

MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN
Department für Umwelt- und Energieverfahrenstechnik
Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik

Wärmerückgewinnung aus Hochfenschlacke mittels endothermer Reaktionen

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplomingenieur
an der Montanuniversität Leoben

vorgelegt von Patrick Pretschuh

Leoben, September 2018

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Raupenstrauch

Dipl.-Ing. Dr.mont. Klaus Doschek-Held

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Leoben, September 2018

Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke mittels endothermer Reaktionen mit dem Ziel, über ein Partikelabkühlungsmodell die entsprechende Wärmeübertragung zu untersuchen. Aus den daraus gezogenen Schlüssen wird ein Konzept zur Rückgewinnung erarbeitet, bewertet und dafür grundsätzlich geeignete endotherme Reaktionen vorgeschlagen. Im Anschluss an eine Einführung in die Thematik der Energieeffizienz im Bereich der Hüttenwerke wird Hochofenschlacke als Energiequelle beleuchtet und aktuelle Behandlungsverfahren erklärt. Es folgt eine Beschreibung und Bewertung in der Literatur behandelte Verfahren zur Energierückgewinnung über endotherme Reaktionen. Die Modellierungsphase des Partikelabkühlungsmodells wird detailliert beschrieben und das Modell über einen Vergleich mit bekannten, in der Literatur gefundenen Werten validiert. Mehrere potentiell geeignete Reaktionen werden ausgewählt, in einer Exergieanalyse untersucht, Größenordnungen des nötigen Masseneinsatzes abgeschätzt und in einer nachfolgenden Machbarkeitsstudie herangezogen. In dieser wird die Wärmeübertragung der Schlacke auf endotherme Reaktionen in mehreren Szenarien simuliert. Aus den fortlaufend gewonnenen Erkenntnissen wird schließlich ein Konzept ausgewählt, bewertet und der Einfluss diverser Parameter abgeschätzt. Unter Einbeziehung der zuvor durchgeführten Literaturstudie wird eine favorisierte Reaktion vorgeschlagen und Empfehlungen für eine mögliche Versuchsanlage im Labormaßstab abgegeben.

Abstract

This work deals with heat recovery from blast furnace slag by endothermic reactions with the aim to investigate the corresponding heat transfer via a particle cooling model. With the conclusions drawn a concept for this recovery is worked out, evaluated and basically suitable endothermic reactions are suggested. Following an introduction to the topic of energy efficiency in the field iron production, blast furnace slag is highlighted as an energy source and current treatment methods are explained. The following chapter is a description and evaluation of literature described ways to conduct energy recovery processes via endothermic reactions. The modeling phase of the particle cooling model is described in detail and the model is validated by comparison with known values found in literature. Several potentially suitable reactions are selected, examined in an exergy analysis and the necessary mass use is estimated. These results are used in a subsequent feasibility study. Here, the heat transfer of slag to endothermic reactions in several scenarios is simulated. Finally, a concept is selected, evaluated and the influence of various parameters is estimated from the continuously gained knowledge. Taking the previously conducted literature study into account, a favored reaction is chosen and recommendations for a possible pilot plant on a laboratory scale are given.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Aktueller Stand der Energieeffizienz	2
1.2	Energieeffizienz in der Eisen- und Stahlindustrie	4
1.2.1	Verfahrensüberblick	5
1.2.2	Entwicklung der Rohstoffeffizienz des Hochofenprozesses	6
1.2.3	Alternative Produktionsprozesse - Hochofen und Wasserstoff	8
1.3	Ungenutzte Energiepotentiale der Eisen- und Stahlindustrie	10
1.3.1	Hochofenroute	11
1.3.2	Elektrolichtbogenofen	15
1.3.3	Zusätzliche Maßnahmen und Potentiale	17
2	Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke	18
2.1	Potential Hochofenschlacke	18
2.2	Stoffliche Eigenschaften und Verwertung	20
2.3	Verarbeitung - Stand der Technik	23
2.3.1	Nassgranulation	23
2.3.2	Trockengranulation - Stand der Forschung	24
2.4	Wärmerückgewinnung über mögliche endotherme Reaktionen	27
2.4.1	Kohlevergasung und Pyrolyse	28
2.4.2	Biomassevergasung und andere Vergasungsprozesse	31
2.4.3	Andere Reaktionen	35
2.5	Katalytische Wirkung von Hochofenschlacke	37
3	Grundlagen zur Machbarkeitsstudie	40
3.1	Exergieanalyse	40
3.2	Partikelabkühlungsmodell	45
3.2.1	Modellgrundlagen	46
3.2.2	Modellannahmen und Randbedingungen	50
3.2.3	Modellvergleich	52
4	Machbarkeitsstudie endothermer Reaktionen zur Wärmerückgewinnung	59
4.1	Abkühlung im freien Fall	59
4.2	Analyse der endothermen Reaktionen	64
4.3	Simulation	65
4.4	Anlagenkonzept für eine Versuchsanlage	70
5	Ergebnisse und Diskussion	73

6 Zusammenfassung und Ausblick	79
Literaturverzeichnis	81
Abbildungsverzeichnis	86
Tabellenverzeichnis	88

1 Einleitung

Die Eisen- und Stahlindustrie ist bestrebt, Möglichkeiten zur Steigerung der Energieeffizienz und Verminderung der Kohlendioxidemissionen zu erarbeiten. In den letzten Jahrzehnten wurden diverse Optimierungen an Prozessen vorgenommen und versucht, entstehende Nebenprodukte adäquat zu nutzen. Die Umsetzung weiterer Effizienzsteigerungen werden immer komplexer, je optimierter die Prozesse eines Hüttenwerks arbeiten. Ob der hohen Energieintensität der Industriebranche können jedoch schon marginale Verbesserungen bedeutende Auswirkungen haben. Bereits seit geraumer Zeit gilt die Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke als eminente Möglichkeit die Energieeffizienz der Roheisenproduktion zu steigern. Große Energiemengen sind in Form von Wärme in flüssiger Schlacke gespeichert, die bis dato ungenutzt weggekühlt werden. Im Fokus von Forschungen liegt besonders die Wärmerückgewinnung durch endotherme Reaktionen. Die möglichen Vorteile der Technik im Vergleich zur physikalischen Rückgewinnung liegt unter anderem in der potentiell durchführbaren, direkten Wärmeübertragung ohne Zwischenmedium. Dadurch könnte der Prozess verlustarm durchgeführt werden. Die nötigen Mengen an Speichermedien könnten sich durch die chemische Rückgewinnung in akzeptablen Ausmaßen bewegen. Gleichzeitig könnte die Speicherung in hochwertigen Energieträgern, wie zum Beispiel Wasserstoff erfolgen, welcher in der Eisen- und Stahlindustrie an Bedeutung gewinnen könnte.

Diese Arbeit behandelt die Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke von der Motivation zur Steigerung der Energieeffizienz über eine Bewertung und Beschreibung des aktuellen Stands der Forschung beim Einsatz von endothermen Reaktionen bis hin zur Erstellung eines eigenen Konzepts, welches unter anderem mittels eines entwickelten Abkühlungsmodells ausgelegt und bewertet wird. Dieses Kapitel führt in die Thematik der Bedeutung von Energieeffizienz in Österreich ein. Daraufhin wird die energieintensive Roheisenerzeugung mit Fokus auf den Rohstoffeinsatz einzelner Herstellungsverfahren zusammengefasst. Den Abschluss des Kapitels bildet ein Überblick über aktuell ungenutzte Energiequellen in der Branche, die in Zukunft nutzbar gemacht werden könnten.

Kapitel 2 fokussiert sich auf die Hintergründe zur Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke. Neben stofflichen Eigenschaften der Schlacke, die bei nachfolgenden Schlussfolgerungen ausschlaggebend sein könnten, wird der aktuelle Stand der Behandlung von Hochofenschlacke beschrieben. Im Anschluss werden in der Literatur vorgeschlagene Konzepte zur endothermen Wärmerückgewinnung geordnet aufgelistet und deren Eckpunkte erklärt.

Die Erstellung und Bewertung eines eigenen Konzepts zur Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke beginnt mit den unter Kapitel 3 beschriebenen Grundlagen. Diese bestehen aus einer Auswahl von möglicherweise geeigneten Reaktionen, die mittels einer Exergieanalyse untersucht werden. Um die Wärmeübertragung der Schlacke auf die Reaktionen simulieren zu

können, wird ein Abkühlungsmodell erstellt. Kapitel 3.2 beschreibt die Modellierungsphase und vergleicht Simulationsergebnisse mit Literaturwerten, um eine Validierung des Modells zu erhalten.

Kapitel 4 beschreibt schließlich die Durchführung einer Machbarkeitsstudie, wobei das Abkühlungsmodell in verschiedenen Szenarien die Wärmeübertragung der Schlacke auf die ausgewählten Reaktionen simuliert. Über die erarbeiteten Erkenntnisse wird schließlich ein Anlagenkonzept entwickelt, bei dem der Einfluss einzelner Parameter untersucht wird. Neben den Abkühlzeiten der Schlacke können die Anlagendimensionen, Temperaturen, Energie- und Massenströme abgeschätzt werden. Daraus werden Vorschläge zum Aufbau einer Versuchsanlage im Pilotmaßstab abgeleitet.

Die durch diese Arbeit erhaltenen Ergebnisse werden unter Kapitel 5 zusammengefasst und bewertet. Die Bewertung umfasst auch die unter Kapitel 2 aufgelisteten, in der Literatur vorgeschlagenen Konzepte. Das Potential der Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke wird hier verdeutlicht und weitere Herausforderungen bei der Umsetzung aufgezeigt.

1.1 Aktueller Stand der Energieeffizienz

Im Zuge der Entwicklung nachhaltiger Wirtschaftspolitik wird bereits seit geraumer Zeit eine Entkopplung der Wirtschaftsleistung vom Primärenergieverbrauch angestrebt. [1] Die Steigerung der Energieeffizienz gilt als Kernelement zur Erreichung dieses Ziels. Eine Entkopplung der zwei angesprochenen Parametern lässt sich spätestens seit den 2010er Jahren beobachten.

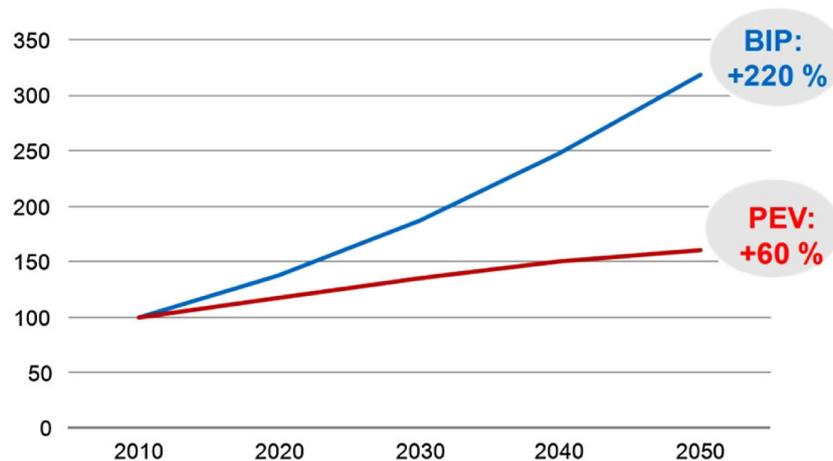


Abbildung 1.1: Vergleich globales Wachstum zu Energieverbrauch [1]

Des Weiteren war das Jahr 2014 das erste seit Jahrzehnten in dem die globale Wirtschaftsleistung stieg, während die Treibhausgasemissionen sanken. Dies zum einen durch Energieeffizienzmaßnahmen und zum anderen aufgrund einer zunehmenden Verlagerung der Energieerzeugung hin zu erneuerbaren Energien, speziell in China, erreicht. [2]

Mit dem Ziel der Aufrechterhaltung einer konkurrenzfähigen Wirtschaft und gleichzeitiger Sicherstellung von Beschäftigungsmöglichkeiten, wurden seitens der Europäischen Kommission

im Jahr 2010 entsprechende wirtschaftspolitische Strategien vorgeschlagen. Diese sind Teil des Programms „Europa 2020“, ein strategischer Plan, der unter anderem als Kernmaßnahme zur Zielerreichung auf Energieeffizienz setzt: diese soll laut der Agenda bis 2020 um 20 % gesteigert werden. Weitere Teilziele umfassen eine Verminderung der Treibhausgasemissionen um mindestens 20 % im Vergleich zu 1990, sowie eine Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energien am Primärenergieverbrauch um 20 %. Europa 2020 gilt als Nachfolgeprogramm der Lissabon-Strategie, welche von 2000 bis 2010 verfolgt wurde. Die entsprechende Richtlinie 2012/27/EU zur Energieeffizienz gibt den Mitgliedsstaaten gewisse Freiheiten bezüglich gesetzlicher Gestaltung der Maßnahmen. Die einzelnen Länder verpflichten sich jedoch, die vorgegebenen Zielwerte zu übernehmen. [1]

Gemäß den europäischen Vorgaben trat mit 1. Januar 2015 das österreichische Energieeffizienzgesetz in Kraft. Neben der Steigerung der Energieeffizienz und der damit einhergehenden Reduktion der Treibhausgasemissionen, sollen das Bruttoinlandsprodukt gesteigert und neue Arbeitsplätze im Ausmaß von rund 6400 Beschäftigten geschaffen werden. Konkret soll der Endenergieverbrauch in Österreich im Jahr 2020 den Wert von 1050 Petajoule nicht übertreffen. So soll ein kumulatives Energieeffizienzziel von 310 Petajoule erreicht werden. Davon sollen 159 Petajoule über Beiträge der Energielieferanten, sowie weitere 151 Petajoule durch strategische Maßnahmen erzielt werden. [3]

In Abhängigkeit ihrer Größe haben österreichische Unternehmen ab 2015 unterschiedliche Maßnahmen zur Verbesserung ihres Energieverbrauchs zu setzen. Hier unterscheidet das Gesetz 3 Größenordnungen:

- Kleine Unternehmen, deren jährlicher Umsatz höchstens 10 Millionen Euro oder deren Bilanzsumme höchstens 10 Millionen Euro beträgt, mitsamt einer maximalen Mitarbeiteranzahl von 49 Beschäftigten.
- Für mittlere Unternehmen gelten Grenzwerte von höchstens 50 Millionen Euro Umsatz oder 43 Millionen Euro Bilanzsumme, sowie 249 Beschäftigten.
- Wird die Mitarbeiteranzahl und zusätzlich einer der genannten Werte bei Umsatz oder Bilanzsumme überschritten, spricht man von einem großen Unternehmen.

