dass die Metallisierungsgradverluste durch HBI/HCI im Vergleich zu DRI geringer ausfallen. In der

Abbildung dargestellt wurden Produkte aus zwei kommerziellen Anlagen, sowie die Regressionskurve. Hierbei wurden die Materialien über ein Jahr lang in einer Lagerhalle in der Nähe des Ozeans gelagert und anschließend analysiert. Außerdem wurde festgestellt, dass nur die Oberfläche von Korrosion betroffen ist und der Kern relativ unberührt blieb. HBI ist damit vor allem in den ersten 6 Monaten deutlich korrosionsbeständiger als DRI. Danach nähern sich die Metallisationsverluste an.

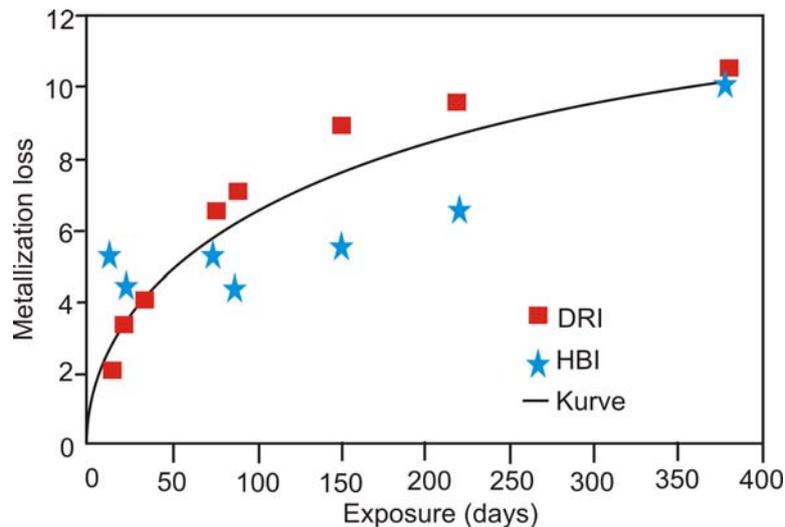
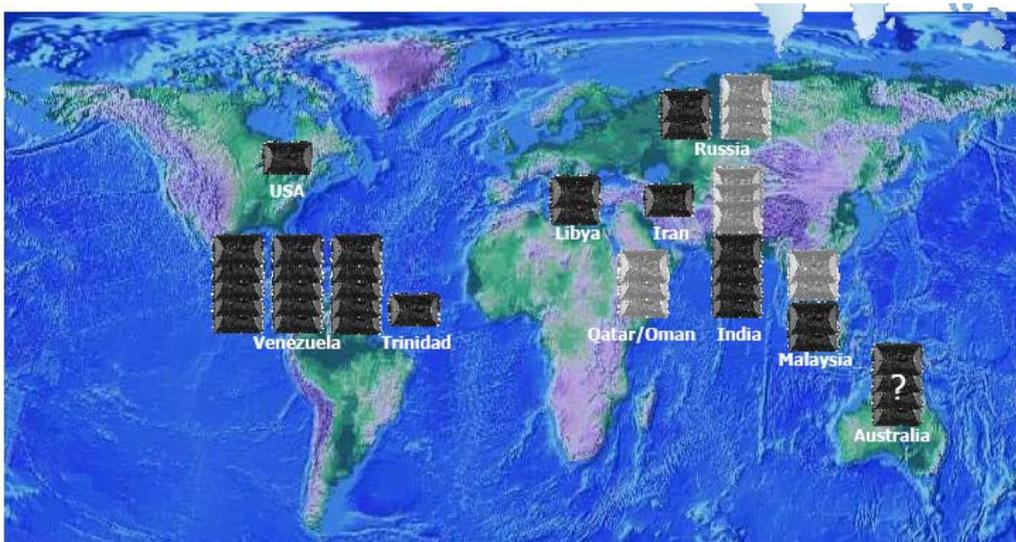


Abbildung 3-2: Vergleich der Untersuchung über Metallisierungsverlust nach [40]

Neben dem Vorteil einer sichereren Handhabung aufgrund einer besseren Passivierung gegenüber DRI bietet HBI/HCI noch weitere Vorteile, welche u.a. auch von der International Marine Organization (IMO) Shipping Regulation (UN-Sonderorganisation) festgehalten wurden. Die Verwendung von kompaktiertem Material anstatt des herkömmlichen Eisenschwamms ist vor allem für den Transport wichtig. Da die größten Hersteller von HBI/HCI aus Venezuela und Indien (siehe **Abbildung 3-3**) kommen, haben vor allem die Schifffahrtsunternehmen ein großes Interesse an einer sicheren, billigen und leichten Handhabung mit dem Einsatzmaterial HBI/HCI, da die Produkte größtenteils Richtung Europa und USA geliefert (siehe **Abbildung 3-4**) und sehr weite Wege am offenen Meer zurückgelegt werden [39-42].



Existing Capacity
 Under Construction

1 Briquette appr. 0.5 Mt/Y

Abbildung 3-3: HBI Kapazität Weltweit (2005) [39]

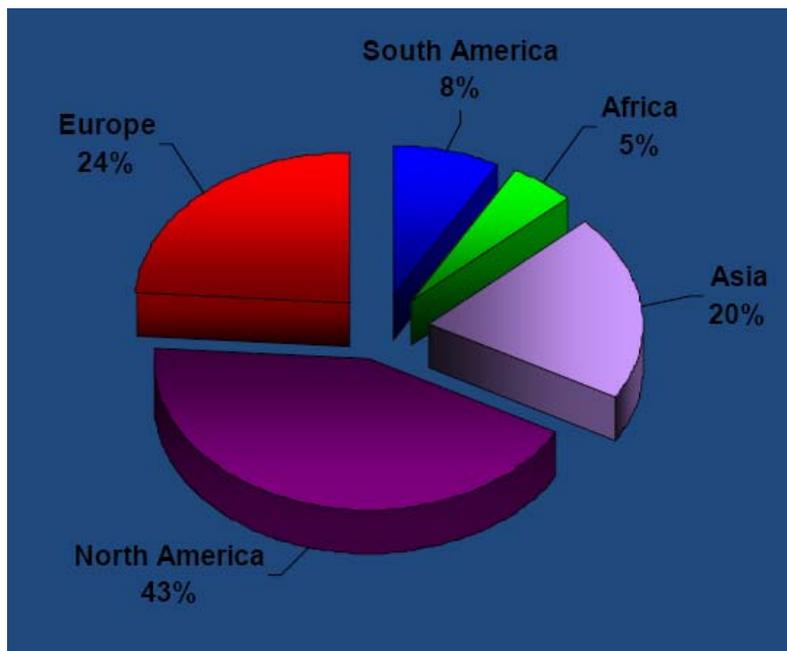


Abbildung 3-4: Abnehmer HBI/HCI [42]

Die IMO hat daher auch folgende Vorteile von HBI/HCI gegenüber DRI hervorgehoben:

- Keine chemischen Änderungen durch die Produktion
- Nur minimale Verluste an Metallisierungsgraden auch nach längeren Lagerzeiten
- Eine offene Lagerung birgt keine Gefahren

- Minimale Risiken von Überhitzung (leichterer Transport)
- Keine speziellen Vorrichtungen auf dem Schiff notwendig
- Die Handhabung ist ähnlich dem Schrott und daher kein spezielles Gerät notwendig
- Die kompakten und gleichmäßigen Ausmaße
- Niedrige Feuchtgehaltsgrenze (~3%) – im Vergleich zu DRI (~12-15%)

Die oben angeführten Unterschiede verbessern daher die Kapazitäten und Wirtschaftlichkeit von HBI/HCI gegenüber dem Transport von DRI. Basierend auf diesen Tatsachen wurden, wie bereits eingangs erwähnt, Bemühungen unternommen, die Handhabung beim Transport über das Meer zu verbessern und die Wirkung des Salzwassers auf HBI/HCI Produkte zu untersuchen. Dabei konnte festgestellt werden, dass mit steigender Salzkonzentration die Massenzunahme durch Oxidation gegen die Zeit steigt. Wie aus **Abbildung 3-5** ersichtlich, führen hohe Salzkonzentrationen (36,7g/L NaCl) zu größeren Werten mit der Zeit, als mittlere (26,7g/L NaCl) und schwächere (16,7g/L NaCl) Konzentrationen. Kleinere sichtbare Korrosionsablagerungen sind bereits nach ca. 1-2 Wochen erkennbar.

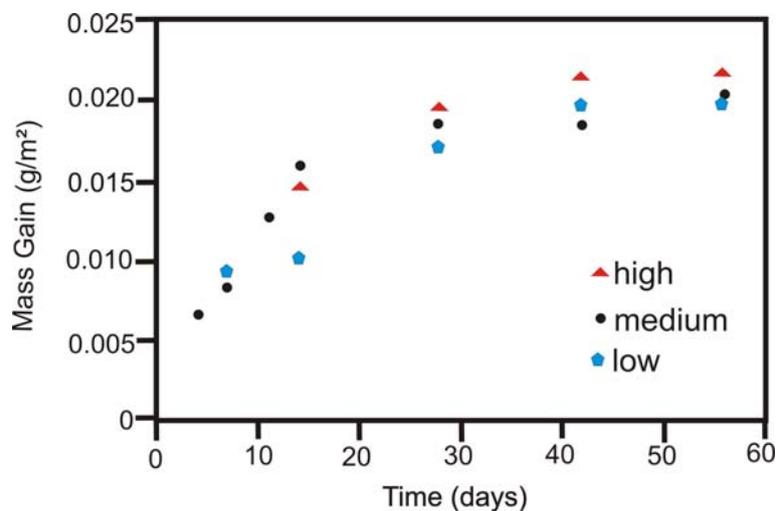


Abbildung 3-5: Massenänderungen in Abhängigkeit der Zeit für HBI Produkte bei verschiedenen Salzkonzentrationen, Beobachtungszeitraum 8 Wochen bei 40°C nach [40]

Nach acht Wochen ist die gesamte Oberfläche mit einer bis zu 5 mm dicken, orange/grünen Schicht überzogen. Diese Schicht setzt sich aus verschiedenen Eisenoxiden zusammen, wobei die dominierende davon Lepidokrokit (γ -FeOOH) ist. Jedoch sind die anfallenden Korrosionsprodukte auch von der Zeit abhängig wie in **Tabelle 3-I** dargestellt. Die Werte beziehen sich hier auf Produkte in der mittleren Salzkonzentration. Weiters kann eine höhere

Korrosionsrate in Salzwasser als in destilliertem Wasser festgestellt werden [40-43].

Sample	Time [Days]	Mass Change [g]	Mass Change [g/cm ²]	Iron Oxide Phases
Medium salt	4	1,5	0,0062	Fe(OH) ₃
Medium salt	7	1,94	0,0082	-
Medium salt	11	2,94	0,0125	-
Medium salt	14	3,77	0,0159	(Fe ₃ O ₄)
Medium salt	28	4,21	0,0178	γ-FeOOH
Medium salt	42	4,47	0,0189	α-FeOOH, γ-Fe ₂ O ₃
Medium salt	56	4,78	0,0202	α-FeOOH, γ-FeOOH

Tabelle 3-I: Massenänderungen und Korrosionsprodukte für HBI in Abhängigkeit der Zeit nach [40]

3.2 Aktuelle Ergebnisse

Grundlegende Daten von HBI/HCl wurden bereits in **Tabelle 2-IV** gegeben. In der Literatur finden sich nur geringfügige Abweichungen von den Werten in dieser Tabelle. **Tabelle 3-II** zeigt weitere Daten zu HBI/HCl. Die Schüttdichte bewegt sich in allen Literaturstellen um die 2800kg/m³. Metallisierungsgrade bewegen sich im Bereich zwischen 80-95%. Die Metallisierungsgrade sind auch abhängig davon, ob das Produkt gleich direkt vor Ort hergestellt und im eigenen Werk weiterverarbeitet wird, oder ob es sich hierbei um ein Verkaufsprodukt handelt, wo versucht wird, möglichst hohe Metallisierungsgrade zu erzielen [14,38,43-46].

Apparent density (t/m ³)	Absorbed moisture (wt%)	Porosity (vol%)	True density (t/m ³)	Drop strength	
				+38,1mm (wt%)	-6mm (wt%)
5,35	1,37	12,48	6,12	90,90	3,70
Chemical Composition (wt%)					Met. (%)
TFe	FeO	Met.Fe	T.C	Gangue	
85,50	15,00	71,80	1,85	8,41	84,00

Tabelle 3-II: HBI/HCl Eigenschaften nach [44]

Analysen für HBI aus einer MIDREX[®]-Anlage sind in **Tabelle 3-III** dargestellt. Die Werte sind direkt vergleichbar mit der Qualität von Pellets und Erz und damit ein vergleichbar vollwertiger Einsatzstoff.

Chemical	Pellets/Lumps (%)	Cold briquettes (%)	HBI (%)
Fe total	91-93	86-88	91-93
Fe metallic	83-88	77-79	83-88
Metallization	92-95	89-91	92-95
C	1-2,5	1,8-2,8	1-1,5
SiO ₂	2-3,5	3,5-4,5	2-3,5
Al ₂ O ₃	0,5-1,5	0,6-1,6	0,5-1,5
CaO	0,2-1,6	1,5-2,5	0,2-1,6
MgO	0,3-1,1	0,3-0,8	0,3-1,1
MnO	0,1-0,2	0,1-0,15	0,1-0,2
Na ₂ O	-	0,3-0,4	-
P	0,02-0,04	0,02-0,035	0,02-0,04
SiO ₂	0,005-0,015	0,005-0,015	0,005-0,015
Ti	0,01-0,2	0,01-0,2	0,01-0,2
V	0,01-0,2	0,01-0,2	0,01-0,2
Ni,Sn,Zn,Cr,Cu,Pb	Traces	Traces	Traces
Physical			
Bulk density (t/m ³)	1,6-1,9	approx. 2,2	2,6-2,7
Apparent density (t/m ³)	3,5	approx. 4,0	5,5
Weight	-	approx. 80g	0,5-0,7 kg
Nominal size (mm)	4,0-20,0	15x30x40	30x60x90

Tabelle 3-III: Typische Gehalte von Pellets, Kohlebrikettes und HBI (aus einer Midrex-Anlage) nach [46]

HBI/HCI besitzen neben den bereits genannten Vorteilen weitere Vorzüge, die den Einsatz auch im Hochofen und besonders im EAF positiv beeinflussen. Dazu zählen die sehr niedrigen Gehalte an Spurenelementen. Wie in **Tabelle 3-IV** dargestellt, bewegen sich alle Gehalte von Eisenschwamm um die 0,01%, wohingegen der Shredderschrott bedeutend höhere Gehalte aufweist. Besonders wichtig ist hier der Unterschied in den Gehalten von Kupfer, wo Schrott einen Gehalt von durchschnittlich 0,20% aufweist und DRI/HBI lediglich 0,01%. Siehe hierzu ebenfalls **Abbildung 3-6**, welche typische Spurenelementgehalte für eine Auswahl an Einsatzstoffen dargestellt [44-46].

