



Verhalten von Koks unter hochofenähnlichen Bedingungen

Masterarbeit

eingereicht von

Alexander Paul, BSc.

am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie an der Montanuniversität Leoben
zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

in der Studienrichtung Metallurgie

Leoben, Juni 2013



Kurzfassung

Das Verhalten von Hüttenkoks im Hochofen bildet ein komplexes System aus chemischem Angriff (Reaktion mit CO_2), thermischer Belastung (Temperaturen bis 2300 °C) und mechanischer Beanspruchung (Chargiervorgänge und Last der Möllersäule).

Um die Auswirkungen verschiedener Einflussfaktoren auf die Kokeigenschaften besser zu verstehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen an unterschiedlichen industriell hergestellten und eingesetzten Kokssorten bzw. einem Koks aus den Blasformen eines Hochofens durchgeführt. Eine Methode zur Charakterisierung der Beständigkeit gegen chemische Belastung von Hüttenkoks bietet der Coke Reactivity Index (CRI), laut ISO 18894, der die Basis der experimentellen Arbeit darstellt und dessen Abwandlungen ein Hauptbestandteil dieser Arbeit sind. Weiters spielt das Festigkeitsverhalten des Koks im Prozess eine bedeutende Rolle und wird mittels Coke Strength after Reaction Index (CSR) dargestellt. Dieser steht in engem Zusammenhang mit dem CRI. Der Einfluss der chemischen Analyse und der Begleitelemente im Koks auf den CRI (vor allem Alkalien haben eine starke Auswirkung) stellt einen weiteren Punkt der Untersuchungen dar. Den Abschluss bildet die Messung der spezifischen Oberfläche mittels B.E.T.-Analyse.

Im Zuge dieser Arbeit konnten als Ergebnis einerseits der Zusammenhang zwischen Reaktivität und Festigkeit gezeigt werden, andererseits konnte eine Abhängigkeit dieser Kennwerte von der chemischen Analyse, der spezifischen Oberfläche und der Korngröße der Kokssorten wiedergegeben werden.

Abstract

The behaviour and performance of coke in a blast furnace is based on a complex system of chemical attack (reaction with CO_2), thermal stress (temperatures up to $2300\text{ }^\circ\text{C}$) and mechanical strain (load processes and strain of the batch).

For a better understanding of the parameters that are affecting coke properties, investigations were done on different, industrial produced and processed coke samples as well as on one sample taken from the tuyeres of the blast furnace. An established method for characterizing the effect of chemical attack, the Coke Reactivity Index (CRI), according to ISO 18894, was applied and represents the basis of the experimental work. Furthermore, the modification of the test parameters is a major part of this thesis. The strength of the coke during the process plays an important role and is measured with the Coke Strength after Reaction index (CSR). This value is closely related to the CRI. The influence of the chemical analyses and the accompanying elements of the coke samples (alkalis have a big influence) are also investigated. Additionally the specific surface area of the samples was measured and correlated to the CRI by means of the B.E.T.-method.

Within this research work, the correlation of reactivity and strength as well as the dependence of these parameters on the chemical analysis, specific surface area and size fraction of the coke samples could be pointed out.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, das 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.

Alexander Paul

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	II
Abstract.....	III
Eidesstattliche Erklärung	IV
Inhaltsverzeichnis	V
Akronyme.....	VII
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Theoretischer Teil.....	2
2.1 Herstellung und Anwendung von Koks	2
2.2 Anforderungen an Koks	5
2.2.1 Mechanische Belastung	7
2.2.2 Chemischer Angriff	8
2.2.3 Thermische Anforderung	12
2.3 Eigenschaften und Einflussfaktoren auf den Koks	12
2.3.1 Spezifische Oberfläche und Korngröße des Kokes.....	13
2.3.2 Chemische Analyse	16
3 Experimentelle Durchführung	19
3.1 Chemische Analyse	19
3.2 B.E.T.-Oberflächenmessung.....	20

3.3	Coke Reactivity Index (CRI).....	23
3.4	Coke Strength after Reaction (CSR).....	30
3.5	Raman- Spektroskopie	31
4	Ergebnisse	32
4.1	Rohmaterial	32
4.1.1	Chemische Analyse	32
4.1.2	Spezifische Oberfläche.....	34
4.2	Coke Reactivity Index (CRI).....	35
4.3	Coke Strength after Reaction (CSR).....	43
5	Interpretation der Versuchsergebnisse und Vergleich mit der Literatur .	44
5.1	Rohmaterial	44
5.1.1	Chemische Analyse	44
5.1.2	Spezifische Oberfläche.....	49
5.2	CRI versus CSR	50
6	Zusammenfassung	53
7	Literaturverzeichnis.....	54

Akronyme

$\%_{\text{ash}}$	Gewichtsprozent der Asche
B_{ash}	Aschebasizitätsindex
B.E.T.	Brunauer- Emmett- Teller
BF	Bergakademie Freiberg
C	B.E.T.- Konstante
C_c	Kohlenstoffgehalt des Kokes
CRI	Coke Reactivity Index
CSR	Coke Strength after Reaction
LfM	Lehrstuhl für Metallurgie
m_0	Einwaage vor Reaktion
m_1	Rückwaage nach Reaktion
m_2	Masse der Kornfraktion größer 10 mm nach Trommeln
M_c	Molmasse von Kohlenstoff
n	Molzahl
NEM	Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie
NI	Volumen in Liter unter Normbedingungen (1,01325 bar, 0 °C)
Nm^3	Volumen in Kubikmeter unter Normbedingungen (1,01325 bar, 0 °C)
p	Druck

p_0	Referenzdruck
PCI	Pulverized Coal Injection
R	Gaskonstante
RE	Roheisen
T	Temperatur
V	Volumen
V_a	adsorbierte Volumen
VASD	voestalpine Stahl Donawitz
VASL	voestalpine Stahl Linz
V_m	Volumen der Monolage

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schnitt durch eine Koksbatte [1].....	3
Abbildung 2-2: Schnitt durch eine Kokskammer [1]	4
Abbildung 2-3: Koks- und Ersatzreduktionsmittelverbrauch im Jahresdurchschnitt [3].....	5
Abbildung 2-4: Schnitt durch einen Hochofen mit dem Einfluss der Koksqualität [9].....	6
Abbildung 2-5: Temperaturzonen eines Hochofens mit den Belastungen des Kokes [10]..	7
Abbildung 2-6: Gesamtfallhöhe des Kokes in der Kokerei und im Hochofen [11]	8
Abbildung 2-7: Abbrand des Kokes nach dem Ausdrücken.....	9
Abbildung 2-8: Gleichgewicht der Boudouard- Reaktion für unterschiedliche Drücke und Kohlenstoffaktivitäten [12]	10
Abbildung 2-9: Aufkohlung des Roheisens im Eisen- Kohlenstoff- Diagramm [29].....	11
Abbildung 2-10: Zusammenhang zwischen CRI und CSR [15]	13
Abbildung 2-11: Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und CRI [17].....	14
Abbildung 2-12: Schematischer Ablauf der Reaktion von Koks mit Reaktionsgas [16].....	15
Abbildung 2-13: Einfluss von KCl auf die Reduktion von Eisen [19].....	16
Abbildung 2-14: Einfluss von Alkali-, Erdalkalimetallen und Fe_2O_3 [20].....	17
Abbildung 2-15: CRI in Abhängigkeit des Aschebasizitätsindex [20].....	18
Abbildung 3-1: De- bzw. Adsorptionsisotherme [22]	21
Abbildung 3-2: Quantachrom NOVA 2000 B.E.T.-Oberflächenmessung	22

Abbildung 3-3: Temperaturverlauf und Gaszusammensetzung nach ISO 18894 [24]	23
Abbildung 3-4: Apparativer Aufbau laut ISO 18894 (Dimensionen in mm) [25]	24
Abbildung 3-5: Kokskörner rechts vor und links nach der Reaktion	25
Abbildung 3-6: Reaktionstestanlage am LfM	26
Abbildung 3-7: Abwandlung der Gaszusammensetzung der Versuche	27
Abbildung 3-8: Aufbau des Trommeltests nach ISO 18894 (Dimensionen in mm) [25]	30
Abbildung 3-9: Markierte Kokskornhälfte	31
Abbildung 4-1: CRI- Messung nach ISO 18894	38
Abbildung 4-2: CRI- Messung nach ISO 18894 und mit Korngröße 12,5-16 mm	39
Abbildung 4-3: Gewichtsabbaukurven mit unterschiedlicher Gaszusammensetzung	40
Abbildung 5-1: Einfluss von Fe_2O_3 , CaO und MgO auf den CRI	45
Abbildung 5-2: Einfluss des Verhältnisses von Na_2O zu K_2O auf den CRI	46
Abbildung 5-3: Einfluss des Aschebasizitätsindex auf das Verhalten des CRI	46
Abbildung 5-4: Vergleich der Gehalte an Fe_2O_3 , CaO und MgO mit Literaturdaten [20]	47
Abbildung 5-5: Vergleich der Literaturdaten mit den Ergebnissen der CRI-Messung über das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ [20]	48
Abbildung 5-6: Vergleich der Literaturdaten mit den Messergebnissen über den Aschebasizitätsindex [20]	48
Abbildung 5-7: CRI über die spezifische Oberfläche nach B.E.T.	49
Abbildung 5-8: Vergleich der B.E.T.- Messung mit Literaturwerten [17]	50
Abbildung 5-9: Zusammenhang zwischen CRI und CSR	51
Abbildung 5-10: Vergleich der CRI- und CSR-Werte mit Literaturdaten [15]	52

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Chemische Sollanalyse von Hüttenkoks	7
Tabelle 3-1: Versuchsparameter CRI- Test.....	29
Tabelle 4-1: Chemische Analyse des Kokes	33
Tabelle 4-2: Chemische Analyse der Asche	33
Tabelle 4-3: Ergebnisse der B.E.T.- Messung vom Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie (NEM) und von der Bergakademie Freiberg (BF) in [m ² /g].....	34
Tabelle 4-4: Ergebnisse der CRI- Messung für die Versuche nach ISO 18894	35
Tabelle 4-5: Ergebnisse der CRI- Messung mit einer Kornfraktion von 12,5-16 mm	36
Tabelle 4-6: Ergebnisse der CRI- Messung bei der Versuchsserie mit Mischgas CO ₂ /N ₂	36
Tabelle 4-7: Ergebnisse der CRI- Bestimmung bei der Versuchsserie mit N ₂	37
Tabelle 4-8: Einfluss der Korngröße auf das Reaktionsverhalten.....	40
Tabelle 4-9: Ergebnisse der Molbilanz von Reaktionsgas und Koks unter Gleichgewichtsbedingungen.....	42
Tabelle 4-10: Ergebnisse der CSR- Messung nach dem Trommeln.....	43

1 Einleitung

Koks stellt für den Prozess der Roheisengewinnung über die Hochofenroute ein wichtiges Einsatzmaterial dar. Aus Kostengründen, wird zunehmend versucht, Koks einzusparen, durch Substitution mit Ersatzreduktionsmitteln wie PCI, Schweröl und Kunststoff. Dennoch bleibt die Verwendung von Koks im Hochofen unerlässlich. Neben der Wirkung als Reduktionsmittelträger und Wärmelieferant hängen die Eigenschaften des Kokses im Hochofen, im Bezug auf Durchgasbarkeit, Drainagewirkung und Stützwirkung, maßgeblich vom Ausgangsmaterial und dessen Verhalten beim Durchwandern des Hochofens ab.

Dabei spielt der Verkokungsprozess eine entscheidende Rolle und bestimmt, neben der Qualität der Ausgangskohle, die Eigenschaften des Kokses mit. Um die Qualität des Kokses quantifizieren zu können, findet die Norm ISO 18894 Verwendung. Diese beschreibt die Parameter und Versuchsdurchführung zur Bestimmung sowohl der Reaktivität, mittels CO₂-Begasung, als auch der Festigkeit des Kokses nach der Reaktion mit Hilfe eines Trommelvorgangs.

Weiters wird das Koksverhalten von der aktiven Oberfläche und den Begleitelementen, die sich im Koks befinden, mitbestimmt. Vor allem Alkalimetalle beeinflussen die Eigenschaften und die Qualität des Kokses. Da sich diese durch den Alkalienkreislauf im Hochofen anreichern, muss darauf ein besonderes Augenmerk gelegt werden.

In dieser Arbeit werden zuerst, nach einigen kurzen Ausführungen zur Herstellung und Anforderung an Hüttenkoks, die Ergebnisse von Untersuchungen zur Charakterisierung der Kokseigenschaften zusammengefasst. Es folgt eine Beschreibung der Versuchsanlagen, der durchgeführten Versuche und den dazugehörigen Parametern. Die Ergebnisse werden in einem eigenen Kapitel dargestellt. Den Abschluss bilden ein Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten und der Versuch diese für die Anwendung der verschiedenen Kokssorten in großindustriellen Hochöfen zu interpretieren.

2 Theoretischer Teil

Um ein besseres Verständnis für die Relevanz ausreichender bzw. guter Kokseigenschaften für den Hochofenprozess zu erhalten, wird im folgenden Kapitel ein Gesamtüberblick einerseits über Herstellung von Hüttenkoks und andererseits über die Anwendung von Koks im Hochofen gegeben. Die Anforderungen an Koks vor und während des Prozesses werden getrennt in mechanische, chemische und thermische Beanspruchungen betrachtet und schließlich die wesentlichsten Einflussfaktoren auf die Eigenschaften zusammengefasst.

2.1 Herstellung und Anwendung von Koks

Der erste Schritt bei der Verkokung ist das Aufbereiten der Kohle, wobei eine Mahlung derselben und ein Mischen unterschiedlicher Sorten zur Eigenschaftseinstellung durchgeführt werden. Die fertige Kohlemischung gelangt über Förderanlagen zum Füllwagen der Koksbatte, wo sie in eine Vorform gefüllt und in manchen Kokereien gestampft wird. Im Anschluss erfolgt das Chargieren der Kohle in die Kokskammern, wo der Verkokungsprozess startet. Einen Schnitt durch eine Koksbatte zeigt **Abbildung 2-1** [1,2].

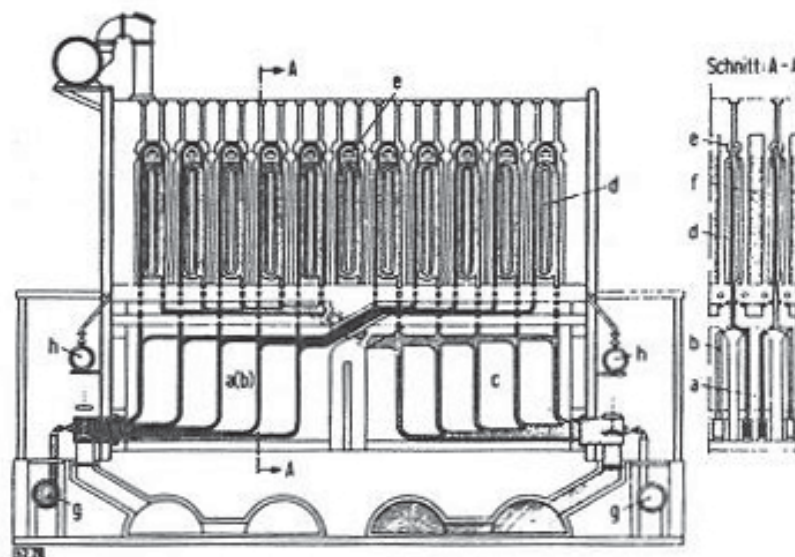


Abbildung 2-1: Schnitt durch eine Koksbatterie [1]

- a) luftzuführende Regeneratorhälfte
- b) gaszuführende Regeneratorhälfte
- c) abgasführende Regeneratorhälfte
- d) Zwillingssheizzug für Kreisstromheizung
- e) Differentialbeheizung
- f) Ofenkammer
- g) Zuführungsleitung für Schwachgas
- h) Zuführungsleitung für Starkgas

Der Verkokungsprozess findet bei 1050-1140 °C statt und dauert zwischen 20 und 24 Stunden. Während dieses Prozesses durchläuft die Kohle verschiedene Garstufen, die aufgrund der Temperatur unterschieden werden können. Zu Beginn steigt die Temperatur von Chargiertemperatur bis auf 100 °C, wobei die zu anfangs noch feuchte Kohle trocknet. Im Temperaturfenster zwischen 100 und 350 °C beginnen die noch in der Kohle festgehaltenen Gase, wie CO₂, CH₄ und H₂, zu entweichen, wohingegen die äußere Struktur fast unverändert bleibt. Ein Erweichen des Aufgabegutes findet bei Temperaturen zwischen 350 und 480 °C statt. In dieser, nur wenige Millimeter breiten, plastischen Zone finden bereits intensive thermische Zersetzungen statt, die auch für die anschließende Porosität des Kokes verantwortlich ist. Nach Einsetzen der Wiederverfestigung bildet sich ein kompakter, verschmolzener Kuchen. Zwischen 480 und 600 °C tritt, bedingt durch die Wiederverfestigung, eine Kontraktion ein, die zu Spannungen und Rissen im Halbkoks führt. Des Weiteren modifiziert sich die Struktur des Kokes in Richtung Garkoks. Im Temperaturbereich zwischen 600 und 1100 °C verändert sich die Struktur des Kokes weiter

hin zum Graphitgitter, wobei ein Ausgasen von Zersetzungsprodukten stattfindet. **Abbildung 2-2** zeigt einen Schnitt durch eine Kokskammer zu verschiedenen Garzeiten wo die unterschiedlichen Zonen und die dazugehörigen Temperaturprofile dargestellt sind [1].

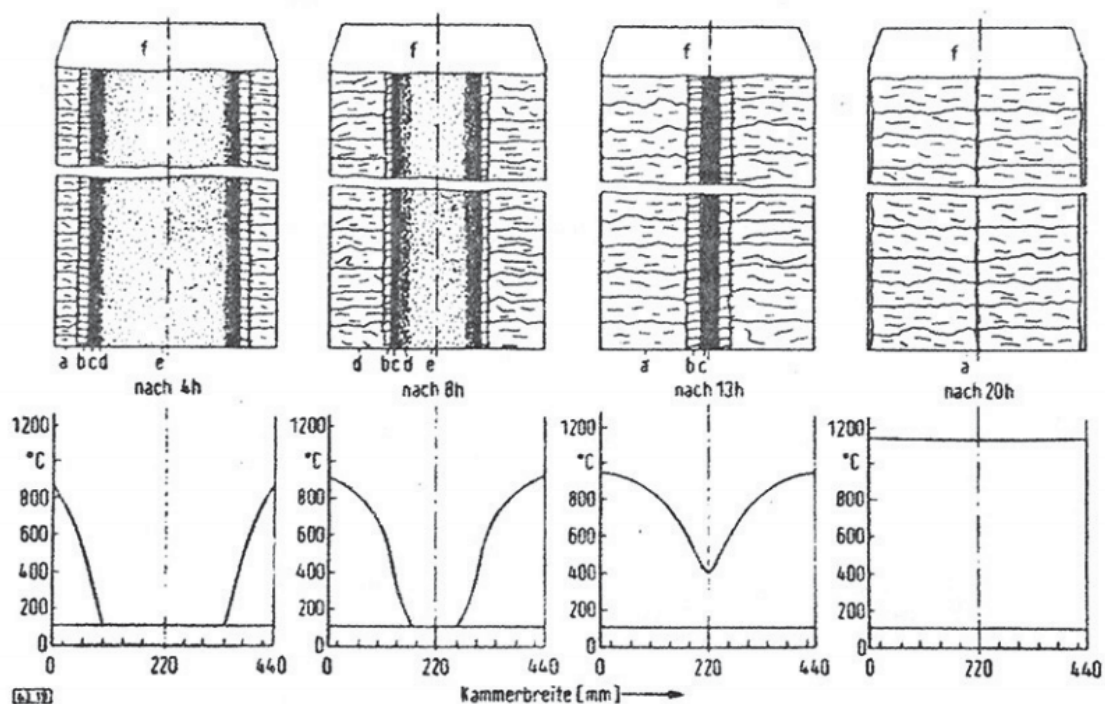


Abbildung 2-2: Schnitt durch eine Kokskammer [1]

- a) 600-1100 °C, Koks
- b) 480-600 °C, Halbkoks
- c) 450-480 °C, plastischer Bereich
- d) 100-350 °C, vorentgaste Kohle
- e) <100 °C, feuchte Kohle
- f) Gassammelraum

Bei der Verkokung entstehen erhebliche Mengen an Rohgas, das Teer, Benzol, H_2S und andere Gaskomponenten enthält. In verschiedenen Reinigungsprozessen findet eine Aufbereitung des Rohgases hin zum Reingas statt. Dieses Reingas, mit einem Heizwert von ca. 18850 kJ/Nm^3 , wird zu 50 % zur Beheizung der Koksbatterie verwendet, der Rest geht an andere Abnehmer [2].