Für die unterschiedlichen Kategorien gelten differenzierte Richtlinien zur Einhaltung des Energieeffizienzgesetzes. So sollen kleine und mittlere Unternehmen in regelmäßigen Abständen von maximal vier Jahren eine Energieberatung durchführen, deren Ergebnisse dokumentieren und die Erkenntnisse der nationalen Monitoringstelle melden. Für große Unternehmen gelten hier umfangreichere Vorschriften: An die Stelle der Energieberatung tritt hier ein externes Energieaudit. Die Kriterien, denen ein solches Audit entsprechen muss, sind in Anhang III des Bundesenergieeffizienzgesetzes aufgelistet. So müssen für diese jeweils aktuelle Betriebsdaten herangezogen werden und wesentliche Energieverbrauchsbereiche (mind. 10 % Anteil am Gesamtenergieverbrauch) abbilden. Daraus müssen Informationen gezogen werden, die implizite Einsparungsmöglichkeiten im Energiesektor liefern. Alternativ kann ein Energiemanagementsystem gemäß der Normen EN 16001 oder ISO 50001, bzw. ein Umweltmanagementsystem gemäß ISO 1400 eingeführt werden. In jedem Fall sind auch hier Ergebnisse zu dokumentieren und an die nationale Energieeffizienz-Monitoringstelle zu melden. [3, 4, 5]

Um die erwähnten 159 Petajoule an Einsparungen bei den Energielieferanten zu erreichen, sind diese unter anderem dazu verpflichtet, ein Minimum von 0.6 % ihrer Energieabsätze an Endkunden im jeweiligen Vorjahr durch Effizienzmaßnahmen einzusparen. [1]

1.2 Energieeffizienz in der Eisen- und Stahlindustrie

Um Prozesse möglichst effizient zu betreiben, gibt es verschiedene Ansätze. Zum einen gilt es, ein nach Möglichkeit hohes Verhältnis zwischen Nutzen und Energieaufwand sicherzustellen. Das einfachste Beispiel hierfür wäre, den Wirkungsgrad eines Gerätes zu steigern. Diese Betrachtungsweise lässt sich vom Betrachtungspunkt dieser Kennzahl über den Nutzungsgrad auf einen Betrachtungszeitraum ausdehnen. Je nach Ausdehnung und Erweiterung des Bilanzraumes auf Prozesse, werden Sichtweisen komplexer und die Energieflüsse umfangreicher. So kann beispielsweise die Effizienzverbesserung, durch Umstellung eines einzelnen Prozesses, Rückwirkungen auf verbundene Prozesse haben. Daher ist die energetische Nutzung ganzer Baugruppen oder die Betrachtungsweise der Produkte entscheidender als jene der speziellen Prozessverfahren. Ein weiterer Ansatz wäre, Verfahren zu koppeln, wodurch Synergien entstehen können, deren Potentiale bei getrennter Betrachtung der Herstellungsketten nicht ausgenutzt werden hätten können. [6]

In den meisten Industriebereichen gelten Optimierungen an strombasierten Prozessbereichen als Standard. Elektromotoren gelten mit einem weltweiten Anteil von etwa 43 bis 46 % als größter Stromverbraucher. Entsprechend groß ist das Einsparpotential das alleine durch deren korrekte Dimensionierung vermutet wird. Für Deutschland werden hier etwa 3,8 TWh pro Jahr geschätzt. Des weiteren fokussiert sich dieser Einsparbereich auf Verbesserungen im Bereich der Betriebsdrehzahlen oder durch identifizieren nicht benötigter Gerätschaften. [6]

Abbildung 1.2 zeigt den Primärenergieverbrauch einzelner Industriebranchen.

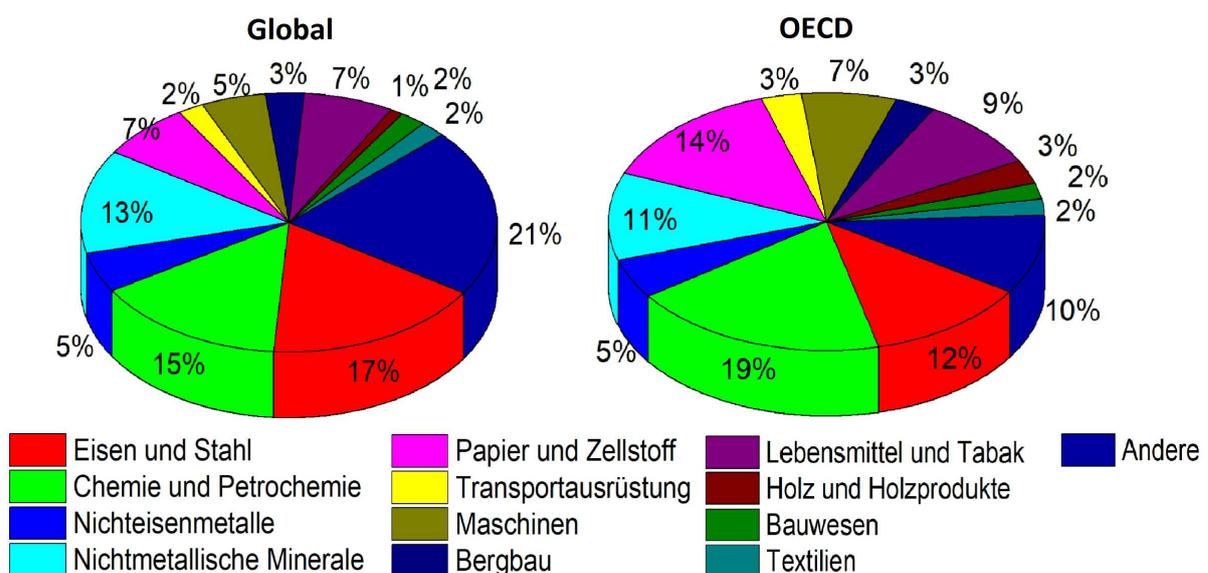


Abbildung 1.2: Primärenergieverbrauch nach Industriebranchen im Jahr 2009 [7]

Es wird deutlich, dass die Eisen- und Stahlindustrie zu den größten Energieverbrauchern und CO₂-emittenten weltweit zählt. Schließlich gilt Stahl als dominanter Werkstoff im Fahrzeug- und Schienenbau oder auch im klassischen Baugewerbe, dem Schiffsbau und der Elektrotechnik. [6, 8]

1.2.1 Verfahrensüberblick

Bei der Eisen- und Stahlherstellung selbst werden global diverse Verfahren angewandt. Diese sind schematisch unter Abbildung 1.3 dargestellt und werden darauf folgend zusammengefasst.

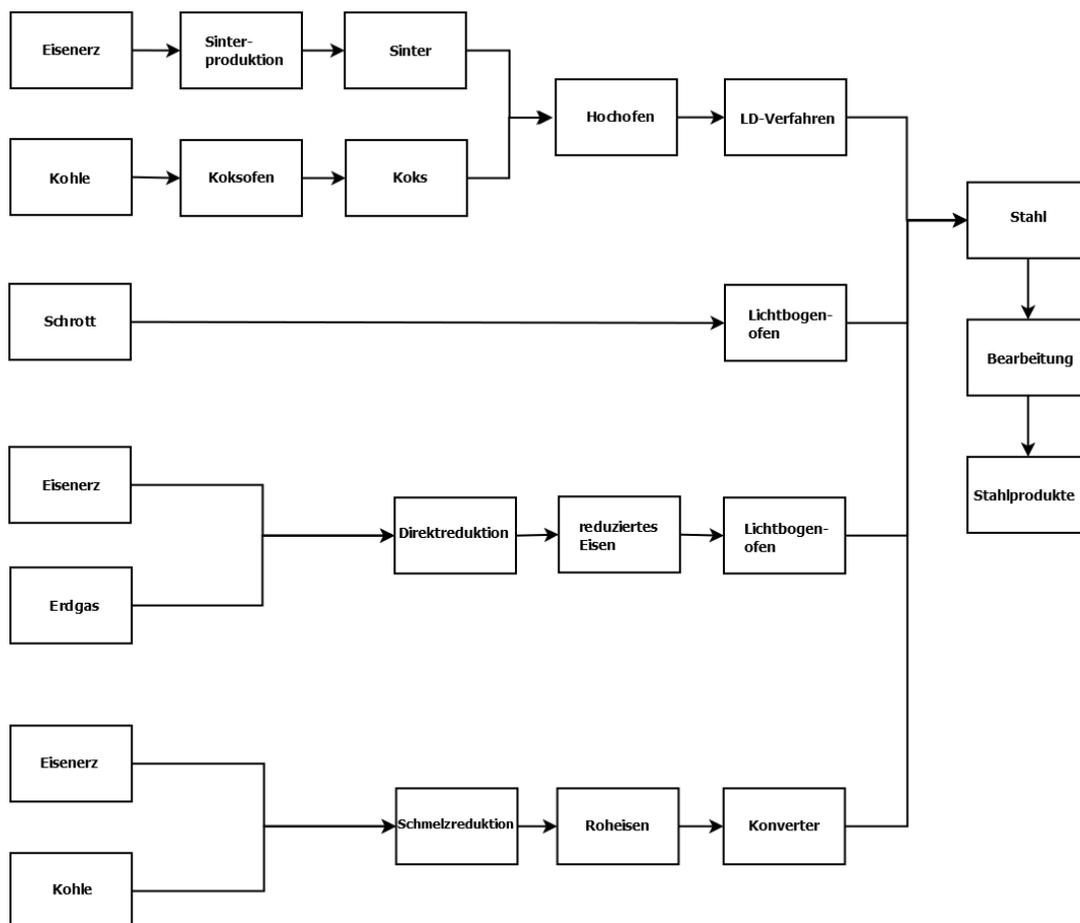


Abbildung 1.3: Arten der Stahlerzeugung [8]

Bei der Stahlerzeugung nimmt die Produktion im elektrischen Lichtbogenofen mit einem Anteil von 31 % eine bedeutende Stellung ein. Mit Hilfe von elektrischem Strom wird aus Schrott Rohstahl recycelt. Durch die obsoletere Reduktion von Eisenerz verbraucht dieses Verfahren vergleichsweise wenig Energie. Die Gesamt-CO₂-Bilanz der Eisen- und Stahlindustrie wird also mit zunehmendem Recycling von Schrott aufgebessert. Das Ausmaß wird allerdings gleichzeitig durch den Ausgangsrohstoff und möglicher unnutzbarer Legierungselemente begrenzt. [8, 9]

Die Direktreduktion spielt derzeit eine untergeordnete Rolle. Ohne das Eisen aufzuschmelzen, wird Erz mit Hilfe von Erdgas oder Kohle reduziert. Auf diese Art und Weise entsteht ein

Eisenschwamm (auch DRI für „direct reduced iron“) mit hohem Sauerstoffanteil und Verunreinigungen. Dieses Produkt wird im elektrischen Lichtbogenofen weiterverarbeitet, wo es den Schrottanteil substituieren kann. Etablierte Verfahren auf Basis der Direktreduktion arbeiten nach dem Midrex-Prinzip, bei dem wasserstoffhaltiges Gas als Reduktionsmittel eingesetzt wird. Gewonnen wird dieses üblicherweise aus der Spaltung von Erdgas. [8, 9]

Aus energetischer Sicht erwähnenswert sei an dieser Stelle ebenfalls die Schmelzreduktion. Ebenso wie beim nachfolgend besprochenen Hochofenprozess entsteht bei der Schmelzreduktion flüssiges Eisen und hat daher das Potential, die konventionelle Erzeugung abzulösen. Ein nach diesem Prinzip arbeitender Prozess ist das Corex-Verfahren. In einem initialen Schritt wird Erz mit einem Reduktionsgas im Gegenstrom in Kontakt gebracht. Das reduzierte Erz tritt daraufhin in den Einschmelzvergaser ein, wo Kohle mit Sauerstoff verbrannt wird. Im dadurch erzeugten Wirbelbett findet eine weitere Reduktion und das eigentliche Einschmelzen statt. Während im unteren Teil Roheisen und die produzierte Schlacke abgezogen werden kann, dient das entstandene CO-reiche Rohgas als Reduktionsmittel im Einschmelzvergaser, bzw. wird der Überschuss als Energieträger verwendet. [6, 8, 9]

Den gewichtigsten Anteil für die Stahlproduktion mit etwa 64 % nimmt die Roheisengewinnung mittels Hochofenherstellung ein. Hochöfen sind Reaktoren, innen ausgekleidet mit Feuerfestmaterial, die im oberen Bereich schichtweise mit Möller, einem Gemisch aus Eisenoxiden, und Koks bzw. Zuschlagstoffen, befüllt werden. Die Gewinnung von flüssigem Roheisen und Schlacke gelingt schließlich durch die Einbringung von Heißwind, dessen O_2 den Koks vergast und so das Reduktionsgas erzeugt. Der Prozess läuft im Gegenstromprinzip ab. Das heißt, das heiße Gas wird in einem sogenannten Winderhitzer erzeugt und im unteren Bereich des Hochofens eingebracht. Es strömt in die oberen Areale, wo die Temperatur abnimmt. Das Gas gibt Wärme an Koks und Möller ab, wodurch letzterer aufgeschmolzen wird. Bis etwa $1000\text{ }^\circ\text{C}$ wird aus CO entstandenes CO_2 aufgrund des Boudouard Gleichgewichts sofort wieder zu CO reduziert. Die Temperatur des schließlich austretenden Gichtgases liegt zwischen 100 und $130\text{ }^\circ\text{C}$. Bei der Stahlerzeugung mittels Roheisengewinnung über die Hochofenroute entstehen prozessbedingt weitere CO_2 -Emissionen, beispielsweise im Konverter bei der Bindung des Kohlenstoffs im Roheisen. Bei diesem Prozess wird Sauerstoff auf die eingegossene Schmelze geblasen, wodurch der Kohlenstoff in Form von CO_2 entweichen kann. Nicht zuletzt aufgrund des hohen Energieeinsatzes und des ungenutzten Potentials der Hochofenschlacke liegt der weitere Fokus der Arbeit hauptsächlich auf den Prozessen der Hochofenroute. [6, 8, 9]

1.2.2 Entwicklung der Rohstoffeffizienz des Hochofenprozesses

Neben der Entwicklung effizienterer Verfahren in der Eisen- und Stahlindustrie ist die Industrie in den vorangegangenen Jahrzehnten ob der dominanten Stellung des Hochofenverfahrens nicht umhin gekommen, bei diesem Prozess sämtliche Potentiale auszureizen, um die Gesamteffizienz der Industriesparte zu optimieren. Ein zentraler Ansatz war es seit je her, den Koksinsatz möglichst gering zu halten. Die Herstellung von Koks ist energieintensiv. Die Gewinnung in der Kokerei macht etwa 5 % des Energiebedarfs für die Herstellung des Endproduktes Stahl aus. Durch zunehmende Substitution des Koks durch Einblasen von Kohlenstaub konnte gemäß Abbildung 1.4 der Koksbedarf im Hochofenprozess seit 1945 von 1000 kg auf unter 350 kg je

Tonne Roheisen reduziert werden. Von einer weiteren Reduktion des Kokseinsatzes ist jedoch nicht auszugehen, da die Struktur im Hochofen selbst benötigt wird, um die Erzsichten zu stützen. Als weitere große Verbesserungsschritte gelten der Einsatz von Sauerstoff sowie eine Erhöhung der Heißwindtemperatur auf über 1200 °C. Wie aus Abbildung 1.4 ersichtlich wird, sind jedoch weitere Effizienzverbesserungen mit geringen Auswirkungen verbunden. [8, 10]

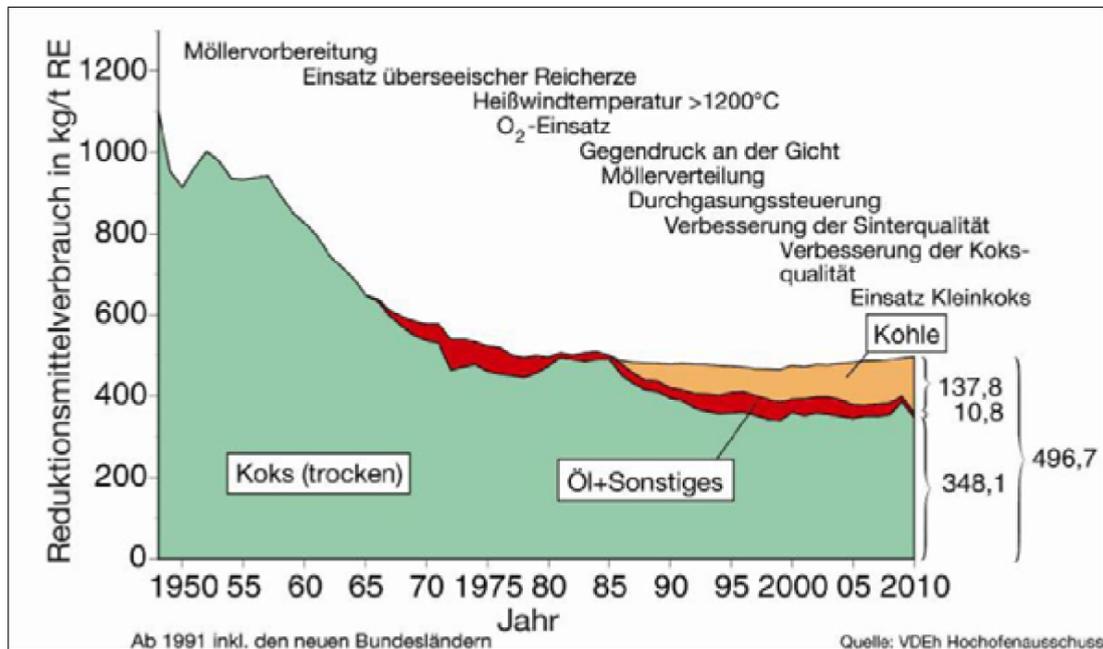


Abbildung 1.4: Reduktionsmittelverbrauch im Hochofen in Deutschland [8]

Der unter Abbildung 1.4 sichtbare Wiederanstieg des Reduktionsmittelbedarfes, insbesondere ab den 2000er Jahren, ist auf eine Verschlechterung der Qualität der Basisrohstoffe zurückzuführen. Insbesondere die Veränderung zu höheren SiO_2 -Gehalten bei der Verarbeitung der Erze aus dem brasilianischen Raum und den damit einhergehenden geringeren Eisengehalten tragen dazu bei. [11]

Abbildung 1.5 stellt den Energieverbrauch des Hochofens als Summe der einzelnen Reaktionswärmen, Gichtgasenergie der Winderhitzer, fühlbare Wärmen der Produkte Roheisen, Schlacke und Gichtgas, sowie Energie die im Gichtgas gespeichert ist und an externe Abnehmer weitergeleitet wird, dar.