Element	Schrott	DRI/HBI
<i>Cu</i>	0,20	0,01
<i>Sn</i>	0,02	0,00
<i>Ni</i>	0,10	0,01
<i>Cr</i>	0,12	0,01
<i>Mo</i>	0,01	0,00
<i>S</i>	0,04	0,01
<i>P</i>	0,02	-

Tabelle 3-IV: Spurenelementgehalte von u.a. Schrott (shredded) und DRI/HBI in Gew.-% nach [46]

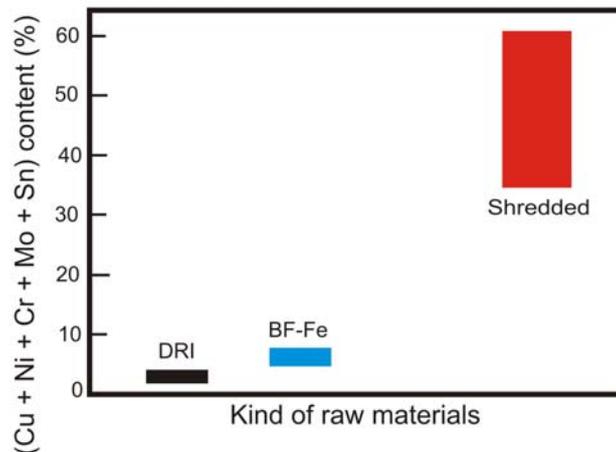


Abbildung 3-6: Typische Spurenelementgehalte verschiedener Einsatzstoffe (BF=Blast Furnance, Hochofen) nach [46]

3.3 Einflussfaktoren auf die Reduktion von HBI/HCI

Die Literaturrecherche ergab bedingt vergleichbare Bedingungen mit den Versuchsbedingungen in dieser Arbeit. Ein Großteil der Literatur behandelt die Reduktion von Erzen, Pellets und die Versuchsbedingungen waren für den Hochofenprozess gewählt. Weiters wurden einige Untersuchung mit Feinerz-Kohlegemischen durchgeführt, wie zum Beispiel von S. SUN und W.-K. LU [48,49]. Hier wurde ein mathematisches Modell erstellt, welches es ermöglicht verschiedene Parameter einzustellen und Vorhersagen zu treffen. Die berechneten Daten wurden daraufhin mit praktischen Versuchsanordnungen überprüft. **Abbildung 3-7** zeigt hierbei die Versuchsanordnung mit Ofen und den verschiedenen gewählten Positionen (Locations). Die in der Abbildungen gekennzeichneten „Locations“ (Positionen) beziehen sich wie folgt auf den Abstand der Messung im Tiegel bezogen auf den Tiegelboden: Location 1 entspricht dem Boden des Tiegels, wo auch der größte Wärmeverbrauch erfolgt, wohingegen mit steigender laufender Nummer, der Abstand und die jeweilige Wärme abnimmt. Location 5 ist 28mm entfernt vom Boden.

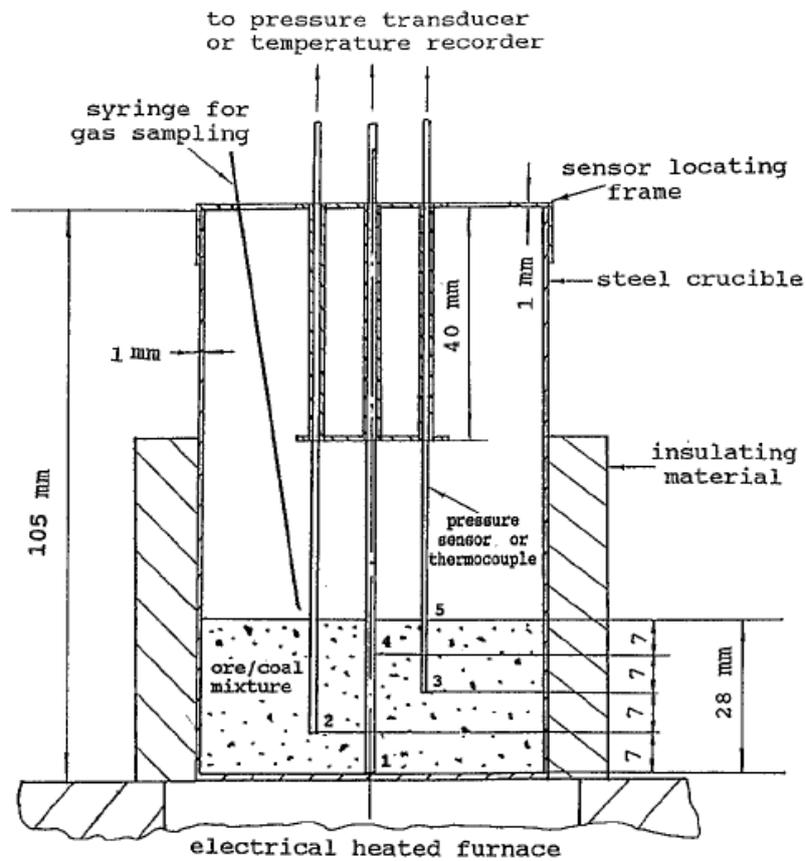


Abbildung 3-7: Praktische Versuchsanordnung, die die verschiedenen Positionen „Locations“ für die darauffolgenden Daten anzeigt [49]

Unter den Wärmeübertragungsmechanismen ist die Wärmeleitung bei diesen Gemischen dominant. Eine Reduktion der Partikelgröße der Gemische, sowie eine Erhöhung der Packungsdichte führen hierbei sofort zu einer Verbesserung der Wärmeübertragung. Wie aus **Abbildung 3-8** ersichtlich, verbessert eine höhere Packungsdichte die Reduktionsgrade und verkürzt gleichzeitig die Reaktionszeit. Eine Variation des Gemisches wie in **Abbildung 3-9** dargestellt, lässt erkennen, dass ein höherer Kohleanteil zu höheren Reduktionsgraden führt, wobei diese, wie hier erkennbar, auch sehr abhängig von der jeweiligen Position im Tiegel sind. Ähnliche Untersuchungen mit höheren Kohleanteilen bzw. mit einer Feineisenerzschüttschicht mit Kohle/Erz Verhältnissen von 0,7-0,9 führten ebenfalls bei einer Steigerung der jeweiligen Verhältnisse zu höheren Reduktionsgraden, siehe **Abbildung 3-10**.

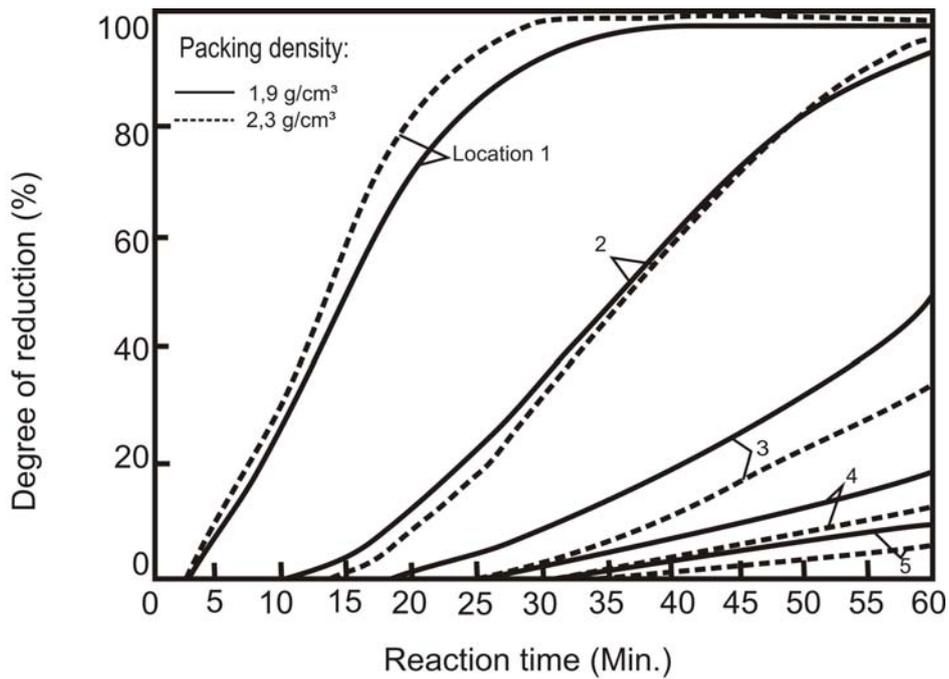


Abbildung 3-8: Effekt der Packungsdichte auf den Reduktionsgrad von Eisenerz (Erz/Kohle = 80/20, Temperatur: 1200°C) nach [48]

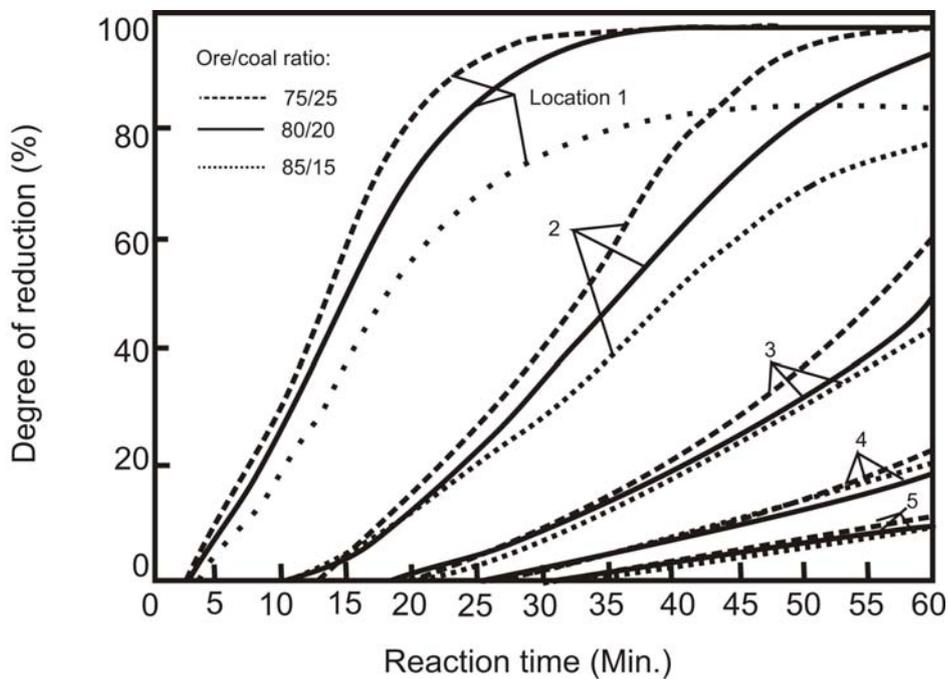


Abbildung 3-9: Effekt der Erz/Kohle Zusammensetzung auf den Reduktionsgrad bei einer Temperatur von 1200°C nach [48]

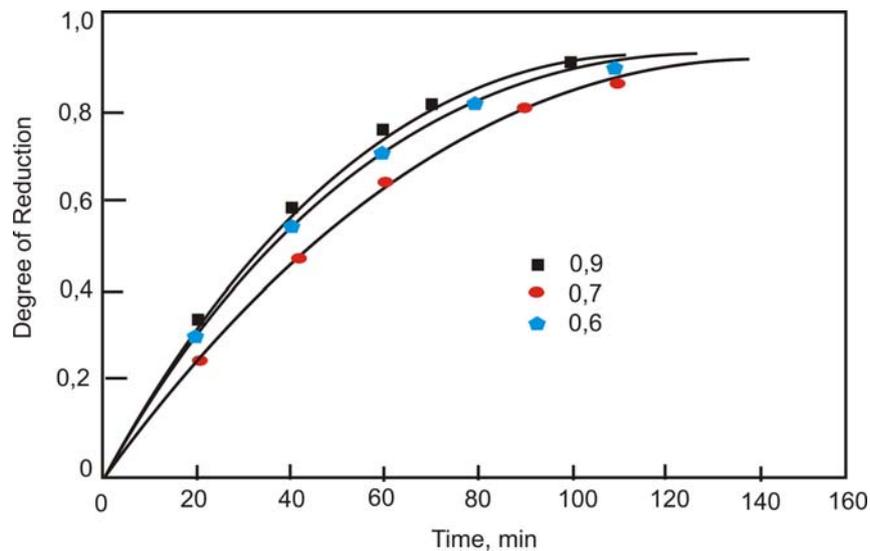


Abbildung 3-10: Effekt von Kohle/Erz Gemischen bei Verhältnissen von 0,6-0,9 bei Temperaturen um die 1000°C nach [50]

Auch eine Erhöhung der Temperatur verbessert die Reduktion bzw. beschleunigt diese sofern hohe Reduktionsgrade gewünscht werden. Eine höhere Ofentemperatur erhöht den Wärmeübergang in Richtung der Produktseite und resultiert schließlich in einer besseren Kinetik der Reduktion. Siehe **Abbildung 3-11**.

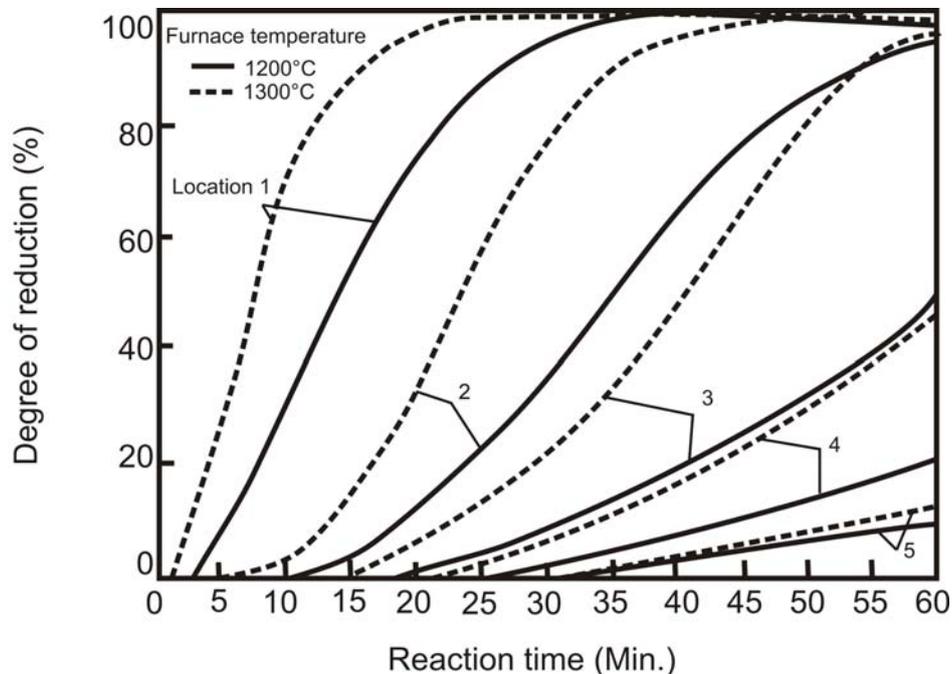


Abbildung 3-11: Effekt durch Erhöhung der Ofentemperatur nach [48]

Vorreduziertes Eisenerz weist ebenfalls eine schnellere und höhere Reduktion auf, wie aus **Abbildung 3-12** ersichtlich. Hier bewirkt die Vorreduktion höhere Endreduktionsgrade und

schnellere Reduktionszeiten. Vor allem die Positionen 3-5, also mindestens 20mm entfernt vom Tiegelboden, erreichen hier deutlich bessere Endreduktionsgrade. Durch die Vorreduktion von Magnetit zu Wüstit werden circa 19 % des Sauerstoffs im Magnetit entfernt. Dies führt zu einer Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit und resultiert schließlich in einer früheren Bildung metallischen Eisens [48-53].

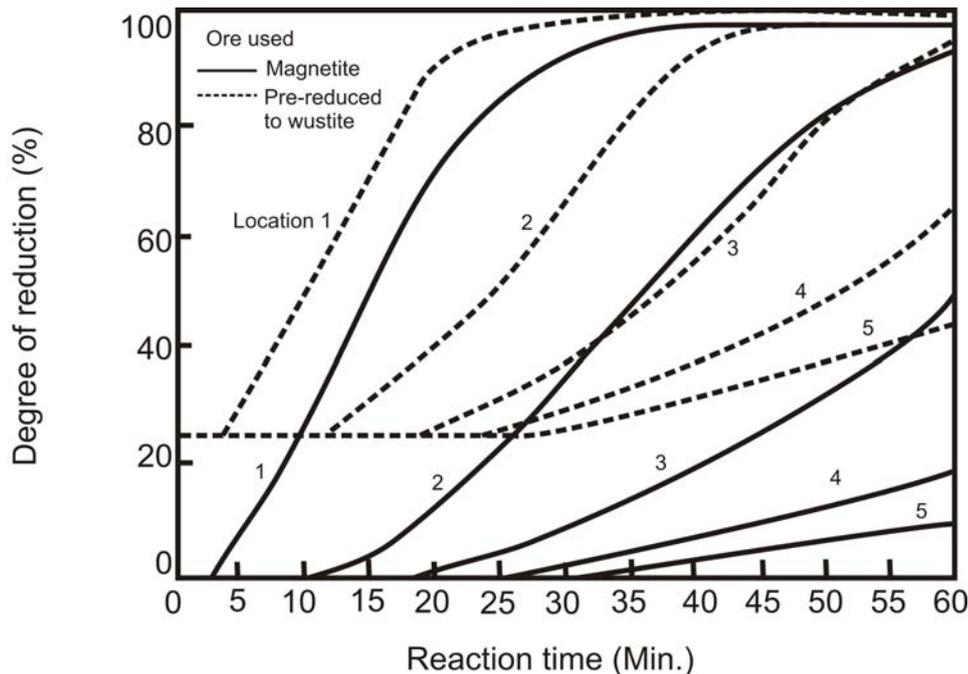


Abbildung 3-12: Gegenüberstellung Magnetit und vorreduziertes Eisenerz und die Effekte auf den Reduktionsgrad nach [48]

Die Kinetik der Eisenreduktionsprozesse unterliegt auch noch weiteren Parametern. Einen Einfluss hat dabei auch der Einsatz des Kohlenstoffträgers als Reduktionsmittel. Untersuchungen, die mit Eisenerzen (94,58% Fe_2O_3), Kohle (Feuchtegehalt: 5%, Anteil der flüchtigen Stoffe: 32%, Asche: 15% und Kohlenstoff: 48%) und Holzkohle (Charcoal) (Feuchtegehalt: 4%, Anteil der flüchtigen Stoffe: 15%, Asche: 26% und Kohlenstoff: 55%) in einem Muffelofen bei Temperaturen von 850-1000°C durchgeführt wurden, zeigten einen stärkeren Einfluss von Charcoal auf den Reduktionsgrad als Koks. Wie aus **Abbildung 3-13** ersichtlich werden mit Charcoal höhere Reduktionswerte erreicht. Dabei lässt sich feststellen, dass höhere Kohlenstoffgehalte im Reduktanten zu höheren Endreduktionswerten führen. Höhere Reduktionstemperaturen und längere Reduktionszeiten führen zu einer Erhöhung der Endwerte, siehe **Abbildung 3-14** [53].