Mr. Marcin Walas, Mitarbeiter einer polnischen Kokerei, beschreibt die Probleme einer Kokerei folgendermaßen: „Die drei Probleme einer Koksbatterie sind: das Ausdrücken, der CRI- und der CSR-Wert.“ [2]

2.2 Anforderungen an Koks

Der aus der Batterie stammende Koks muss eine Vielzahl von Eigenschaften aufweisen, die für den Einsatz im Hochofen unerlässlich sind. In Hochöfen werden ca. 400 kg/t RE Koks verwendet, wodurch die Hälfte des Beschickungsvolumens aus Koks besteht. **Abbildung 2-3** zeigt den Verbrauch von Reduktionsmitteln im Jahresdurchschnitt in Deutschland [3,5].

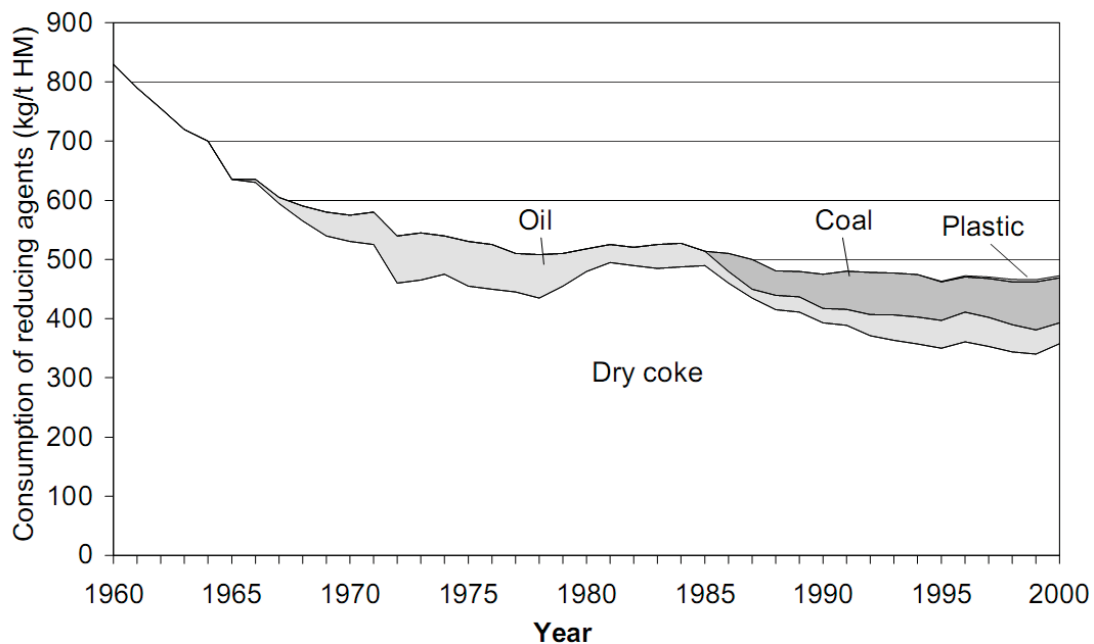


Abbildung 2-3: Koks- und Ersatzreduktionsmittelverbrauch im Jahresdurchschnitt [3]

Der Koks nimmt dabei verschiedene Aufgaben wahr, wie die Bildung eines Stützgerüsts, Erzeugung und Regeneration des Reduktionsgases, als Energieträger und Aufkohlungsmittel sowie als Staubfilter. Das Stützgerüst dient zum einen der Durchgasbarkeit und zum anderen als Drainage für das abfließende Roheisen. Zur Erzeugung des Reduktionsgases verliert der Koks zunehmend seine Bedeutung durch den Einsatz von Ersatzreduktionsmitteln, wie Einblaskohle (Pulverized Coal Injection - PCI), Öl oder Kunststoff. Ebenso ersetzen diese Hilfsstoffe den Koks als Energielieferant [1,3,4].

Um diese Eigenschaften zu erfüllen, muss die Koksqualität richtig eingestellt werden. Als Maß hierfür dienen zum einen der Coke Reactivity Index (CRI) und zum anderen der Index Coke Strength after Reaction (CSR). Diese beiden Größen hängen stark mit der Stückgröße, den chemischen Bestandteilen, den Verkokungsparametern und der Qualität der Ausgangskohle (Kokskohle) zusammen. Die Wechselwirkungen zwischen der Koksqualität und dem Prozess im Hochofen zeigen **Abbildung 2-4** und **Abbildung 2-5** [6].

Wie aus **Abbildung 2-4** hervorgeht, entscheidet die Koksqualität den Hochofenprozess maßgeblich. Eine gute Qualität sorgt für eine gute Durchgasbarkeit, wodurch sich die kohäsive Zone in der Mitte des Ofens nach oben verschiebt. Dadurch wird der Hochofen mittelgänglich betrieben, weshalb es zu einer niedrigeren Belastung der Feuerfestausmauerung kommt [6,7].

Des Weiteren fördert der höherwertige Koks die Drainagenwirkung des abrinnenden Roheisens. Der Tote Mann, der maßgeblich für die Aufkohlung zuständig ist, verschiebt sich nach unten wodurch sich der Ofenraum besser ausnutzen lässt [8].

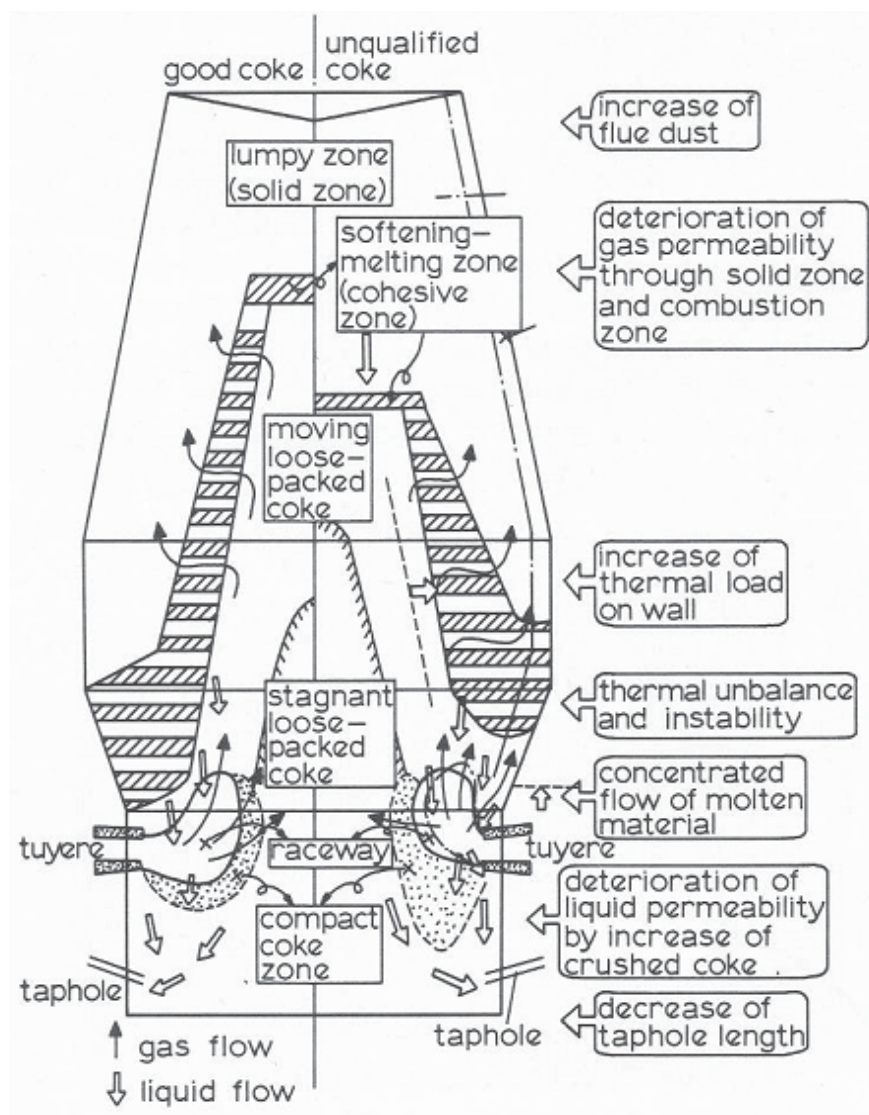


Abbildung 2-4: Schnitt durch einen Hochofen mit dem Einfluss der Koksqualität [9]

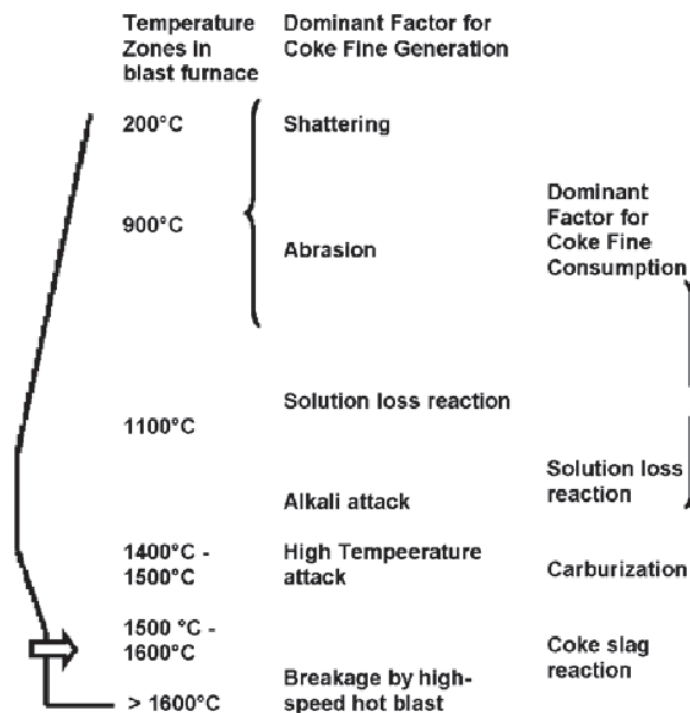


Abbildung 2-5: Temperaturzonen eines Hochofens mit den Belastungen des Kokses [10]

Tabelle 2-1 zeigt die Sollwerte der chemischen Analyse für einen industriell verwendeten Hüttenkoks.

Tabelle 2-1: Chemische Sollanalyse von Hüttenkoks

	Aschegehalt	Wasser	Schwefel	Alkalien	Flüchtige Bestandteile	Chlor
Sorte A	max. 9,3 %	max. 4,5 %	max. 0,6 %	0,3 %	max. 1,1 %	0,03 %
Sorte B	max. 9,0 %	max. 4,5 %	max. 0,6 %	0,4 %	max. 0,9 %	-

2.2.1 Mechanische Belastung

Die mechanische Belastung beginnt schon mit dem Ausdrücken des Kokses, wo die erste Fallhöhe von der Batterie in den Löschwagen überwunden werden muss. Beim weiteren Transport kommt es neben der Zertrümmerung über die Fallhöhe auch zur Abrasion des Stückkokses untereinander, wobei Staub anfällt [11].

Durch die Chargierung in den Hochofen findet eine weitere Zerkleinerung des Kokses statt. Zuerst fällt das zu chargierende Material in die Aufgabemechanik (Gichtverschluss) und

im Anschluss in den oberen Teil des Hochofens (Gicht). Dies führt zur Verringerung der Gesamtkorngröße. Während der langsamen Durchwanderung durch den Schaft reiben die Koksstücke aneinander, wodurch es zur weiteren Zerstörung des Kokses durch Abrasion kommt [11].

Im unteren Teil des Hochofens tritt durch die darrüberliegende Möllersäule eine statische Belastung des Kokses auf. Der Koks wirkt hier als Stützgerüst, wofür er noch ausreichend Festigkeit benötigt. Zusätzlich dazu kommt es zur thermischen und chemischen Belastung. **Abbildung 2-6** zeigt die, für die Zerfall verantwortliche Fallhöhe sowohl in der Kokerei als auch im Hochofen in unterschiedlichen europäischen Staaten [11].

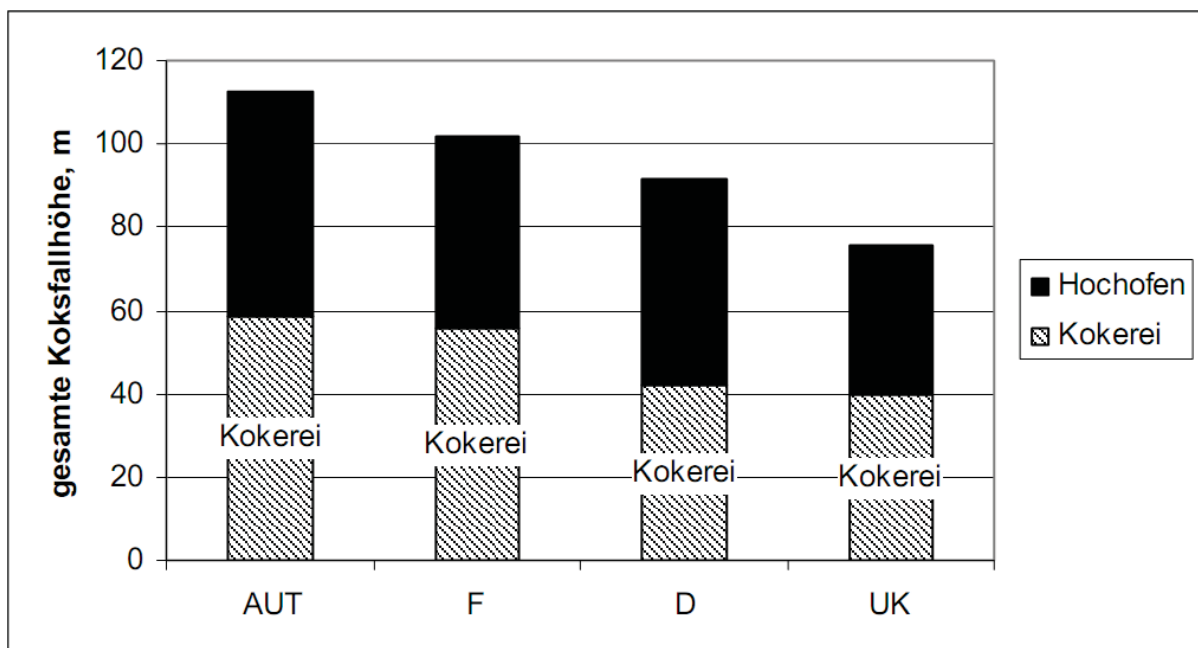


Abbildung 2-6: Gesamtfallhöhe des Kokses in der Kokerei und im Hochofen [11]

2.2.2 Chemischer Angriff

Der chemische Angriff startet mit dem Ausdrücken des Kokses aus der Batterie. Der noch 1100 °C heiße Koks beginnt mit dem Luftsauerstoff zu brennen laut **Gleichung 2-1**. **Abbildung 2-7** zeigt dieses Phänomen [12].



Gleichung 2-1

Um den Verlust in Grenzen zu halten, muss der Koks möglichst rasch gekühlt werden. Dies erfolgt mit Wasser und wird als „Löschen“ bezeichnet. Dabei spielt die heterogene

Wassergas-Reaktion (**Gleichung 2-2**) eine große Rolle, da auch hierbei Kohlenstoff abgebaut wird [12].



Gleichung 2-2

Mit dem Löschen erfolgt auch die Einstellung des Wassergehalts im Koks.



Abbildung 2-7: Abbrand des Kokes nach dem Ausdrücken

Im oberen Teil des Hochofens fällt die chemische Belastung moderat aus. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Beanspruchung des Kokes zu, vor allem verschiebt sich das Boudouard- Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur in Richtung CO und damit in Richtung Koks-Verbrauch (**Gleichung 2-3**). **Abbildung 2-8** zeigt rechts das Gleichgewicht der Boudouard- Reaktion bei unterschiedlichen Drücken und links jenes bei differenzierten Kohlenstoffaktivitäten. Dabei verschiebt es sich mit sinkendem Druck zu niedrigeren Temperaturen. Die Aktivität erhöht die Gleichgewichtstemperatur mit Erniedrigung der Werte [12].



Gleichung 2-3

Durch das Einblasen von Ersatzreduktionsmitteln (z.B. Kunststoff) nimmt auch die Wassergas-Reaktion eine bedeutende Rolle beim Abbau vom Koks ein. Vor allem Kunststoffe bestehen vor allem aus langkettigen Kohlenwasserstoffen und sind damit wesentlich am Wasserstoffeintrag in den Hochofen beteiligt.

Einen weiteren Angriff auf den Koks stellt die direkte Reduktion von FeO und Begleitelementen wie SiO₂ und MnO dar. Dies erfolgt in der metallurgischen Zone des Hochofens nach der Reduktion des FeO zu metallischem Eisen [12].

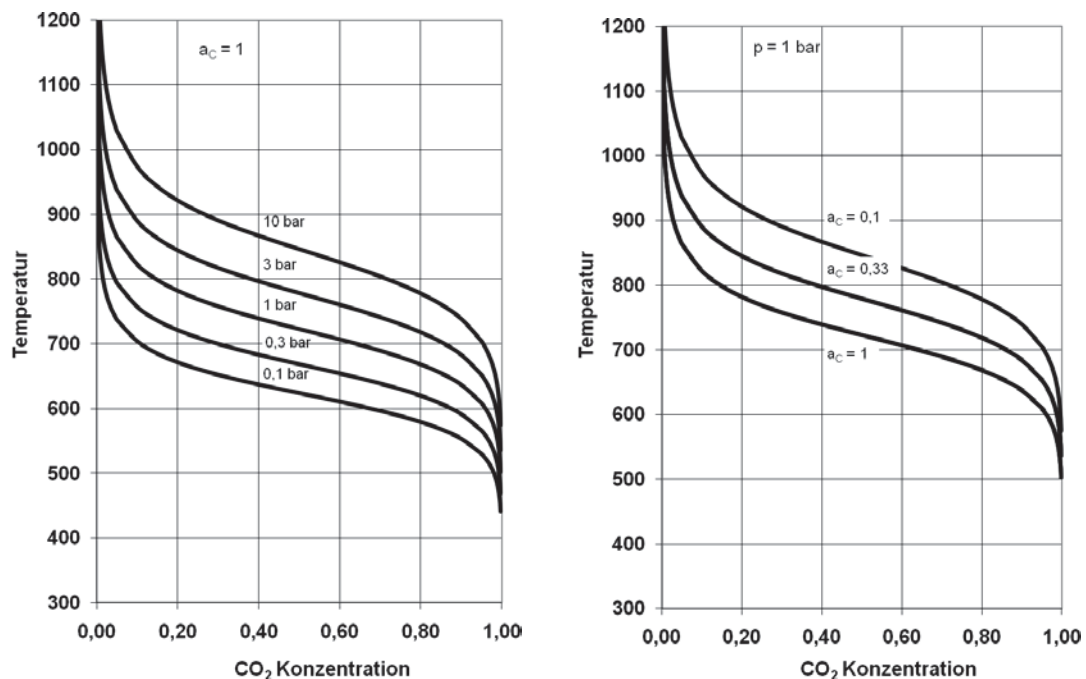


Abbildung 2-8: Gleichgewicht der Boudouard- Reaktion für unterschiedliche Drücke und Kohlenstoffaktivitäten [12]

Im Bereich des Toten Mannes erfolgt die Aufkohlung des Roheisens laut **Gleichung 2-4** [13].



Gleichung 2-4

Dies bewirkt ebenso eine Verringerung des Koksvolumens. Nach der Reduktion des Erzes zu Eisen beginnt die Aufkohlung. Die Aufkohlung ist ein metallurgischer Effekt, der im oberen Teil des Toten Mannes abläuft und sich im darunterliegenden Gestell nicht weiter ändert.

Abbildung 2-9 zeigt die Aufkohlung des Roheisens im Fe- Fe₃C- Diagramm.