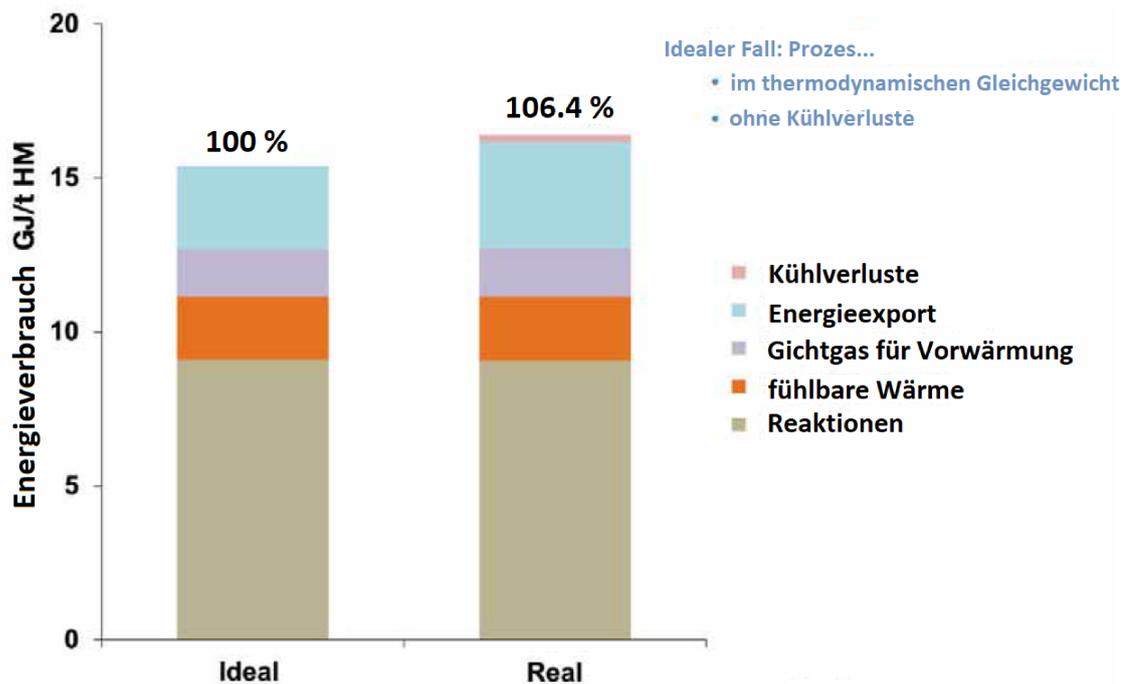


Abbildung 1.5: Energieverbrauch des Hochofens im realen und idealen Betrieb [11]

Unter diesen Annahmen verbraucht der Hochofenprozess nach europäisch typischer Optimierung rund 16 GJ je Tonne Roheisen. Wird ein idealer im thermodynamischen Gleichgewicht ablaufender Prozess vorausgesetzt, bei dem keinerlei Kühlverluste auftreten, so würde der Energieverbrauch des Hochofenverfahrens um 7 % sinken, siehe Abbildung 1.5. Die minimalen Unterschiede zwischen dem realen und dem idealen Optimum zeigen, dass der Hochofenprozess selbst als weitgehend optimiert gilt. [11]

1.2.3 Alternative Produktionsprozesse - Hochofen und Wasserstoff

Da der Hochofen als Kernelement bei der Roheisenherstellung gilt, setzt sich auch das Thema der Energieeffizienz der Eisen- und Stahlindustrie intensiv mit dieser Art von Industrieanlage auseinander. Bezüglich zukünftiger alternativer Produktionsprozesse wird auch der klassische Hochofenprozess hinterfragt und die Verwendung bestehender Infrastruktur im Rahmen einer anderen Betriebsvariante angedacht. Wie bereits beschrieben, arbeitet der Hochofenprozess äußerst effizient. Allerdings wird, bedingt durch einem Einsatz von Kohlenstoff im Bereich von rund $500 \text{ kg} \cdot T_{RE}^{-1}$ (Koksverbrauch inkl. Kohlenstaubeinblasrate), eine große Menge an CO_2 freigesetzt. Einen möglicher Ansatz um CO_2 -Emissionen in größerem Ausmaß zu vermeiden, könnte Wasserstoff darstellen - als Element in Erdgas, als auch in molekularer Form. Dieser könnte mit „Hot Briquetted Iron“, kurz HBI im Hochofen eingesetzt werden. HBI wird aus Eisenschwamm hergestellt und eignet sich besser zum Transport, da letzteres zur Reoxidation neigt. HBI könnte im Hochofen durch Einblasen von Erdgas und/oder Wasserstoff (H_2) reduziert werden. Der Hochofen selbst dient dementsprechend als Schmelzaggregat. Durch die teilweise Verlagerung der Eisenerzreduktion hin zu anderen Prozessen, wird neben einer CO_2 -Reduktion auch eine Verminderung des Energieaufwandes für die Roheisenherstellung am Hochofenstandort erreicht. Einerseits durch den verminderten Reduktionsmittelbedarf und an-

dererseits durch zunehmende Substitution des Kohlenstoffes. Addiert man den Energieaufwand zur Herstellung von HBI, liegt der Gesamtbedarf bei der Roheisenherstellung leicht über dem Niveau des etablierten Prozesses. Dies kann dadurch begründet werden, dass die Wärmeverluste beim mehrmaligen Erhitzen der Ausgangsstoffe höher liegen als bei einer durchgehenden Roheisenproduktion. Abbildung 1.6 zeigt, dass die CO₂-Emissionen bei Einbezug der gesamten Prozesskette und Verwendung von H₂ als Reduktionsmittel im Hochofen um etwa 20 % gesenkt werden können.

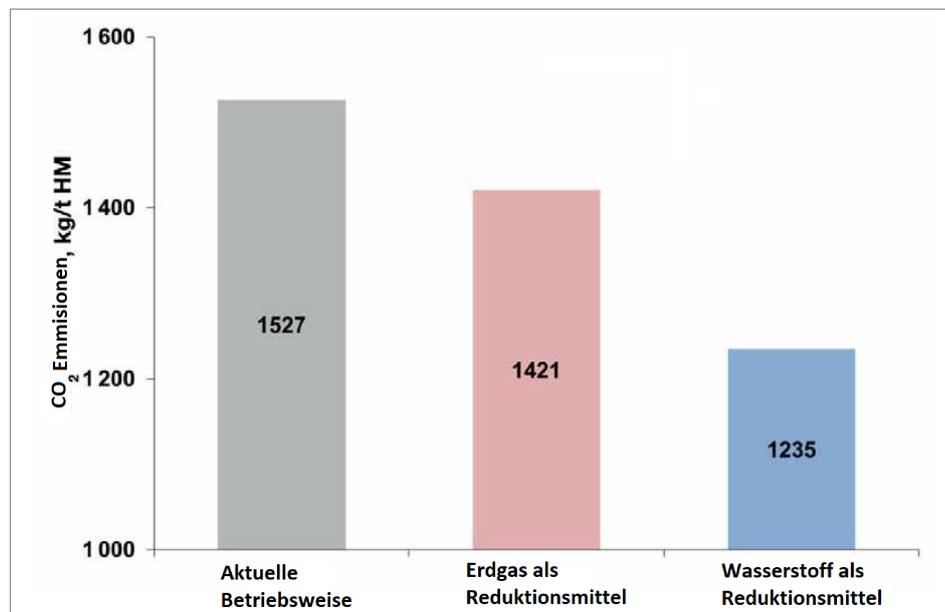


Abbildung 1.6: CO₂-Emissionen bei unterschiedlichen Prozessvarianten [11]

Beim Prozess im Hochofen verschieben sich die chemischen Vorgänge zunehmend hin zu einer H₂-basierten Reduktion. Das Formengas enthält beim Einblasen von H₂ über 30 Vol.% Wasserstoff. Dies hat Auswirkungen auf die Zusammensetzung des Gichtgases, siehe Abbildung 1.7.

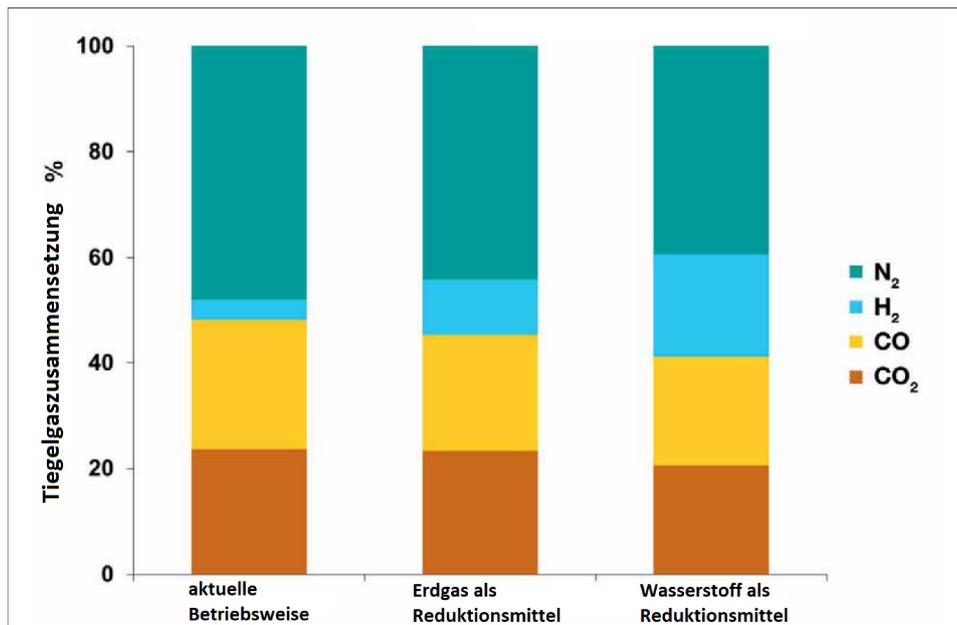


Abbildung 1.7: Gichtgaszusammensetzung bei verschiedenen Betriebsweisen [11]

Bei Standardbetrieb liegt der H₂-Gehalt des Gichtgases bei 5 %. Wird H₂ eingeblasen, reduziert sich die Flammentemperatur. Um den Effekt auszugleichen, muss zusätzlich O₂ eingebracht werden. Dies trägt dazu bei, dass der H₂-Gehalt des Gichtgases bei dieser Betriebsvariante auf rund 20 % ansteigt. Die veränderte Zusammensetzung betrifft nachfolgende Gasverbraucher. Es würde ein erheblicher Kostenaufwand für die Anpassung der Endverbraucher an den entstehenden Gasinput entstehen. Der steigende Heizwert des Gichtgases beeinflusst die Energiebilanz des gesamten Hüttenwerkverbundes. [11]

Unter derzeitigen Marktbedingungen liegen die CO₂-Vermeidungskosten beim Einblasen von H₂ bei 157 Euro je eingesparter Tonne. Damit ist dieses Verfahren aus betriebswirtschaftlicher Sicht aktuell nicht attraktiv. Der Preis für ein CO₂-Zertifikat zur Vermeidung der Emission einer Tonne bewegt sich im Bereich um 15 Euro. [11]

1.3 Ungenutzte Energiepotentiale der Eisen- und Stahlindustrie

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit Möglichkeiten, die Prozesse und aktuelle Verfahren in der Eisen- und Stahlindustrie zu optimieren. Gemäß den weltweiten Marktanteilen der Herstellungsverfahren werden die Hochofenroute und die Elektrostahlproduktion intensiver behandelt. Obwohl der Hochofenprozess bereits effizient arbeitet, müssen im Hinblick auf das Erreichen der unter Abschnitt 1.1 angesprochenen Ziele, weitere Schritte unternommen werden. Auch gelten die Anlagen der Eisen- und Stahlindustrie als besonders kostenintensiv, wodurch sich bestehende Werke in der Regel aufgrund finanzieller Aspekte schwer auf andere Herstellungsverfahren umrüsten lassen. Auch würde sich aufgrund mangelnder Verfügbarkeit von Stahlschrott in manchen Hochofenregionen sowie Qualitätskriterien ein Technologiewechsel hin zur Sekundärroute nicht für alle Produktionsstätten eignen. Ohnehin haben sich Verfahren wie die Direktreduktion auf Erdgasbasis lediglich in Ländern, in denen dieser Energieträger kos-

tengünstig zur Verfügung steht, durchgesetzt. Analysen, die zeigen sollen, dass dieser Prozess oder die Schmelzreduktion Effizienzvorteile gegenüber dem Hochofen haben, gelten als umstritten. Diese vernachlässigen oftmals den Energieinhalt der Kuppelgase und bescheinigen den Alternativverfahren größere Wärmeverluste. [8, 12]

1.3.1 Hochofenroute

Sinteranlagen Der Hochofen benötigt möglichst homogene Erzeigenschaften mit gleichmäßiger Körnung. Beim Sinterprozess wird Erz stückig gemacht, agglomeriert. Außerdem können über die Sinteranlage im Hüttenwerk erzeugte eisenhaltige Wertstoffe recycelt werden. Dafür wird der Sinter bei ca. 700 °C gebrannt. 2 GJ, also in etwa 11 % des Energiebedarfs je Tonne Stahl, werden für die Erzeugung des Sinters aufgewendet. Das auf der Bandsinteranlage aufgebrachte Feinerz wird zusammen mit Koksgrus und Zuschlägen von der Oberfläche aus gezündet. Aufgrund des vorherrschenden Unterdrucks bewegt sich der Backprozess von oben durch die Feinerzschicht. Die Austrittstemperatur des Abgases beträgt 200 - 300 °C.