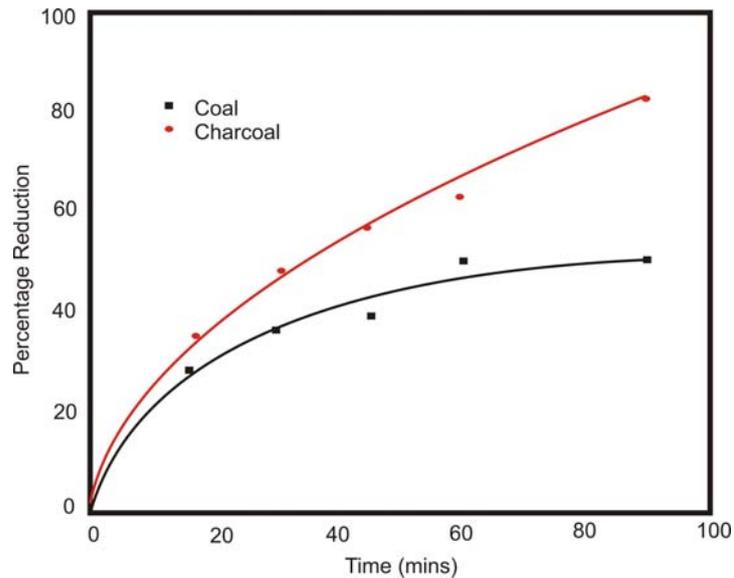


Abbildung 3-13: Vergleich der Reduktion mit Kohle und Charcoal bei 950°C nach [54]

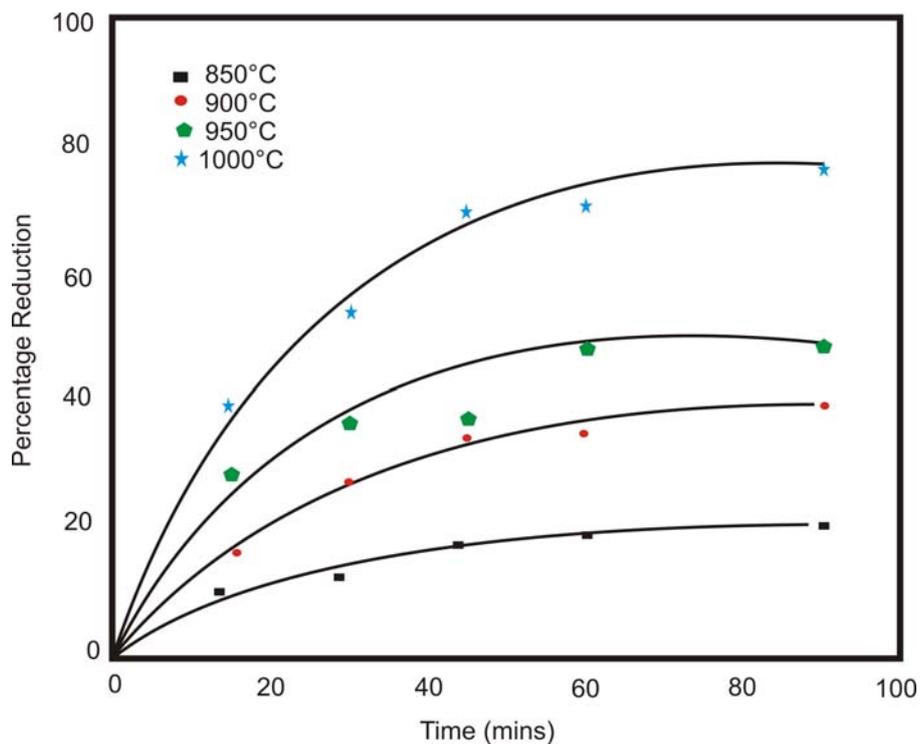
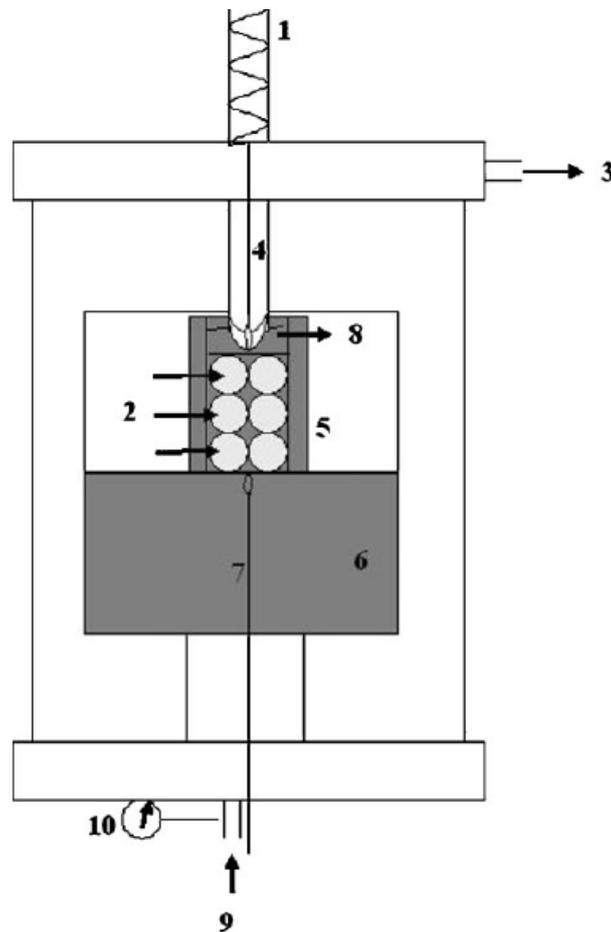


Abbildung 3-14: Reduktion gegen die Zeit bei verschiedenen Temperaturen für Charcoal nach [54]

Bei Betrachtung der Aktivierungsenergien für die verschiedenen Einsatzstoffe lassen sich auch signifikante Unterschiede erkennen. In oben durchgeführten Versuch wurden die Werte der Aktivierungsenergie für Kohle mit 124,71 kJ/mol und für Charcoal mit 59,75 kJ/mol gefunden [51]. Dazu kommt noch, dass mit steigender Temperatur eine Abnahme der

Aktivierungsenergie einhergeht. Demzufolge ist bei einer Reduktion mit Charcoal mit einem schnelleren Erreichen höherer Reduktionsgrade als mit Kohle zu rechnen [53-55].

Weitere Einflüsse auf den Reduktionsgrad haben das mit dem Medium in Kontakt stehende Reduktionsgas und deren Durchflussvolumen, die Aufheizgeschwindigkeit und das jeweilige Einsatzmaterial in Hinblick auf die Durchgasbarkeit. Eine durchgeführte Untersuchung mit der Anlage in **Abbildung 3-15**, wo unter anderem Pellets bei 800°C mit einer äquimolaren Gasmischung von CO/CO₂ und einer Durchflussrate von 2l/min durchgeführt wurden, ergaben Reduktionsgrade von 60% nach 2h.



1 – transducer for displacement measurement; 2 – sample arranged in three layers; 3 – gas outlet to MS; 4 – output thermocouple in alumina plunger; 5 – graphite crucible with burden (six samples); 6 – graphite susceptor; 7 – thermocouple to furnace control; 8 – graphite pusher; 9 – gas inlet; 10 – pressure gauge

Abbildung 3-15: Versuchsaufbau Reduktionsversuche mit Pellets bei äquimolarer Gasmischung CO/CO₂ [57]

Andere Untersuchungen zeigen, dass sich auch die Porosität auf den Reduktionsgrad auswirkt. Versuche bei POSCO, die mit mehreren verschiedenen Erz- und Pelletsorten durchgeführt wurden, zeigten für die hochporöse Pelletsorte „SAM“ einen deutlich höheren erreichbaren Reduktionsgrad als die wenig poröse Erzprobe „MTN“. Die Untersuchung wurde mit einer Gasmischung der Zusammensetzung 36% CO, 32% CO₂, 16% H₂, 16% N₂ in einem Horizontalofen bei 900°C durchgeführt. Wie aus **Abbildung 3-16** ersichtlich ist, der Reduktionsunterschied signifikant erkennbar.

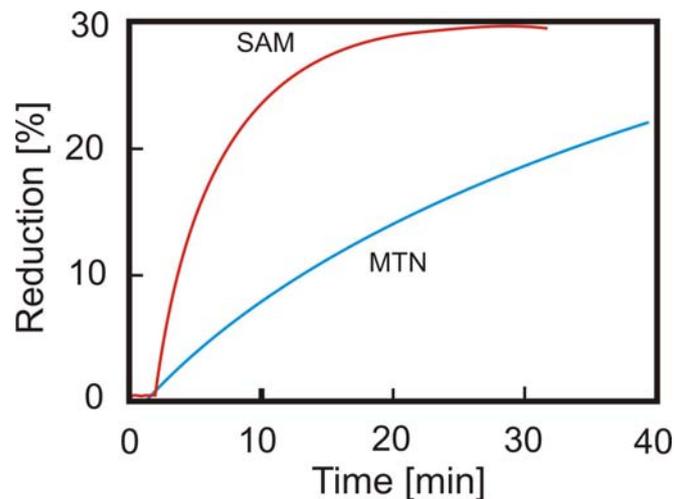


Abbildung 3-16: Reduktionsvergleich u.a. der hochporösen Pellets „SAM“ und des wenig porösen Erzes „MTN“ nach [58]

Zusammenfassend lassen sich folgende Erkenntnisse aus der zur Verfügung stehenden Literatur für diese Diplomarbeit herausfiltern:

- Längere Reduktionszeiten führen zu höheren Endreduktionsgraden
- Charcoal ist ein besseres Reduktionsmittel als Kohle, aufgrund des höheren Kohlenstoffanteils
- Höhere Reaktionstemperaturen führen zu höheren Endreduktionsgraden
- Durchflussvolumen eines Reduktionsgases und Porosität des zu reduzierenden Materials haben ebenfalls Einfluss auf den Reduktionsgrad

4 Versuchseinrichtung und Durchführung

In diesem Kapitel wird die Versuchsanlage erklärt, der genaue Versuchsablauf beschrieben und im Detail erklärt sowie das Versuchsprogramm erläutert.

4.1 Aufbau der Anlage

Die praktischen Versuche wurden mit einem Tammanofen des Typs HRTK 32 Sond. der Ruhstrat GmbH, Baujahr 1990 mit einer Nennleistung von 65 kW durchgeführt. Aufgrund der Baugröße lassen sich Versuchslegierungen bis 500g herstellen. Beim Tammanofen handelt es sich um einen elektrischen Hochtemperaturofen, der mittels Widerstandsheizung auf bis zu 2000°C betrieben werden kann. Aufgrund einer durchführbaren Inertgasspülung sind kleine Restsauerstoffgehalte (bis zu 0,001ppm) im Ofengefäß möglich. Unten angeführt eine Abbildung der Anlage sowie eine Anlagenskizze – siehe **Abbildung 4-1** und **Abbildung 4-2**.

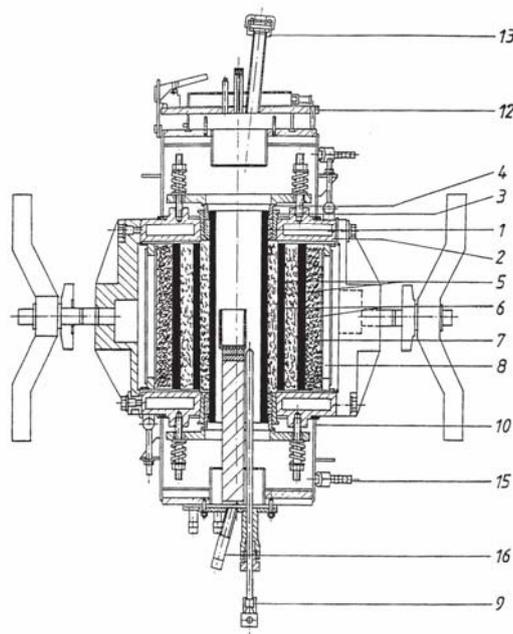


Abbildung 4-1: Skizze Tammanofen (Nr.: 6 Widerstandselemente, Nr.: 9 Thermoelement)



Abbildung 4-2: Tammannofen

4.2 Versuchsdurchführung

Es wurden vier Versuchsreihen durchgeführt (siehe **Tabelle 4-V**), jeweils mit 60min und mit 120min Reduktionsphase, für 100l/h und 500l/h Reduktionsgas (bei Standardbedingungen 1 bar, 0°C) bei einer Temperatur von 1100°C. Die Materialzusammensetzung war dabei 80g HCl und 15g Koks oder Char, sowie eine alleinige Fahrweise der Anlage mit 80g HCl, siehe **Tabelle 4-I**. Zur Auswertung des Reduktionsgrades wurden jeweils die Mittelwerte der zwei reproduzierbarsten Ergebnisse herangezogen. Der Reduktionsgrad wurde aufgrund der Ein- und Auswaage unter Berücksichtigung des Glühverlustes rechnerisch bestimmt.

Einsatzparameter	Wert
HCl	80 ± 5g
Koks	15 ± 2g
Char	15 ± 2g
Reduktionsgas	50% N ₂ , 46% CO, 4% H ₂

Tabelle 4-I: Einsatzparameter

Die Versuche wurden mit HCl Proben der Firma POSCO, sowie Char und Koksproben durchgeführt. Die chemischen Analysen der jeweiligen Proben sind in den unten angeführten **Tabelle 4-II-IV** dargestellt. Die HCl Proben haben einen Ausgangsmetallisationsgrad von 50% und einen Ausgangsreduktionsgrad von 57,5%.