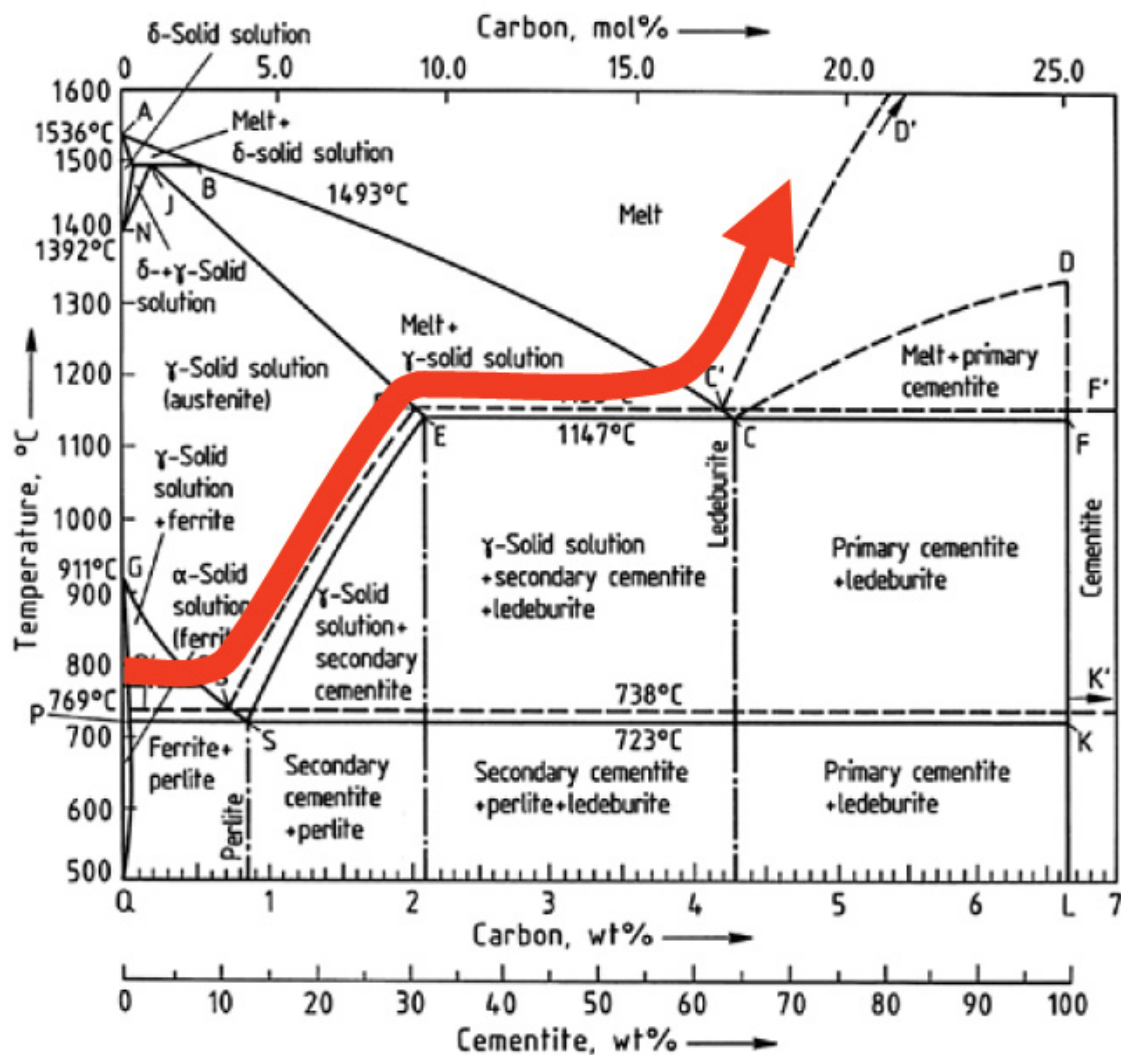


Abbildung 2-9: Aufkohlung des Roheisens im Eisen- Kohlenstoff- Diagramm [29]

Die Lösung des Kohlenstoffes beginnt schon im festen Zustand knapp oberhalb der eutektoiden Temperatur. Die Aufkohlung erhöht sich mit steigender Temperatur entlang der Kohlenstofflöslichkeit des Austeniten. Beim ersten Auftreten der Schmelze löst sich C bis hin zum eutektischen Punkt. Steigt die Temperatur weiter geht die Aufkohlung entlang der C'-D'-Linie.

Im Bereich der Windformen findet die gezielte Umsetzung des Kokses mit dem Luftsauerstoff aus dem Heißwind zu CO_2 bzw. CO statt. Dabei wird sowohl die nötige Wärme als auch das Reduktionsgas gebildet [13].

2.2.3 Thermische Anforderung

Während des Ausdrückens des Kokes und dem Löschen entstehen große Thermospannungen im Rohkoks, die zu Rissen und zur Zerkleinerung des Kokes führt.

Nach dem Chargieren in den Hochofen erfolgt die Erwärmung des Kokes über das Reduktionsgas auf 100 °C, wo die Restfeuchte des Kokes ausgetrieben wird. Dies kann bei der schnellen Umwandlung von flüssiges in gasförmiges Wasser zum Zerbersten des Kokes führen. Bei weiterem Absinken der Möllersäule steigt die Temperatur an und es startet das Abgasen von Hydratwasser bei Temperaturen zwischen 120 – 300 °C. Bei Temperaturen zwischen 380 und 570 °C zersetzen sich die im Erz befindlichen Carbonate laut **Gleichung 2-5** [14].



Zwischen 400 und 550 °C beginnt die Reduktion von Hämatit (Fe_2O_3) zu Magnetit (Fe_3O_4). Die Reduktion des Erzes schreitet mit höherer Temperatur weiter voran. Zwischen 570 und 800 °C startet das Umsetzen von Magnetit in Wüstit und ab 650 °C bis zum Aufschmelzen die Reduktion zu metallischem Eisen. Im Bereich der Windformen findet die Verbrennung des Kokes statt, wobei Temperaturen bis zu 2400 °C erreicht werden [14].

2.3 Eigenschaften und Einflussfaktoren auf den Koks

Wie eingangs erwähnt werden zur Beschreibung der Kokeigenschaften und -eignung für den industriellen Einsatz der CRI- und der CSR- Wert nach ISO 18894 angewandt. Die Koks-Reaktivität (CRI) wird im Labormaßstab bestimmt. Dabei wird eine Probenmenge mit CO_2 begast und der Gewichtsabbau als Resultat der Reaktion des Kokes mit CO_2 gemessen und ins Verhältnis mit dem Ausgangsgewicht gesetzt. Je höher der CRI-Wert ist, desto reaktiver der Koks und damit schlechter geeignet für den Einsatz im Hochofen. Der CSR (Coke Strength after Reaction) spiegelt die Festigkeitseigenschaften des Kokes wider. Das Probenmaterial wird nach der CO_2 -Behandlung in einer Trommel mechanisch beansprucht und die Korngrößenverteilung nach der Trommelbehandlung vermessen. Dabei sollte das Material die ursprüngliche Korngröße nach Möglichkeit beibehalten. Daher ist ein hoher CSR-Wert erwünscht.

Diese beiden Parameter werden von verschiedenen Koks-Eigenschaften entscheidend beeinflusst, wie in den nächsten Absätzen gezeigt werden soll. Zusätzlich stehen CRI und

CSR in einem engen Verhältnis. Den starken Zusammenhang zwischen CRI und CSR stellt **Abbildung 2-10** dar.

Zur Erstellung der Darstellung fanden 60 Kokssorten in unterschiedlichen Qualitäten Verwendung. Bei Kokssqualitäten mit über 60 % CRI treten Abweichungen von der Linearität auf, die einige Autoren mit katalytischen Effekten der Koksminerale begründen. Hochreaktive Kokssorten spielen im Hüttenwesen keine Rolle [15].

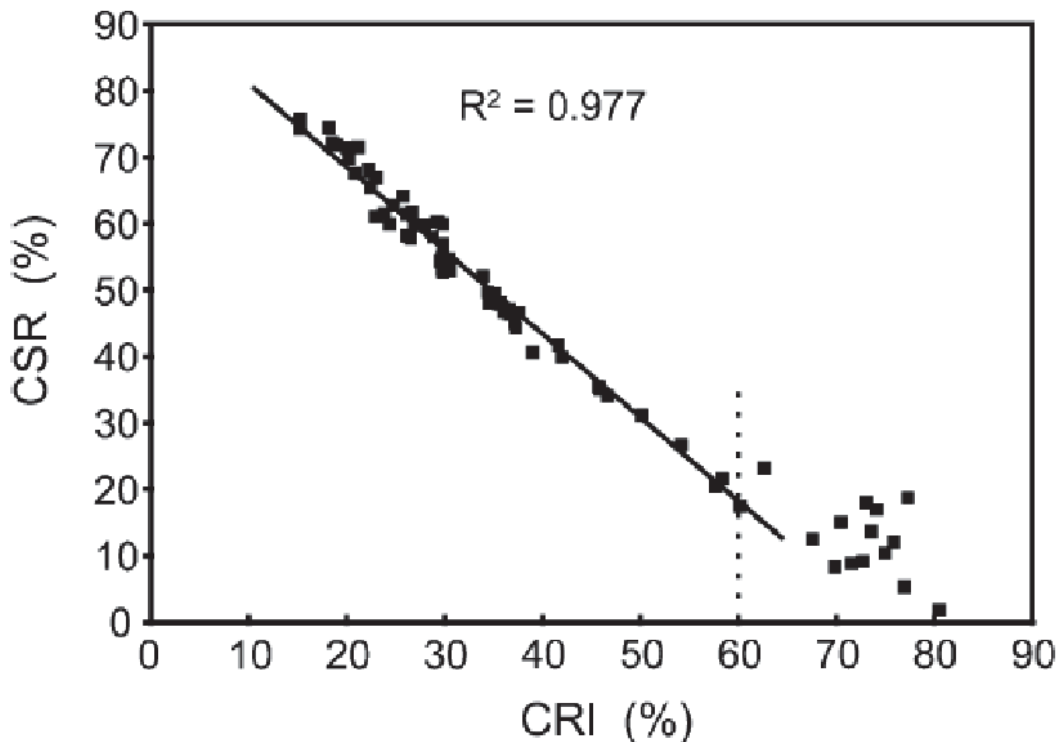


Abbildung 2-10: Zusammenhang zwischen CRI und CSR [15]

2.3.1 Spezifische Oberfläche und Korngröße des Kokses

Der CRI steht im Zusammenhang mit der gemessenen Oberfläche. Dies ist vor allem durch die Kinetik der Reaktion bestimmt. Je größer die spezifische Oberfläche des Kokses, desto besser hat das Reaktionsgas die Möglichkeit, in Kontakt mit dem Material zu kommen und an dessen Oberfläche zu reagieren.

Abbildung 2-11 zeigt diesen direkten Zusammenhang zwischen CRI und der spezifischen Oberfläche [17]. Mit zunehmender Oberfläche ist die Reaktion kinetisch begünstigt und damit steigt die Reaktivität.

Aus denselben Gründen (Reaktionskinetik) wird die Korngröße des eingesetzten Materials Einfluss auf die Reaktivität haben. Kleinere Partikel bieten eine deutlich größere Reaktionsoberfläche und werden damit schneller umgesetzt werden als größere Partikel derselben Masse.

Abbildung 2-12 zeigt schematisch die Teilschritte der Koksumsetzung. Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, dass sich sowohl eine kleinere Partikelgröße als auch eine höhere spezifische Oberfläche, sowie eine größere Porosität günstig auf den Umsatz auswirken.

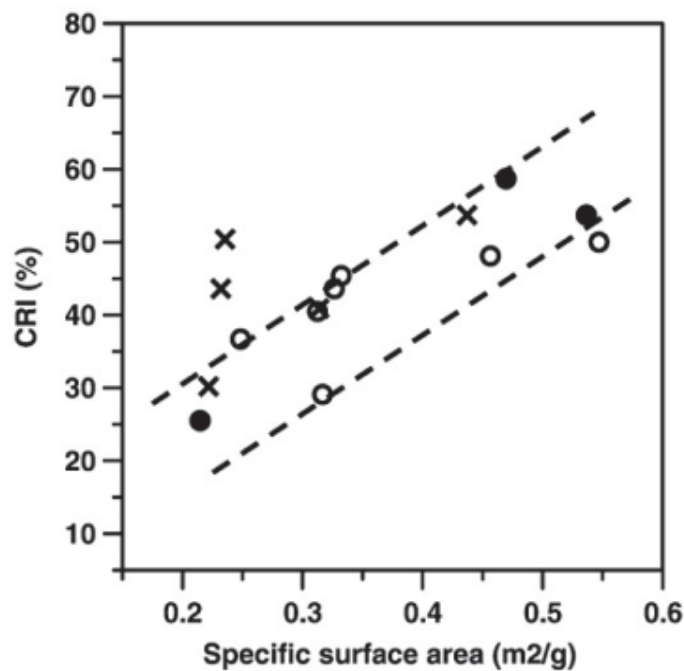


Abbildung 2-11: Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und CRI [17]

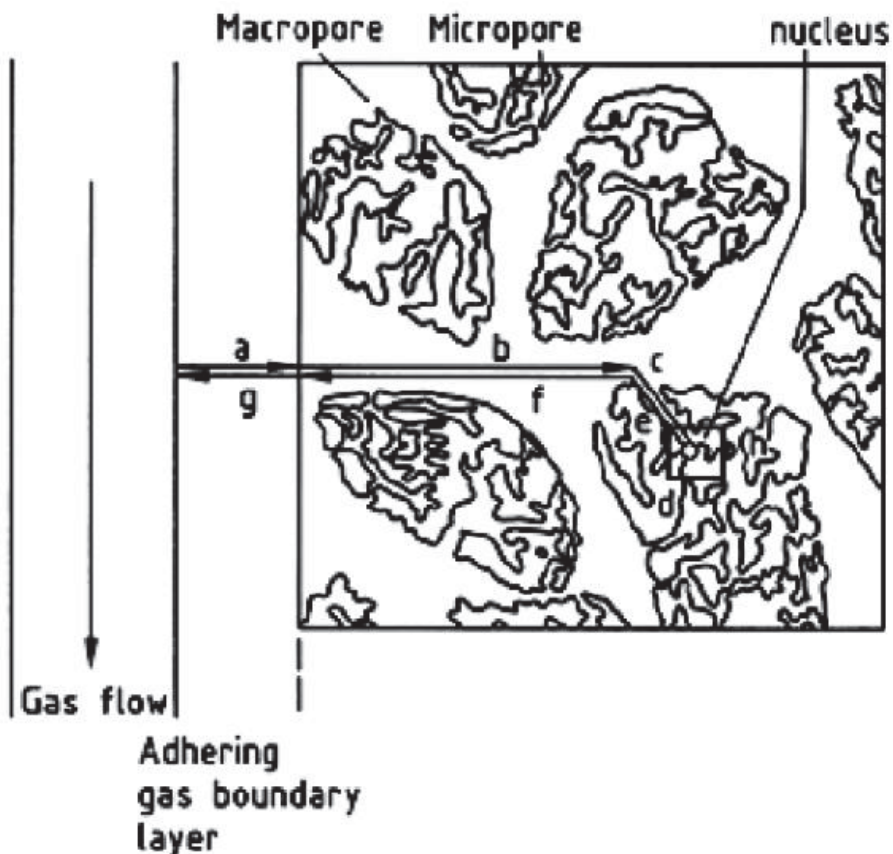


Abbildung 2-12: Schematischer Ablauf der Reaktion von Koks mit Reaktionsgas [16]

Die Reaktion poröser Stoffe mit Gas ist eine Abfolge von Grenzschichtdiffusion, Diffusion in Makro- und Mikroporen sowie Phasengrenzreaktion. Nach dem Schema in **Abbildung 2-12** umfasst dies folgende Schritte:

- a) Diffusion des Reaktionsgases durch die Grenzschicht
- b) Diffusion des Reaktionsgases durch die Makroporen
- c) Diffusion des Reaktionsgases durch die Mikroporen
- d) Oberflächenreaktion
- e) Rückdiffusion des Produktgases durch die Mikroporen
- f) Rückdiffusion des Produktgases durch die Makroporen
- g) Rückdiffusion des Produktgases durch die Grenzschicht

2.3.2 Chemische Analyse

Die Rolle der Alkalimetalle im Hochofen sind ein, seit langem bekanntes, Problem in der Prozessroute. Im Speziellen sind Natriumchlorid (NaCl), Kaliumchlorid (KCl) und deren Cyanide problematisch. Der Großteil der Alkaliverbindungen verlässt den Hochofen mit dem Abgas über die Gicht. Jedoch bleibt ein Teil der Alkalien erhalten und bildet einen zyklischen Kreislauf, wobei sich diese Elemente anreichern. Das Einbringen der Alkalien in den Hochofen erfolgt über Carbonatverbindungen. Der Kreislauf formt sich über die Cyanidbildung bei höheren Temperaturen und deren Zerfall bei niedrigeren Temperaturen im oberen Teil des Hochofens gemäß **Gleichung 2-6** und **2-7** [18].



Die Alkalimetalle beschleunigen sowohl die Geschwindigkeit der Eisenreduktion als auch die Vergasungsreaktion des Hüttenkokses. **Abbildung 2-13** zeigt den Einfluss von KCl auf die Eisenreduktion [19].

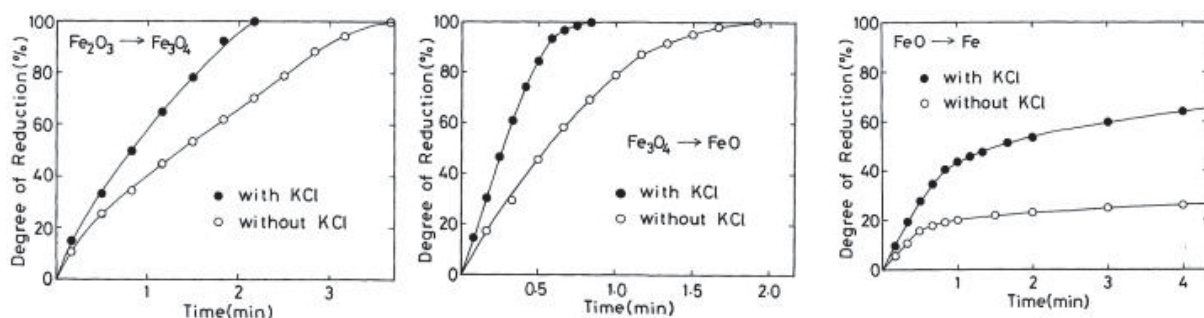


Abbildung 2-13: Einfluss von KCl auf die Reduktion von Eisen [19]

Im Bereich des Kokses führen K und Na ebenfalls zu einer Beschleunigung der Vergasungsreaktion. Diese Elemente haften auf der Oberfläche und wirken dort als Katalysator für die CO_2 -Bildung, wodurch der CRI negativ beeinflusst wird [20].

Den Einfluss diverser Alkali-, Erdalkalimetalle und Fe_2O_3 zeigt **Abbildung 2-14**, wobei die Oxidgehalte auf die Menge in der Asche gerechnet wurden [20].

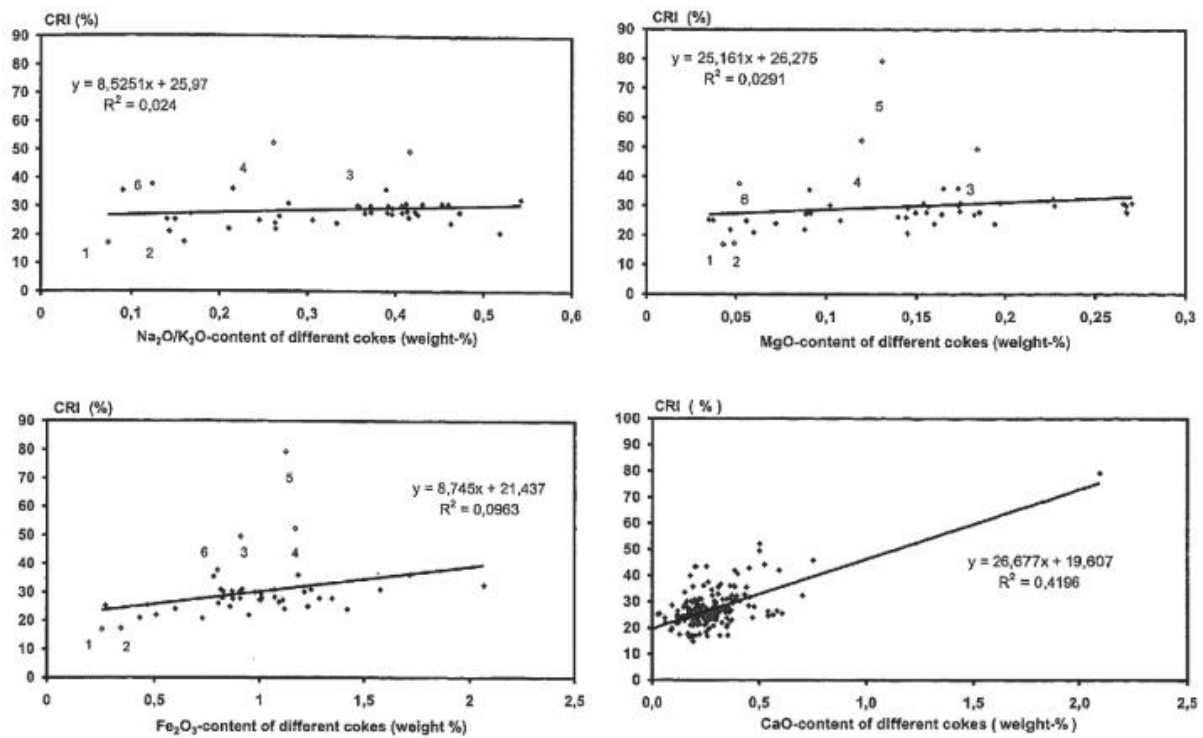


Abbildung 2-14: Einfluss von Alkali-, Erdalkalimetallen und Fe₂O₃ [20]

Um dies zusammenzufassen werden diese Aschekomponenten zum Aschenbasizitätsindex laut **Gleichung 2-8** vereinigt [20].

$$B_{\text{ash}} = \%_{\text{ash}} \cdot (K_2O + Na_2O + MgO + CaO + Fe_2O_3) / 100 \quad \text{Gleichung 2-8}$$

Abbildung 2-15 spiegelt den CRI gegenüber dem Aschebasizitätsindex wider. Es zeigt sich, dass zunehmende Aschebasizität negative Auswirkungen auf den CRI hat [20].