Um den Sinterprozess möglichst umweltfreundlich zu gestalten, wurden in den letzten Jahren aufwendige technische Lösungen entwickelt. Diese zielen vor allem auf die Wärmerückgewinnung aus dem Sinterkühler und dem Abgas ab. Als realistisches Einsparungspotential werden in diesem Zusammenhang 5 bis 20 % des Energieeinsatzes genannt, jedoch gestaltet sich die prozesstechnische Umsetzung der Maßnahmen als herausfordernd. Hemmnisse sind die verhältnismäßig geringen Abgastemperaturen und zum anderen die höhere Schadstoffkonzentration im Abgas. Diese kann trotz gleichbleibender absoluter Schadstoffmengen zu Konflikten mit gesetzlich vorgeschriebenen Höchstwerten führen. Auch erschweren abrasive und korrosive Elemente die Abwärmennutzung. Allerdings wurden in den letzten Jahren durch die Weiterentwicklung von Elektrofiltern und Nachrüstung von hoch effizienten Tuchfiltern deutliche Fortschritte bei der Implementierung dieser Technologien erreicht. [12, 13, 14]

Kokerei Wie bereits erwähnt, ist der Betrieb der Kokerei energieintensiv. Nichtsdestotrotz bleibt Koks aufgrund seiner Porosität das wichtigste Reduktionsmittel im Hochofen. Europäische Kokereien gelten als die modernsten der Welt mit besonders voluminösen Ausmaßen. Speziell bei der Emmissionsvermeidung konnten mit der Entwicklung von Einzeldruckkammerregelungen Fortschritte erzielt werden. Kokskohle wird bei Temperaturen von 900 bis 1400 °C zwischen 17 und 24 Stunden zu Koks umgewandelt. Danach folgt eine Abkühlung des Produktes, wobei ca. die Hälfte des Energieaufwandes im Koks gespeichert bleibt. Die andere Hälfte geht bei der Kühlung mit Wasser üblicherweise ungenutzt verloren. Zur Verbesserung der Gesamtenergiebilanz der Kokerei trägt bislang bei, dass das entstehende wasserstoffreiche Koksofengas zur Beheizung von Walzwerköfen oder zur Stromerzeugung genutzt wird. [12, 13, 14]

Ein Ansatz ungenutzte Wärmepotentiale in der Kokerei auszuschöpfen, ist die unter Kapitel 1.8 dargestellte Kokstrockenkühlung.

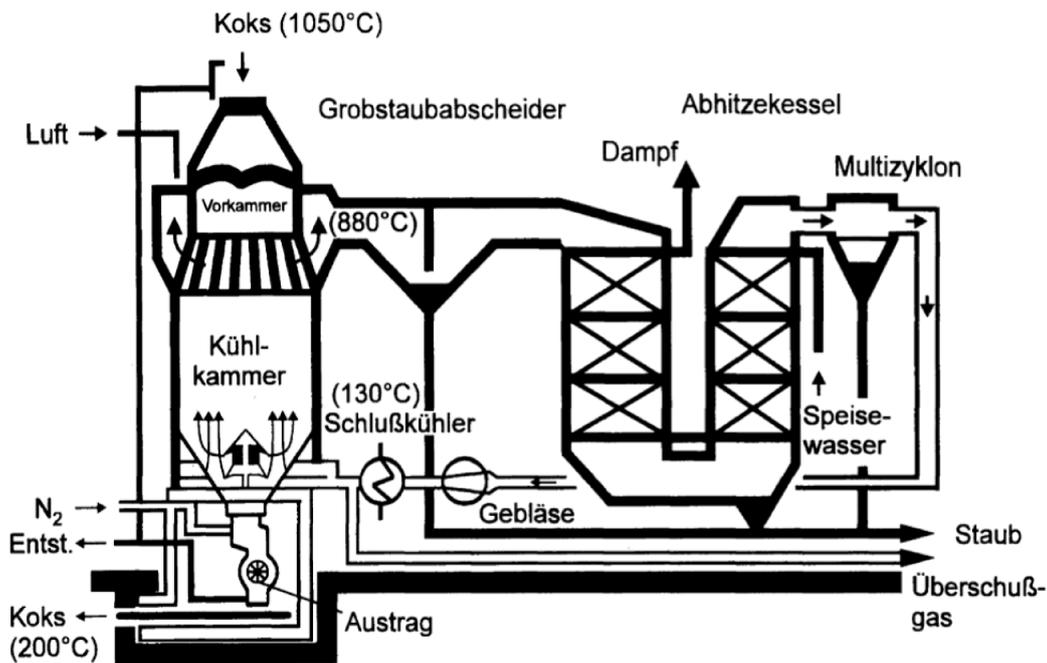


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung Kokstrockenkühlung [13]

Mit diesem System ist eine bis zu 90 %ige Rückgewinnung der fühlbaren Wärme des Kokses möglich. Die Abkühlung erfolgt in einem feuerfesten Bunker, indem der Koks im Gegenstrom kontinuierlich abgekühlt und in einem Schleusensystem ausgetragen wird. Als Kühlmedium dient ein Inertgas, üblicherweise Stickstoff. Es wird in den Kühlbunker mit etwa 130 °C eingebracht und verlässt diesen im oberen Bereich mit 850 bis 900 °C. Nach dem Austritt wird das Inertgas über einen Staubabscheider geführt, bevor es in einen Abhitzekeessel eintritt. In diesem wird Dampf auf einem Temperaturniveau von etwa 500 °C erzeugt. Über einen Feinentstauber wird der Inertgaskreislauf geschlossen. In 1.8 dargestelltes Überschussgas entsteht durch Nachentgasung des Kokses. Dadurch wird das Inertgas mit H_2 und CO angereichert. [12, 13, 14]

Neben der Stromerzeugung mittels des Dampfes aus dem Abhitzekeessel hat die Kokstrockenkühlung weitere Vorteile. Die Schadstoffemissionen werden dadurch deutlich verringert. Des Weiteren wird neben einer Einsparung beim Wasserverbrauch eine bessere Qualität und Festigkeit des Kokses erzielt. Während beispielsweise in Japan über 90 % der Kokereien mit Kokstrockenkühlung arbeiten, wird in Europa das Konzept kaum umgesetzt. Der Kapitalbedarf liegt bei etwa 20 % der Investition der Kokerei und aufgrund der Wartungsintensität muss eine Nasskühlstrecke für die Stillstandszeit bereitgestellt werden. Aufgrund der geringen Strompreise in Europa lässt sich eine Kokstrockenkühlung nicht wirtschaftlich betreiben. Hier gab es in den letzten Jahren Bestrebungen, ähnliche Emissionswerte auch ohne dieses Wärmerückgewinnungssystem erreichen zu können. Dies soll mit dem sogenannten CSQ-Nasslöschverfahren (Coke Stabilized Quenching) möglich sein. Dessen Investitions- und Betriebskosten sollen bedeutend geringer ausfallen. Eine andere Verfahrensvariante zur Rückgewinnung der fühlbaren Wärme des Kokses, stellt eine Kombination der Kokstrockenkühlung mit einer Anlage zur Trocknung und Vorwärmung der Einsatzkohle dar. Durch die Anlagenanordnung soll der Unterfeuerungsbedarf um 25 % verringert werden können. Eine Herausforderung bei der

Umsetzung im Industriemaßstab stellt aktuell der Verkokungs- und Koksdrückvorgang dar. [12, 13, 14]

Hochofen Wie bereits unter Kapitel 1.1 beschrieben, definiert sich die Effizienz des Hochofens hauptsächlich über den Reduktionsmittelverbrauch, welcher im Laufe der letzten Jahrzehnte deutlich reduziert werden konnte. Signifikante Verbesserungen hinsichtlich seiner Wirtschaftlichkeit konnten bei der Länge der Ofenreise erzielt werden. Lag diese noch vor einigen Jahren bei etwa 10 Jahren, können heute Nutzungszeiten von 15 bis 20 Jahren erreicht werden. Hierzu konnten Fortschritte bei der Panzerkühlung beitragen. Neben den seit längerer Zeit etablierten Kupferstaves kommen neu entwickelte Plattenkühler zum Einsatz. Deren Hauptvorteil gegenüber stagegekühlten Hochöfen ist die Möglichkeit, die Kühler während des Hochofenbetriebs auszutauschen.

Während eine Verlängerung der Ofenreise nur indirekte Auswirkungen auf Energieeffizienz und Emissionswerte der Branche hat, gilt die Gichtgasrückführung als eine vielversprechende Methode den eigentlichen Prozess zu optimieren. Diese Technologie wurde bis dato noch nicht in industriellem Maßstab eingesetzt, sondern hauptsächlich im Rahmen von Forschungsarbeiten als Teil der ULCOS-Projekte (Ultra Low CO₂ Steel) der EU bzw. der europäischen Stahlindustrie erforscht. Das den Hochofen verlassende Gichtgas hat eine voluminöse Zusammensetzung von 45% CO, 36% CO₂, 7% H₂ und 12% N₂. Das Gas wird zunächst gereinigt und anschließend in einen CO₂-Wäscher eingeleitet. Diese Abtrennung wird möglich, da durch das Verfahren der CO₂-Anteil ansteigt. Zusätzlich zu einer Gasvorwärmung muss bei der Verfahrensimplementierung anstatt Hochofenwind kalter Sauerstoff eingeblasen werden, um das Boudouard-Gleichgewicht zu beeinflussen. Das Verfahren ist schematisch unter Abbildung 1.9 dargestellt. [14, 15]

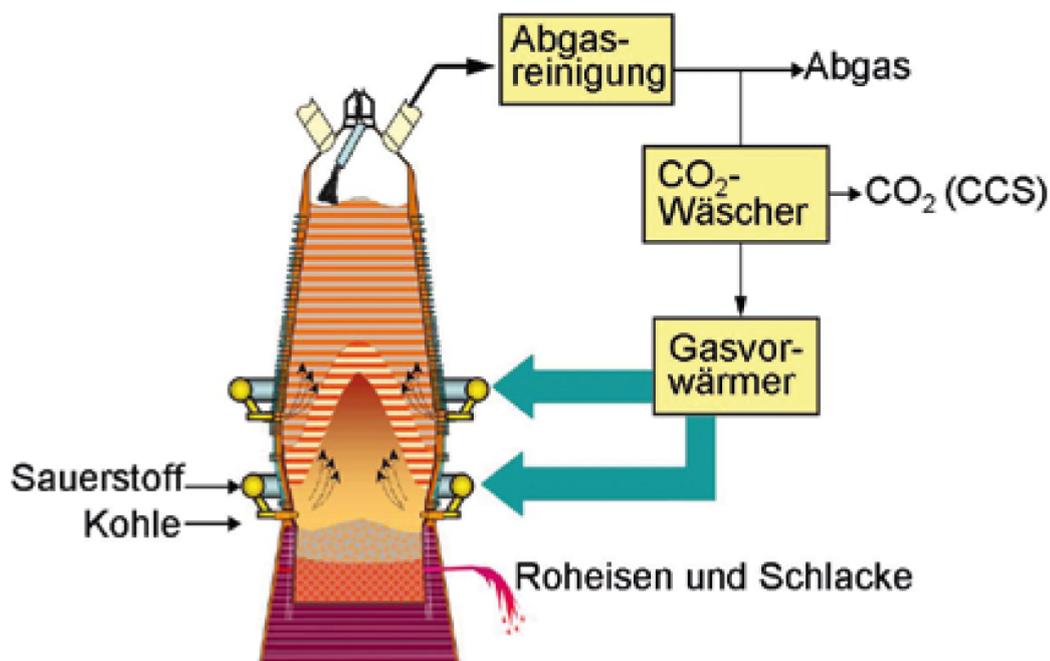


Abbildung 1.9: Konzept der Gichtgasrückführung[14]

Almunia [16] gibt an, dass auf diese Art eine Reduzierung der CO₂-Emissionen von 374 kg pro Tonne Roheisen erreicht werden könnte, hervorgerufen durch den verringerten Bedarf an Koks als Reduktionsmittel. Dies entspricht einer Reduktion der direkt im Prozess anfallenden CO₂-Emissionen von 28,5 %. Allerdings steigt gleichzeitig der Stromverbrauch an, während dem werkszugehörigen Kraftwerk weniger Brennstoff zur Stromerzeugung zur Verfügung steht. Dadurch müssen je Tonne Roheisen 305 kWh extern bezogen werden. In der Folge schmälert sich der Nettorückgang des CO₂-Ausstoßes auf etwa 16 %. Jedoch wäre mit der Umsetzung der Technologie an bestehenden Hochöfen ein hoher anlagen- und verfahrenstechnischer Aufwand verbunden. [6, 12, 14, 17]

Auch die in dieser Arbeit behandelte Thematik der Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke kann in diese Kategorie eingeordnet werden und wird in Kapitel 2 näher beschrieben.

Stahlerzeugung Zur Steigerung der Energieeffizienz im Bereich der Stahlerzeugung gibt es zahlreiche Optimierungsmaßnahmen zur Verbesserung der Energie- und Materialeffizienz. Die Nutzung der Konverterabwärme über Kamine zur Dampferzeugung ist bei der integrierten Stahlerzeugungsrouten bereits Stand der Technik. Der gewonnene Dampf kann im Anschluss für diverse andere Prozesse, wie z.B. Wasseraufbereitung genutzt werden. Andere Maßnahmen ergeben sich aus veränderter Handhabung bestehender Prozesse. CO-haltiges Konvertergas entsteht beim Einblasen von O₂ in die Schmelze. Da der Kohlenstoffgehalt bei Blasebeginn höher ist, entsteht hier entsprechend heizwertreicheres Konvertergas. Die Gewinnung des Gases wird bislang von Anlagentechnikern gesteuert, die auf Basis von Erfahrungswerten arbeiten. Eine automatisierte Gasabnahme mit Hilfe von Messtechnik könnte den Ertrag steigern. [12]

Weitere Maßnahmen Bedeutende energetisch relevante Sachverhalte in integrierten Hüttenwerken stellen die wirtschaftlichen Verwertungsmöglichkeiten der Kuppelenergien Koksofen-, Hochofen- und Konvertergas dar. Die teilweise bereits erwähnten und umgesetzten Anwendungsmöglichkeiten werden überblicksmäßig unter Abbildung 1.10 dargestellt.

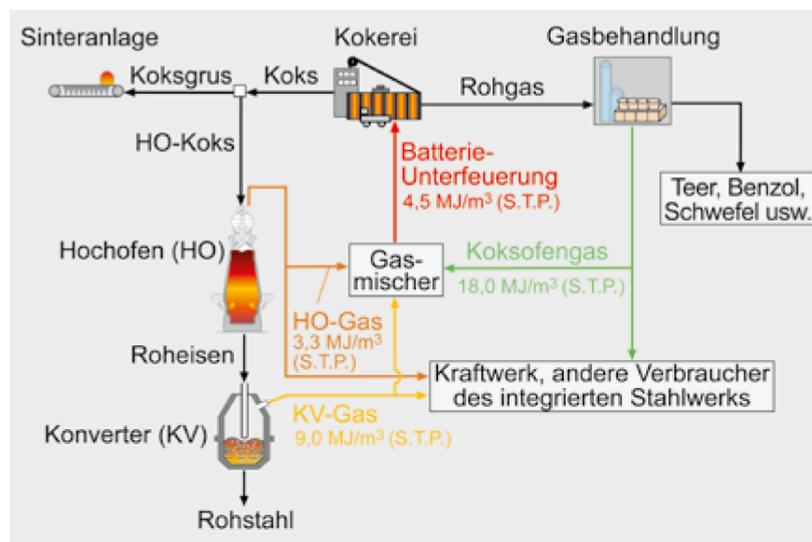


Abbildung 1.10: Fließschema der Kuppelenergien, heizwertreiche Gase, in einem integrierten Hüttenwerk [14]

Durch dieses große Optimierungsfeld kombinierter Verfahrensstufen und Nebenanlagen wird ein hohes Maß an Restenergienutzung und Minimierung energiebedingter Emissionen gewährleistet. Zusätzliches Potential bietet die Einführung branchenübergreifender Energieverbunde. Anstatt CO- und H₂-reiches Gas im hütteneigenen Kraftwerk zu verstromen, könnte es beispielsweise effizienter sein, es als Ausgangsstoff in der Chemieindustrie zu verwenden. Experten geben die Wirkungsgrade der Hüttenkraftwerke mit rund 33 % an. Auch hier könnten mit Erneuerungen in einigen Kraftwerken zusätzliche Effizienzverbesserungen erreicht werden.