HCl		
Ausgangsreduktionsgrad		57,50%
Ausgangsmetallisationsgrad		50,00%
Komponente	Kürzel	Gew. %
Eisen gesamt	Fe tot	68,30
Eisen metallisch	Fe met	34,20
Eisen-II-Oxid	FeO	19,47
Kohlenstoff frei	C frei	0,34
Kohlenstoff ges.	C ges.	1,63
Schwefel	S	0,11
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	2,19
Calciumoxid	CaO	5,18
Carbonat als CO ₂	CO ₂	3,10
Magnesium-II-oxid	MgO	1,99
Siliziumdioxid	SiO ₂	4,70

Tabelle 4-II: Chemische Analyse der verwendeten HCl Proben

Char		
Komponente	Kürzel	Gew. %
Wassergehalt	W	0,35
Aschegehalt	A	19,1
Flüchtige Bestandteile	-	0,83
Kohlenstoff	C	79,4
Wasserstoff	H	0,36
Stickstoff	N	1,06
Ges. Schwefelgehalt	S	0,57

Tabelle 4-III: Chemische Analyse der verwendeten Char-Proben

Koks		
Komponente	Kürzel	Gew. %
Wassergehalt	W	0,19
Aschegehalt	A	9,36
Flüchtige Bestandteile	-	0,74
Kohlenstoff	C	87,72
Wasserstoff	H	0,86
Stickstoff	N	1,05
Ges. Schwefelgehalt	S	0,82

Tabelle 4-IV: Chemische Analyse der verwendeten Koks-Proben

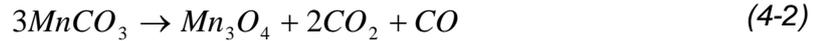
Das Probenmaterial wurde entsprechend **Abbildung 4-3** eingebracht. Hierzu wurde zuvor 32-36 Keramikugeln mit einem Durchmesser von 16 mm eingefüllt, um die Position der Probe einzustellen. Die Kugeln dienen auch zum Vorwärmen des Gases. Danach wurde HCl mit einer Korngröße von 12-16mm entweder alleine oder vermischt mit Koks/Char in die Retorte eingefüllt. Eingebracht wurden dabei immer circa 80g HCl und 15g Reduktionsmaterial bzw. bei einer alleinigen HCl-Fahrweise (ohne Koks oder Char) 80g HCl. Bei der alleinigen Fahrweise war auch die oben angeführte Befüllung mit 36 anstatt der üblichen 32 Keramikugeln notwendig. Eine einzelne Bestückung hat sich als wichtiger Faktor zur Reproduzierbarkeit und Fehlervermeidung herauskristallisiert, da bei einer sofortigen Einbringung des gesamten Materials die Gefahr einer Verstopfung vor der eigentlichen Zieltiefe (Heiße Zone) gegeben ist. Die Retorte muss sich dabei ebenfalls in vertikaler Position befinden. Die erste Versuchsreihe in dieser Arbeit wurde mit einem Rohr aus Bornitrid durchgeführt, welches sich als ungeeignet erwiesen hat. Das Material erlaubt oben genannte Handhabung leider nur schwer, da bereits geringfügige mechanische Belastungen zu einem Bruch führten. Die zweite Versuchsreihe wurde bereits mit einem Stahlrohr durchgeführt, wodurch sich auch die praktische Handhabung verbesserte. Beim Einbringen des Thermoelements musste darauf geachtet werden, dass dieses sich immer in der gleichen Position (Tiefe) befindet sowie auf die genaue Positionierung der Retorte in der „Heißen Zone“ des Tammannofens. Nach Einbringung des Materials wurde der Ofen 30min lang mit Stickstoff gespült. Danach beginnt die Aufheizphase auf 1100°C, die zwischen 70-90min lang dauerte. Darauf folgend startete die Hauptphase des Versuches wobei je nach Versuchsdurchführung für 60-120min die Probe bei 1100 °C mit Reduktionsgas (siehe **Tabelle 4-I**) gespült wurde. Danach wurde das Material 2,5h unter Stickstoffspülung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Koks für die jeweiligen Reduktionsversuche wurde vorher getrocknet, indem dieser 1h lang bei 550°C gehalten wurde. Der in den Versuchen verwendete Char wurde ohne Vorbehandlung eingesetzt. Der Glühverlust (HCl) wurde mit

5,18% in einem Vorversuch bestimmt (1100°C, 30min Haltezeit). Für den Glühverlust verantwortlich sind dabei mehrere Reaktionen:

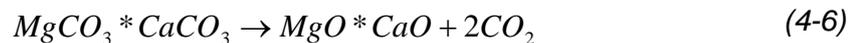
Austreiben des Hydratwassers



Austreiben von CO₂ aus MnCO₃ und FeCO₃



*Austreiben von CO₂ aus MgCO₃ und MgCO₃*CaO₃*



Der maximal mögliche Verlust durch die Kalzinierung von CaCO₃ ist dabei 4,07% - vorausgesetzt alles Ca in HCl ist als CaCO₃ gebunden. Die restliche dabei entstehende Differenz von 1,11% ist auf oben genannte Reaktionen, sowie auf die ablaufende Boudouard Reaktion zurückzuführen.

In **Tabelle 4-V** dargestellt ist eine Übersichtstabelle über die durchgeführten Versuche und deren Bedingungen.

Anzahl der Versuche	Einsatzmittel	Durchflussmenge	Haltezeit	Temperatur
		[l/h]	[h]	[°C]
2	R-Gas	100	1	1100
2	R-Gas + Koks	100	1	1100
2	R-Gas + Char	100	1	1100
2	R-Gas	100	2	1100
2	R-Gas + Koks	100	2	1100
2	R-Gas + Char	100	2	1100
2	R-Gas	500	1	1100
2	R-Gas + Koks	500	1	1100
2	R-Gas + Char	500	1	1100
2	R-Gas	500	2	1100
2	R-Gas + Koks	500	2	1100
2	R-Gas + Char	500	2	1100

Tabelle 4-V: Übersichtstabelle mit den durchgeführten Versuchen

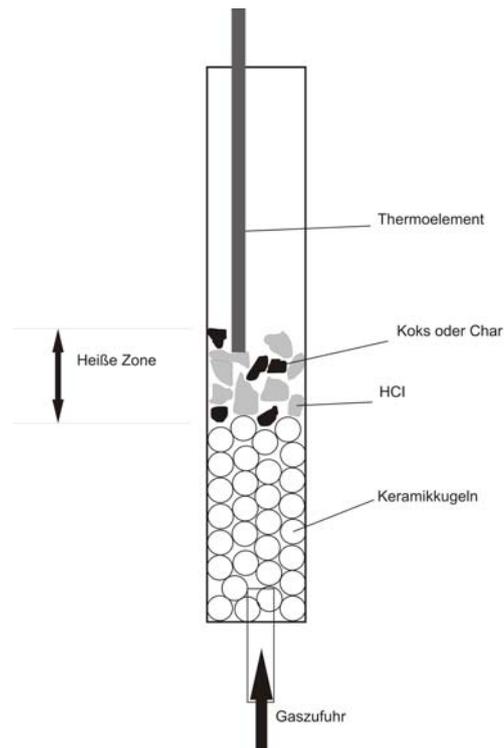


Abbildung 4-3: Versuchsaufbau Prinzipskizze

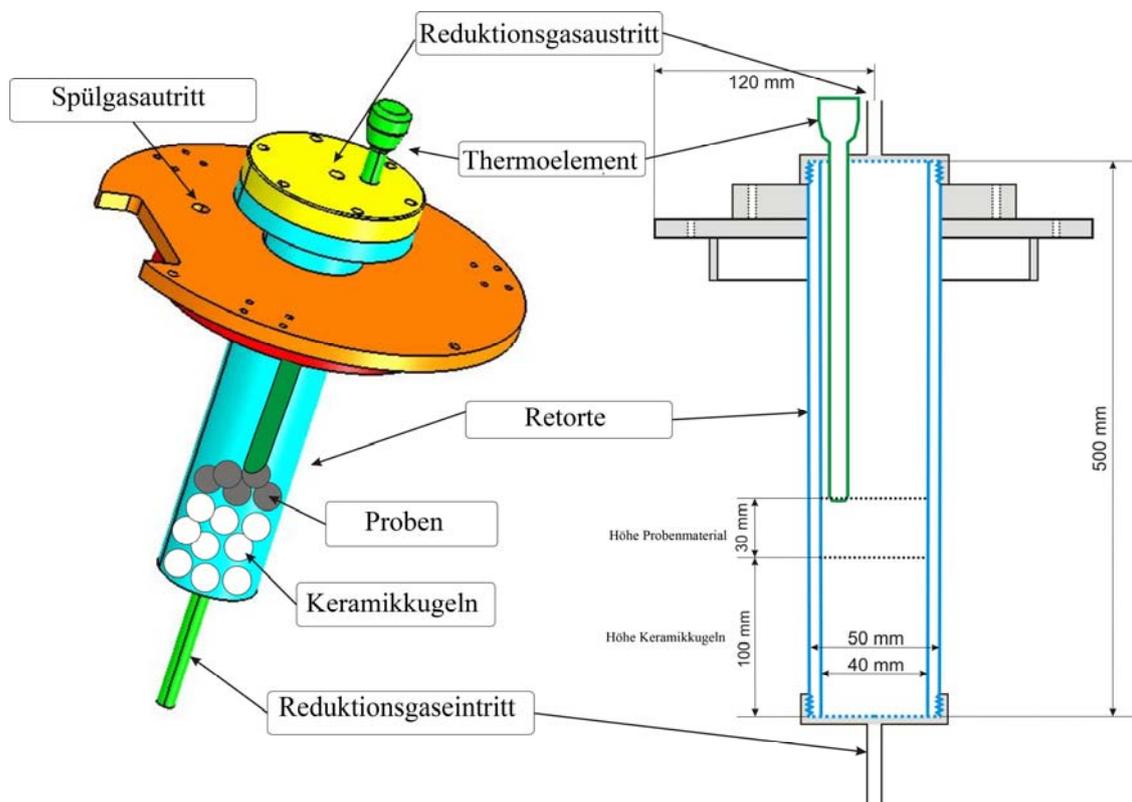


Abbildung 4-4: Retortendaten

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse präsentiert und diskutiert.

5.1 Berechnung Reduktionsgrad

Der Reduktionsgrad wurde in dieser Arbeit nach folgendem Schema berechnet: Die Daten der Ein- und Auswaage der jeweiligen Materialien wurden festgestellt. Anhand der chemischen Analyse nach der **Tabelle 4-II** kann der Reduktionsgrad nun folgendermaßen bestimmt werden:

Ausgangsdaten für das hier angeführte Beispiel (Versuch mit HCl/Koks bei 60min):

Einwaage HCl: 79,59g

Gewicht nach Reduktionsversuch: 70,96g --- Gewichts Differenz: 8,63g

Molare Masse Fe: 55,85 g/mol

Molare Masse O: 16 g/mol

Glühverlust: 5,18%

Auszug aus den Analyseergebnissen von HCl :

Fe_{tot}: 68,3 Gew. % ; Fe_{met}: 34,2 Gew. %, FeO: 19,47 Gew. %

Berechnungsschema:

Durch Kenntnis der chemischen Analyse, sowie der molaren Masse der vorhandenen Elemente, kann für die jeweiligen Probenmasse die Molmenge berechnet werden.

$$Fe_{tot} = (79,59 * 0,68) / (55,85) = 0,97 \text{ mol}$$

$$Fe_{met} = (79,59 * 0,34) / (55,85) = 0,49 \text{ mol}$$

$$FeO = (79,59 * 0,19) / (55,85+16) = 0,21 \text{ mol}$$

Basierend auf diesen Daten lässt sich die vorhandene Menge Fe_2O_3 (III-wertiges Eisen) berechnen:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = (\text{Fe}_{\text{tot}} - \text{Fe}_{\text{met}} - \text{FeO})/2 = 0,14\text{mol}$$

Mithilfe dieser - Berechnung des Sauerstoffs:

$$\text{O} = \text{Fe}_{\text{tot}} - (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,62\text{mol}$$

Unter Berücksichtigung des Glühverlustes von 5,18%:

$$\text{Glühverlust: } 79,59 * 0,052 = 4,12\text{g}$$

$$\text{Realer Gewichtsverlust durch Reduktion: } 8,63 - 4,12 = 4,50\text{g}$$

$$\text{O}_x = 0,62 - (4,50 / 16) = 0,34\text{mol}$$

Berechnen des Reduktionsgrades nach der Formel:

$$RG = 1 - \left(\frac{\text{O}_x}{\text{Fe}_{\text{tot}} * 1,5} \right) \quad (5-1)$$

$$RG = 1 - (0,34 / (0,97 * 1,5)) = \underline{\underline{76,65\%}}$$

5.2 Berechnung der theoretisch notwendigen Gasmenge

Um einen Anhaltspunkt über die zu verwendenden Gasdurchflussmengen zu erhalten ist es nötig, die Gasmenge zu errechnen, welche theoretisch nötig ist, um einen Reduktionsgrad von 100% zu erhalten. Aus dieser Berechnung ergeben sich die für die Versuchsreihen verwendeten Gasmengen von 100l/h bzw. 500l/h.

Die stöchiometrische Formel für die Reduktion von Hämatit lautet



bzw. für Wüstit



Am Beispiel Hämatit ergibt sich laut Kohlenstoffbilanz

$$a + b = x + y \quad (5-4)$$

und laut Sauerstoffbilanz

$$3 + a + 2b = x + 2y \quad (5-5)$$

Aus dem Baur-Glaessner Diagramm (**Abbildung 5-1**) kann das $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ -Verhältnis herausgelesen werden, welches für die Reduktion nötig ist um thermodynamisch ablaufen zu können. In **Abbildung 5-1** ist als blaue Linie das Phasendiagramm für das reine $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ -Verhältnis dargestellt. Durch die spezielle Reduktionsgas Mischung, welche 4% Wasserstoff enthält, ist es zusätzlich notwendig diesen Umstand zu berücksichtigen. Im Diagramm wird dieser Einfluss als rote Linie dargestellt. Bei der Versuchstemperatur von 1100°C kann aus dem Diagramm eine Gleichgewichtskonzentration $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ von 0,725 (markiert durch Pfeil: $1 - 0,275 = 0,725$) für eine vollständige Reduktion zu Fe herausgelesen werden.

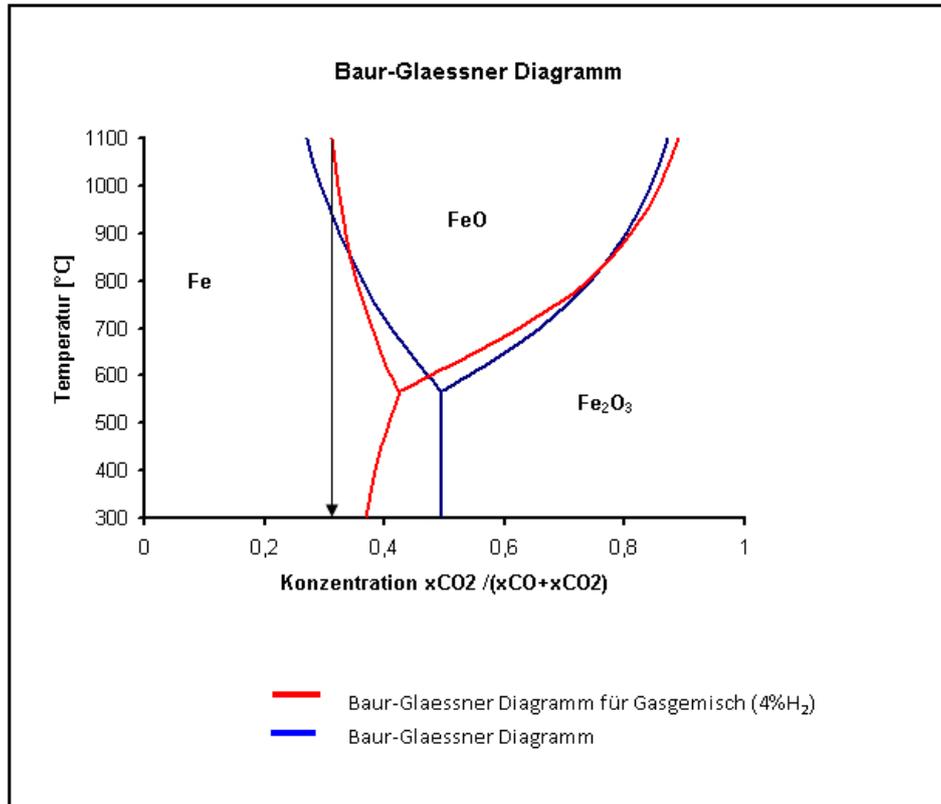


Abbildung 5-1: Baur-Glaessner Diagramm

Damit sind die $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ -Verhältnisse auf beiden Seiten der Reduktionsgleichung bekannt.

Verhältnis des Prüfgases

$$\frac{a}{a+b} = 1 \quad (5-6)$$

Verhältnis laut thermodynamischem Gleichgewicht

$$\frac{x}{x+y} = 0,725 \quad (5-7)$$

Durch Addition der beiden Gleichungen **5-4** und **5-5** ergibt sich

$$\begin{array}{r} a + b = x + y \\ 3 + a + 2b = x + 2y \\ \hline 3 + b = y \end{array}$$

Da im Reduktionsgas kein CO_2 enthalten ist, kann für $b=0$ eingesetzt werden, woraus folgt:

$$y = 3$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in folgt

$$\frac{x}{x+3} = 0,725$$

woraus folgt: $x = 7,9$ und weiters $a = 10,9$.