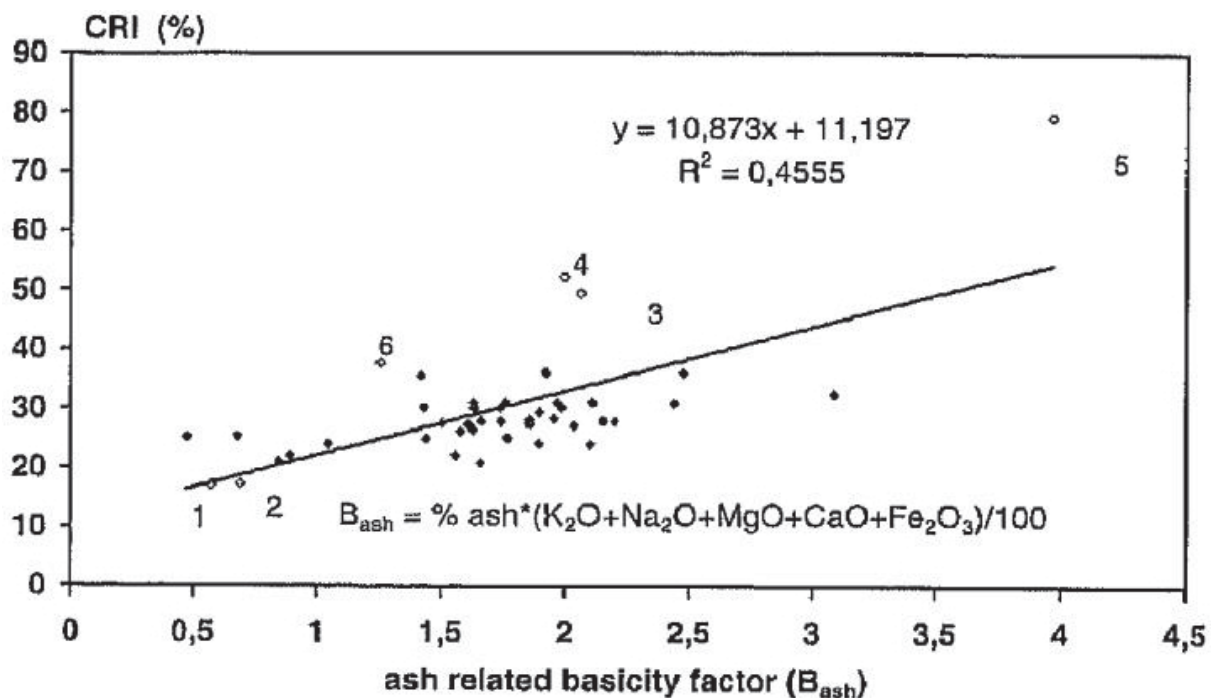


Abbildung 2-15: CRI in Abhängigkeit des Aschebasizitätsindex [20]

Neben der katalytischen Wirkung der Alkalimetalle tritt ein weiterer negativer Effekt auf die Koksqualität, im Speziellen der Festigkeit nach der Reaktion (CSR), auf. Insbesondere Kalium zeigt sich in diesem Zusammenhang als besonders schädlich. Kaliumoxid bildet bei Anwesenheit von SiO_2 Silikate der Form $K_2O \cdot SiO_2$, sowie im Beisein von SiO_2 und Al_2O_3 Leucite der Form $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Diese Umwandlung bewirkt einen Volumensprung in den Poren des Kokes, wodurch es zur Rissbildung und in weiterer Folge zum Aufbrechen des Kokskornes und zur Verringerung des CSR kommt [20].

3 Experimentelle Durchführung

Dieses Kapitel beinhaltet die durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Charakterisierung der Koksproben. Die Versuche wurden dabei größtenteils am Lehrstuhl für Eisen und Stahlmetallurgie durchgeführt. Einige Untersuchungen wurden auch extern sowohl an anderen Instituten der Montanuniversität als auch bei der voestalpine Stahl Linz vorgenommen.

Für die Untersuchung und den Vergleich unterschiedlicher Kokssorten wurde eine an die ISO 18894 angelehnte Methode zur Bestimmung des CRI- und CSR-Wertes angewandt. Ausgehend von der Norm wurden, durch gezielte Abwandlung der Versuchsparameter, verschiedene Einflussfaktoren bestimmt. So wurde die Gaszusammensetzung verändert und die Korngröße des Einsatzmaterials variiert. Zur Charakterisierung der Koksproben wurden zusätzlich zu den Auswertungen nach der Norm, die spezifische Oberfläche mittels B.E.T-Oberflächenmessung und die Strukturordnung mittels Raman-Analytik untersucht.

3.1 Chemische Analyse

Die chemische Analyse der Koksproben erfolgte im Labor der voestalpine Stahl Linz. Dabei wurden die flüchtigen Bestandteile sowie der Wasser- und Aschegehalt bestimmt. Ebenfalls wurden der freie Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor sowie die Aschebestandteile analysiert.

Mit Hilfe dieser Analyse kann mit **Gleichung 3–1** der Aschebasizitätsindex berechnet werden

$$B_{\text{ash}} = \%_{\text{ash}} \cdot (K_2O + Na_2O + MgO + CaO + Fe_2O_3) / 100 \qquad \text{Gleichung 3-1}$$

3.2 B.E.T.-Oberflächenmessung

Die Messung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) basiert auf der Adsorption von Gasen auf der Oberfläche der Probe. Für die Bestimmung müssen folgende Modellannahmen getroffen werden [21]:

- Lokalisierte Adsorption
- Mehrschichtadsorption
- Homogene Feststoffoberfläche
- Adsorptionswärme der ersten Schicht ist unabhängig vom Bedeckungsgrad
- Adsorptionswärme der weiteren Schichten entsprechen der Kondensationswärme des Adsorptivs
- Keine Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle in einer Schicht

Die Mehrschichtadsorption stellt einen besonderen Punkt im B.E.T.-Modell dar. Mit Hilfe der **Gleichung 3-2** lässt sich, in ihrer linearisierten Version, das Volumen der Monolage (eine adsorbierte Atomlage) berechnen [21].

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

p/p_0	Relativdruck
V_a	Adsorbiertes Volumen
V_m	Volumen der Monolage
C	B.E.T.- Konstante

In der graphischen Darstellung werden p/p_0 auf der x-Achse und $(p/p_0)/(V_a(1-(p/p_0)))$ auf der y-Achse aufgetragen. Die **Abbildung 3-1** zeigt die De- bzw. Adsorptionsisotherme schematisch [22].

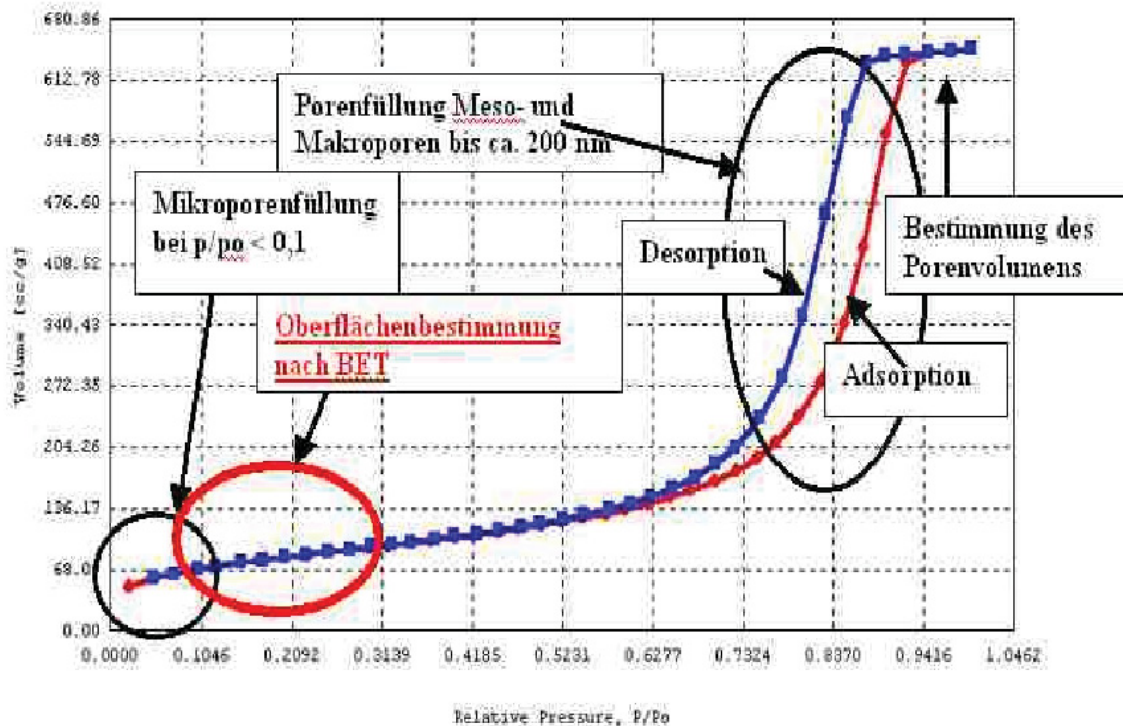


Abbildung 3-1: De- bzw. Adsorptionsisotherme [22]

Die Aufzeichnung der kompletten Isothermen ist für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nicht nötig. Allein im Bereich zwischen 0,05 und 0,35 Relativdrucks zeigt die B.E.T.-Gleichung eine Linearität. Die B.E.T.-Konstante C hängt zum einen vom zu prüfenden Material ab und zum anderen vom verwendeten Gas. Das Volumen der Monolage stellt die Grundlage zur Berechnung der spezifischen Oberfläche, mit deren Hilfe und mit dem Platzbedarf des adsorbierten Gases die Oberfläche bestimmt werden kann. Für die Messung kann N_2 bei 77 K oder CO_2 bei 273 K verwendet werden, wobei die Bestimmung mit N_2 schneller verläuft, aufgrund der exothermen Adsorption von Gasen auf der Oberfläche [21,22].

Die Messung der spezifischen Oberfläche mittels B.E.T.-Methode wurde vom der Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie durchgeführt. Dabei kam das Gerät der Firma Quantachrom vom Typ NOVA 2000 (**Abbildung 3-2**) zum Einsatz.



Abbildung 3-2: Quantachrom NOVA 2000 B.E.T.-Oberflächenmessung

Der erste Schritt in der Messung besteht in der Präparation der Probe. Zu diesem Zweck werden je Versuch eine Teilprobe von ca. 10 g Koks in der Korngrößenfraktion zwischen 6,3 und 10 mm repräsentativ aus der Koksprobe gezogen. Um die Probe von adsorbierten Gasen zu befreien, erfolgt eine Entgasung im Vakuum, **Abbildung 3-2** links. Danach wird die eigentliche Messung in der rechten Kammer vorgenommen. Als Adsorptiv dient N_2 bei 77 K, das sich in mehreren Lagen am Adsorbens ablagert. Die Probe wird mit Druck, mehrere Relativdruckpunkte zwischen 0,05 und 0,3, beaufschlagt und bis zum Desorptions-Adsorptions-Gleichgewicht gehalten. Die so gefundenen Volumen-Relativdruck-Wertepaare werden in ein Computerprogramm eingespeist und automatisch mittels linearer Regression ausgewertet. Um die Repräsentativität zu gewährleisten, werden pro Kokssorte 3 Tests durchgeführt und der Mittelwert dient als Ergebnis der Oberflächenmessung.

Diese Untersuchung wurde mit Hilfe von Parallelmessungen an der Bergakademie Freiberg verifiziert. Dafür wurden dieselben Proben unter ähnlichen Bedingungen untersucht und mit den Ergebnissen des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie verglichen.

3.3 Coke Reactivity Index (CRI)

Die Bestimmung des CRI- Werts laut ISO 18894 lässt sich wie folgt zusammenfassen:

Die Reaktivität des Kokes unter CO_2 - Atmosphäre stellt die Basis dieses Qualitätstests dar, wobei maßgeblich das Boudouard-Gleichgewicht für den Abbau des Kohlenstoffes verantwortlich ist.

Diese endotherme Reaktion des Koksverbrauchs läuft bei höheren Temperaturen selbstständig ab, weswegen in der ISO 18894 eine Temperatur von $1100\text{ }^\circ\text{C}$ vorgeschrieben ist. Des Weiteren spielt auch die Verweilzeit der Probe unter Versuchsbedingungen eine große Rolle für den Gewichtsabbau, da mit längerer Zeitdauer der Gewichtsverlust zunimmt. Die ISO 18894 schreibt hierfür eine Versuchsdauer von 120 min vor. **Abbildung 3-3** zeigt die Versuchsparameter des Qualitätstests über die Zeit und **Abbildung 3-4** den Aufbau der Versuchsanlage [23,24].

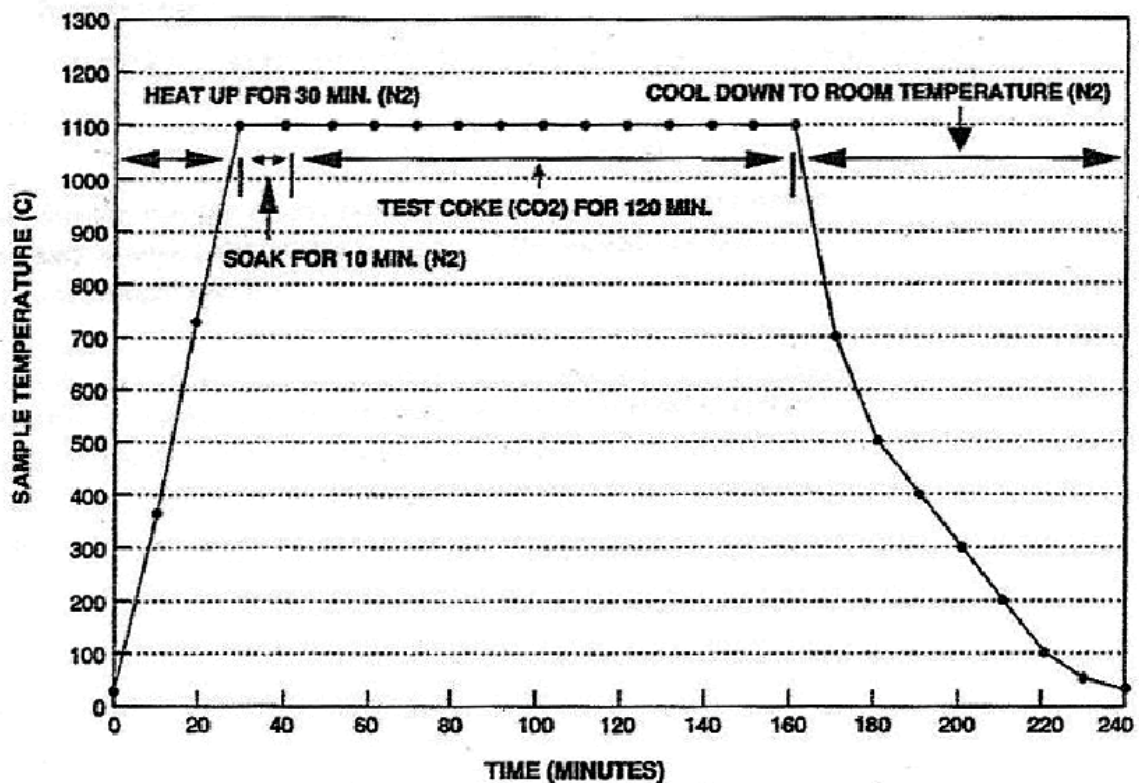


Abbildung 3-3: Temperaturverlauf und Gaszusammensetzung nach ISO 18894 [24]

Einen weiteren Einfluss auf die Koksreaktivität besitzt die Kornfraktion des eingesetzten Kokes. Eine Korngröße von 19-22,4 mm und die Probemenge von 200 g werden von der Norm für jeden Versuch vorgeschrieben [25].

Zur Bestimmung des CRI wird der Gewichtsverlust während des Versuchs ins Verhältnis mit dem Ausgangsgewicht gesetzt, woraus sich der prozentuelle Gewichtsabbau bzw. der CRI ergibt (**Gleichung 3-3**) [25].

$$\text{CRI} = 100 \times (m_0 - m_1) / m_0$$

Gleichung 3-3

m_0 Einwaage vor Reaktion

m_1 Rückwaage nach Reaktion

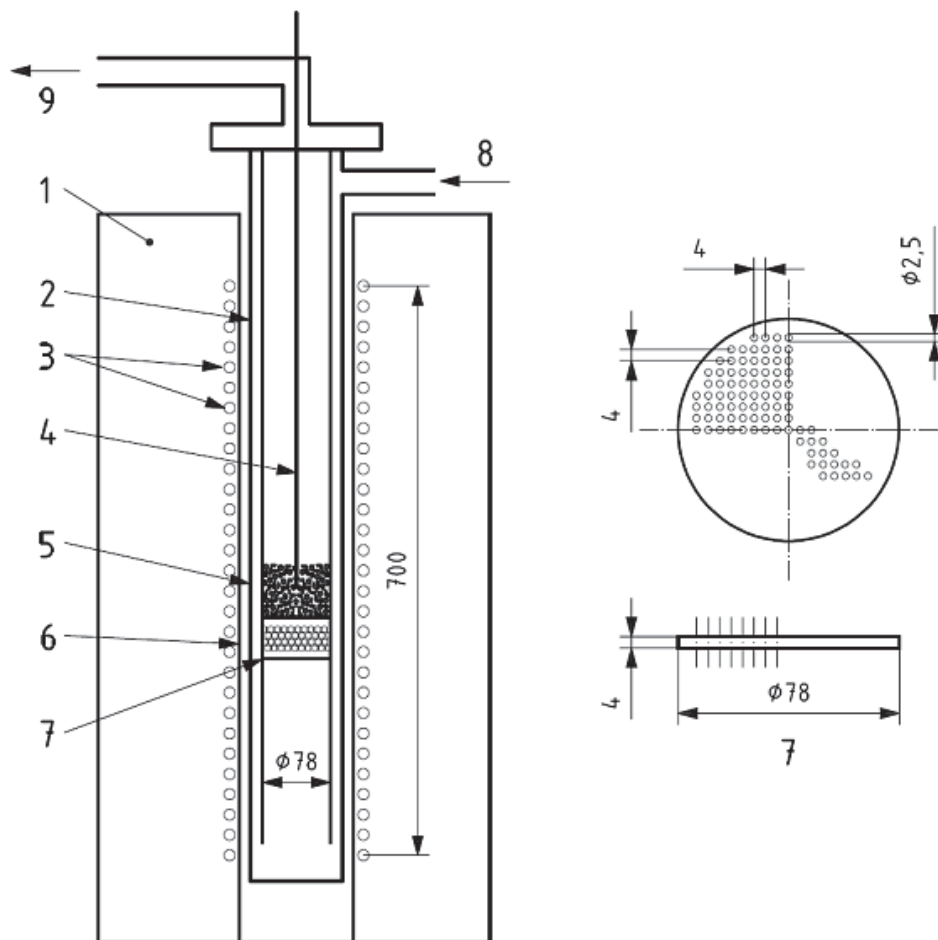


Abbildung 3-4: Apparativer Aufbau laut ISO 18894 (Dimensionen in mm) [25]

- 1) Ofen
- 2) Retorte
- 3) Heizelemente
- 4) Thermoelement
- 5) Koksprobe
- 6) Keramische Kugel (Al_2O_3)
- 7) Siebboden
- 8) Gaszufuhr
- 9) Gasabfuhr

Der erste Schritt der Probenvorbereitung besteht aus dem Aussieben der jeweiligen Kornfraktion und dem Einwiegen auf 200 ± 2 g pro Probe. Nach dem Reinigen der Retorte und des Siebbodens werden diese ebenfalls gewogen, um einen eventuellen Gewichtsverlust des Equipments auszuschließen. Ebenso werden 200 g Al_2O_3 Kugeln für die Vorwärmung des Reaktionsgases bereitgestellt. **Abbildung 3-5** zeigt Kokskörner der Probemenge, rechts vor der Reaktion und links danach.