Bereits in den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden erste Verfahren zur Wärmerückgewinnung umgesetzt. So wird die Abgaswärme der Winderhitzer für den Hochofen über einen Thermokreislauf zurückgewonnen und zur Vorwärmung der Brennstoffe eingesetzt. In den letzten Jahren wurde die Abwärmenutzung auf größere Maßstäbe erweitert. Abwärme auf geringem Temperaturniveau wird gewonnen und als Fernwärme ausgekoppelt. Bis dato wird dieses Prinzip an Orten umgesetzt, die direkt an einen geeigneten Industriebetrieb grenzen. Oftmals herrscht in diesen Gebieten ein Überangebot an Wärme, während es in größeren oder etwas abseits gelegenen Orten an Potentialen mangelt. Aufgrund der hohen Kosten und langer Amortisationszeiten für den Leitungsbau wird die, auf diese Art zur Verfügung stehende Heizwärme nicht vollständig abgeschöpft. Größere Zuwendungen aus der öffentlichen Hand würden nicht nur die Energiebilanz der Industriebetriebe aufwerten, sondern auch die Versorgungssicherheit der Wärmekunden sicherstellen.

In vielen Hochofenbetrieben wird bereits das Druckgefälle zwischen Gasnetz und Hochofen zur Erzeugung von elektrischer Energie genutzt. Weitere Erwähnung finden an dieser Stelle Nutzungsmöglichkeiten von Nebenprodukten. Viele Reststoffe der Eisen- und Stahlindustrie können und werden aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften als Wertstoffe weiterverkauft. Von wesentlicher Bedeutung ist die ab Kapitel 2 behandelte Hochofenschlacke. Auch die bei der Kokserzeugung anfallenden Teere, Schwefelsäuren und Benzole können weiter verwertet werden und landen oftmals in Waschölen, Shampoos oder CDs. Viele weitere Reststoffe enthalten wesentliche Anteile an Eisen und können beispielsweise über die Sinteranlage recycelt werden. Jedoch können nicht alle Materialien einem neuen Verwendungsprozess zugeführt werden. Für diese Stoffe werden alternative Verwertungsmöglichkeiten gesucht bzw. entwickelt. Ein Beispiel hierfür ist der Oxycup-Prozess, bei dem diese Materialien zu Steinen agglomeriert und im Oxycup zu Roheisen weiterverarbeitet werden. Im DK-Prozess wird die Eisenherstellung gezielt darauf ausgerichtet, die Eigenschaften der Reststoffe auf eine anschließende Weiterverwendung anzupassen. Durch die angepasste Betriebsweise wird hier hochkonzentriertes Zinkkonzentrat erzeugt, welches in der Zinkindustrie als Ausgangswerkstoff verwendet werden kann. Der Prozess wurde von der Firma „DK Recycling und Roheisen“, die aus der ehemaligen Duisburger Kupferhütte hervorgegangen ist, entwickelt. [8, 12, 14, 18, 19]

1.3.2 Elektrolichtbogenofen

Es wurde in vorangegangenen Abschnitten dieser Arbeit bereits deutlich gemacht, dass eine Verlagerung der Stahlherstellung hin zur Sekundärroute die Energiebilanz der Industriesparte verbessern würde. Die Herstellungsart benötigt 70 % weniger Energieeinsatz pro Tonne Stahl. Eine weitere Verschiebung der Erzeugung hin zum Elektrolichtbogenofen wird nicht nur durch

die Verfügbarkeit am Ausgangsmaterial Schrott begrenzt, sondern auch dadurch, dass es nur begrenzt möglich ist, auf diese Art hochwertige Kohlenstoffstähle zu produzieren. Im Elektrolichtbogenofen werden hauptsächlich Baustähle produziert. In diesem Unterkapitel werden neben energie- und emissionstechnischen Verbesserungen auch verfahrenstechnische Optimierungen erwähnt, welche die Qualität des Outputs verbessern könnten.

Je nach zu erzeugender Qualität des Elektrostahls variiert auch der Energiebedarf. Der durchschnittliche Stromverbrauch je erzeugter Tonne liegt bei etwa 400 kWh. Dabei hängt dieser auch von der Zugabe von chemischer Energie in Form von Kohlenstoff und Sauerstoff ab. Nachverbrennung des im Lichtbogenofen vorhanden CO könnte die Energiebilanz verbessern. Dafür wäre eine präzise Bestimmung des CO-Gehaltes nötig, was sich aufgrund der aggressiven Atmosphäre im Ofen als schwierig gestaltet. Ein Überschuss an Sauerstoff im Ofen würde sich jedoch negativ auf seine Effizienz auswirken, da in diesem Fall Eisen verbrennen würde. Die Bestimmung über den Gehalt im Abgasstrom gilt als zu ungenau. Zusätzlich müsste die Regelung der Sauerstoffzufuhr schneller auf wechselnde Bedingungen reagieren können. Zur Prozessverbesserung kann auch die Nutzung der Ofenabwärme beitragen. Die Abgastemperaturen im Ofen betragen bis zu 1400 °C und im Abgasstrang ca. 1000 °C. Abgasrohre werden mit Kühlwasser auf 90 °C gehalten. Die entzogene Wärme könnte mit ORC-Anlagen verstromt werden. Getestet wird derzeit auch der Einsatz von Thermoelektrika oder Thermoölkreisläufe. Eine weitere Möglichkeit zur Wärmenutzung wäre die Umwandlung und anderweitige Weiterverwendung des Dampfes. Als sinnvoll könnte sich auch die Vorwärmung des einzusetzenden Schrottes erweisen. Hierbei gilt es jedoch zu bedenken, dass durch Verunreinigungen im Schrott Schadstoffe freigesetzt werden könnten.

Um Stähle höherer Qualität herstellen zu können, bedarf es Ausgangsmaterial geeigneter Zusammensetzung. Um diese sicherzustellen, müsste bereits der zu recycelnde Stahl so hergestellt, bzw. verwendet werden, dass er für die Sekundärroute optimal verwendet werden kann. Dabei sollte es vor der Entsorgung des Stahls zu keiner Durchmischung unterschiedlicher Sorten kommen, um ihn bestmöglich aufbereiten zu können. Weitere Möglichkeiten diese bereitzustellen, wären die sogenannte Schmelzreinigung oder Modelle zur Vorhersage der Schrottzusammensetzung. Bei letzterer Methode könnte der Anteil bereits vorhandener Legierungselemente bestimmt und somit der Einsatz zusätzlicher Legierungselemente exakter abgestimmt werden. Dies ist zur Erreichung spezieller Stahlqualitäten essentiell. Prozesstechnisch verbessern lässt sich die Elektrostahlerzeugung durch das Einblasen von Sauerstoff direkt im Elektroofen. Bislang wird der durch Kathoden und Anoden eingebrachte Kohlenstoff in der Sekundärmetallurgie entfernt. Das Verfahren wird bereits großflächig angewendet, bietet jedoch bei der Steuerung noch Verbesserungspotential. Zusätzlich könnten verbesserte Prozesssteuerungssysteme die Schmelzzeiten um 5 % reduzieren, wodurch die Energieeffizienz weiter steigen könnte. Andere Maßnahmen, die die Stahlerzeugung durch den Elektrolichtbogenofen fördern, betreffen die Infrastruktur. In Industrieländern wird Schrott häufig in Form von Altfahrzeugen exportiert. Im Gegenzug wird neuer Stahl über den Import von Eisenerz und Kohle neu erzeugt. Dadurch verschlechtert sich die Energiebilanz der Stahlindustrie dieser Länder. Oftmals könnte es durch diesen Einfluss vorteilhafter sein, Schrottquellen im Land zu behalten und so einem neuen Produktzyklus zuzuführen. Gerade beim Export in wirtschaftlich rückständige Länder kann an der dortigen Weiterverwendung des Schrottes gezweifelt werden. Auch die nötige Anbindung an

das Stromnetz können den weiteren Ausbau der Erzeugungsvariante einschränken. Herausforderungen hierbei sind einerseits umfangreiche Auflagen für die Errichtung neuer Leitungen und andererseits zu geringe Kraftwerkskapazitäten. [12, 18]

1.3.3 Zusätzliche Maßnahmen und Potentiale

Im Anschluss an die Potentiale, die die zwei Hauptherstellungsverfahren für Stahl betreffen, werden an dieser Stelle zusätzlich nachfolgende Prozesse sowie prozessübergreifende Energieeffizienzmaßnahmen behandelt. Im Anschluss an Hochofen und Konverter werden Schritte zur Legierung und Wärmebehandlung durchgeführt. Vakuumanlagen entziehen dem Rohstahl unter anderem Schwefel, Wasserstoff oder Stickstoff. Pfannenöfen haben die Aufgabe, die richtige Temperatur für Stranggussanlagen zu gewährleisten. Beim Gießen werden hohe Einsparpotentiale gesehen. Hierbei ist es wichtig, den flüssigen Stahl möglichst passgenau in die Form des Endproduktes zu bringen, um erneutes Aufheizen vermeiden zu können. Neben dem konventionellen Brammengießen gibt es diverse Möglichkeiten, geringere Dicken bis 2 mm direkt zu gießen (Bandgießen). Entwicklungen gehen in Richtung des Draht- und Profilgießens, womit der Stahl noch feiner gegossen werden kann. Dies spart bis zu 90 % des Energieaufwandes im Vergleich zu den aus Brammen gewalzten Stahlblechen. Durch das Gießen in endkonturnahe Formen erreicht man erhebliche Prozessverkürzungen. Durch die Einsparungen bei den Warmöfen und einem Teil der Walzgerüste, lassen sich im Hüttenwerk Energieeinsparungen von 5 bis 7 % erzielen. Eine weitere Maßnahme betrifft die Abwärmenutzung an brennstoffbeheizten Anlagen. Das betrifft beispielsweise die angesprochenen Gießereien oder Walzwerke. Wärmerückgewinnungsanlagen beeinflussen unter Umständen den Produktionsprozess, wodurch eine Implementierung kostenintensiv werden kann. Mit solchen Systemen kann die Verbrennungsluft vorgewärmt werden, wodurch Brenner nicht nur effizienter arbeiten, sondern auch höhere Temperaturen erreichen können. Aktueller Stand der Technik ist die Nutzung von 900 °C heißen Abgasen zur Luftvorwärmung bis 500 °C. Da oft erhebliche Änderungen an existierenden Anlagen notwendig wären, kommt diese Technik oft nur an neuen Anlagen zur Anwendung.

Zusätzliche Potentiale in der Eisen- und Stahlindustrie betreffen folgende Themen: [12, 18, 19]

- Die übergreifende Nutzung an Kuppelprodukten und Abwärme könnte intensiviert werden. Dazu zählt die Optimierung der Tiegelgasgewinnung oder Weiterentwicklung von ORC-Anlagen zur Nutzung von Wärme auf geringerem Temperaturniveau.
- Die Erneuerung elektrischer Anlagen hinsichtlich Steuerungstechnik oder Kraftwerkstechnik könnte Einsparpotential bergen.
- Großtechnische Anlagen zur Regenerierung von Salzsäure könnten sich als lukrativ herausstellen. Durch neue Verfahren kann diese bereits bei 170 °C in einem nasschemischen Verfahren durchgeführt werden. Bisher waren hierfür 700 bis 900 °C nötig.
- Rund 10 % der im Stahlwerk produzierten Stahlmenge fällt als Schrott an. Dies bietet ein durchaus attraktives Feld für Effizienzverbesserungen.

2 Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke

Dieses Kapitel befasst sich im speziellen mit dem großen Energiepotential, das in Hochofenschlacke steckt und auf Basis chemischer Methoden rückgewonnen werden könnte. Zunächst wird auf die Brisanz der Thematik hingeführt, woraufhin mit dem zweiten Unterkapitel die stofflichen Eigenschaften der Hochofenschlacke angesprochen werden, sowie die derzeitige industrielle Weiterverwendung als Rohstoff beschrieben wird. Unterkapitel 2.3 beschäftigt sich mit aktuellen Granulationsmethoden und den Gründen für die derzeitige technische Einschränkung bei der Energierückgewinnung. Es folgt mit Kapitel 2.4 ein umfangreicher Abschnitt, in welchem diverse mögliche chemische Methoden des Energierecyclings aus Schlacke behandelt werden. Neben den Hauptverfahren wie Kohle- und Biomassevergasung werden ebenso abstraktere Prozesse zusammengefasst. Eine Bewertung der vorgeschlagenen Konzepte findet sich unter Kapitel 5. Den Abschluss des Kapitels stellt eine Abschätzung des katalytischen Potentials von Hochofenschlacke dar, welches in Bezug auf die Auswahl von Rückgewinnungsverfahren von Relevanz sein könnte.

2.1 Potential Hochofenschlacke

Energieerzeuger und metallurgische Anlagen stellen weltweit die größten Emittenten von CO₂ dar. Gleichzeitig ist die Eisen- und Stahlindustrie für 4 bis 5 % des Weltenergieverbrauchs verantwortlich. Dadurch stehen Erzeuger unter einem gewissen Druck, ihren Ausstoß an Treibhausgasen zu reduzieren, was Hand in Hand mit einer Effizienzsteigerung geht. Geringe prozentuale bei der Energieeffizienz können hier bereits nennenswerte Beiträge zur Reduktion des Ausstoßes beitragen. Zusätzlich stieg die Roheisenproduktion, verglichen mit den Werten zum Jahrtausendwechsel, deutlich an. Wie Abbildung 2.1 zeigt, liegt die globale Roheisenproduktion seit 2010 konstant über der Milliarden Tonnen Marke. Der kontinuierliche Anstieg in den Jahren davor, ist hauptsächlich mit der Entwicklung des Produktionsvolumens in China zu erklären. Dieser wird unter Abbildung 2.2 dargestellt.

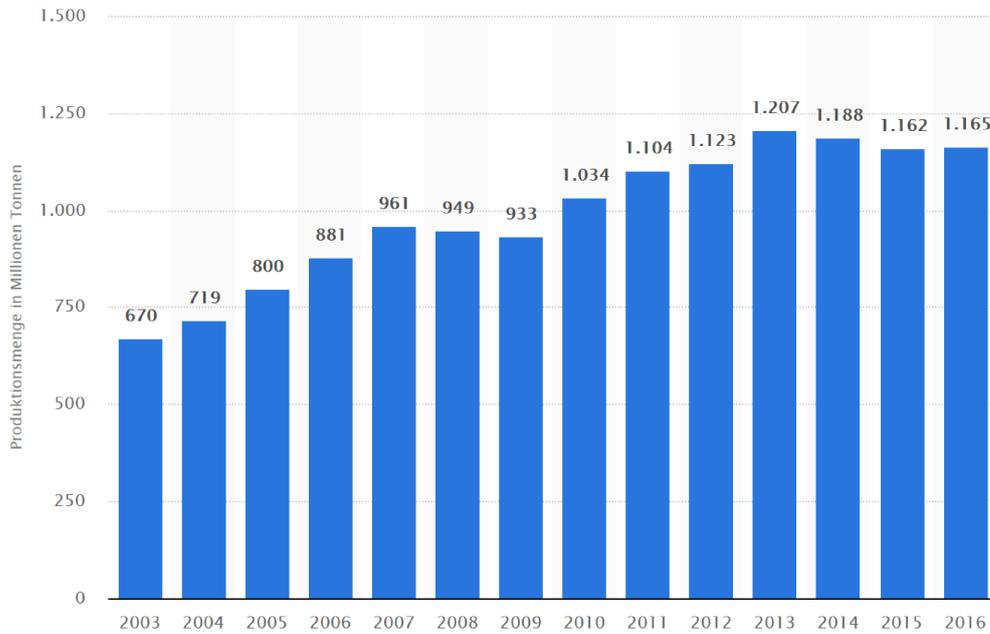


Abbildung 2.1: Entwicklung der weltweiten Roheisenproduktion [20]