Analog dazu erfolgt die Berechnung für Wüstite:

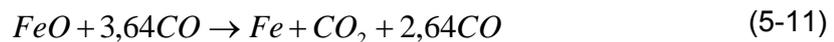
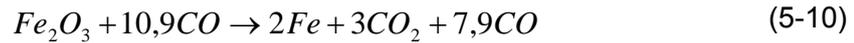
Kohlenstoffbilanz

$$a + b = x + y \quad (5-8)$$

Sauerstoffbilanz

$$1 + a + 2b = x + 2y \quad (5-9)$$

Dem obigen Rechenschema folgend ergibt sich damit für $x = 2,64$ und für $a = 3,64$. Dem zufolge ergeben sich die Gleichungen:



Weiters ergeben sich aus 80g HCl unter Berücksichtigung der chemischen Analyse (siehe **Tabelle 4-II**) 0,14mol Fe_2O_3 und 0,216mol FeO . Nun kann aus der chemischen Gleichung die Mindestgasmenge berechnet werden, die rein theoretisch für 100% Reduktionsgrad benötigt wird.

$$10,90 * 0,14 * 22,41 = 34l$$

$$3,64 * 0,21 * 22,41 = 17l$$

Diese Werte werden addiert und mit zwei multipliziert, da das Reduktionsgasmisch in dieser Diplomarbeit nur einen Gehalt von 50% $CO+H_2$ ausweist. Daraus ergibt sich die Summe von 102l, welche benötigt wird um eine vollständige Reduktion zu gewährleisten.

$$\text{Benötigte Mindestgasmenge} = (17+34)*2 = \underline{\underline{102l \text{ Gasmischung}}}$$

Damit kann dann das Verhältnis der Gasmenge_{tatsächlich}/Gasmenge_{theoretisch-nötig} berechnet werden, siehe **Abbildung 5-2**. Die Versuchsreihe mit 500l/h bei 120min wurde daher, zum Beispiel, mit der fast 10-fachen theoretisch benötigten Gasmenge durchgeführt.

Verhältnis tatsächlich/theor. benötigt	
100l/h bei 60min	~ 1 fache
500l/h bei 60min	~ 5 fache
100l/h bei 120min	~ 2 fache
500l/h bei 120min	~ 10 fache

Abbildung 5-2: Verhältnis Gasmenge_{tatsächlich}/Gasmenge_{theoretisch-nötig}

5.3 Versuchsergebnisse und Diskussion

Ergebnis 100l/h für 60min bei 1100°C

100l/h 60 min	Reduktionsmittel	Reduktionsgrad
Ausgangszustand	-	57,50
1.	Red. Gas	71,15
2.	Red. Gas + Koks	74,77
3.	Red. Gas + Char	85,57

Tabelle 5-I: Ergebnis Versuche mit 100l/h Reduktionsgas bei 60min

Tabelle 5-I zeigt das Versuchsergebnis der Fahrweise mit 100l/h bei einer Haltedauer von 60min. Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, steigt der Reduktionsgrad dabei von 71,15% auf 74,77% (bei Koks) bis letztendlich 85,57% bei Char als Reduktionsmittel. **Abbildung 5-3** zeigt den entsprechenden Anstieg graphisch. Die damit eruierten Ergebnisse entsprechen den Erwartungen aus der Literaturrecherche (siehe **Kapitel 3**). Die Reduktion mit Char, welcher weniger Aktivierungsenergie benötigt, führt zu deutlich höheren Reduktionsgraden als der vergleichbare Koks.

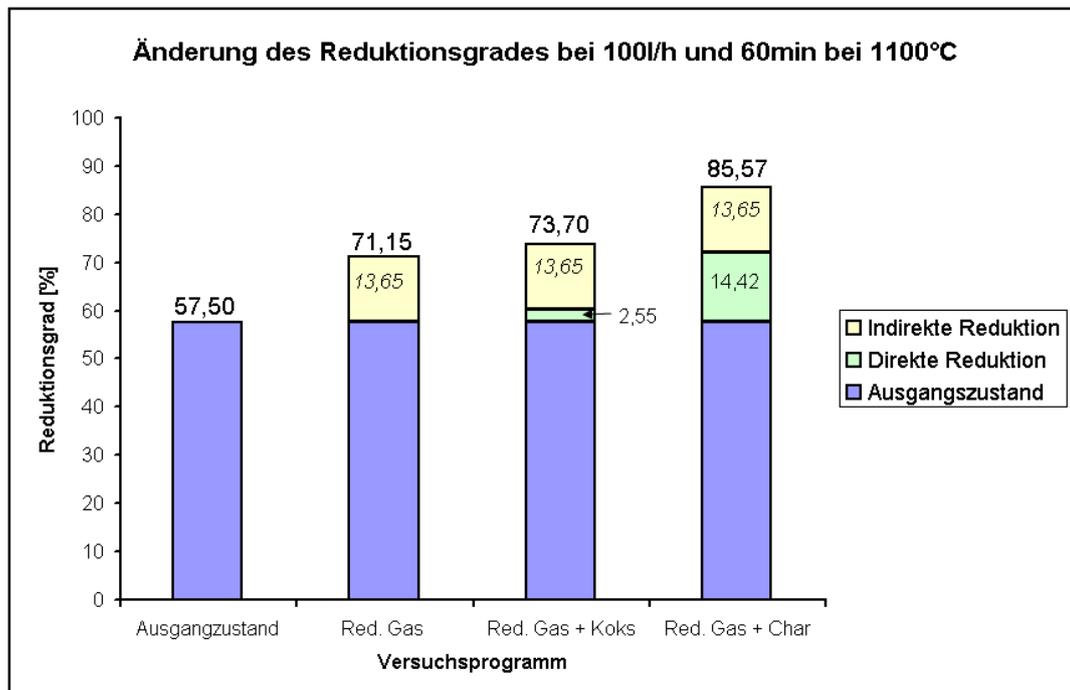


Abbildung 5-3: Ergebnis Reduktionsgrad bei 100l/h 60min bei 1100°C

Die zahlenerfassten Änderungen sind dabei in **Tabelle 5-II** gegeben. Durch ausschließliche Zufuhr von Reduktionsgas kann eine Erhöhung des Reduktionsgrades von 13,65%-Punkte erlangt werden. Die 13,65%-Punkte entsprechen auch dem Anteil an indirekter Reduktion. Durch die Reduktion von Gas und Char ist eine Erhöhung von 28,07%-Punkte feststellbar. Diese 28,07%-Punkte, korrigiert um den Anteil an indirekter Reduktion (Reduktionsgraderhöhung infolge der direkten Reduktion: 14,42%-Punkte), ergeben, dass der Prozess zu 51,37% durch die direkte Reduktion erfolgt.

100l/h 60min	Δ RG	Δ RG direkt	% direkt. Red.
1.	13,65	-	-
2.	17,27	3,62	20,96
3.	28,07	14,42	51,37

Tabelle 5-II: Zahlenerfasste Auswertung der jeweiligen Änderung im Reduktionsgrad sowie den prozentuellen Anteil an direkter Reduktion

Ergebnis 100l/h für 120min bei 1100°C

Tabelle 5-III zeigt das Reduktionsergebnis für eine zweistündige Reduktionsphase. Mit dieser Behandlungsdauer lassen sich Reduktionsgrade von 84,27% mit reiner Reduktionsgaszufuhr erreichen. Maximal erreichbarer Reduktionsgrad bei diesen Versuchseinstellungen ist 91,19% (Reduktionsgas+Char). **Abbildung 5-4** zeigt die grafische Auswertung des Versuchs. Hier zu erkennen die deutliche Abflachung des Reduktionsgrades bei 91%. Unter diesen Versuchseinstellungen ist ein Unterschied zwischen Koks oder Char als Reduktionsmittel nicht eindeutig erkennbar.

100l/h 120 min	Reduktionsmittel	Reduktionsgrad
Ausgangszustand	-	57,5
1.	Red. Gas	84,27
2.	Red. Gas + Koks	90,83
3.	Red. Gas + Char	91,19

Tabelle 5-III: Ergebnis Versuche mit 100l/h Reduktionsgas bei 120min

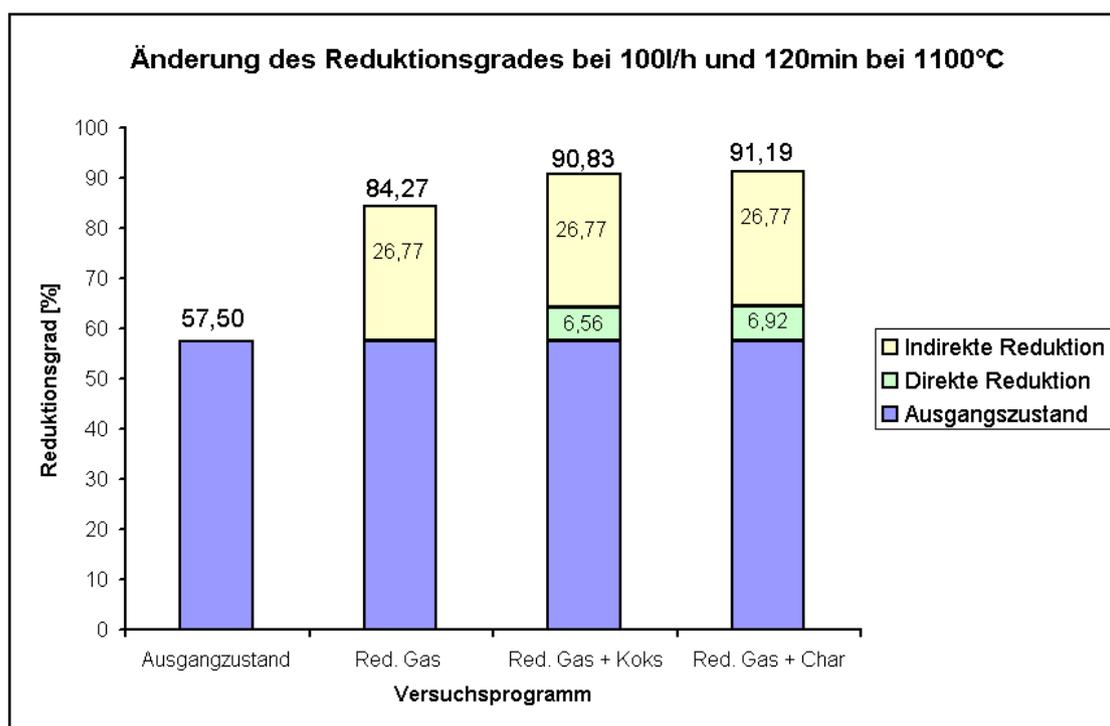


Abbildung 5-4: Ergebnis Reduktionsgrad bei 100l/h 120min bei 1100°C

Tabelle 5-IV zeigt die Auswertung der Ergebnisse. Mit ausschließlich Reduktionsgas ist eine Erhöhung des Reduktionsgrades um 26,77%-Punkte erreichbar. Mit Koks oder Char sind um fast 7%-Punkte höhere Reduktionsgrade erreichbar. Der prozentuelle Anteil der direkten Reduktion bei einer diesen Bedingungen liegt bei 20%.

100l/h 120min	Δ RG	Δ RG direkt	% direkt. Red.
1.	26,77	-	-
2.	33,33	6,56	19,68
3.	33,69	6,92	20,54

Tabelle 5-IV: Zahlenerfasste Auswertung der jeweiligen Änderung im Reduktionsgrad sowie dem prozentuellen Anteil an direkter Reduktion

Ergebnis 500l/h für 60min bei 1100°C

Wie Tabelle 5-V und Tabelle 5-VI ersichtlich verbessert sich der Reduktionsgrad um insgesamt 7,38% unter Zuhilfenahme eines festen Reduktionsmittels gegenüber Reduktionsgas. Auch hier zeigt Char ein besseres Reaktionsverhalten als Koks, wobei die Steigerung gegenüber einer reinen Reduktionsgasfahrweise lediglich 3,48% beträgt. Insgesamt erhöht sich der Reduktionsgrad um bis zu 36,55%-Punkte mit Char. Der Anteil der direkten Reduktion ist hier mit 10,66% (Koks) und 20,19% (Char) gegeben. Deutlich

ersichtlich, dass der Anteil der direkten Reduktion bei Einsatz von Char gegenüber Koks sich verdoppelt.

500l/h 60 min	Reduktionsmittel	Reduktionsgrad
Ausgangszustand	-	57,5
1.	Red. Gas	86,67
2.	Red. Gas + Koks	90,15
3.	Red. Gas + Char	94,05

Tabelle 5-V: Ergebnis Versuche mit 500l/h Reduktionsgas bei 60min

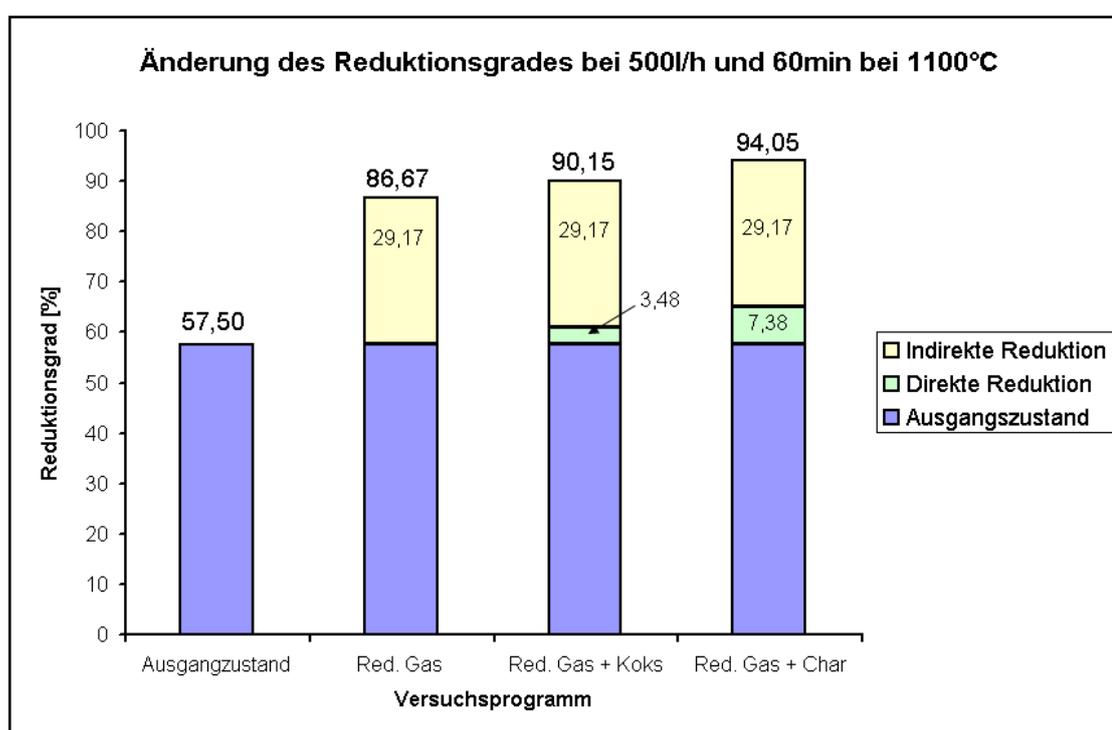


Abbildung 5-5: Ergebnis Reduktionsgrad bei 500l/h 60min bei 1100°C

500l/h 60min	Δ RG	Δ RG direkt	% direkt. Red.
1.	29,17	-	-
2.	32,65	3,48	10,66
3.	36,55	7,38	20,19

Tabelle 5-VI: Zahlenerfasste Auswertung der jeweiligen Änderung im Reduktionsgrad sowie dem prozentuellen Anteil an direkter Reduktion

Ergebnis 500l/h für 120min bei 1100°C

Tabelle 5-VII zeigt das Ergebnis für 500l/h Gasdurchflussmenge mit einer Haltedauer von zwei Stunden. Dabei ist ein Reduktionsgrad von 90,28% mit einer reinen Zufuhr von Reduktionsgas erreichbar. Bei Chargierung mit Char werden Reduktionsgrade von 96,50% erreicht. Die graphische Darstellung in **Abbildung 5-6** zeigt, dass eine erkennbare Verbesserung der Reduktionsleistung bei Zufuhr von Char gegeben ist.