Abbildung 3-5: Kokskörner rechts vor und links nach der Reaktion

Nach dem Befüllen der Retorte mit dem Siebboden und den Keramikugeln erfolgt die Aufgabe der Koksproben.

Nach dem Verschließen des Reaktionsgefäßes wird die Retorte auf die kontinuierlich aufzeichnende Hängewaage aufgehängt und in den Ofen eingeführt. Der Ofen wurde von der Firma VATRON gebaut und diese installierte auch die automatische Steuerung. Die Versuchsanlage wird unter Stickstoffzufuhr auf 1100 °C Probertemperatur gebracht und anschließend noch 10 min gehalten, um eine homogene Temperaturverteilung in der Probe sicherzustellen. Die Überprüfung der Probertemperatur erfolgt durch ein Thermoelement, welches sich in der Mitte der Koksprobe befindet. Nach dem Aufheizen und Homogenisierung der Temperatur in der Probe wird das Reaktionsgas (5 NI/min CO₂) durch die Retorte geleitet. Nach 120 min Reaktion kühlt ein kontinuierlicher N₂- Strom die Probe auf Raumtemperatur ab. Während des gesamten Versuchs wird der Gewichtsverlust kontinuierlich aufgezeichnet. **Abbildung 3-6** zeigt die Versuchsanlage.



Abbildung 3-6: Reaktionstestanlage am LfM

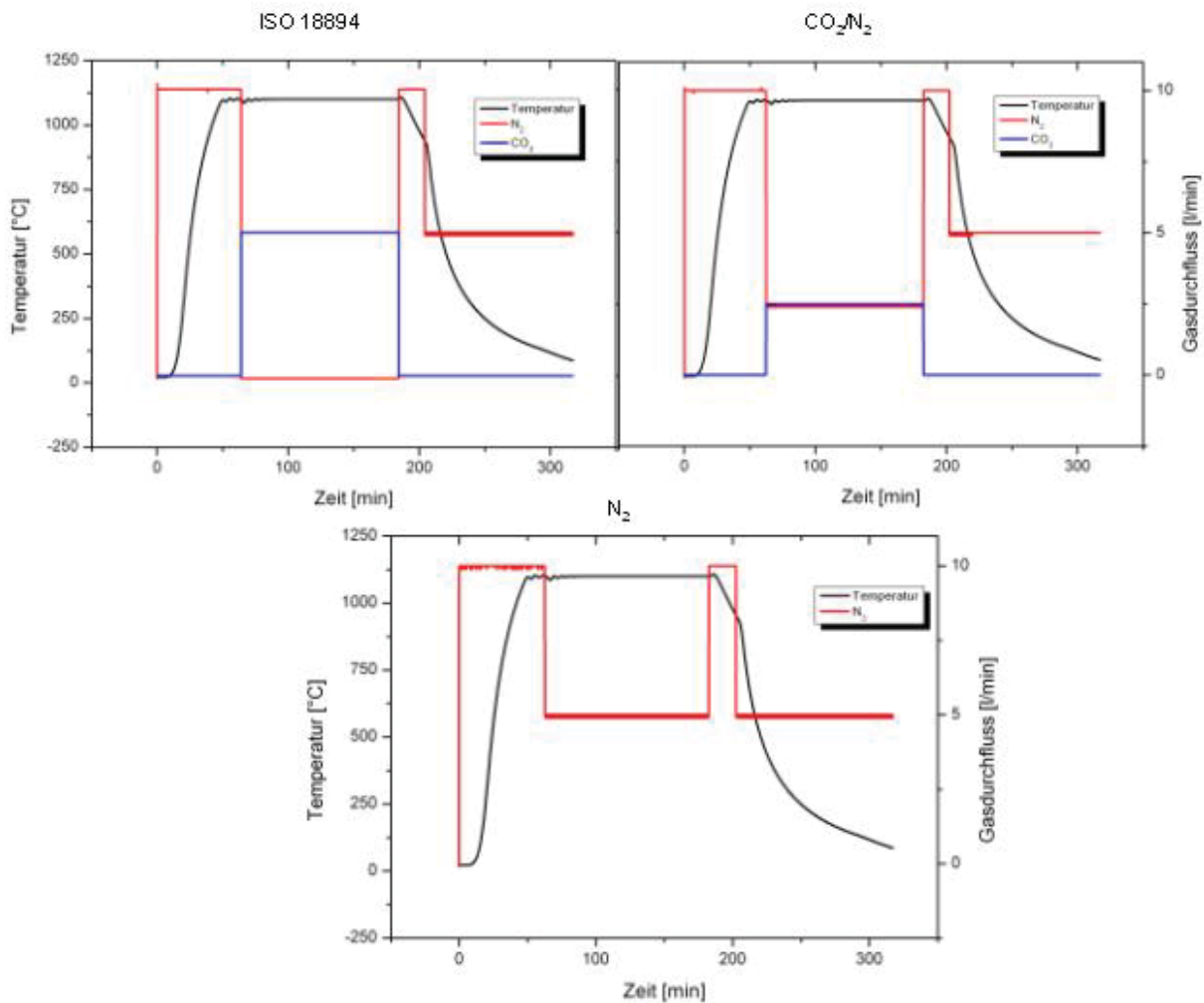


Abbildung 3-7: Abwandlung der Gaszusammensetzung der Versuche

Abbildung 3-7 zeigt die Abwandlung der Gaszusammensetzung und den Temperaturverlauf während der Versuche. Zusätzlich sind sämtliche durchgeführte Versuche je Kokssorte in **Tabelle 3-1** zusammengefasst. Die Basis stellen die Bedingungen laut ISO 18894 dar, wo mit 10 NI/min N₂ auf 1100 °C aufgeheizt wird und im Anschluss mit 5 NI/min das Reaktionsgas CO₂ 120 min den Retortenraum durchströmt. Die Abkühlung erfolgt unter 10 NI/min N₂ für 20 min und darauffolgend mit 5 NI/min bis eine Temperatur von 80 °C erreicht wird.

Die Aufheiz- und Kühlbedingungen wurden für alle Versuche konstant gehalten. Beim Mischgasversuch wurde, anstatt der 5 NI/min CO₂, je 2,5 NI/min CO₂ und N₂ während der Reaktionszeit verwendet.

Den Abschluss bildet eine Versuchsdurchführung unter N₂. Dafür wird während der 120-minütigen Reaktionsphase N₂ mit 5 NI/min der Retorte zugeführt. Diese Versuchsserie dient

vor allem der Untersuchung der Strukturordnung mittels Raman- Spektroskopie am Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenkunde.

Nach dem Ausbau der Probe werden magnetische Anteile (es wird angenommen, dass es sich dabei um abgeplatzt Retortenmaterial handelt) mit einem Magneten aus der Probe entfernt und die Probe der Rückwaage zugeführt. Die tatsächliche Rückwaage wird mittels einer Waage festgestellt. Um dies durchführen zu können, muss die Retorte auseinander gebaut und entleert werden. Die Keramikugeln müssen aussortiert und der reagierte Koks kann zur Rückwaage überführt werden. Im Anschluss erfolgt die Berechnung des CRI mit dem Wert der Rückwaage und der Hängewaage laut **Gleichung 3-3**.

Als Ausgangspunkt der Experimente dienen vier verschiedene Kokssorten. Als Basis der ersten Untersuchungen liegt der Reaktivitätstest nach ISO 18894 vor. **Tabelle 3-1** zeigt die unterschiedlichen Versuchsparameter. Es ist weiters zu erkennen, dass für die Kokssorte Zb (folgend immer grün dargestellt) der standardisierte Versuch mehrfach durchgeführt wurde. Ziel dabei war die Überprüfung der Anlagengenauigkeit und somit Repräsentativität der Ergebnisse. Die Kokssorten Zdz und Zb sind industriell verwendete Hüttenkokse. Der Kk ist ebenfalls ein industriell genutzter Koks, jedoch lagert er schon länger am LfM. Der Fk stammt aus den Windformen des Hochofens 1 der voestalpine Stahl Donawitz.

Tabelle 3-1: Versuchsparameter CRI- Test

Koks	Korngröße [mm]	Gaszusammensetzung	Zeit [min]
Zdz	19-22,4	CO ₂	120
	12,5-16	CO ₂	120
	12,5-16	N ₂	120
	12,5-16	CO ₂ /N ₂	120
Zb	19-22,4	CO ₂	120
	19-22,4	CO ₂	120
	19-22,4	CO ₂	120
	12,5-16	CO ₂	120
	12,5-16	N ₂	120
	12,5-16	CO ₂ /N ₂	120
	12,5-16	CO ₂	60
Kk	19-22,4	CO ₂	120
	12,5-16	CO ₂	120
	12,5-16	N ₂	120
	12,5-16	CO ₂ /N ₂	120
Fk	19-22,4	CO ₂	120
	12,5-16	CO ₂	120
	12,5-16	N ₂	120
	12,5-16	CO ₂ /N ₂	120

3.4 Coke Strength after Reaction (CSR)

Den Trommeltest nach ISO 18894 führte die VASL (voestalpine Stahl Linz) durch. Hierfür wurden die Proben nach dem Reaktionstest abgeseibt und dem VASL-Labor zugesandt. Im Anschluss an das Trommeln erfolgte die Rücksendung der Proben an den Lehrstuhl für Metallurgie, wo sie nochmals gesiebt wurden und die Kornfraktion größer 10 mm bestimmt wurde. Dieses Ergebnis und die Rückwaage wurden mit Hilfe von **Gleichung 3-4** zum CSR zusammengefasst.

Mittels Trommeln für 30 min bei 20 rpm (600 Umdrehungen) findet die Bestimmung des CSR statt. **Abbildung 3-8** zeigt den apparativen Aufbau der Anlage. Im Anschluss erfolgt die Siebung der getrommelten Probe, wobei der Anteil der Fraktion über 10 mm dividiert durch die Ausgangsmasse den CSR ergibt [25].

$$\text{CSR} = 100 \times m_2 / m_1$$

Gleichung 3-4

m_2 Masse der Kornfraktion größer 10 mm nach Trommeln

m_1 Rückwaage nach Reaktion

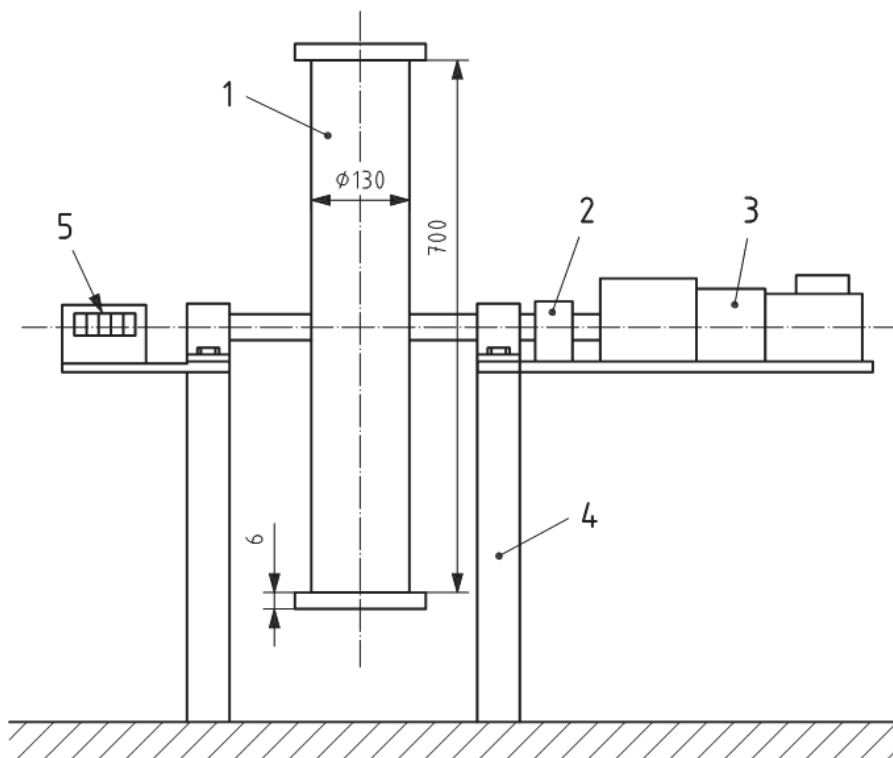


Abbildung 3-8: Aufbau des Trommeltests nach ISO 18894 (Dimensionen in mm) [25]

- 1) Trommel
- 2) Rutschkupplung
- 3) Motor mit Getriebe
- 4) Auflager
- 5) Umdrehungszähler

3.5 Raman- Spektroskopie

Die Funktionsweise des Raman- Spektrometers lässt sich wie folgt kurz zusammenfassen: Monochromatisches Licht wird auf die Probenoberfläche gestrahlt. Ein Photon kollidiert mit den Atomen, wodurch Energie vom Atom aufgenommen und dann wieder abgegeben wird. Dies verschiebt die Lichtfrequenz zu höheren und tieferen Werten, die Rückschlüsse auf die Gitterstruktur erlauben.

Für die genaue Funktionsweise und die, aus dieser Untersuchung resultierenden, Ergebnisse sei an dieser Stelle auf die Arbeiten des Lehrstuhls für Geologie und Lagerstättenkunde verwiesen [26].

Für die Untersuchungen mittels Raman-Strukturanalyse wird ein Kokskorn vor dem Versuch mittels Scheibentrenmaschine halbiert. Die Strukturanalyse erfolgt zuerst an der unbehandelten Hälfte des Kokes, während die andere, dargestellt in **Abbildung 3-9**, mit einem Drahtgeflecht markiert und dem Reaktionstest zugeführt wird. Es wird darauf geachtet, dass das markierte Kokskorn in der Mitte der Probe zu liegen kommt. Die durchgeführten Versuche dienen zur Probenvorbereitung und sind nicht Teil dieser Arbeit.



Abbildung 3-9: Markierte Kokskornhälfte

4 Ergebnisse

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Ergebnissen der experimentellen Arbeit. Nach der Beschreibung der Eigenschaften des Roh-Kokses wie chemische Analyse und spezifische Oberfläche folgt eine Auflistung der Ergebnisse sämtlicher Reaktivitätsversuche und den dazugehörigen Festigkeitseigenschaften. Dabei werden nur die Versuchsergebnisse wiedergegeben, eine Interpretation der Ergebnisse folgt im darauffolgenden Kapitel.

4.1 Rohmaterial

Wie eingangs erwähnt, spielen die Eigenschaften des Rohmaterials, wie beispielsweise Aschegehalt und –basizität, Alkaliengehalt, usw., eine wesentliche Rolle während des Durchwanderns des Hochofens. Es kann gesagt werden, dass die Eigenschaften des Rohmaterials die Gebrauchseigenschaften des Hüttenkokses widerspiegeln.

4.1.1 Chemische Analyse

Die chemische Analyse besteht aus zwei Teilen:

1. Analyse des Kokses (**Tabelle 4-1**)
2. Analyse der Asche (**Tabelle 4-2**)

Die chemische Analyse der Koksproben zeigt, dass sich die Kokssorten Zdz, Zb, und Kk ähneln und der Koks Fk in seiner Zusammensetzung abweicht. Im Folgenden werden die Rohkokssorten Zdz, Zb und Kk mit dem Fk verglichen. Der Aschegehalt der Proben ohne thermische und chemische Belastung liegt bei ca. 9 %, wohingegen der Fk einen

Aschegehalt von 14 % aufweist. Ebenso sind in Fk die Gehalte von CaO, Fe₂O₃, K₂O, MgO und Na₂O in der Asche, sowie der Aschebasizitätsindex höher als bei den anderen Sorten. Im Gegensatz dazu sinken die Anteile an S, C, H, N und flüchtigen Bestandteilen im Koks und in der Aschezusammensetzungen verringern sich die SiO₂- und Al₂O₃- Gehalte.

Tabelle 4-1: Chemische Analyse des Kokes

		Koksprobe Zdz	Koksprobe Zb	Koksprobe Kk	Koksprobe Fk
Asche	% i.wf	9,01	8,54	9,12	13,77
flüchtige Bestandteile	% i.wf	0,69	0,42	0,63	0,38
Schwefel	% i.wf	0,78	0,50	0,82	0,38
Kohlenstoff	% i.wf	87,63	88,38	87,64	86,45
Wasserstoff	% i.wf	0,22	0,12	0,12	0,02
Stickstoff	% i.wf	0,96	0,86	0,98	0,42
Chlor	% i.wf	0,049	0,047	0,027	0,010
Heizwert Hu [kJ/kg]	i.wf	30138	30237	29876	29374
Heizwert Hu [kWh/kg]	i.wf	8,370	8,398	8,297	8,158
Heizwert Hu [kcal/kg]	i.wf	7198	7222	7136	7016

Tabelle 4-2: Chemische Analyse der Asche

Aschezusammensetzung		Koksprobe Zdz	Koksprobe Zb	Koksprobe Kk	Koksprobe Fk
SiO ₂	%	47,00	44,20	46,20	29,70
Al ₂ O ₃	%	29,53	29,53	26,08	21,37
CaO	%	3,93	4,62	4,45	10,70
Fe ₂ O ₃	%	9,69	11,64	14,90	18,21
K ₂ O	%	2,32	3,02	2,10	6,95
MgO	%	2,22	2,74	2,22	4,28
MnO	%	0,10	0,21	0,15	2,41
Na ₂ O		1,39	1,56	0,88	1,05
P ₂ O ₅	%	1,08	1,05	0,69	0,62
TiO ₂	%	1,32	1,32	1,13	1,05
ZnO	%	0,026	0,021	0,023	0,010
Aschebasizitätsindex	-	1,761	2,014	2,239	5,672

4.1.2 Spezifische Oberfläche

Die Kokssorten Zdz, Zb und Kk weisen eine niedrigere spezifische Oberfläche auf als der Koks Fk. **Tabelle 4-3** zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der spezifischen Oberfläche.

Tabelle 4-3: Ergebnisse der B.E.T.- Messung vom Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie (NEM) und von der Bergakademie Freiberg (BF) in [m²/g]

	NEM	BF
Zdz	1,27	-
Zb	1,54	1,61
Kk	0,98	1,93
Fk	4,65	3,71

Wie aus der **Tabelle 4-3** ersichtlich ist, besitzt der Fk die größte spezifische Oberfläche, wohingegen die übrigen Kokssorten innerhalb gewisser Grenzen ähnlich sind. Die Differenzen zwischen den Ergebnissen der Institute liegen im Bereich der üblichen Abweichungen bei der B.E.T.- Messung.

Eine Undichtheit bei der Messung des Kokses Zdz auf der Bergakademie Freiberg verhinderte eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche.

4.2 Coke Reactivity Index (CRI)

Als Grundlage der experimentellen Arbeit diente die Bestimmung des CRI im vertikalen Retortenofen am LfM. **Tabelle 4-4** präsentiert die Ergebnisse der CRI- Messung für die Parameter laut ISO 18894. Dargestellt sind die CRI-Werte der Hängewaage und der Rückwaage, sowie deren Differenz. Erkennbar wird, dass die Sorte Fk die höchste Reaktivität und die größte Abweichung zwischen der tatsächlichen Rückwaage und der Hängewaage aufweist. Die Kokssorten Zdz und Zb weisen ähnlich gute CRI- Werte auf und auch der Unterschied zwischen den beiden CRI-Werten ist annähernd gleich. Zur Verifizierung der Anlage wurde der Versuch mit dem Koks Zb dreifach wiederholt. Die Sorte Kk befindet sich im Mittelfeld der untersuchten Kokssorten. Im Zuge der Inbetriebnahme wurde ein Ref-Koks der voestalpine Stahl Linz, der die beste Qualität der untersuchten Kokssorten besitzt, untersucht.