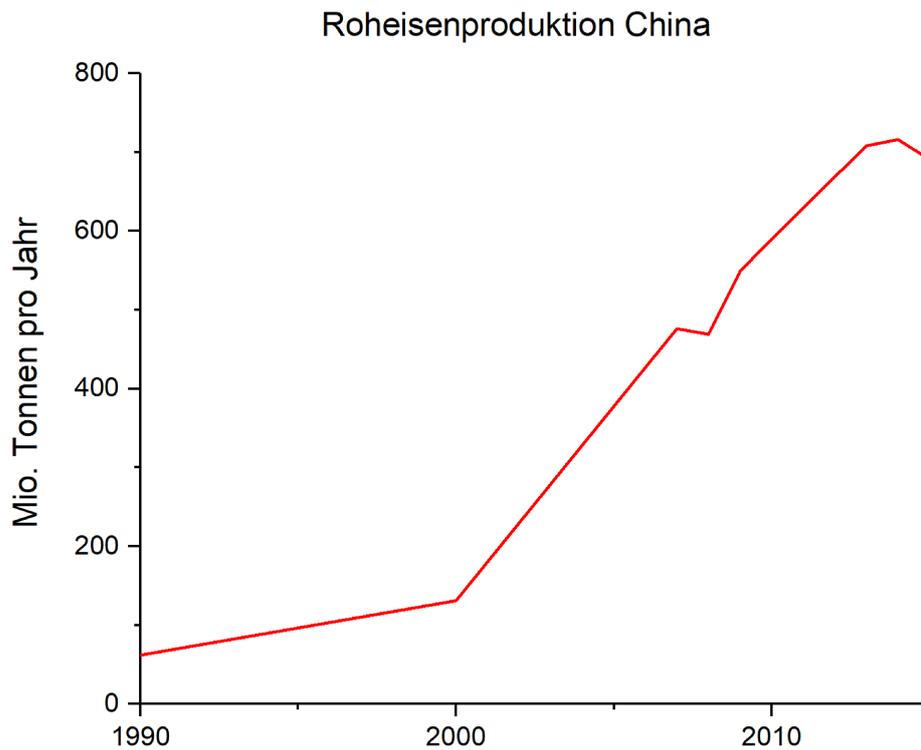


Abbildung 2.2: Entwicklung der Roheisenproduktion in China [21, 22]

In China wurde die Stahlproduktion forciert, sie konnte sich seit 1990 verzehnfachen. Erst der Abbau von Überkapazitäten und finanzielle Probleme dortiger Stahlkonzerne bremsten das weitere Wachstum in den letzten Jahren [23]. Die IEA hat errechnet, dass der flächendeckende Einsatz der „best available technology“ (BAT) in allen mit der Stahlproduktion in Verbindung

stehenden Anlagen weltweit jährlich 3,4 Millionen Tonnen CO₂ einsparen könnte. Verdeutlicht wird das Potential mit Blick auf die Situation in China. Allein in diesem Land entspricht die in Stahlschlacken und Hochofenschlacken steckende Wärme jährlich der Energie von 16 Millionen Tonnen Kohle. Deren Rückgewinnungsgrad durch diverse Systeme wird dort mit lediglich 2 % beziffert. Bedingt durch entsprechende chemische Prozesse, wie die Reduktion von Eisen, arbeiten die Prozesse der Eisen- und Stahlindustrie mit besonders hohen Temperaturen. Gerade die durch den Hochofenprozess anfallende Schlacke stellt mit Spitzen von 1500 bis 1600 °C hier eines der Maxima dar. Jede Tonne Hochofenschlacke enthält rund 1700 MJ, was 13 % des Energiebedarfs des Hochofenprozesses darstellt. Schlacke ist nicht nur Träger einer großen Menge thermischer Energie, sie gilt auch als wichtiger Rohstoff für andere Industrien. Die geringe thermische Leitfähigkeit der flüssigen Schlacke gilt als eines der Hauptprobleme, sowohl das große vorhandene energetische Potential der Schlacke zu nutzen, als auch die nötigen Eigenschaften der festen Schlacke für nachhaltige Weiternutzung sicherzustellen. Vor allem seit den 1970er und -80er Jahren wurde in Europa und Japan daran geforscht, mit physikalischen Methoden diese Herausforderung zu lösen. Bis dato in industriellem Maßstab eingesetzte Technologien, die mit Wasser und Luft als Abkühlungsmedien arbeiten, waren jedoch kaum in der Lage, eine Rolle bei der Wärmerückgewinnung zu spielen. Auf die speziellen Eigenschaften der Schlacke, sowie aktuellen Forschungsfeldern bei der Energierückgewinnung aus Hochofenschlacke wird in nachfolgenden Unterkapiteln im Detail eingegangen. [24][25][26][27]

2.2 Stoffliche Eigenschaften und Verwertung

Schlacke als metallurgischer Begriff bezeichnet nichtmetallische Bestandteile, die im Prozess der Gewinnung von Metallen entstehen. Die Eigenschaften der Schlacke sind ein Kernfaktor, um eine geeignete Methode zur Wärmerückgewinnung auswählen zu können. Dabei geht es nicht nur darum, die größtmögliche Energiemenge aus der Schlacke zu gewinnen, sondern auch darum, gefragte und qualitativ hochwertige Produkte für die Weiterverwendung in anderen Industriezweigen zu erzeugen.

Charakteristisch für Hochofenschlacke ist ihre geringe Wärmeleitfähigkeit. Dies trifft besonders auf den flüssigen Zustand zu, was die Wärmerückgewinnung erschweren könnte. Im festen Zustand hängt die Wärmeleitfähigkeit davon ab, ob die Schlacke glasiges oder kristallines Gefüge aufweist. Letzterer, eher unerwünschter Zustand, zeigt in etwa die doppelten Werte bei der Wärmeleitfähigkeit. Geringe Wärmeleitfähigkeit führt nicht nur zu erhöhtem Übertragungswiderstand, sondern auch zur ungleichmäßigen Abkühlung der Partikel. Innerhalb des Teilchens entsteht ein bedeutender Temperaturgradient zwischen Oberfläche und Kern. In Versuchen konnte gezeigt werden, dass der Kern von an der Luft erstarrten Schlacketeilchen über Tage im flüssigen Zustand verbleiben kann. Dies kann dazu führen, dass die Oberfläche in Folge rascher Abkühlung zu einem glasigen Gefüge erstarrt, während im Kern, bedingt durch reduzierte Wärmeabgabe, kristallines Gefüge entsteht. Dadurch kann die Qualität für die Weiterverwendung als alternativer Rohstoff beeinträchtigt werden. [28] Ob und in wie weit diese Eigenschaften der Schlacke die Wärmeübertragung auf endotherme Reaktionen beeinflussen, wird ab Kapitel 4 untersucht und beschrieben.

Die Industrie hat sich intensiv damit befasst, die bei der Roheisenerzeugung entstehende Hochofenschlacke verwerten zu können. Heute werden daraus hochwertige Produkte für das Bauwesen oder Düngemittel erzeugt. Im Verkehrswegebau gibt es Einsatzmöglichkeiten im Frostschutzbereich, in Schottertragschichten, Asphaltsschichten oder Schichten mit hydraulischen Bindemitteln. Grob zusammengefasst besteht Hochofenschlacke aus Kalk, Kieselsäure, Tonerde und Magnesia. Auf die unterschiedliche Verteilung der Bestandteile wird in später folgenden Abschnitten eingegangen. Durch gesteuerte Abkühlung, der bei ihrer Gewinnung etwa 1500 °C heißen Hochofenschlacke, entstehen künstliche Gesteine mit unterschiedlichen Eigenschaften und Anwendungsbereichen. Neben ihrer Beschaffenheit wird auch versucht, ihre chemische Zusammensetzung zu beeinflussen. Diese wird durch die Gangart und dem hergestellten Roheisen beeinflusst. Abhängig von den Abkühlbedingungen entsteht aus Hochofenschlacke grobe Hochofenstückschlacke, porige Hochofenschaumschlacke oder feiner Hüttensand. Generell gelten Hochofenstückschlacke und Hüttensand auch in Österreich als wichtigste Produkte aus der Aufbereitung von Hochofenschlacke. Einen Ansatz über die Anteile der Schlackenutzung gibt Abbildung 2.3.

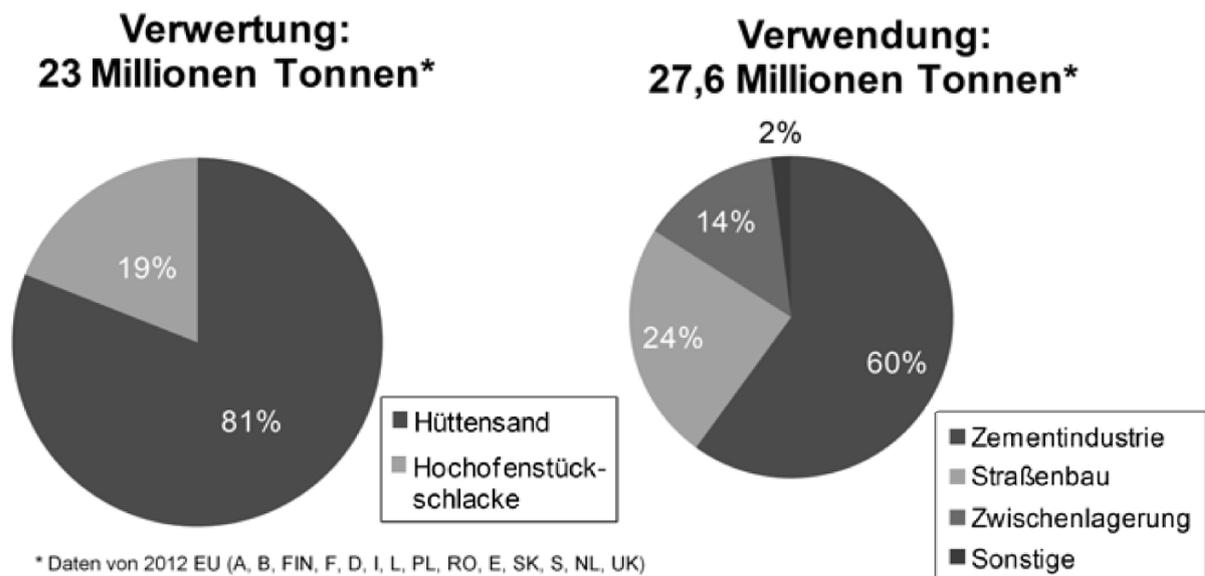


Abbildung 2.3: Verwendung und Verwertung von Hüttensand in Europa [29]

Der Einsatz im Bauwesen und der Zementindustrie nehmen über 80 % der Verwertung ein. An Hand dieser Grafik lässt sich die zunehmende Bedeutung in der Zementherstellung erkennen. Bereits im Jahr 2003 mussten in Deutschland nur noch 6 % deponiert werden. Dieser Anteil genügte aufgrund seiner Feinkörnigkeit nicht den Ansprüchen, die für den Einsatz im Bauwesen gefordert werden. [30, 29]

Feinkörniger Hüttensand besteht zu etwa 95 Vol.-% aus glasig erstarrter Hochofenschlacke. Dieser Zustand bedingt seine latent hydraulischen Eigenschaften für die Bindemittelindustrie. Dies bedeutet, dass er zwar selbstständig mit Wasser reagieren kann, diese Reaktion jedoch sehr verhalten abläuft. Er eignet sich insbesondere für die Herstellung von Zement, verbreitet ist jedoch auch die Verwertung als Betonzusatzstoff. Die europäische Zementnorm DIN EN 197-1 enthält 27 Normzemente. Neun davon enthalten Hüttensand in unterschiedlichem Ausmaß.

Mit Einführung der Norm wurde ermöglicht, dass Hüttensand bis zu 95 % als Hauptbestandteil in Zement dienen kann. Zu dieser Art von Zement zählt der Portlandhüttenzement, dessen Nebenbestandteil der etablierte Zementklinker ist. Für die Zementindustrie liegt der Anreiz Hüttensand als Bestandteil in Kompositzementen zu verwenden, neben dem geringeren Energieverbrauch auch in den veränderten Eigenschaften. Diese werden je nach Anwendungsgebiet optimiert und führen beispielsweise zu beschleunigter Festigkeit oder besserer Verarbeitbarkeit. Möglichkeiten die Eigenschaften zu beeinflussen, bestehen vor allem beim gemeinsamen Mahlen, wodurch die Feinheit und Korngrößenverteilung beeinflusst werden kann. Teilweise werden die einzelnen Bestandteile auch getrennt gemahlen und später zusammengeführt. Der Einsatz von Hüttensand verbessert die Dauerhaftigkeit von Betonteilen. Der Zement weist eine feinere Porenstruktur auf. Die daraus resultierende geringere Durchlässigkeit für gasförmige und flüssige Medien führt zu einem erhöhten Schutz gegen das Eindringen aggressiver Stoffe. Der Hauptteil, der in der Zementindustrie anfallenden CO₂-Emissionen entsteht bei der Klinkerherstellung durch die Kalksteinentsäuerung. Aus diesem Grund nimmt der Anteil an Zementarten, die Hüttensand enthalten, seit Jahren stetig zu.

Hochofenstückschlacke entsteht in offenen Schlackenbeeten, in die die restlichen Anteile der anfallenden Hochofenschlacke gekippt werden. Abbildung 2.4 zeigt einen optischen Vergleich zwischen Hochofenstückschlacke und Hüttensand.



Abbildung 2.4: Hauptprodukte der Aufbereitung von Hochofenschlacke [30]

Durch langsames Abkühlen an der Luft weist sie ein kristallines Gefüge auf. Je nach Porosität wird sie in vier Qualitätsklassen eingeteilt. Liegt der Wasseraufnahmegrad der Hochofenstückschlacke über 4 % entspricht sie der Qualitätsklasse D, welche vorwiegend im Erdbau eingesetzt wird. Die Qualitätsklassen A bis C werden in Aufbereitungsanlagen zu Produkten unterschiedlicher Körnung weiterverarbeitet. Um diesen Klassen zu entsprechen, darf die Schlacke keinen Kalk- oder Eisenerfall aufweisen. Diese Schlacken werden im Straßenbau eingesetzt. Sie zeichnet sich hierbei vor allem durch die Tragfähigkeit beim Bau von Frostschutz- und Schottertragschichten aus. Durch den hohen Verformungswiderstand kann Hochofenstückschlacke auf

eine wichtige Rolle beim Bau von Asphalttragschichten für Straßen mit hoher Beanspruchung dienen. Des Weiteren erfüllt sie die Anforderung bezüglich Verwitterungsresistenz. Als weiteres hochwertiges Produkt, das aus Hochofenschlacke erzeugt werden kann, gilt Hüttenkalk. Dieser kann aus langsamen Erstarren mit nachfolgender Vermahlung, Granulation und Absiebung hergestellt werden. Üblicherweise wird das Erzeugnis zusätzlich mit Rohphosphaten angereichert. Je nach Bedarf der Pflanze wird der Kalk an den Boden freigegeben.