500l/h 120 min	Reduktionsmittel	Reduktionsgrad
Ausgangszustand	-	57,5
1.	Red. Gas	90,28
2.	Red. Gas + Koks	94,46
3.	Red. Gas + Char	96,50

Tabelle 5-VII: Ergebnis Versuche mit 500l/h Reduktionsgas bei 120min

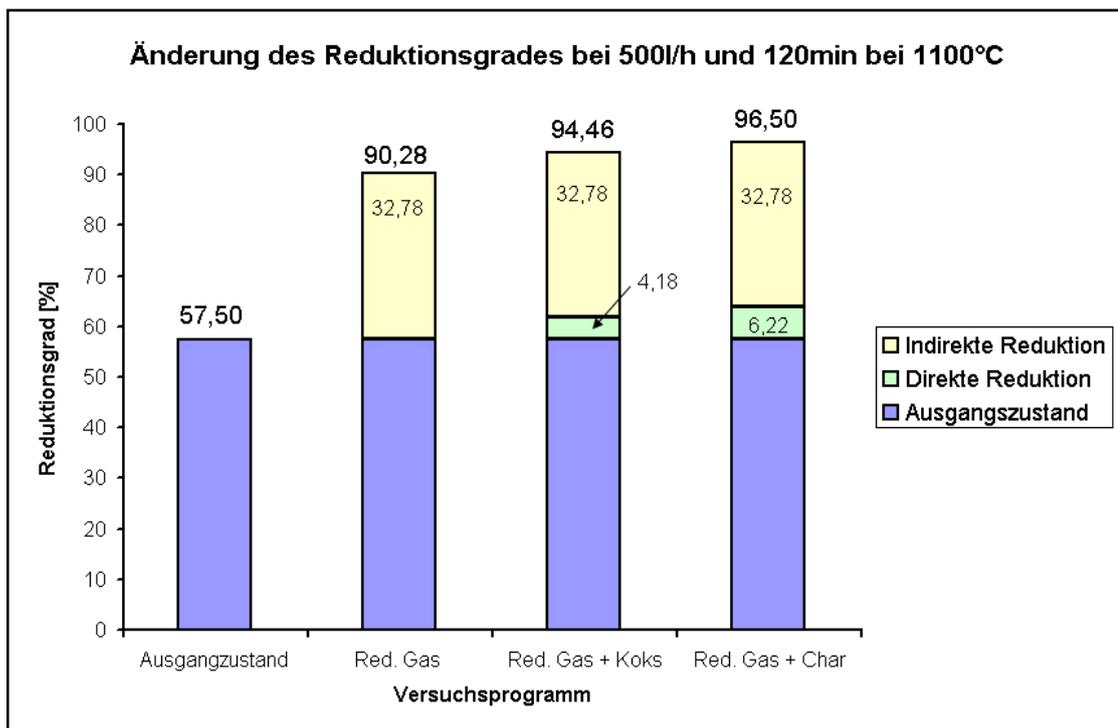


Abbildung 5-6: Ergebnis Reduktionsgrad bei 500l/h 120min bei 1100°C

Tabelle 5-VIII zeigt die Auswertung der Ergebnisse. Eine Erhöhung des Reduktionsgrades um 39%-Punkte mit Char ist möglich. Der Anteil der direkten Reduktion ist bei Fahrweise mit Char bei 15,95%, bei Fahrweise mit Koks bei 11,31%.

500l/h 120 min	Δ RG	Δ RG direkt	% direkt. Red.
1.	32,78	-	-
2.	36,96	4,18	11,31
3.	39,00	6,22	15,95

Tabelle 5-VIII: Zahlenerfasste Auswertung der jeweiligen Änderung im Reduktionsgrad sowie dem prozentuellen Anteil an direkter Reduktion

Vergleich der Versuchsreihen untereinander

Abbildung 5-7 zeigt eine Gegenüberstellung der verschiedenen Reduktionsversuche. Wie aus der Abbildung ersichtlich, haben Gasmenge, Reaktionszeit und Reduktionsmittel einen erheblichen Einfluss auf den Endreduktionsgrad. Bei der Gegenüberstellung dieser Versuche ist auch klar ersichtlich, dass die Versuche mit Reduktiongas und Char (Laufende Nummer 3) jeweils den höchsten Reduktionsgrad erzielen. Die Versuchsreihe mit 500l/h Gas und Char zeigen bei einer Haltedauer von 120min durchgehend einen höheren Reduktionsgrad als die anderen Versuchsreihen. Kaum unterscheidbare Ergebnisse liefern die Versuche mit 500l/h (Haltedauer 60min) und 100l/h (Haltedauer 120min). Der Versuch mit fünffach höherer Gasmenge jedoch nur halb so langer Haltedauer liefert de facto die gleichen Ergebnisse wie der Versuch mit doppelter Haltedauer. Mehr Reduktionsgas führt hierbei jedoch zu höheren Endreduktionsgraden. Die Versuchsreihe mit 100l/h (Haltedauer 60min) führt allgemein zu signifikant niedrigeren Reduktionsgraden deutlich unter 90%.

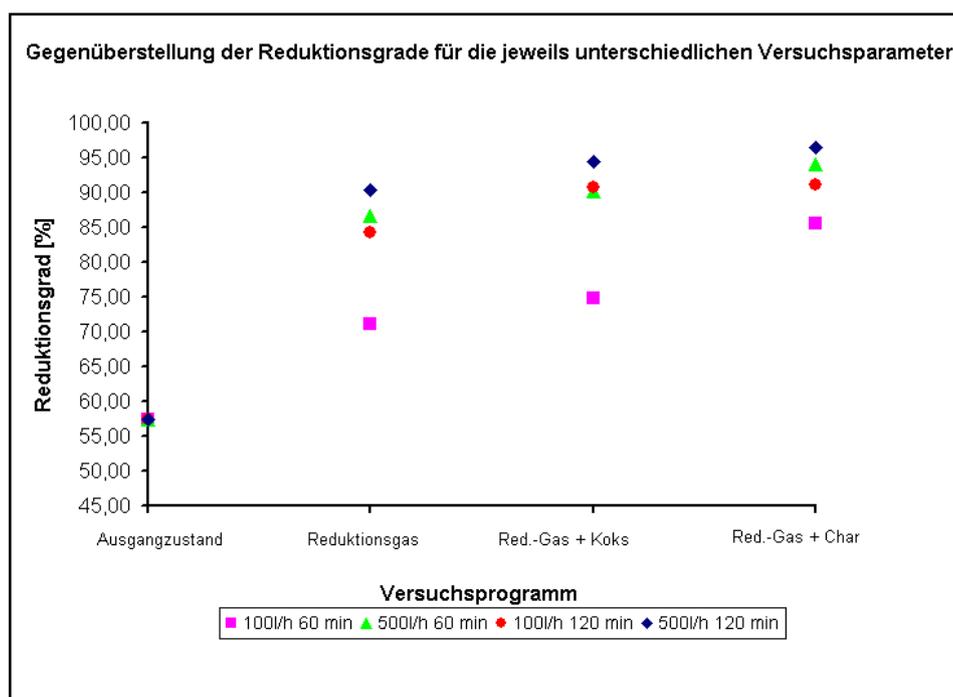


Abbildung 5-7: Gegenüberstellung der Reduktionsgrade bei 1100°C

Bei Betrachtung von **Tabelle 5-IX** und **Abbildung 5-8** ist weiters zu erkennen, dass der Anteil der direkten Reduktion mit steigender Reduktionsgasmenge tendenziell abnimmt. Ist bei den Versuchen mit 100l/h (Haltedauer 60min) der direkte Reduktionsanteil noch bis zu 51,53%, so sinkt dieser bei 500l/h (Haltedauer 120min) auf 15,95%. Damit ist ein erkennbarer Zusammenhang zwischen dem Erhöhen der Gasmenge und dem Anteil der indirekten Reduktion gegeben. Koks trägt allgemein nicht in dementsprechend hohem Ausmaß als Char zur direkten Reduktion bei, was sich auch in oben genannten niedrigeren Reduktionsgraden widerspiegelt. Der Unterschied Koks/Char ist jedoch bei Versuchen mit 100l/h (Haltedauer 120min) kaum gegeben und bewegt sich bei 2%. Bei Koks verhält sich der Anteil der direkten Reduktion bei einer Gasmenge von 500l/h stabil unabhängig von der Haltedauer. Erheblich zum Tragen kommt der Anteil erst bei einer Herabsetzung der Gasmenge auf 100l/h. Hier ist ein großer Unterschied erkennbar. Bei einer Haltedauer von 60min liegt der direkte Reduktionsanteil bei 16,20%, bei 120min bei 19,68% und steigt damit um 3,48%-Punkte. Versuche mit Char weisen dabei immer einen Unterschied auf. Bei einer Gasmenge von 500l/h sinkt die direkte Reduktion um 4,25%-Punkte bei einer Verdopplung der Haltedauer. Noch massiver ist der Abfall bei 100l/h, da hier eine Verdoppelung der Haltedauer zu einem um 57,91%-Punkte geringen Anteil führt. Bei einer Haltedauer von 60min ist der Unterschied zwischen Koks- und Chareinsatz bei unterschiedlicher Gasmenge ebenfalls sehr groß. Liegt der Unterschied bei geringerer Gasmenge noch bei lediglich 20,1% (15,8%-Punkte), so erhöht sich dieser bei höherer Gasmenge auf 47,1% (9,52%-Punkte). Damit führt der Chareinsatz bei gleichen Bedingungen zu einem mehr als doppelt so großem, höheren Anteil an direkter Reduktion. Betrachtet man die Ergebnisse für 120min Haltedauer, so sind die Unterschiede ebenfalls gut feststellbar. Bei geringer Gasmenge liegt der Unterschied bei 4,1% (0,86%-Punkte) und bei höherer Durchflussmenge bei 29% (4,64%-Punkte). Damit liegt der Anteil an direkter Reduktion bei Chareinsatz einmal um 4,1% und einmal um 29%, und damit signifikant, höher. Der Char ist damit bei Reduktionsprozessen das eindeutig bessere Reduktionsmittel und nimmt am Prozess mit deutlich höherem Anteil teil. **Abbildung 5-9** zeigt eine Gegenüberstellung aller durchgeführten Versuche betreffend des direkten/indirekten Reaktionsanteils (dargestellt in %-Punkten). Sowie eine Auswertung, die die %-Punkte einer jeweiligen Haltezeit mit den beiden durchgeführten Gasmengen vergleicht.

	100l/h 60min	100l/h 120min	500l/h 60min	500l/h 120min
Koks	16,20	19,68	10,66	11,31
Char	51,53	20,54	20,19	15,95

Tabelle 5-IX: Vergleich: Anteil der direkten Reduktion [%] am Gesamtumsatz

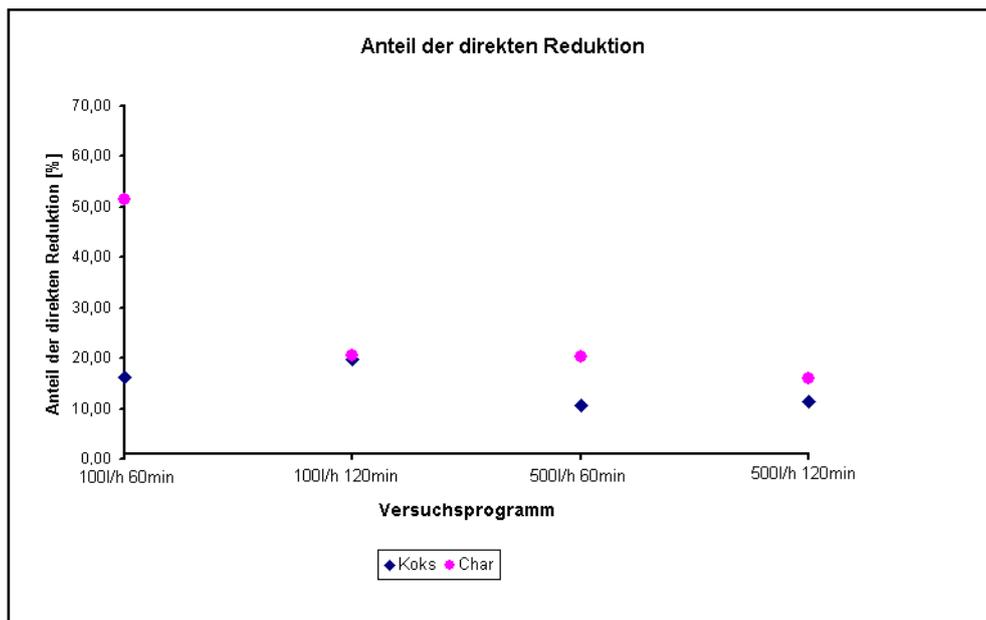


Abbildung 5-8: Vergleich: Graphische Darstellung - Anteil der direkten Reduktion [%]

Abbildung 5-9 und Tabelle 5-X zeigen nun nochmal die jeweiligen Tendenzen und Reduktionsanteile in %-Punkte. Der indirekte Reduktionsanteil nimmt dabei am deutlichsten bei einer Haltedauer von 60min und einer Verfünffachung der Gasmenge zu. Der stärkste absolute Verlust passiert bei Char mit einer Haltedauer von 60 min und einer Verfünffachung der Gasmenge. Hier tritt ein Verlust von 7,04%-Punkte ein, wenn bei gleicher Haltedauer die Gasmenge auf 500l/h erhöht wird, wohingegen bei dem gleichen Vergleich mit Koks (Haltedauer 60 min, 100l/h verglichen mit 500l/h) eine Steigerung von 0,93%-Punkten feststellbar ist. Bei Koks führt nun eine Verdoppelung der Haltedauer jedoch zu einem Verlust von 2,38 %-Punkte. Das heißt, mit längerer Haltedauer und gesteigerter Gasmenge geht der Anteil der direkten Reduktion zurück.

Direkter Reduktionanteil [%-P]			
Koks 100/500		Char 100/500	
60 min	120 min	60 min	120 min
↑ 0,93	↓ 2,38	↓ 7,04	↓ 0,7

Indirekter Reduktionanteil [%-P]			
Koks 100/500		Char 100/500	
60 min	120 min	60 min	120 min
↑ 15,52	↑ 5,71	↑ 15,52	↑ 5,71

Tabelle 5-X: Änderungen (%-Punkte) der jeweiligen Gewinne/Verluste bezogen auf die Haltedauer verglichen mit den durchgeführten Gasmengen (100l/h und 500l/h)

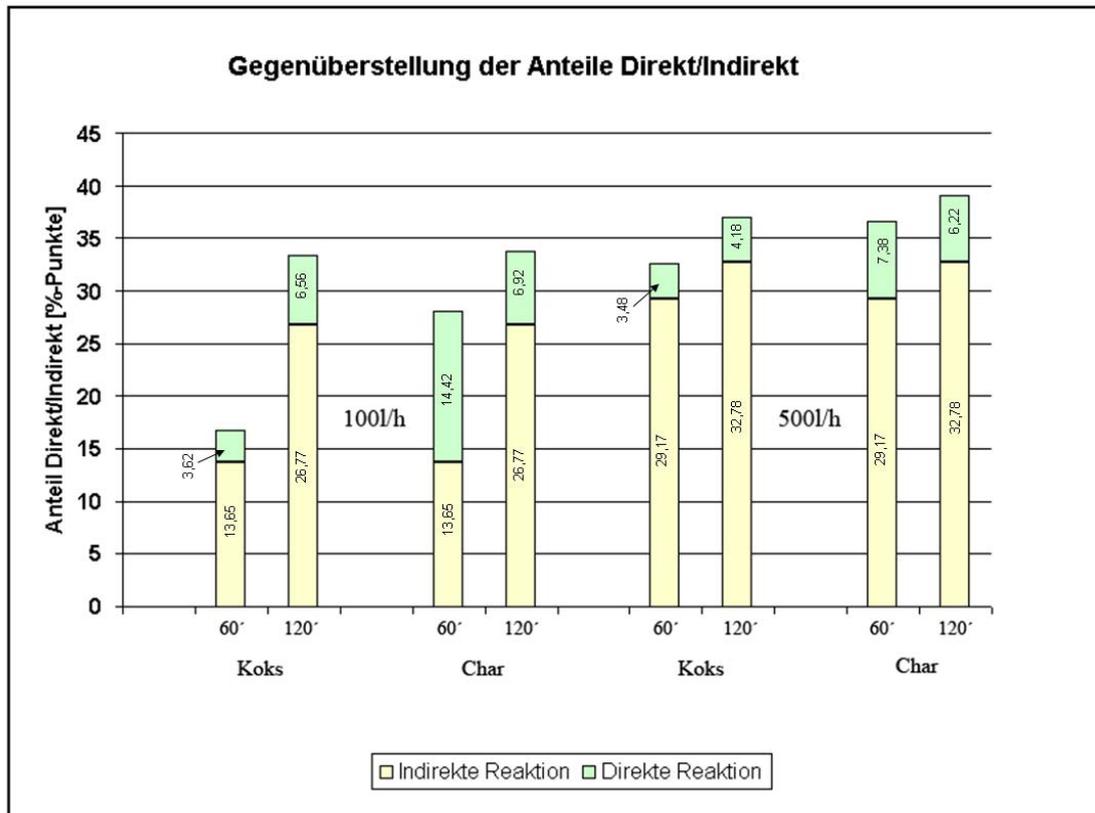


Abbildung 5-9: Gegenüberstellung Anteile Direkt/Indirekt

Abbildung 5-10 und Tabelle 5-XI zeigen die Auswertung bezogen auf die jeweiligen Reduktionsmittel. Hierbei wurden die in den vier Versuchsreihen eruierten Daten auf die drei verwendeten Reduktionsmittel (Reduktionsgas, Red.-Gas+Koks, Red.-Gas+Char) bezogen. Wie aus der Abbildung klar ersichtlich hervorgeht sind alle durchgeführten Versuche in ihrem Reduktionsverhalten anhand der Höhe der erreichbaren Grade eindeutig unterscheidbar. Alle Reduktionsgrade mit Char liegen über den Graden mit Koks und beide liegen über den erreichbaren Graden von reinem Reduktionsgas als Reduktionsmittel. Nur bei 100l/h 120min nähern sich die Reduktionsgrade von Koks und Char an und die Differenz beträgt 1,16% (1,07%-Punkte). Bei 100l/h 60min liegt der Versuch mit Char 12,62% (10,80%-Punkte) über dem Koksversuch. Bei 500l/h 60min beträgt die Differenz zwischen den beiden Reduktionsmitteln 4,15% (3,9%-Punkte) und bei 500l/h 120min sogar nur 2,11% (2,04%-Punkte)- siehe hierzu Tabelle 5-XII.