Tabelle 4-4: Ergebnisse der CRI- Messung für die Versuche nach ISO 18894

Kokssorte	CRI Rückwaage	CRI Hängewaage	Δ CRI
Zdz	38,3	33,8	4,5
Zb 1	35,7	32,7	3,0
Zb 2	36,7	35,1	1,7
Zb 3	37,3	34,0	3,3
Kk	45,1	40,5	4,5
Fk	76,2	68,1	8,1
Ref	32,7	29,8	2,9

Tabelle 4-5 fasst die Ergebnisse der Versuchsserie mit, auf 12,5 bis 16 mm verminderter, Korngröße zusammen. Mit den kleineren Korngröße zeigen sich qualitativ ähnliche Ergebnisse wie mit ISO 18894 . So haben die Kokssorten Zdz und Zb einander entsprechende Resultate bei den CRI- Werten. Der Koks Kk liegt wieder im Mittelfeld und Fk ist Schlusslicht. Quantitativ verschlechtern sich die CRI-Werte aller Kokssorten zu höherer Reaktivität.

Tabelle 4-5: Ergebnisse der CRI- Messung mit einer Kornfraktion von 12,5-16 mm

Kokssorte	CRI Rückwaage	CRI Hängewaage	Δ CRI
Zdz	42,2	38,1	4,1
Zb	40,4	38,5	1,9
Kk	49,4	45,7	3,7
Fk	80,6	74,3	6,3

Tabelle 4-6 zeigt die Werte der CRI- Messung mit Mischgas. Die Kokssorten Zdz und Zb weisen ähnliche CRI-Ergebnisse auf. Der Koks Kk liegt wieder im Mittel bei der Reaktivität. Schlusslicht bildet der vorbelastete Fk mit den geringsten Werten. Die Differenz zwischen Rückwaage und Hängewaage steigt mit zunehmender Reaktivität an. Im Vergleich mit den anderen Versuchsserien zeigt sich eine geringere Reaktivität, was auf den verminderten CO₂-Anteil zurückzuführen ist.

Tabelle 4-6: Ergebnisse der CRI- Messung bei der Versuchsserie mit Mischgas CO₂/N₂

Kokssorte	CRI Rückwaage	CRI Hängewaage	Δ CRI
Zdz	28,6	27,2	1,4
Zb	29,1	27,5	1,6
Kk	34,8	31,4	3,3
Fk	65,9	60,4	5,5

Tabelle 4-7 stellt die Ergebnisse der Versuchsserie mit Stickstoff dar. Der Gewichtsabbau stellt die niedrigsten Werte der gesamten Versuche dar. Die Unterschiede zwischen den Kokssorten fällt marginal aus, nur der Fk besitzt leicht erhöhte CRI-Werte.

Tabelle 4-7: Ergebnisse der CRI- Bestimmung bei der Versuchsserie mit N₂

Kokssorte	CRI Rückwaage	CRI Hängewaage	Δ CRI
Zdz	1,2	1,1	0,1
Zb	1,2	0,8	0,4
Kk	1,6	0,5	1,2
Fk	2,7	1,2	1,5

Abbildung 4-1 zeigt die Versuchsreihe nach ISO 18894 in graphischer Form. Die Linien stellen den kontinuierlichen Gewichtsabbau, der mittels Hängewaage aufgezeichnet wurde, dar. Die Punkte markieren den Gewichtsabbau, der mittels der Rückwaage nach Ende des Versuchs festgestellt wurde. Auf der Abszisse ist die Versuchszeit in Minuten, auf der Ordinate der relative Masseverlust in Prozent aufgetragen.

Fast alle Versuche weisen einen annähernd linearen Gewichtsverlust auf und somit bleibt die Geschwindigkeit der Reaktion über die Dauer des Versuches konstant. Der Referenzkoks zeigt den geringsten Gewichtsabbau, die Kokssorten Zdz und Zb liegen nur knapp unterhalb des Referenzkokes. Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden mit dem Koks Zb 3 Versuche durchgeführt. Dabei zeigt sich eine sehr geringe Abweichung sowohl des kontinuierlichen Gewichtsabbaus als auch der Rückwaage und damit kann davon ausgegangen werden, dass die Ergebnisse der Versuche repräsentativ sind. Die Sorte Kk weist einen noch höheren Gewichtsverlust auf. Am stärksten vom CO₂ angegriffen wurde Fk. Allen Versuchen gemein ist die Abweichung der Rückwaage von der Hängewaage. Diese fällt umso stärker aus, je höher die Reaktivität, und damit der Gewichtsabbau, des Kokes ist.

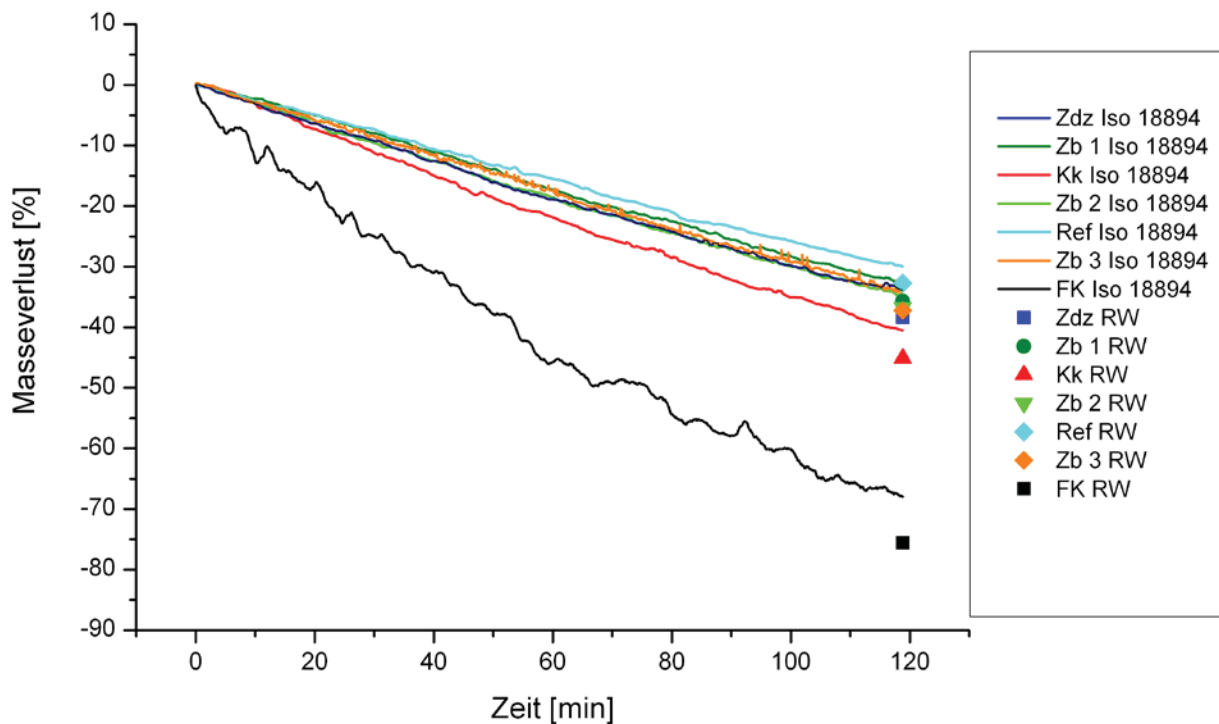


Abbildung 4-1: CRI- Messung nach ISO 18894

Die Kokssorte Fk stammt aus den Windformen des Hochofens, wodurch er schon zuvor thermisch und chemisch belastet wurde. Dies führt zu höherer Porosität und höherer Reaktivität wodurch der Fk den höchsten CRI aufweist. Ebenso verschwindet die Linearität der Gewichtsabbaukurve. Die Geschwindigkeit der Vergasungsreaktion nimmt mit zunehmender Dauer der Behandlung ab, was auf einen nahezu vollständigen Verbrauch des Kohlenstoffs schließen lässt.

Der nächste Schritt besteht in der Untersuchung des Korngrößeneffekts, dargestellt in **Abbildung 4-2**.

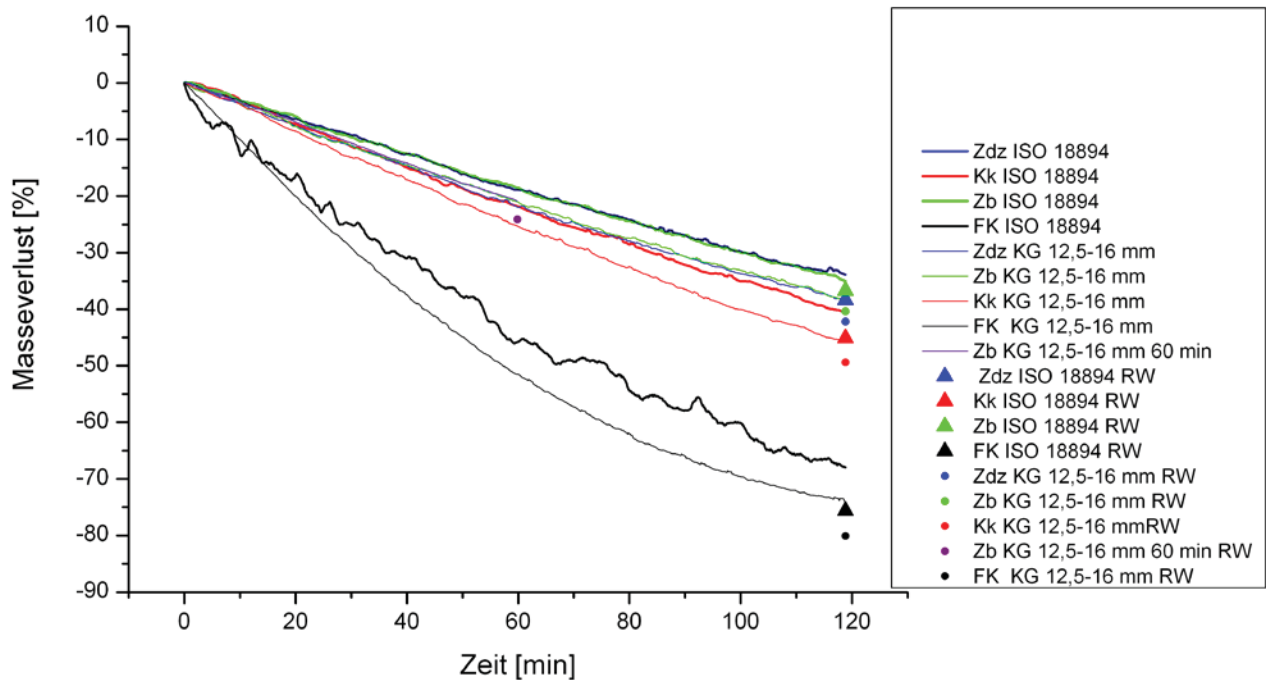


Abbildung 4-2: CRI- Messung nach ISO 18894 und mit Korngröße 12,5-16 mm

Der Effekt der Korngröße wirkt sich maßgeblich auf das Reaktivitätsverhalten der Koksproben aus. So nimmt mit sinkender Korngröße die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Bei der Verringerung der mittleren Korngröße um ca. 30 % steigt der Gewichtsabbau um ca. 9 %. Dieser Effekt tritt bei allen untersuchten Koksproben auf, wodurch der Größeneinfluss gezeigt werden kann (**Tabelle 4-8**).

Bei Annahme von sphärischen Partikeln (kleinste Oberfläche bei größtem Volumen) führt eine Verringerung des mittleren Durchmessers um 30 % zu einer Oberflächenvergrößerung von nur 1 %, bei der Annahme von 200 g Probemenge und einer durchschnittlichen Dichte des Kokses von 1000 kg/m³ [27].

Aufgrund der nichtsphärischen Koksteilchen vergrößert sich der Unterschied zwischen den Korngrößen, sodass sich die aktive, an der Reaktion beteiligte, Oberfläche sich den 10 % des Gewichtsverlustes annähert.

Tabelle 4-8: Einfluss der Korngröße auf das Reaktionsverhalten

Kokssorte	Mittlere Korngröße (Kg) [mm]	Relative Differenz der Kg [%]	CRI [%]	Relative Differenz des CRI [%]
Zdz	20,7	-31,2	38,3	9,2
	14,25		42,2	
Zb	20,7	-31,2	36,7	9,2
	14,25		40,4	
Kk	20,7	-31,2	45,1	8,7
	14,25		49,4	
Fk	20,7	-31,2	76,2	5,5
	14,25		80,6	

Die Untersuchung der Gaszusammensetzung spiegelt den nächsten Schritt der Untersuchung wider und ist in **Abbildung 4-3** dargestellt.

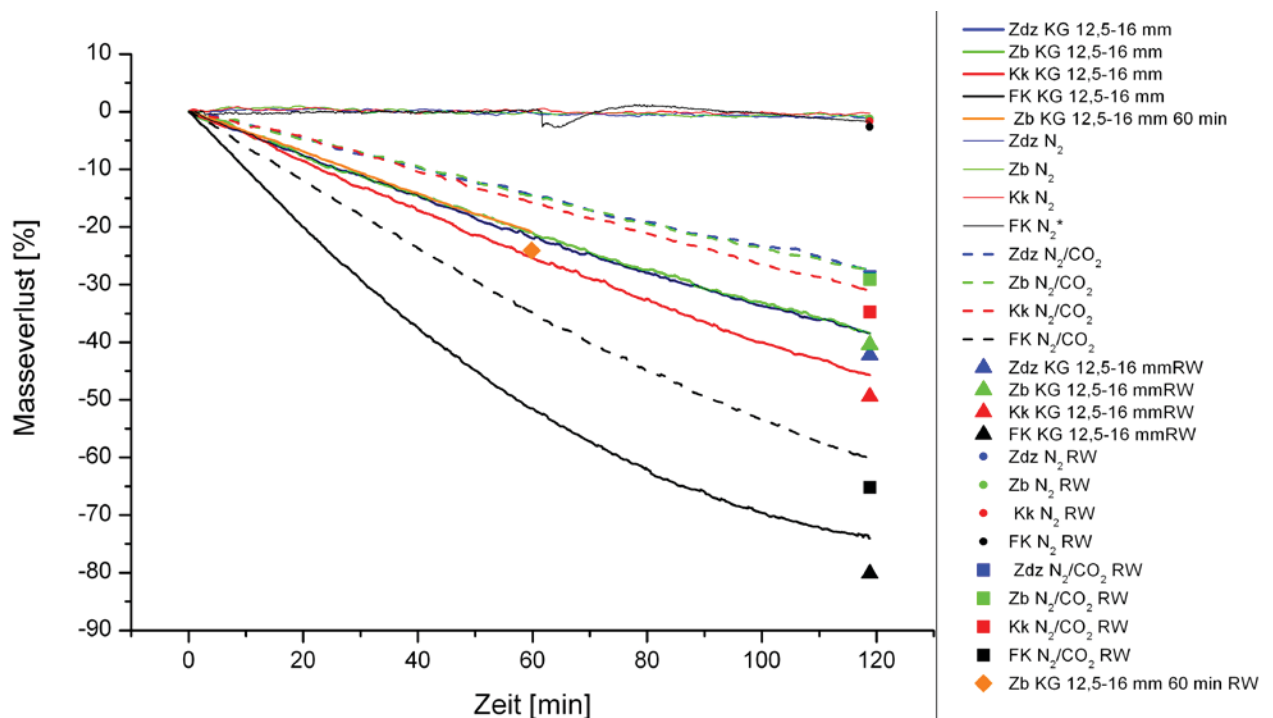


Abbildung 4-3: Gewichtsabbaukurven mit unterschiedlicher Gaszusammensetzung

Mit Änderung des CO₂:N₂ Verhältnisses, von reinem CO₂ (dicke kontinuierliche Linien) über Mischgas (gestrichelte Linien) zu reinem N₂ (dünne kontinuierliche Linien) verringert sich der Gewichtsabbau. Beim Zumischen von 50 % Stickstoff zum Kohlendioxid verringert sich der Gewichtsverlust um 20 % bei Fk und 30 % bei Kk.

Bei stöchiometrischer Betrachtung kann mit Hilfe der idealen Gasgleichung (**Gleichung 4-1**) und der Molmasse von Kohlenstoff (**Gleichung 4-2**) eine Molbilanz aufgestellt werden.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{Gleichung 4-1}$$

p	Druck [atm]	(p = 1 [atm])
V	Volumen [l]	(V = 5 [l/min] · 120 [min] = 600 [l])
n	Molenzahl [mol]	
R	Gaskonstante	(R = 0,08206 [l · atm · K ⁻¹ · mol ⁻¹]) [28]
T	Temperatur [K]	(T = 273,15 [K] , Durchflussregelung auf Raumtemperatur)

$$n = (m_0 / M_C) \cdot (C_c / 100) \quad \text{Gleichung 4-2}$$

n	Anzahl der Mole
m ₀	Einwaage [g]
M _C	Molmasse von Kohlenstoff [g · mol ⁻¹] (M _C = 12,0107 [g · mol ⁻¹]) [28]
C _c	freie Kohlenstoffgehalt im Koks

Tabelle 4-9 zeigt das Ergebnis der Molbilanz für die Versuchsserie nach ISO 18894 und der mit Mischgas. Die stöchiometrischen Faktoren für die verschiedenen Kokssorten sind ähnlich. Die Abweichungen resultieren aus der unterschiedlichen Einwaage und dem fixen Kohlenstoffgehalt.

Die Versuchsserien mit reinem CO₂ weisen eine überstöchiometrische Menge des Reaktionsgases auf, wodurch theoretisch der gesamte Kohlenstoff im Koks umgesetzt wird. Die Mischgasversuche besitzen eine unterstöchiometrische CO₂- Menge. Daraus ergibt sich ein theoretischer Kohlenstoffabbau von lediglich 91 % der Kohlenstoffmenge.

Tabelle 4-9: Ergebnisse der Molbilanz von Reaktionsgas und Koks unter Gleichgewichtsbedingungen

Kokssorte	ISO 18894		Mischgas CO ₂ /N ₂		
	Molzahl [mol]	stöchiometrischer Faktor [-]	Molzahl [mol]	stöchiometrischer Faktor [-]	
Zdz	G	26,77	1,82	13,39	0,91
	K	14,65		14,69	
Zb	G	26,77	1,82	13,39	0,90
	K	14,72		14,76	
Kk	G	26,77	1,83	13,39	0,92
	K	14,63		14,59	
Fk	G	26,77	1,84	13,39	0,92
	K	14,48		14,47	

G Gas

K Koks

Hingegen zeigt sich bei der Versuchsführung unter Stickstoff kein bzw. ein verschwindend geringer Masseverlust. Aufgrund vorrangegangener Untersuchungen der Koksproben mit Hilfe der Raman- Spektroskopie am LfGuL, zeigt sich jedoch eine Strukturänderung im Inneren des Koks. Weitere Untersuchungen sollen den Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität zeigen.

Eine Verringerung der Behandlungsdauer um 50 % reduziert auch den Gewichtsverlust um 50 %, aufgrund der Linearität der Reaktion (dargestellt als orange Linie bzw. Punkt in **Abbildung 4-3**).

4.3 Coke Strength after Reaction (CSR)

Die **Tabelle 4-10** zeigt die Ergebnisse nach dem Trommeltest nach ISO 18894.

Tabelle 4-10: Ergebnisse der CSR- Messung nach dem Trommeln

	Zdz	Zb	Kk	Fk	Ref
ISO 18894	43,6	64,0	42,3	10,8	53,9
12,5 - 16 mm	35,6	56,3	26,6	0,0	-
CO ₂ / N ₂	48,7	67,1	50,6	12,2	-
N ₂	85,0	89,9	85,5	81,4	-

Die höchsten Werte der Festigkeit besitzt der Koks Zb, gefolgt von den Sorten Zdz und Kk. Der Fk stellt das Schlusslicht der Festigkeitsmessung dar. Bei den Behandlungsparametern hat die Stickstoffbehandlung die höchsten Werte. Die Mischgasfahrweise belegt den zweiten Platz vor dem ISO 18894- Versuch. Die kleinere Kornfraktion weist die schlechteste Festigkeit auf. Es sei darauf hingewiesen das es bei dem Versuch der kleinere Kornfraktion des Formenkokes keine Stücke <10 mm nach dem Trommeltest übrig geblieben sind und sich daher ein CSR von 0 ergibt.

5 Interpretation der Versuchsergebnisse und Vergleich mit der Literatur

Die Versuchsergebnisse dieser Arbeit werden in den folgenden Absätzen interpretiert. Zum einen wird die Abhängigkeit des CRI von den Rohstoffeigenschaften und der Festigkeit dargestellt und zum anderen erfolgt ein Vergleich mit Literaturdaten.

5.1 Rohmaterial

5.1.1 Chemische Analyse

Die chemische Analyse des Rohkokes wird durch die Mischung der verwendeten Kokskohlen in der Kokerei eingestellt, die die Eigenschaft des Kokes wesentlich mitbestimmt. Es ist auffallend, dass die unterschiedlichen Rohkokssorten einen ähnlich Gehalt an Elementen wie C, H, N, S, Cl, K, Na usw. haben. Diese Analyse ändert sich jedoch im Zuge der Durchwanderung des Hochofens.