2.3 Verarbeitung - Stand der Technik

Bei der Verarbeitung von Hochofenschlacke ist das Hauptprodukt Hütten sand. Um ihn herzustellen wird flüssige Hochofenschlacke von 1500 °C schlagartig abgekühlt. Abhängig von ihrer Zusammensetzung erstarrt sie spätestens bei Unterschreiten von 800 °C. Diese schockartige Temperaturbehandlung ist nötig, um die gewünschten Produkteigenschaften zu erhalten. Langsames Abkühlen könnte zu Rekristallisation führen und hätte verminderte Reaktionsfähigkeit zur Folge. Kristalliner Hauptbestandteil sind in diesem Fall Melilith oder, bei höherem MgO-Gehalt der Schlacke, Merwinit. Ein kristallines Produkt weist keine latent hydraulischen Eigenschaften auf. (siehe Kapitel 2.2)

Der Abkühlungsprozess mit samt der Bildung eines feinkörnigen Produkts wird Granulation genannt. Grundsätzlich könnten unterschiedliche Abkühlungsmedien genutzt werden. Auch der Aggregatzustand des Kühlmediums spielt beim Prozess keine entscheidende Rolle. Entsprechend gibt es verschiedenste Konzepte zur Pelletierung der nachfolgend möglichen Trocknung, Wasseraufbereitung, Kühlung und des weiteren Materialtransportes. Üblicherweise werden Anlagen vom Hüttenwerkbetreiber selbst verwaltet, wobei Kooperationen mit Zementherstellern möglich sind. [33]

2.3.1 Nassgranulation

Anfallende Hochofenschlacke wird in Europa größtenteils in Nassgranulationsanlagen weiterverarbeitet. Dabei ist das einfachste Prinzip, die flüssige Schlacke in einer Schlackenpfanne zu transportieren und in ein zentral gelegenes tiefes Abkühlbecken zu schütten. Auch das Abschrecken mit Wasser während des Abgießens der Hochofenschlacke ist vor allem in Osteuropa weit verbreitet. Die Methode birgt jedoch Nachteile bezüglich Gleichmäßigkeit der Eigenschaften des Hütten sands. Dieser weist grobe Schwankungen bei Glasgehalt, Porosität und dadurch auch beim Restwassergehalt nach dem Trocknen auf. Außerdem führt diese Bearbeitungsvariante zu großen H₂S- und Wasserdampfemissionen. Stand der Technik sind Nassgranulationsanlagen mit hohem Wasserüberschuss, die direkt an den Hochofen anschließen. Bei Anlagen mit einem Spritzkopf zur Schlackengranulation wird die flüssige Schlacke in eine Rinne eingeleitet und mit Wasserstrahlbündeln gekühlt. Auf diese Weise werden Zerteilung und Weitertransport umgesetzt. [33]

Anforderungen an diese Anlage sind einerseits mit großen Schlackeströmen zurechtzukommen und andererseits mit nicht konstanten Schlackeströmen umgehen zu können. Dafür ist eine

vorangegangene saubere Trennung zwischen Schlacke und Roheisen essentiell. Nach der Nassgranulation entsteht eine Mischung aus nassem, feinkörnigen Hüttensand und Wasser. Das Granuliersystem ermöglicht die Körnung und somit die Qualität des Produktes zu beeinflussen. Dies geschieht durch die geometrischen Bedingungen sowie über die Menge, Druck und Temperatur des Wassers. Die Verfahren unterscheiden sich hauptsächlich in der Entwässerungsmethode. Abbildung 2.5 zeigt das Prinzip einer Granulationsanlage im Werk Salzgitter.

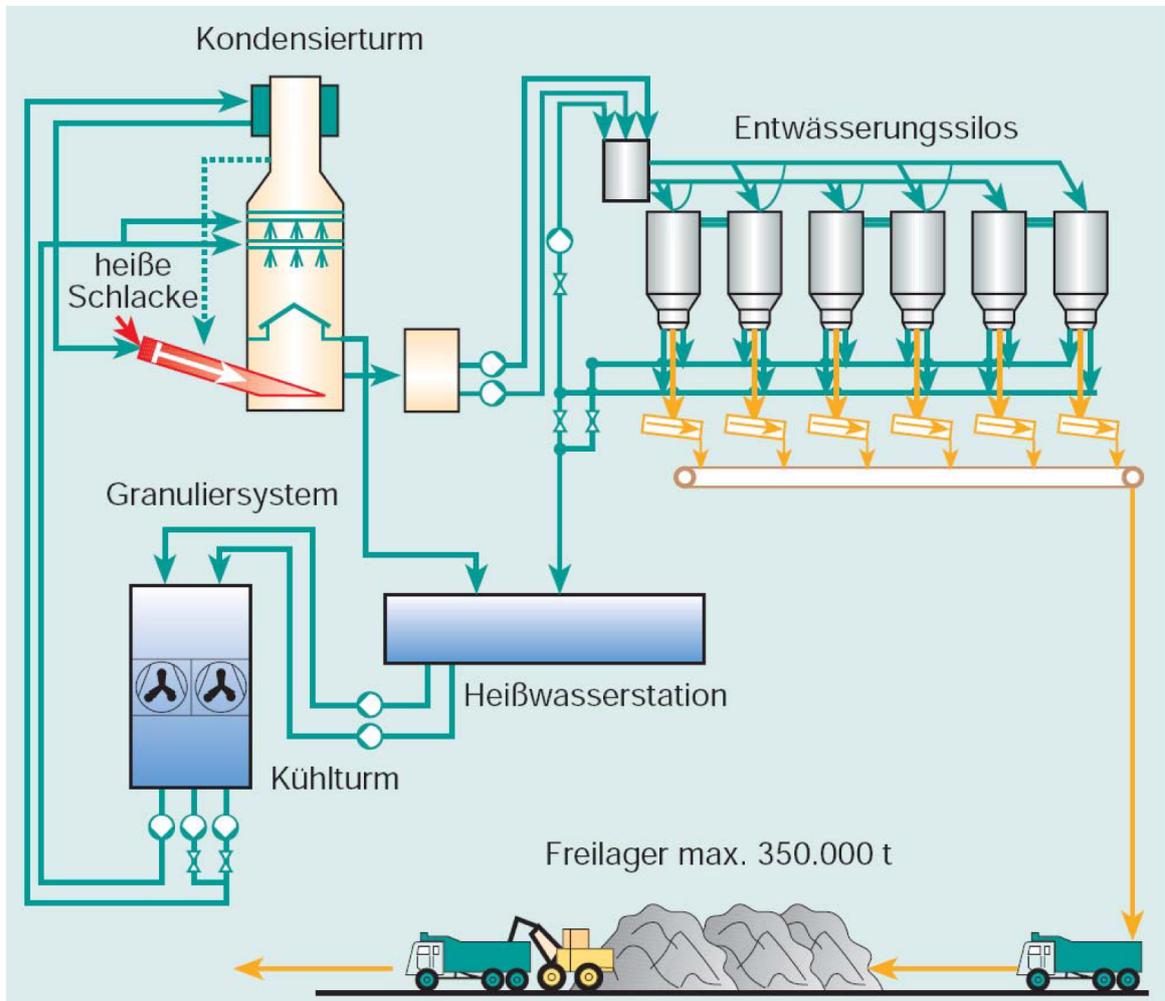


Abbildung 2.5: Nassgranulationsanlage[31]

Hier werden Entwässerungssilos eingesetzt, in denen sich das Wasser nach unten absetzt. Andere Systeme arbeiten mit Absatzbecken, Trommeln oder Schnecken. Die Restfeuchte nach dem Trocknen beträgt abhängig von der Sandporosität 10 M.-% bis 20 M.-%. Trotz Kreislaufführung des Wassers liegt der effektive Wasserverbrauch bei etwa $0,5 \text{ m}^3/t_{HOS}$. Der Kondensierturm dient dazu, die H_2S -Emissionen gering zu halten. Sie werden durch Wassereinspritzung niedergeschlagen. [33, 34]

2.3.2 Trockengranulation - Stand der Forschung

Das Prinzip der etablierten Nassgranulation weist diverse Nachteile auf. Zu erwähnen sind hier der enorme Wasserverbrauch sowie die Aufbereitung und Kühlung des Prozesswassers.

Vor allem die energetische Betrachtung verdeutlicht das Verbesserungspotential. Die Energie der heißen Schlacke bleibt ungenutzt. Zusätzlich ist die Nachrocknung des feuchten Produktes energieintensiv. Alternative Verfahren, wie die Granuliermühle oder die Substitution des Wassers mit Kalkmilch, haben sich nicht durchsetzen können. Eine Perspektive für eine Verarbeitung ohne die erwähnten Nachteile der derzeitigen Methode bietet die trockene Granulation mit Abkühlung an Luft. Konzepte basieren hier auf unterschiedlichen Ansätzen.

Zu den Varianten der Mechanical Crushing Granulation (MCG) zählt unter anderem die Mechanical Stirring Methode. Bei dieser wird die flüssige Schlacke in einer Art Container mit Hilfe eines rotierenden Stabes zerteilt. Über wassergekühlte Wände und Luftdurchströmung im Container kann der Schlacke Wärme entzogen werden. Auf diese Art kann ein Rückgewinnungsgrad von etwa 59 % erzielt werden. Beim Solid Slag Impingement (SSI) wird die Granulation durch das Auftreffen auf bereits ausgekühlte Schlackepartikel erzielt. Weiterer Wärmeentzug wird durch Abkühlung in einem mehrstufigen Wirbelbett erreicht. Für Teilchen mit einem Durchmesser größer als drei Millimeter wird der Prozess wiederholt. Mögliche Rückgewinnungsraten werden hier auf 75 % geschätzt. Eine dritte Variante, Rotary Drumming, erzielt die feine Zerstäubung der Teilchen über eine rotierende Trommel. Auch hier wird die weiterfolgende Kühlung über Luft in einem Wirbelbett erreicht. 40 bis 60 % der Wärme kann auf diese Art rückgewonnen werden. Bis zur industriellen Umsetzung schaffte es kein Ansatz der MCG. Als Gründe dafür gelten die relativ geringen Rückgewinnungsraten sowie der hohe Energiebedarf beim Einsatz der mechanischen Komponenten der Anlagen. Ein Hauptfaktor ist jedoch, dass die granulierten Schlacke aufgrund ihrer kristallinen Struktur im Anschluss nicht in der Zementindustrie verwendet werden kann. [28]

Näher am industriellen Einsatz befindet sich die Air Blast Granulation (ABG) Methode. Die Gewinnung kleiner Schlackepartikel wird hier durch Zerteilung mit hohen Luftströmen (>100 m/s) erreicht. Ein zweiter Abkühlungsschritt erfolgt mit Wasser. Die noch flüssigen Schlackepartikel sollen über einer Art Dampfkessel Dampf erzeugen. Die festen Schlacketeilchen sollen die Anlage mit 200 bis 300 °C verlassen, während rund 80 % ihrer Energie zurückgewonnen werden können. ABG wird aktuell in China und Japan weiterentwickelt. Seit 1982 arbeiten sechs große japanische Stahlfirmen an verschiedenen Konzepten. Testanlagen schafften bislang erfolgreich die Verarbeitung von 40 Tonnen Schlacke pro Stunde. Herausforderungen bestehen in der benötigten großen Luftmengen, in der notwendigen Vorbehandlung der Schlacke um geeignete Viskosität zu erreichen und in der nötigen Größe der Anlage, um die entsprechende Abkühlungsgeschwindigkeit der Schlacke zu erreichen. [28, 35]

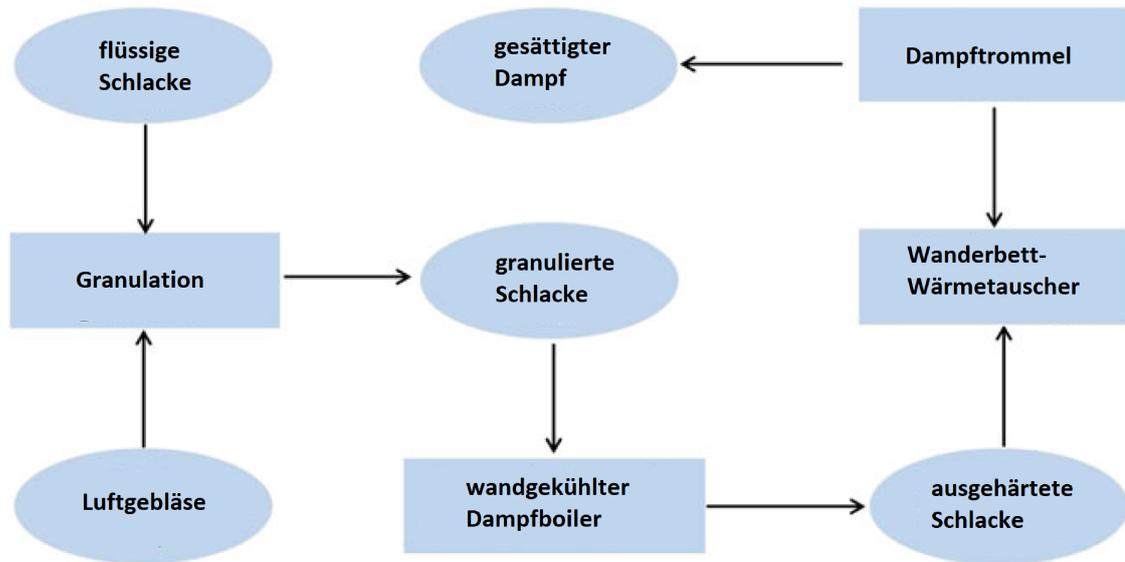


Abbildung 2.6: Konzeptdarstellung der ABG Methode [28]

Ein drittes wichtiges Konzept ist die Rotationszerstäubung. In den nachfolgenden Kapiteln behandelte Ansätze verwenden hauptsächlich diese Art zugehöriger Apparaturen. Bei der Rotationszerstäubung wird die flüssige Schlacke auf einem Drehteller aufgebracht. Aufgrund der radialen und tangentialen Kräfte verteilt sie sich und bildet kleine Tröpfchen. Beim Verlassen der Drehscheibe erfolgt die Kühlung durch Luft. Hierbei ist es wichtig, den Partikeln möglichst rasch große Wärmemengen zu entziehen. Beim Auftreffen auf der wassergekühlten Apparaturwand wird die Temperatur der Partikel weiter gesenkt. Ein weiterer Kühlschritt erfolgt über ein von der Kühlluft durchströmtes Wirbelbett. Die aufgeheizte Abluft kann zur Wärmerückgewinnung genutzt werden, während der Hüttensand nach unten abgezogen wird. Die kritischen Parameter, die einen wesentlichen Einfluss auf die Granulationsqualität haben, sind der Schlackemassenfluss, die Schlacketemperatur, die Geometrie und die Rotationsgeschwindigkeit des Drehtellers. Abbildung 2.7 zeigt einen Versuchsaufbau zur Ermittlung einer geeigneten Form für den Drehteller, um sowohl eine geeignete Tropfengröße und somit später passende Korngrößenverteilung des Hüttensands zu erhalten und außerdem Filmbildung nach dem Auftreffen an der Behälterwand zu vermeiden.

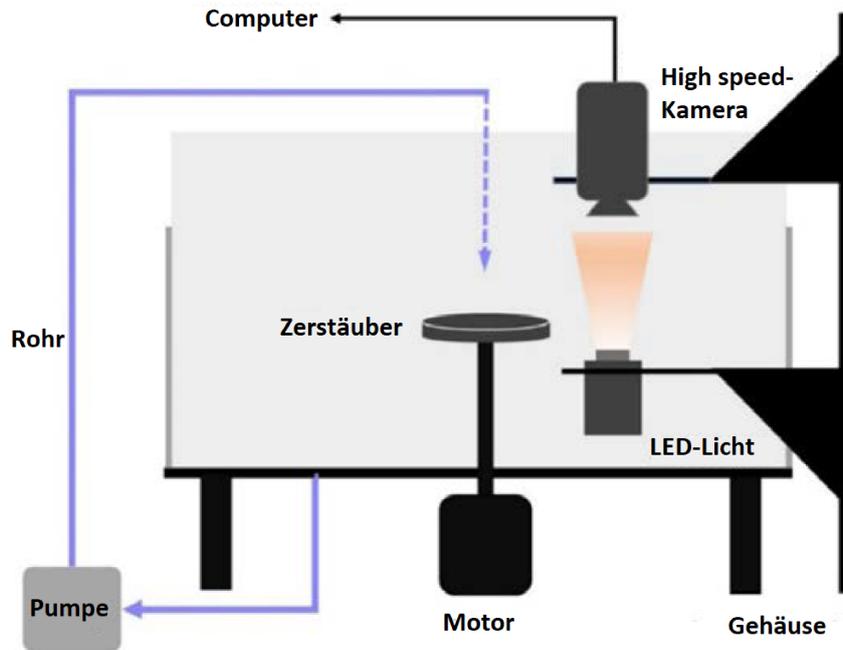


Abbildung 2.7: Apparatur zur Trockenschlackengranulation [36]

Auf die letztgenannte Anordnung baut der Drehzylinder auf. Die Granulation findet in besagtem Zylinder statt, die Kühlluft wird über Düsen in diesen eingebracht. Über diese kann der Prozess selektiver gesteuert werden. Ähnlich funktioniert auch die Zerstäubung über eine Drehscheibe. Nachdem die Schlacke auf einer rotierenden Scheibe auftrifft und durch die Zentrifugalkraft nach außen getragen wird, treffen die Partikel jedoch nicht auf einer Wand auf. Der zweite Wärmeaustauschschritt erfolgt auf einem Festbett. Eine besonders geringe Partikelgröße stellt den Vorteil dieser Technik dar. [28, 35]

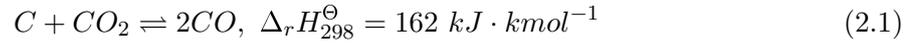
2.4 Wärmerückgewinnung über mögliche endotherme Reaktionen

Durch trockene Granulation wird verschmutztes Wasser als Begleiterscheinung des Prozesses vermieden. In weiterer Folge liegt der Fokus auf der Möglichkeit der Wärmerückgewinnung aus heißer Schlacke.