Red. Mittel	Ausgangz.	100l/h 60min	100l/h 120min	500l/h 60min	500l/h 120min
R-Gas	57,5	71,15	84,27	86,67	90,28
R-Gas+Koks	57,5	74,77	90,83	90,15	94,46
R-Gas+Char	57,5	85,57	91,90	94,05	96,50

Tabelle 5-XI: Übersichtstabelle Reduktionsgrade [%]

Differenz	100l/h 60min	100l/h 120min	500l/h 60min	500l/h 120min
R-Gas	16,85	8,30	7,85	6,45
R-Gas+Koks	12,62	1,16	4,15	2,11

Tabelle 5-XII: Differenz RG_{Char} zu Reduktionsgas- und Koksversuchen in [%]

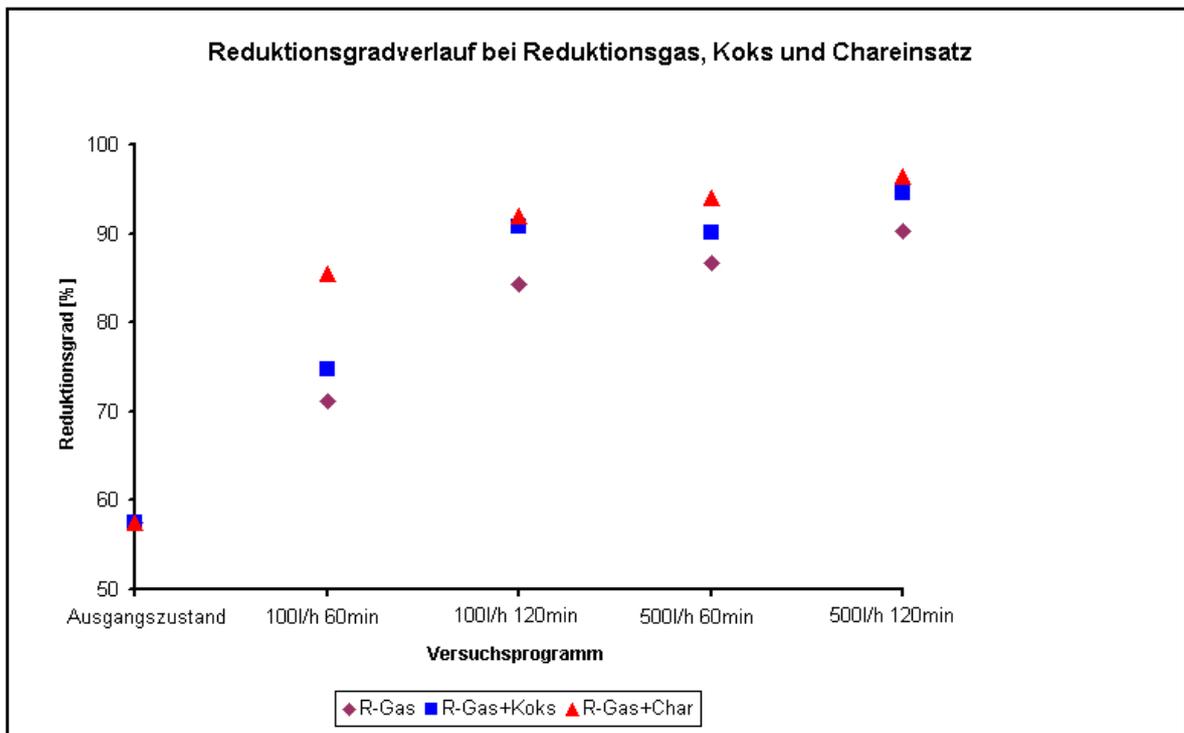


Abbildung 5-10: Graphische Darstellung der Reduktionsgrade bezogen auf die jeweiligen Einsatzmittel (Reduktionsgas, Red-Gas+Koks, Red-Gas+Char)

Abbildung 5-11 zeigt eine graphische Darstellung der Reduktionsgrade gegen die Zeit in Abhängigkeit der jeweiligen Versuchsbedingungen. Die Versuche mit 500l/h Reduktionsgas (500l/h G), 100l/h mit Reduktionsgas + Char (100l/h GC) und 100l/h mit Reduktionsgas und Koks (100l/h GK) liefern annähernd gleiche Reduktionsgrade nach 2h.

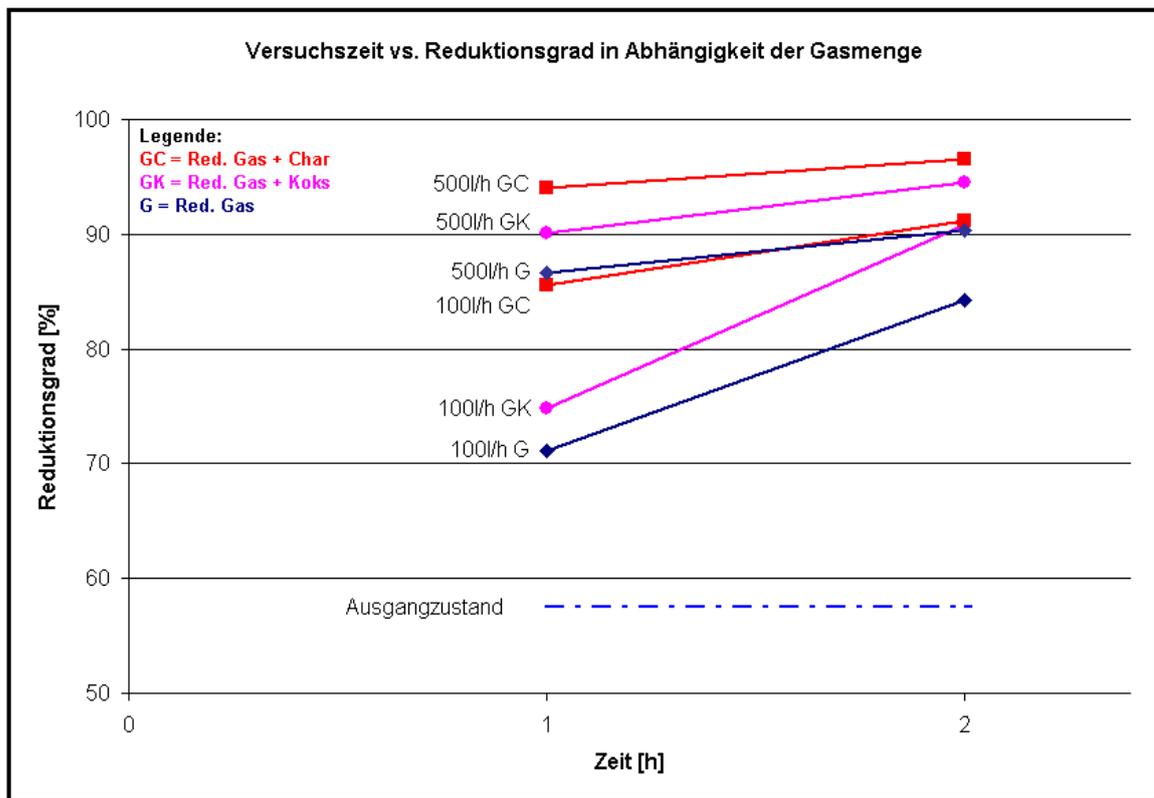


Abbildung 5-11: Gegenüberstellung Versuchzeit vs. Reduktionsgrad

Vergleich des Koks- und Charverbrauchs

In **Tabelle 5-XIII** sind die Koks und Charverbräuche aller vier Versuchsreihen wiedergeben. **Abbildung 5-12** zeigt die graphische Auswertung der Tabelle. Abgesehen von der Versuchsreihe mit 500l/h 60min liegt der Charverbrauch konstant höher als der Koksverbrauch.

Lfd. Nr.	Vers.	Koks [g]	Char [g]	Koks [%]	Char [%]
1	100l/h 60min	2,17	3,32	13,68	21,22
2	100l/h 120min	0,84	1,82	5,46	12,26
3	500l/h 60min	1,50	1,11	9,55	6,88
4	500l/h 120min	0,67	1,22	4,74	7,59

Tabelle 5-XIII: Koks- und Charverbrauch in allen vier Versuchsprogrammen in [g] und [%]

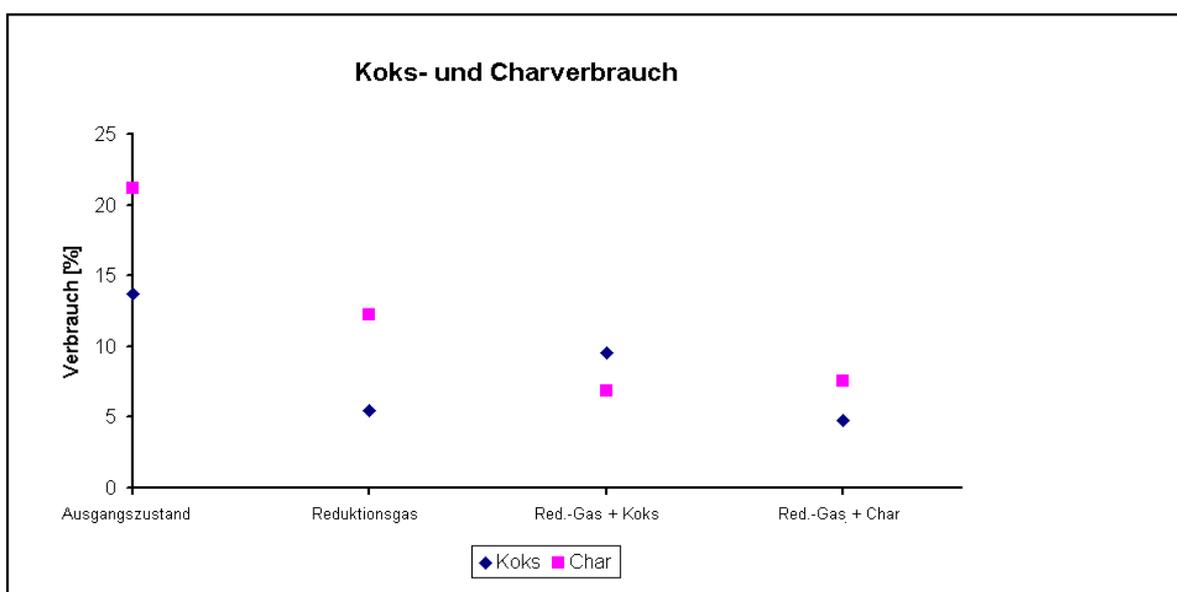


Abbildung 5-12: Graphische Darstellung des Koks- und Charverbrauches

Als Ursache hierfür sind vor allem die niedrigere Aktivierungsenergie und die allgemein bessere Reaktivität des Chars zu nennen. Dieses Ergebnis bestätigt daher die Erwartungen das Char das effektivere Reduktionsmittel darstellt.

Der Charverbrauch liegt im Mittel 5,73%-Punkte über dem Verbrauch von Koks, ausgenommen Versuchsreihe 3 (500l/h, 60min), wo insgesamt um 2,67%-Punkte mehr Koks verbraucht wurde. Eine höhere Zufuhr der Gasmenge führt ebenfalls zu geringen Verbräuchen durch den höheren Anteil an indirekter Reduktion, wobei der Unterschied zwischen 100l/h 60min und 500l/h 120min (mit Char) bei einer Verbrauchsminderung von 13,63%-Punkten liegt. Bei Koks ergibt diese Differenz 8,94%-Punkte. Bei genauerer Betrachtung jedoch kann festgestellt werden, dass die prozentuelle Differenz bei genanntem Beispiel beide Male um die 64% liegt und damit bei erhöhter Gasmenge und Haltedauer die prozentuelle Verbrauchsdifferenz gleich hoch ist. **Abbildung 5-13** stellt nun die durchgeführten Verbräuche in direkter Abhängigkeit der Zeit dar. Auch hier leicht zu erkennen, dass die Verluste insgesamt nach 2h Haltedauer zunehmen, bis auf genannten Versuch mit 500l/h Reduktionsgas + Char. Hier kommt es tatsächlich zu einem niedrigeren Verbrauch als bei dem einstündigen Versuch. Insgesamt muss bei der Beurteilung der Koks- und Charverbräuche berücksichtigt werden, dass die Probenentnahme und darauffolgende Abwaage eine Unsicherheit von 0,5g ermöglicht. 1g entspricht bei einer Gesamteinwaage von 15g schon 6% Unsicherheit bzw. bei 0,5g 3%. Allgemein bleibt auch noch festzustellen, dass bis auf Versuchsreihe mit 500l/h (2h Haltedauer mit Char) alle Werte einen niedrigeren Verlust aufweisen als die Fahrweisen mit 1h Haltedauer. Dies ist zum Teil über eine

mögliche Aufkohlung zu erklären. Jedoch wurde im Zuge dieser Arbeit diese Diskrepanz eines niedrigeren Koks/Charverbrauchs bei einer doppelt so langen Haltedauer nicht weiter untersucht.