Folglich sind die Kokssorten Zdz, Zb und Kk ähnlich, jedoch weist Fk, aufgrund der verschiedenen Belastungen im Hochofen, abweichende Gehalte an Asche, flüchtigen Bestandteilen, fixem Kohlenstoff usw. auf.

Wird davon ausgegangen, dass der Formenkoks ursprünglich eine typische Koks zusammensetzung, ähnlich jener der Kokssorten Zb und Zdz, hatte können folgende Schlüsse gezogen werden. Die Ascheanalyse der Rohkokssorten hat einen hohen Gehalt an SiO_2 von ca. 46 %. Durch die Reduktionsvorgänge im Hochofen verringert sich dieser auf

ca. 30 % (in Fk). Durch Anhaftung der Schlacke auf dem Fk steigt der CaO- Gehalt von 4,3 % auf 10,7 %. Ebenso besteht die Möglichkeit von Roheisenspritzern, wodurch der Mangan- und Eisengehalt in der Asche steigt. Im Bereich der Alkalien fällt ein Unterschied zwischen K_2O und Na_2O auf. Während K_2O stark durch die Belastung im Hochofen ansteigt, bleibt die Konzentration von Na_2O annähernd gleich. Als Schlussfolgerung kann eine stärkere Anreicherung von K_2O während des Prozesses genannt werden. Durch den Verbrauch des Kokes reduziert sich die Gesamtmasse an Kohlenstoff und dadurch erhöht sich der prozentuelle Aschegehalt. Der Gehalt an Schwefel verringert sich durch Entschwefelungsreaktionen wobei der größte Teil in die Schlacke und ein kleiner ins Roheisen geht. Aufgrund des natürlichen Abbrandes von Kohlenstoff durch die Boudouard-Reaktion und des Verbrennens mit O_2 verringert sich auch dessen Gehalt im Koks. Das Restwasser, welches nach dem Löschen des Kokes übrig bleibt, verflüchtigt sich ebenfalls durch das Vortrocknen der Probe. Der Rest des H_2 verbleibt in stabilen chemischen Verbindungen. Der Stickstoffgehalt verringert sich ebenfalls über die Bildung von Zyaniden während des Durchwanderns des Hochofens.

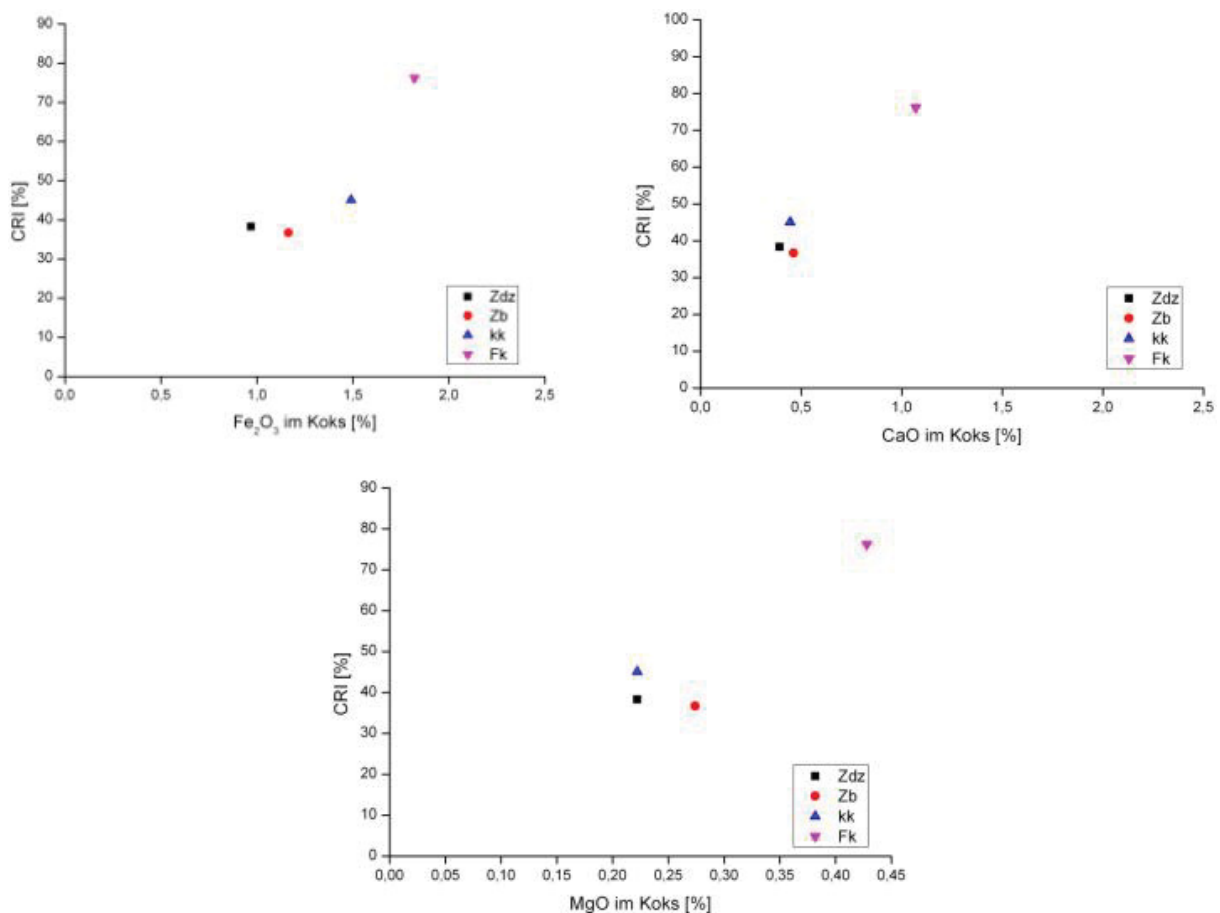


Abbildung 5-1: Einfluss von Fe_2O_3 , CaO und MgO auf den CRI

Die Begleitelemente haben einen großen Einfluss auf das Reaktionsvermögen des Kokes. **Abbildung 5-1** zeigt diesen Einfluss von Fe_2O_3 , CaO und MgO auf das Verhalten des CRI. Mit höheren Gehalten an Begleitelementen steigt auch die Reaktivität des Kokes. Betrachtet man nun das Verhältnis zwischen den Alkalimetalloxiden Na_2O zu K_2O , zeigen die Rohkokssorten ein hohes Verhältnis, wohingegen der Fk ein niedriges aufweist. Dies veranschaulicht **Abbildung 5-2**.

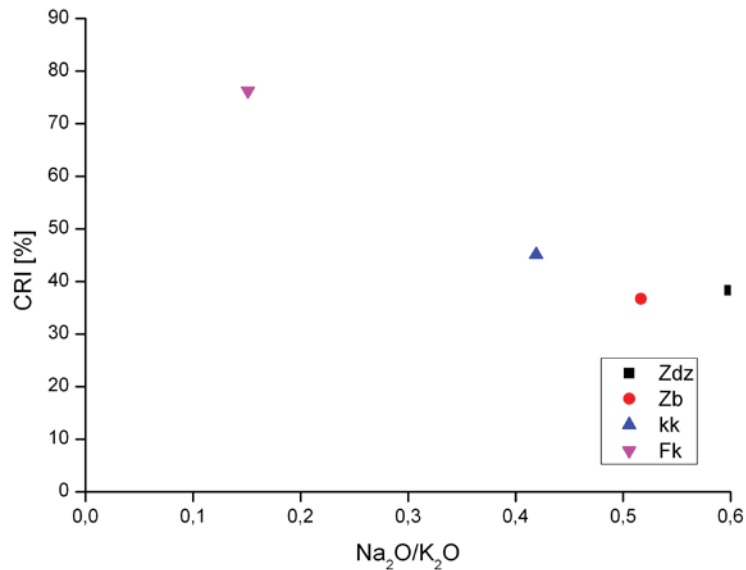


Abbildung 5-2: Einfluss des Verhältnisses von Na_2O zu K_2O auf den CRI

Fasst man diese Komponenten nun zu dem Aschebasizitätsindex zusammen, spiegelt sich das Ergebnis wieder in **Abbildung 5-3** wieder.

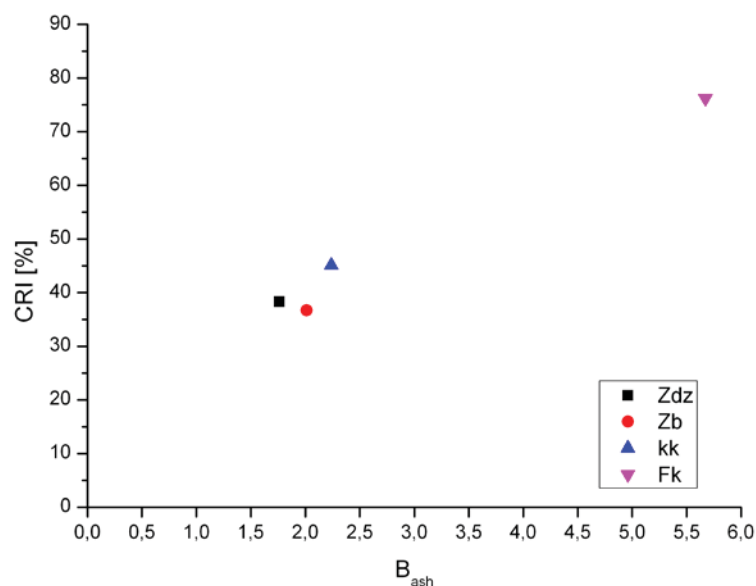


Abbildung 5-3: Einfluss des Aschebasizitätsindex auf das Verhalten des CRI

Bezieht man sich auf die Begleitelemente Fe_2O_3 , CaO und MgO wird erkennbar, dass sich die Kokssorten Zdz, Zb und Kk im Bereich der Streuung der Literaturdaten befinden, wohingegen der Fk, aufgrund der Beanspruchung, von den Untersuchungen abweicht (**Abbildung 5-4**).

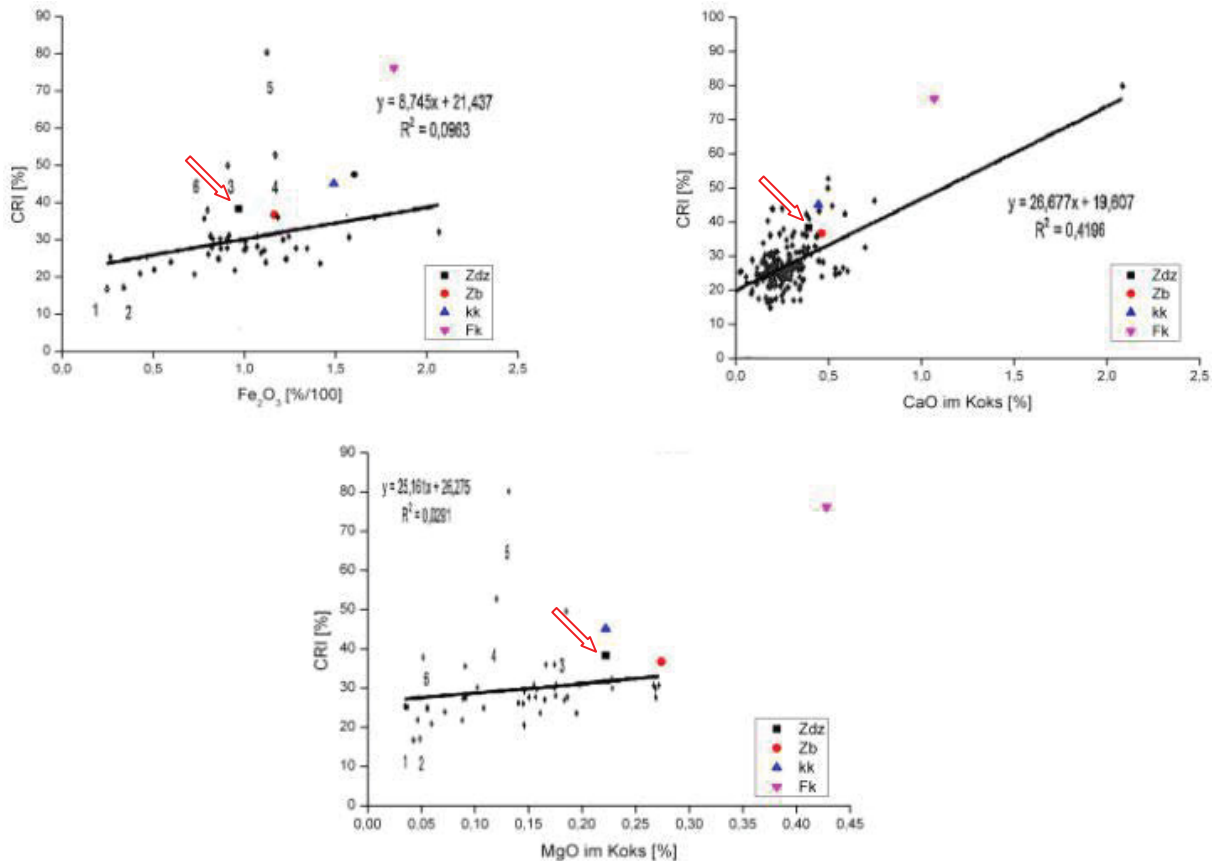


Abbildung 5-4: Vergleich der Gehalte an Fe_2O_3 , CaO und MgO mit Literaturdaten [20]

Stellt man die Reaktivität dem Verhältnis aus $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ gegenüber und vergleicht dies mit der Literatur, gibt dies **Abbildung 5-5** wieder. Die Werte der unbelasteten Proben liegen im Streubereich der Literaturwerte. Der Fk hingegen reißt aus der Linearität aus, aufgrund der Beeinflussung des Kokes im Hochofen. Diese Belastung führt zu einer Änderung des Verhältnisses, da K_2O auf 6,95 % angereichert wird, wohingegen der Na_2O -Gehalt am selben Level wie die unbelasteten Proben bleibt. Daraus ergibt sich, dass der Kaliumkreislauf stärker ausgeprägt ist als der von Natrium im Hochofen.

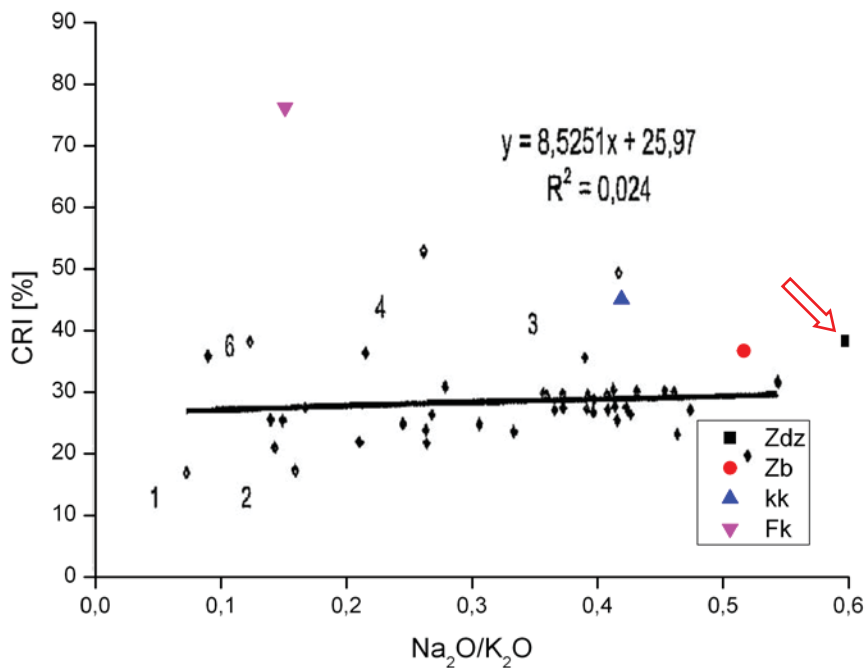


Abbildung 5-5: Vergleich der Literaturdaten mit den Ergebnissen der CRI-Messung über das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ [20]

Abbildung 5-6 zeigt den CRI als Funktion des Aschebasizitätsindex im Vergleich mit der Literatur. Alle vier Kokssorten liegen im Streubereich der Geraden aus der Literatur. Der gleichmäßige Anstieg der für den Index relevanten Oxide führt dazu, dass auch der Fk mit diesem Zusammenhang beschrieben werden kann.

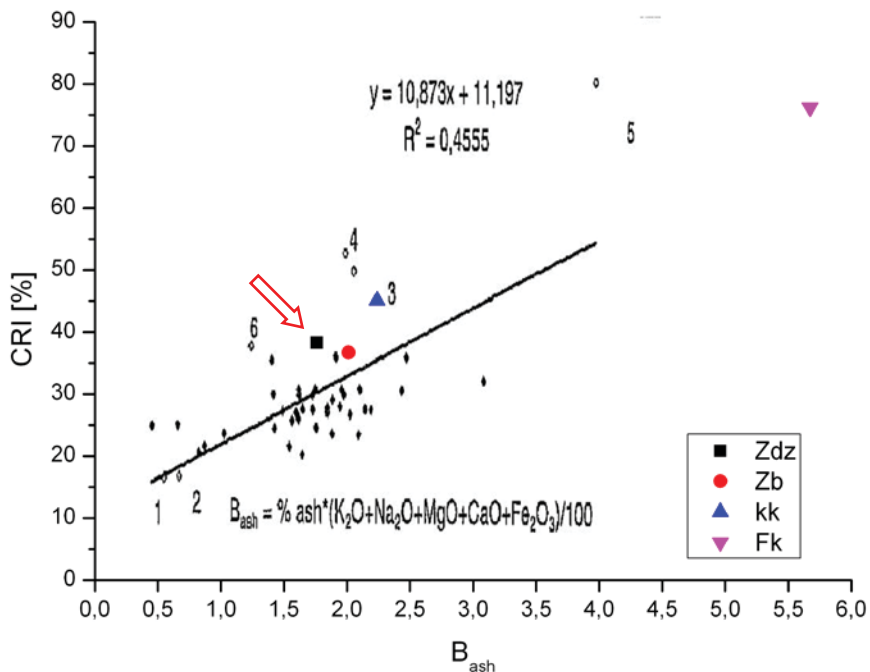


Abbildung 5-6: Vergleich der Literaturdaten mit den Messergebnissen über den Aschebasizitätsindex [20]

5.1.2 Spezifische Oberfläche

Den Vergleich der CRI- Werte mit der spezifischen Oberfläche präsentiert **Abbildung 5-7**.

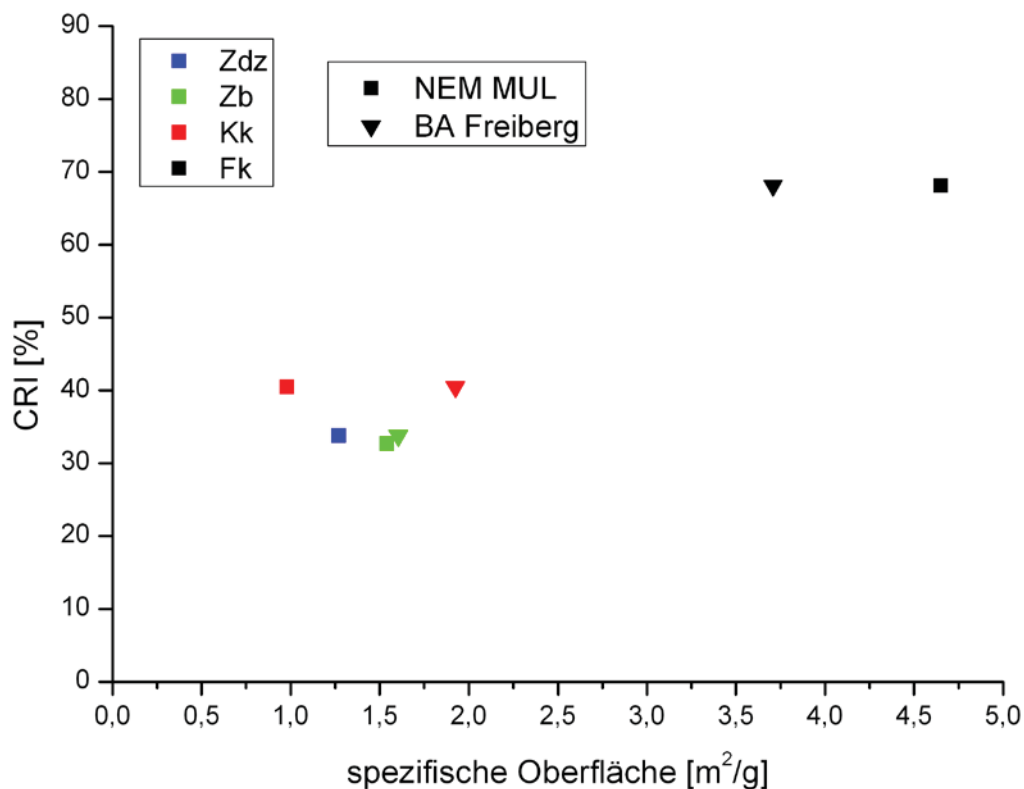


Abbildung 5-7: CRI über die spezifische Oberfläche nach B.E.T.