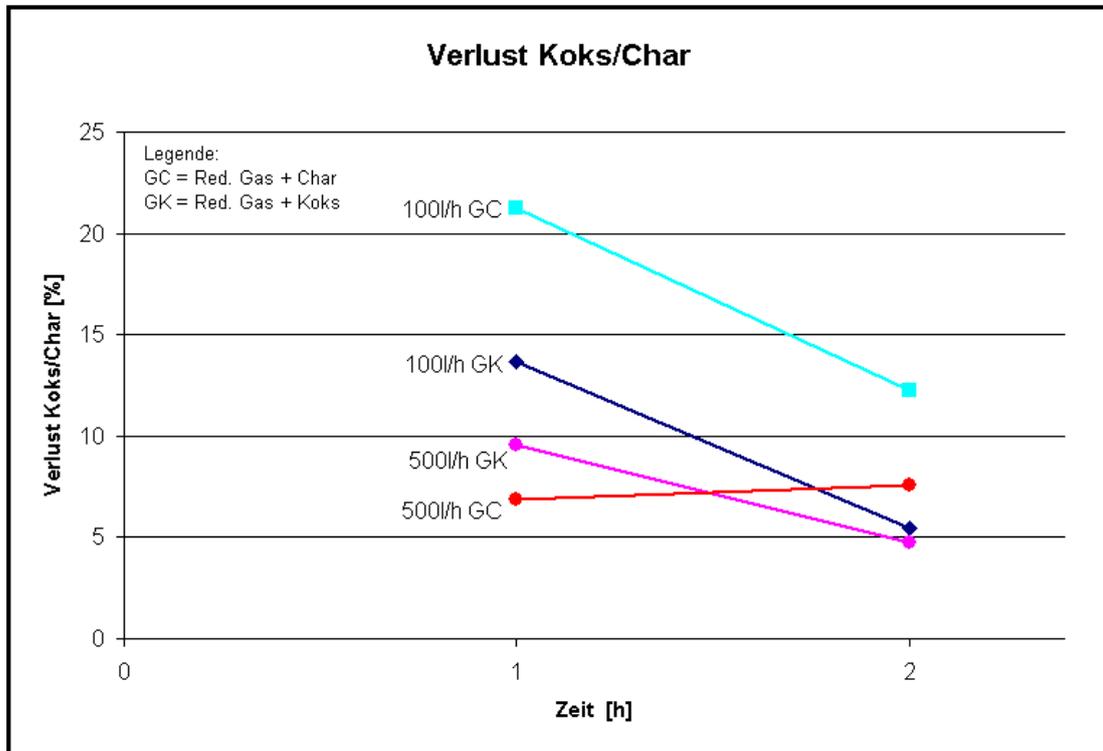


Abbildung 5-13: Verlust Koks/Char im direkten Vergleich

6 Zusammenfassung

Reduktionsversuche mit HCl, Koks, Char und einem Reduktionsgasgemisch (50% N₂, 46%CO, 4%H₂) wurden bei 1100°C in einem Tammannofen durchgeführt. 80g HCl wurden alleine oder mit 15g Koks oder Char in den Ofen eingebracht und 60 oder 120min lang auf Temperatur gehalten und unter einer Gaszufuhr von 100 oder 500l/h reduziert. Hieraus ergaben sich vier Versuchsreihen. Die Versuche mit 100l/h Reduktionsgas bei einer Haltedauer von 60min zeigten die im Vergleich niedrigsten Endreduktionswerte. Das Produkt HCl mit einem Ausgangsreduktionsgrad von 57,5% konnte mit alleiniger Gaszufuhr (daher ausschließlich indirekter Reduktion) auf 71,15% gesteigert werden. Der höchste erreichte Reduktionsgrad wurde mit Chareinbringung erreicht und lag bei 85,57%, der Grad mit Koks bei 74,77%. Der Anteil der direkten Reduktion wurde berechnet und für Char mit 51,37% bestimmt. Eine Verdopplung der Haltedauer auf 120min verbesserte die Ergebnisse bei alleiniger Gasfahrweise auf 84,27% und bei Char auf 91,19%. Damit einhergehend wurde der Anteil der direkten Reduktion auf 20,54% gesenkt. Eine Verfünffachung der Gasmenge bei 60min Haltedauer führte zu Reduktionsgraden von 86,67% (reine Gasfahrweise) und maximal 94,05% mit Char. Bei Verdoppelung der Haltedauer verbesserten sich die Reduktionsgrade weiter auf 90,28% (reine Gasfahrweise) und maximal 96,50% mit Char. Die Grade für Koks lagen mit 90,15% (60min) und 94,46% (120min) jeweils genau dazwischen. Mit dem Erhöhen der Gasmenge einhergehend ist ein Absinken des Anteils der direkten Reduktion festzustellen. Dieser Anteil liegt bei 500l/h und 120min Haltedauer mit Char bei 15,95% und mit Koks bei 11,31%. Allgemein liegt der direkte Reduktionsanteil bei Versuchen mit Char höher als mit Koks. Insgesamt kann festgestellt werden, dass eine Einbringung von Char oder Koks den Reduktionsgrad signifikant erhöht durch die zusätzliche Produktion von CO im Prozess (Boudouard Reaktion). Eine Steigerung des energetisch günstigeren, exothermen, indirekten Reduktionsanteils, kann nur mit einer deutlichen Erhöhung der Gasmenge erreicht werden. In allen Versuchen ergab sich ein höherer Reduktionsgrad nach der Reihenfolge Red. Gas→Red. Gas+Koks→Red. Gas+Char.

Literaturverzeichnis

- [1] Kopfle, J. and R. Hunter, Direct reduction's role in the world steel industry, *Ironmaking and Steelmaking* 35 (2008), 4, 254-259.
- [2] Gojić M. and S. Kožuh, Development of Direct Reduction Process and Smelting Reduction Process for the Steel Production, *Kem. Ind.* 55 (2006), 1, 1-10.
- [3] 2009 World Direct Reduction Statistics, www.midrex.com, abgerufen am 9. Februar 2011.
- [4] Dash, R.N. and Ch. Das, Recent Developments in Iron and Steel Making Industry, *Journal of Engineering Innovation and Research* 1 (2009), 1, 23-33.
- [5] Steinmetz, E., R. Steffen und R. Thielmann, Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der Verfahren zur Direktreduktion und Schmelzreduktion von Eisenerzen, *Stahl u. Eisen* 106 (1986), 9, 421-429.
- [6] Manning, C.P. and R.J. Fruehan, Emerging Technologies for Iron and Steelmaking, *Journal of Minerals, Metals and Materials Society* 53 (2001), 10, 36-44.
- [7] Kurunov, I.F., Blast-Furnance smelting in China, Japan, North America, Western Europe and Russia, *Metallurgist* 54 (2010), 1-2, 114-126.
- [8] Wakelin, D.H. (ed.) and R. J. Fruehan (ed.), *The Making, Shaping and Treating of Steel*, Auflage 11, The AISE Steel Foundation, USA, 1999.
- [9] Tappeiner, T., Ganzheitliche Betrachtung des Einsatzes von LRI (Low Reduced Iron) im Hochofen zur CO₂-Minimierung, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2011.
- [10] McClelland, J., A Layman's Guide to the MIDREX[®] and KOBE Steel, RHF Technologies, Special Report Winter 2007/2008, 4-8.
- [11] Klingelhöfer, H.-J. und G. Rottmann, Stand und Entwicklung des MIDREX[®]-Direktreduktionsverfahrens, *Stahl u. Eisen* 98 (1978), 23, 1213-1218.

- [12] Duarte, P., ENERGIRON[®] Direct Reduction Technology, IAS, Rosario, Argentinien, (2007).
- [13] Quintero R., HYL III[®]: Status and Trends, Gorham/Interrech Conference on Iron & Steel Scrap, Scrap Substitutes and Direct Steel Making, Atlanta, USA, (1995), 1-14.
- [14] Weiss, B., Charakterisierung der Reaktionskinetik von Hämatit mit H₂-reichen Gasgemischen bei hohem Druck, Diplomarbeit, TU Wien, 2006.
- [15] Lucena, R., R. Whipp and W. Albarran, The Orinoco Iron FINMET[®] Plant Operation, STAHL 2006 Crossing Frontiers, Düsseldorf, Deutschland, (2006).
- [16] Plaul, F-J., C. Böhm and J. Schenk, Fluidized-bed technology for the production of iron products for steelmaking, The Journal of The Southern Institute of Mining and Metallurgy 108 (2009), 2, 121-128.
- [17] Habermann, A., Kinetik der Eisenerzreduktion in der Wirbelschicht, Dissertation, TU Wien, 2001.
- [18] Pressemitteilung SIEMENS VAI vom 16. November 2007, www.siemens.com, abgerufen am 15. Februar 2011.
- [19] Hoffmann, J.P., Presidential Adress: Oxygen-coal in-bath smelting reduction- a future process for the production of iron and stainless steel, Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy 92 (1992), 08/09, 253-273.
- [20] Prattes, W., Die technologische Entwicklung des COREX[®]-Verfahrens, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2002.
- [21] Neuper, E., Untersuchung der Bewegung der Schüttung im COREX[®]/FINEX[®]-Einschmelzvergaser, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2008.
- [22] Wiesinger, H. A., Bewertung der Wasserstoffschmelzreduktion zur Stahlerzeugung, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2000.
- [23] European Commission (ed.), Production of Iron and Steel, 2009.
- [24] Grill, W., Ch. Böhm, K. Wieder und U. Schmidt, COREX[®]/FINEX[®]- prepared for the present and future iron making challenges, Siemens VAI Metals Symposium 2009, Linz, Österreich, (2009), 1-10.
- [25] Böhm, C., R. Millner, J. Stockinger and L. Gould, Greenhouse Gas Emissions and the Iron & Steel Industry, With Focus on COREX[®] Technology, *la metallurgia italiana* 10 (2004), 79-83.
- [26] Joo, S., H. G. Kim, O. Lee, J. L. Schenk, U. R. Gennari and F. Hauzenberger, FINEX[®]: a new process for production of hot metal from fine ore and coal, *Scandinavian Journal of Metallurgy* 28 (1999), 178-183.

- [27] Gudenau, H. W., J. Hochhaus and R. Degel, Fluidized bed technology for the direct and smelting reduction process, International Seminar Environmental Protection and new technologies in the iron and steel industry, Belo Horizonte, Brasil, (1995).
- [28] Usachev, A. B., V. A. Romenets, V.E. Lekherzak and A. V. Balasanov, Modern Process for the coke-less production of iron, Metallurgist 46 (2002), 3-4, 117-130.
- [29] Gudenau, H. W., Eisenerzreduktion in der Wirbelschicht mit wasserstoffreichen Gasen- Abschlußbericht, technische forschung stahl, Aachen, Deutschland, 1998.
- [30] Chatterjee, A. and M. Raj, Present and future of direct reduction in India and the rest of the world, Ironmaking and Steelmaking 37 (2010), 7, 482-487.
- [31] Donskoi, E. and D.L.S. McElwain, Estimation and Modeling of Parameters for Direct Reduction in Iron Ore/Coal Composites: Part I Physical Parameters, Metallurgical and Materials Transactions B 34B (2003), 2, 93-102.
- [32] Ahn, S., J. Schenk and Ch. Thaler, Influence of Auxiliary Fuel Injection to Tuyeres on Flame Temperature and Flooding Limits in the FINEX[®]-Prozess A theoretical Investigation, Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 155 (2010), 11, 518-522.
- [33] Kumar, P., P.K. Gupta and M. Ranjan, Operating experiences with COREX[®] and blast furnace at JSW Steel Ltd., Ironmaking and Steelmaking 35 (2008), 4, 260-263.
- [34] Böhm, Ch. And W. Grill, COREX[®] LRI- A Whole New Ball Game, metals&mining (2009), 3, 42-43.
- [35] Hismelt Corporation, Alternative Process for Ironmaking without Coke- The Hismelt Process & its relevance to India, Steelrise, Jamshedpur, Indien, (2008).
- [36] Kepplinger, W., Actual State of smelting-reduction process in ironmaking, Stahl und Eisen 129 (2009), 7, 43-51.
- [37] Goldsworthy, T. and S. Gull, Hismelt- The New Technology for Iron Production, SEASI 2002, Tokio, Japan, (2002), 1-10.
- [38] Burke, P. D. and S. Gull, Hismelt- The Alternative Ironmaking Technology, Smelting Reduction and Ironmaking, Bhubaneswar, Indien, (2002), 1-6.
- [39] Schütze, W., HBI- Hot Briquetting of Direct Reduced Iron No. 11.7, Maschinenfabrik Köppern GmbH & Co. KG, Hattingen, Deutschland, www.koepferndocuments.com, abgerufen am 10. März 2011.
- [40] McKay, J., R. Archer, V. Sahajwalla, D. Young and T. Honeyands, Reoxidation of Hot Briquetted Iron in Salt Water, Metallurgical and Materials Transactions B 31B (2000), 5, 1133-1135.
- [41] Gray, J., V. Sahajalla and R. Paramguru, Kinetics and Mechanism of Corrosion of Laboratory Hot Briquetted Iron, Metallurgical and Materials Transactions B 36B (2005), 10, 613-621.

- [42] HBI Hot Briquetted Iron Association, DRI/HBI Production Worldwide, www.hbia.org, abgerufen 10. März 2011.
- [43] Schütze, W., Evaluation of the Briquettability of Hot DRI from Different Direct Reduction Technologies and Various Ores No. 11.6, Maschinenfabrik Köppern GmbH & Co. KG, Hattingen, Deutschland, www.koepperdocuments.com, abgerufen am 10. März 2011.
- [44] Tanaka, H. and T. Harada HBI Production through Coal-based Direct Reduction and Its Application in Blast Furnace, Tetsu-to-Hagané 92(2006), 12, 1022-1028.
- [45] Ujisawa Y., K. Sunahara, Y. Matsukura, K. Nakano and T. Yamamoto, Effect of HBI Utilization on Blast Furnace Productivity, Tetsu-to-Hagané 92 (2006), 10, 591-600.
- [46] Kaneko, D., M. Davies, O. Tsuchiya and H. Sako, Melting Results of Direct Reduced Iron in Electric Arc Furnace and Properties of Hot Briquetted Iron, Tetsu-to-Hagané 73 (1987), 15, 2116-2121.
- [47] HBI Hot Briquetted Iron Association, The Use of HBI in the EAF, Fact Sheet 5, www.hbia.org, abgerufen am 21. März 2011.
- [48] Sun, S., and W.-K. LU, A Theoretical Investigation of Kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in an Ore/Coal Composite, ISIJ International 39 (1999), 2, 123-129.
- [49] Sun, S., and W.-K. LU, Building of a Mathematical Mode for the Reduction of Iron Ore in Ore/Coal Composites, ISIJ International 39 (1999), 2, 130-138.
- [50] Haque, R., H. S. Ray and A. Mukherjee, Packed bed reduction of iron ore fines by coal fines: effect of operating variables, Ironmaking and Steelmaking 19 (1992), 1, 31-35.
- [51] Aguilar, J., R. Fuentes and R. Viramontes, Simulation of iron ore reduction in a fixed bed, Modelling and Simulation in Material Science and Engineering 3 (1995), 2, 131-147.
- [52] Matsui Y., M. Sawayama, A. Kasai, Y. Yamagata and F. Noma, Reduction Behavior of Carbon Composite Iron Ore Hot Briquette in Shaft Furnace and Scope in Blast Furnace Performance Reinforcement, ISIJ International 43 (2003), 12, 1904-1912.
- [53] Prakash, S., B.K. Dhindaw, and S. Sengupta, Smelting reduction of prerduced iron ore, Ironmaking and Steelmaking 24 (1997), 6, 468-475.
- [54] Baliaesingh, S. and B. Mishra, Kinetics of Iron Ore Reduction by Coal and Charcoal, Bachelorarbeit, National Institute of Technology Rourkela, 2008.
- [55] Moon, J. and V. Sahajwalla, Investigation into the Role of the Boudouard Reaction in Self Reducing Iron Oxide and Carbon Briquettes, Metallurgical and Materials Transactions B 37B (2006), 4, 215-221.
- [56] Seaton, C.E., J. Foster and J. Velasco, Reduction Kinetics of Hematite and Magnetite Pellets Containing Coal Char, Transactions ISIJ 23 (1983), 490-496.

[57] Kaushik, P. and R.J. Fruehan, Mixed burden softening and melting phenomena in blast furnace operation Part1- X-ray observation of ferrous burden, Ironmaking and Steelmaking 33 (2006), 6, 507-519.

[58] Kang, T., S. Gupta and V. Sahajwalla, Characterizing Swelling Behaviour of Iron Oxids during Solid State Reduction for COREX[®] Application and their Implications on Fines Generation, ISIJ International 47 (2007), 11, 1590-1598.

LEBENS LAUF



HERBERT SIKOVČ

Persönliche Angaben

Geburtsdatum: 01.01.1983
Geburtsort: Leoben
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: Österreich
Wohnhaft: Veitsbergweg 17
8700 Leoben
Telefon: 0676 9364342
Email: herbertsikovc@gmail.com

Ausbildung

1989-1993 Volksschule Leoben Seegraben
1993-2001 BRG Leoben I
2002 Präsenzdienst Kaserne St. Michael
2002-2009 Montanuniversität Leoben
Bachelorstudium Metallurgie
Abschluss: Bachelor of Science (BSc.)
Seit 2009 Masterstudium Metallurgie

Zusatzqualifikationen

Ausbildung zum Strahlenschutzbeauftragten (Strahlenschutzakademie Seibersdorf)
Ausgezeichnete Computerkenntnisse
Sprachkenntnisse: Englisch, Italienisch (Grundlagen) und Spanisch (Grundlagen)