Bei den unbelasteten Proben führt eine geringfügige Verringerung der Oberfläche zu keiner Verbesserung des CRI. Erst bei starker Vergrößerung der Oberfläche durch die Beanspruchung im Hochofen steigt auch die Reaktivität.

Abbildung 5-8 zeigt den Vergleich der B.E.T.- Oberflächenmessung mit Literaturwerten. Es ergibt sich eine große Differenz zwischen den gemessenen und den Referenzwerten. Die für die Arbeit durchgeführten B.E.T.- Oberflächenmessung wurde von zwei unabhängigen Instituten durchgeführt, die vergleichbare Ergebnisse liefern. Die Literaturwerte wurden ebenfalls mittels B.E.T.- Verfahren ermittelt, und die Kohlen stammen aus ähnlichen Regionen, jedoch ist die Differenz nicht erklärbar.

Durch die Beanspruchung des Fk im Hochofen und durch die Umsetzung des Kokes mit CO₂ zu CO weitet sich der Porenraum. Dies führt dazu, dass der Stickstoff mehr Platz zum Adsorbieren findet, wodurch sich eine höhere spezifische Oberfläche ergibt.

Verfahrensbedingt durch den Verkokungsprozess weisen die übrigen Kokssorten ähnliche spezifische Oberflächen auf.

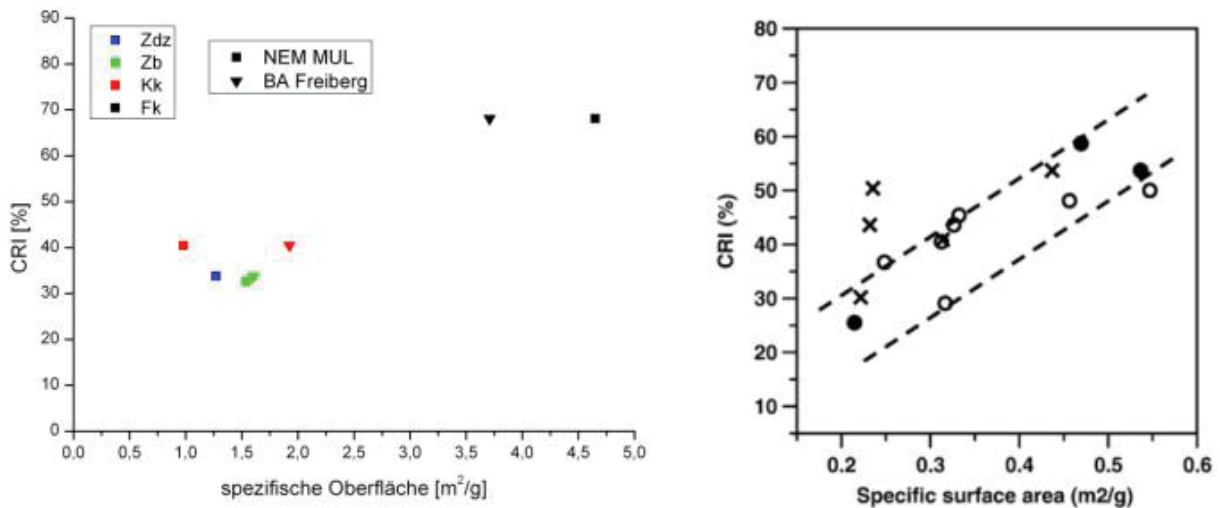


Abbildung 5-8: Vergleich der B.E.T.- Messung mit Literaturwerten [17]

5.2 CRI versus CSR

Wie in den Tabellen (**Tabelle 4-4** bis **Tabelle 4-7**) gezeigt, besteht eine Differenz zwischen dem Gewichtsabbau, der mittels Hängewaage und jenem, der mittels Rückwaage gemessen wurde. Diese Unterschiede können auf mehrere Faktoren zurückgeführt werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass beim Abkühlen durch den Gasstrom Asche aus der Retorte ausgetragen wird, zum anderen stellt die Überführung der Probe vom Reaktionsgefäß zur Rückwaage eine Verlustquelle dar. Auch verliert die Retorte selbst an Material, das vor dem Rückwiegen mittels Magneten abgeschieden wurde.

Die laut Norm ISO 18894 durchgeführten Versuche weisen einen kleineren CRI- Wert auf als die Versuche mit der verringerten Korngröße (**Tabelle 4-8**). Durch die Verringerung der Partikeldurchmesser steigt die zur Verfügung stehende Oberfläche für die Reaktion. Mehr CO_2 kann zur gleichen Zeit an den Partikeln adsorbieren und mit dem Kohlenstoff zu CO nach dem Boudouard- Gleichgewicht reagieren.

Bei der Verringerung des CO_2 -Durchflusses mittels Mischgas zeigt sich eine Minderung des Gewichtsabbaus. Im selben Zeitraum steht nun weniger Kohlendioxid für die Reaktion zur Verfügung, wodurch auch weniger Kohlenstoff abgebaut wird (**Tabelle 4-6, Abbildung 4-3**).

Bei der Betrachtung des Gleichgewichts (**Tabelle 4-9**) zeigt sich, dass theoretisch der gesamte Kohlenstoff für reines CO_2 und ein Großteil des Kohlenstoffs für Mischgas verbraucht wird. Bei dieser Betrachtungsweise entfallen die Kinetik und die Teilschritte der Reaktion. Diese Teilschritte verhindern eine stöchiometrische Umsetzung des gesamten Reaktionsgases.

Die Festigkeit des Kokes nach der Reaktion steht im Zusammenhang mit der Reaktivität des Materials. Diese beiden Eigenschaften stehen indirekt proportional zueinander. Somit sinkt mit steigendem CRI- der CSR- Wert. **Abbildung 5-9** verdeutlicht diese Verknüpfung.

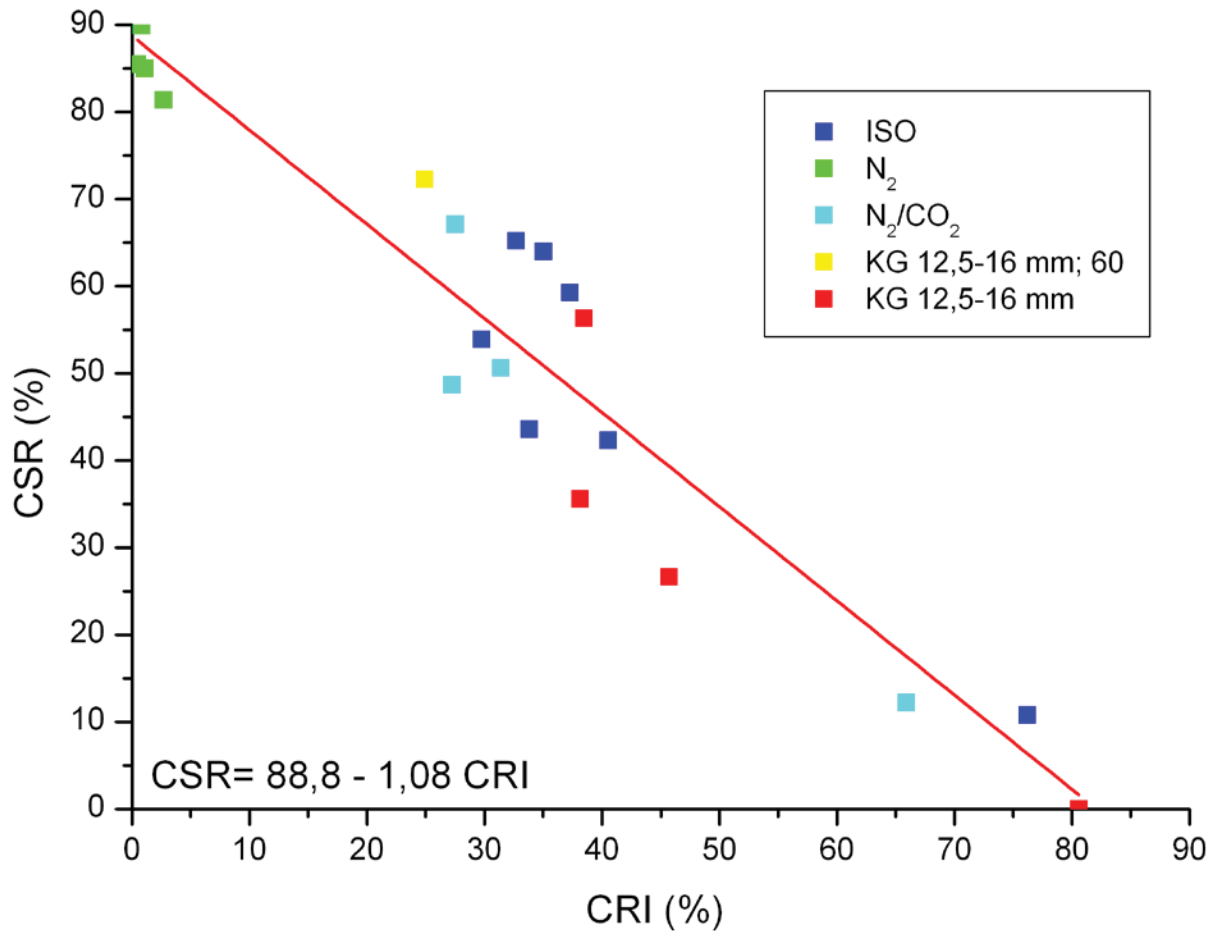


Abbildung 5-9: Zusammenhang zwischen CRI und CSR

Die höchsten CRI- Werte des Fk stellen nun den geringsten CSR dar. Die Behandlung mit N_2 ergibt nur einen geringen Verlust an Festigkeit. Durch die hohe Zerstörung des Kornes bei hoher Reaktivität führt schon eine geringe Kraft zum Zerbrechen des Kokes, da der Kohlenstoff, der als Hauptelement im Koks vorliegt, abgast und so ein immer größerer Porenraum zurückbleibt. Das geschwächte Korn kann der Belastung beim Trommeln nicht mehr standhalten und zerfällt.

Der Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur (**Abbildung 5-10**) zeigt den linearen Zusammenhang zwischen Reaktivität und Festigkeit. Erst ab einem CRI von 60 % verschwindet die Korrelation zwischen den beiden Werten, laut Literatur [15], jedoch konnte, aufgrund des begrenzten Probematerials mit CRI über 60 %, diese Aussage nicht verifiziert werden.

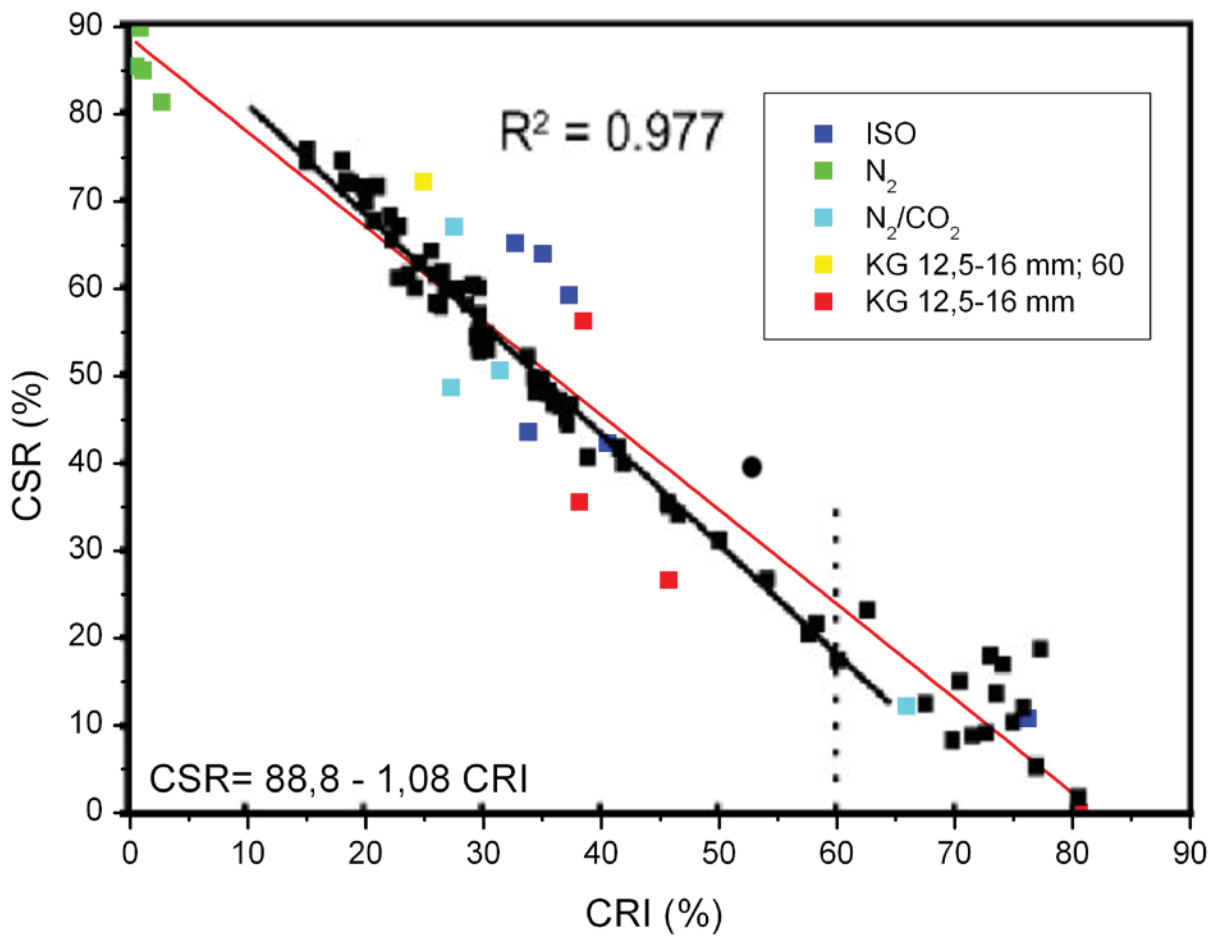


Abbildung 5-10: Vergleich der CRI- und CSR-Werte mit Literaturdaten [15]

6 Zusammenfassung

Die Studie des Verhaltens von verschiedenen Kokssorten im Hochofen wurde mit unterschiedlichen experimentellen Anlagen und Versuchsparametern durchgeführt. Zwei Koksproben stammen aus Polen, eine aus dem Deputat der voestalpine Stahl Donawitz (VASD) und die vierte aus den Windformen des Hochofens 1 von der VASD. Den Startpunkt markierte die Bestimmung des Coke Reactivity Index (CRI) im vertikalen Retortenofen. Dafür wurden zu Beginn die Gewichtsabbaukurven der Koksproben laut Norm ISO 18894 durchgeführt, bevor der Korngrößeneffekt mittels Verringerung des Korndurchmessers bestimmt wurde.

Der nächste Schritt bestand darin, dass die Gaszusammensetzung von reinem Kohlendioxid mittels Mischen mit Stickstoff auf das Verhältnis von 1:1 verändert wurde. Ebenso erfolgte eine Behandlung unter reinem Stickstoff.

Bei den Experimenten wurde für weitere Untersuchungen am Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenkunde jeweils ein Korn halbiert, markiert und behandelt um die Änderung der Struktur des Kokses mittels Raman- Spektroskopie zu analysieren, wobei die Versuche nur zur Probenvorbereitung dienten. Weiters erfolgte die Bestimmung des Coke Strength after Reaktion (CSR), um die Festigkeit des Kokses zu bewerten und den Zusammenhang zwischen CRI und CSR zu bestätigen. Mit Hilfe der chemischen Analyse wurde der Einfluss der Begleitelemente Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O und K_2O beobachtet. Den Abschluss bildete die Untersuchung der spezifischen Oberfläche mittels Brunauer-Emmett-Teller- (B.E.T.-) Analyse und dessen Einfluss auf die Reaktivität des Kokses.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen dazu beitragen, das Verständnis für das Verhalten des Kokses im Hochofen zu verbessern und damit zur besseren Prozessführung und –stabilität bei der Roheisenherstellung beitragen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Gudenau H. W., et. al. , Vom Erz zum Stahl, Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen, 1989.
- [2] Gespräch mit Hr. Wallas, Kokskombinat Zabrze, Polen, am 19.9.2012.
- [3] Gudenau H.W., D. Senk, et al, Coke Behaviour in the Lower Part of the BF With High Injection Rate, International BF Lower Zone Symposium, Wollongong, (2002), 11, 1-12.
- [4] Grosspietsch K. H. and H. B. Jüngen, Coke quality requirements by European blast furnance operators, Stahl und Eisen 120 (2000), 35-42.
- [5] Dartnell J., Coke in the blast furnace, Cole, coke and the blast furnance, The Metals Society Conference, Middlesbrough, UK, (1977).
- [6] Arendt P., F. Huhn, et al, CRI and CSR – An Assessment of Influential Factors, Cokemaking International 1 (2000), 62-68.
- [7] Geerdes M, H. Toxopeus and C. van der Vliet, Modern Blast Furnace Ironmaking, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2004.
- [8] Czichos H. and M. Hennecke, Hütte. Das Ingenieurswesen, 33. ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [9] Nakamura N., Y. Togino and M. Tateoka, Behaviour of coke in large blast furnaces, Ironmaking and Steelmaking 5 (1978) 1-17.
- [10] Gupta S., D. French, et al, Minerals and iron-making reactions in blast furnaces, Progress in Energy and Combustion Science 34 (2008), 155-197.

- [11] Grosspietsch K. H. and H. B. Lüngen, Coke quality requirements by European blast furnace operators, *Stahl und Eisen* 120 (2000), 35 – 42.
- [12] Gudenau H. W., *Praktikum Metallurgie*, 4. Auflage, Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen, 1990.
- [13] *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A14, Iron, Wiley-VCH Verlag GmbH & CO.
- [14] Peacey J. G. and W. G. Davenport, *The Iron Blast Furnace*, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [15] Menendez J. A., R. Alvarez and J. J. Pis, Determination of metallurgical coke reactivity in INCAR: NSC and ECE-INCAR reactivity tests, *Ironmaking and Steelmaking* 26 (1999), 117-121.
- [16] Bogdandy L. and H.-J. Engel, *Die Reduktion von Eisenerzen*, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, 1967.
- [17] Krzesinska M., et. al., Characterization of the porous structure of cokes produced from the blends of three Polish bituminous coking coals, *International Journal of Coal Geology* 78 (2009), 169-176.
- [18] Yusfin Y., P.I. Chernousov et. al., The role of alkalis and conserving resources in blast-furnace smelting, *Metallurgist* Vol. 43 Nos1-2 (1999), 54-58.
- [19] Nakagawa H. and Y. Ono, Effects of potassium chlorid on the reduction of iron oxid, *Transactions ISU* 25 (1985), 1021-1024.
- [20] Arendt P., F. Huhn, et.al., CRI and CSR – An Assessment of Influential factors, *Cokemaking International* 1 (2000), 62- 68.
- [21] Brunauer S., P. H. Emmett and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938), 309-319.
- [22] Klank D., *Bestimmung von spezifischen Oberflächen unterschiedlicher Größenordnung*, Fraunhofer-IRB-Verlag, 2006.
- [23] Ludgren M., L.S. Oekvist and B. Bjoerkman, Coke reactivity under blast furnace conditions and in the CSR/CRI test, *Steel Research International* 80 (2009), 396-401.
- [24] *Annual Book of ASTM Standards, Gaseous Fuels; Coal and Coke*, Philadelphia, 1998.
- [25] *International Standard ISO 18894:2006*, (15.04.2006).

- [26] Wallner D., Strukturelle und texturale Änderungen im Koks in Folge von Temperatur- und Gasbehandlung, Bakkalaureatsarbeit, Montanuniversität Leoben, 2012.
- [27] Internet: <http://home.eduhi.at/member/ams/PCDichte.htm>, abgerufen am 06.04.2013
- [28] Atkins P.W., and J. de Paula, Physikalische Chemie, 4. Auflage, Wiley-VCCH Verlag GmbH & CO, Weinheim, 2006.
- [29] Schenk, J, Skriptum zur Vorlesung Eisen- und Stahlmetallurgie 1, Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie, Montanuniversität Leoben, WS 2011/12.