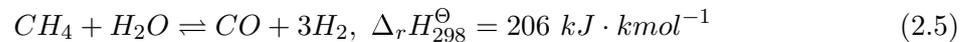
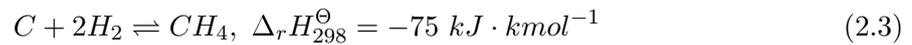
Während physikalische Methoden der ersten Generation an Wärmerückgewinnungssystemen zugeordnet werden, legt die Forschung zunehmend den Fokus auf Konzepte, die mit endothermen Reaktionen arbeiten. Konventionelle Rückgewinnungen, die mit fühlbarer Wärme arbeiten, benötigen einen zusätzlichen Übertragungsschritt. Die direkte Energierückgewinnung macht endotherme Methoden besonders attraktiv. Latente Speicherung bietet zusätzlich den Vorteil, dass die Temperatur des aufnehmenden Mediums während der chemischen Reaktion konstant bleiben kann. Außerdem steht somit ein hochwertiger Energieträger zur Verfügung. Endotherme Reaktionen, die für diesen Prozess in Frage kommen, sollten mit industriell verbreiteten Edukten und Produkten arbeiten.

2.4.1 Kohlevergasung und Pyrolyse

Kohlevergasung stellt eine naheliegende Methode zum Einsatz in Wärmerückgewinnungssystemen dar. Sie gilt einerseits als umweltschonender Prozess, andererseits auch als effizient. Kohle, als in der Industrie weit verbreiteter Rohstoff, dient zusammen mit CO_2 als Edukt in der wichtigsten endothermen Reaktion des Verfahrens, der Boudouard Reaktion.



Bei vereinfachter Annahme einer Kohlezusammensetzung aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, gelten unter anderem nachfolgende chemische Reaktionen während der Kohlevergasung als bedeutsam. [37]



Wie anhand von Abbildung 2.8 ersichtlich wird, kann der Prozess der Kohlevergasung generell in zwei Abschnitte eingeteilt werden. Der Pyrolyseprozess findet bei niedrigen Temperaturen statt, während der eigentliche Vergasungsprozess in der Praxis bei mind. $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wird. Während der Pyrolysephase kann, wie von Duan et al. [37] beschrieben, eine inerte Atmosphäre vorherrschen. Das ausgetriebene Gas enthält Anteile von Kohlenmonoxid (CO), CO_2 , H_2 und Methan (CH_4). Diese Phase ist nicht isotherm, die Temperatur wird stetig erhöht. Für die Vergasung wird eine CO_2 -Atmosphäre bereitgestellt, wodurch der vorhandene Kohlenstoff überwiegend entsprechend des Boudouard Gleichgewichts reagiert.

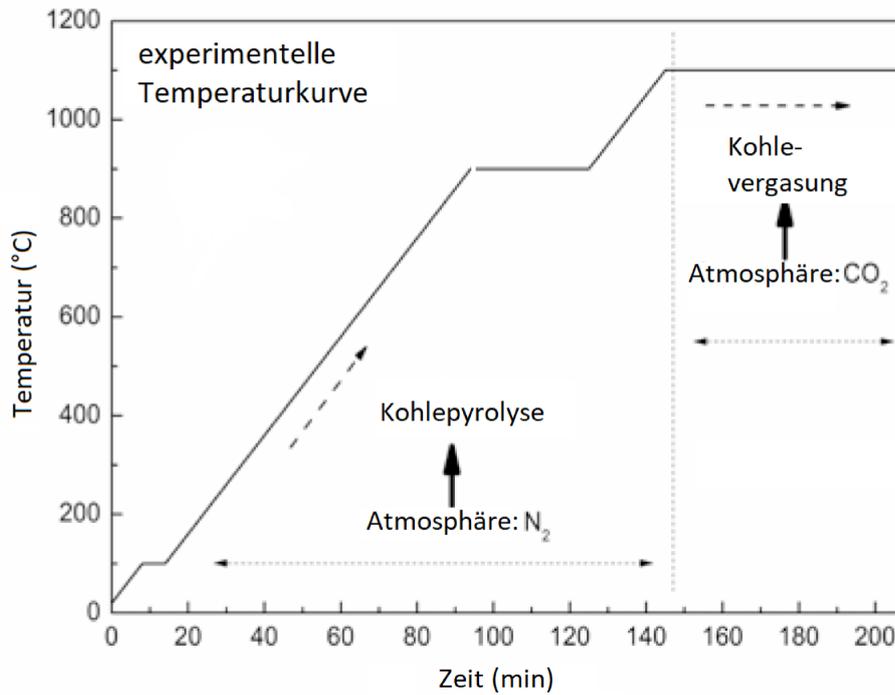


Abbildung 2.8: Pyrolyse und Vergasung von Kohle zur Wärmerückgewinnung [38]

Duan et al. [37] hat verschiedene Einflussfaktoren der Kohlevergasung genauer untersucht. Dabei wurde Kohle in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre vergast. Einen maßgeblichen Einfluss auf Gasproduktion und -zusammensetzung hat die Temperatur. Der Zusammenhang zwischen den beiden Faktoren bei einem Vergasungsverhältnis zwischen Dampf und Kohle von 2.0, ist unter Abbildung 2.9 dargestellt.

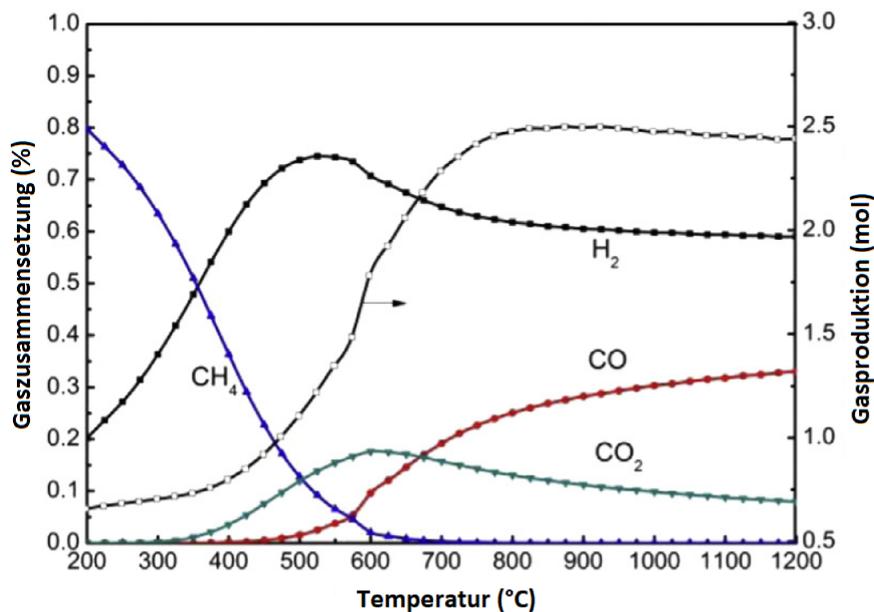
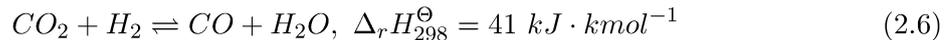


Abbildung 2.9: Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung von Synthesegas [37]

Neben der Gesamtproduktion an Synthesegas ist die jeweilige prozentuale Zusammensetzung

ersichtlich. Mit ansteigender Temperatur nimmt die erzeugte Menge an H_2 zunächst zu, während sie ab $775\text{ }^\circ\text{C}$, bei einer Konzentration im Synthesegas von 62% , wieder leicht abnimmt. Ein ähnlicher Trend zeichnet sich bei CO_2 ab, wobei die Maximalkonzentration in etwa einem Fünftel von H_2 entspricht. Ab rund $400\text{ }^\circ\text{C}$ ist das Vorhandensein von CO nachweisbar und die Konzentration steigt bis zur untersuchten Maximaltemperatur von $1200\text{ }^\circ\text{C}$ weiter an. Wassergas- (2.4), Boudouard- (2.1) und Methanreformierungsreaktion (2.5) sind bei höherer Temperatur für die Produktion von CO und H_2 verantwortlich. Für den späteren leichten Abfall ist die Wassergas-Shift-Reaktion (siehe Gleichung 2.6) verantwortlich.



Ein wesentlicher Einflussfaktor für hohe H_2 -Mengen bei geringer Temperatur ist das Vorhandensein von Kalziumoxid (CaO) der Hochofenschlacke. Dieses bindet CO_2 zu Kalziumkarbonat ($CaCO_3$) und beeinflusst dadurch die Wassergas-Shift-Reaktion (2.6) zu Gunsten erhöhter H_2 -Konzentration. Zusätzlich können Metalloxide Kohlenstoffbindungen schwächen, die Aktivierungsenergie von Vergasungsreaktionen herabsetzen und so in der Praxis niedermolekulare Verbindungen fördern.

Wie Abbildung 2.10 zeigt, nimmt die H_2 -, CO -, und CO_2 -Ausbeute mit zunehmendem Druck ab. Gemäß des Prinzips von Le Chatelier verschiebt sich das Gleichgewicht chemischer Reaktionen bei steigendem Druck hin zu geringerem Volumen. Dies nimmt Einfluss auf Boudouard Gleichgewicht (2.1) und Wassergasreaktion (2.4), wodurch H_2 und CO verbraucht werden.

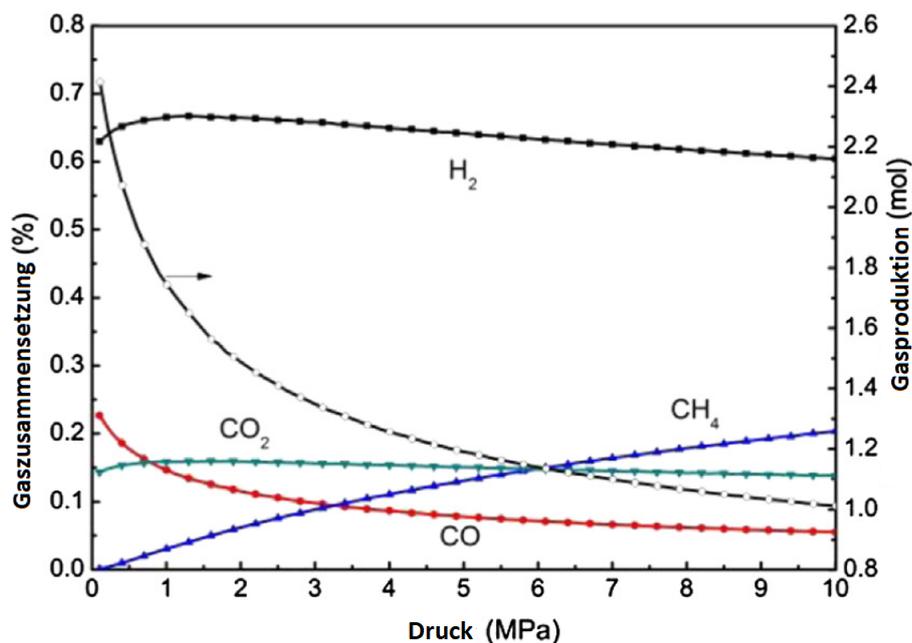


Abbildung 2.10: Einfluss von Druck auf die Zusammensetzung von Synthesegas [37]

Die CH_4 -Konzentration steigt, beeinflusst durch die Methanformationsreaktion, an. Die Gesamtmenge an Synthesegas verringert sich bei hohem Druck jedoch deutlich. Aus diesem Grund wird Atmosphärendruck bei der Vergasung als optimal angesehen. Die H_2 -Ausbeute lässt sich

mit verstärktem Einbringen von Wasserdampf steigern. Auch die Gesamtproduktion an Synthesegas nimmt mit zusätzlichem Wasserdampf weiter zu, wobei weniger Methan produziert wird. Mit Blick auf die Prozesseffizienz sollten zu große Wasserdampfmengen jedoch vermieden werden. Schließlich müssen diese mit der in der Hochofenschlacke steckenden Energie aufgeheizt werden. Mit Blick auf die Produktionseffizienz sollte das Verhältnis Dampf zu Kohle zwischen 2 und 3 liegen. Mit Blick auf die Basizität kann gesagt werden, dass sie H₂-Bildung fördert, da in diesem Fall die CaO-Konzentration in der Schlacke erhöht ist und somit CO₂ und CO gebunden werden.

In experimentellen Versuchen werden zwei Möglichkeiten vorgeschlagen, die Rohkohle in den chemischen Prozess einzubinden. Sie kann zunächst erhitzt werden, um unerwünschte flüchtige Bestandteile zu entfernen. Danach sollte der Anteil an Kohlenstoff bei über 70 % liegen. Die Kohle wird dann in einem ausgeglichenen Massenverhältnis mit der Schlacke gemischt. Eine andere Variante sieht das Durchmischen von Rohkohle und Schlacke und das Austreiben der volatilen Bestandteile während des Erhitzungsprozesses mit der Hochofenschlacke vor. In jedem Fall sollte die Kohle in Partikel mit einem Durchmesser unter 74 µm zerkleinert werden, um optimalen Kontakt mit der Schlacke sicherzustellen. [38, 37, 39, 40, 41]

2.4.2 Biomassevergasung und andere Vergasungsprozesse

Wasserstoff gilt als möglicher umweltfreundlicher Energieträger der Zukunft. Wie unter Kapitel 1.2.3 erwähnt könnte er auch in der Eisen- und Stahlindustrie eine Kernrolle einnehmen. Eine Möglichkeit wasserstoffreiches Gas zu erzeugen, bietet die Variante der Wärmerückgewinnung über Biomasse. Ein mögliches Konzept wird dabei unter Abbildung 2.11 visualisiert. Dieses von Luo et al. [42] untersuchte Verfahren basiert auf dem RCA, welcher im oberen Bereich der Anlage die Schlacke in feine Tropfen zerteilt. Die granulierten Schlacke wandert danach zur weiteren Abkühlung in einen Drehreaktor. Über eine schraubenförmige Schaufel wird hier die Energie an stetig zugeführte Biomasse abgegeben. Am Ende des Reaktors wird die granulierten Schlacke nach unten abgezogen, während das aus der Biomasse entstandene Pyrolysegas zunächst in einem nachgeschalteten Zyklon gereinigt wird. Zur Vergasung wird es in den Bereich des Eintritts der Hochofenschlacke geleitet, wo die höchsten Temperaturen herrschen. Die dabei erreichte Temperaturabkühlung der Hochofenschlacke beträgt zwischen der Zerteilung auf der Drehscheibe und dem Eintritt in den Drehreaktor 100 °C und weitere 200 °C bis zum Verlassen als Hüttensand aus dem Reaktor. Den größten Einfluss an der Wärmeübertragung hat hierbei die Wärmeleitung durch direkten Kontakt zwischen den einzelnen Partikeln. Je kleiner die Schlacke in Tröpfchen zerteilt werden kann, desto effizienter erfolgt die Wärmeübertragung auf die Biomasse, da sich in diesem Fall die Gesamtoberfläche vergrößert.

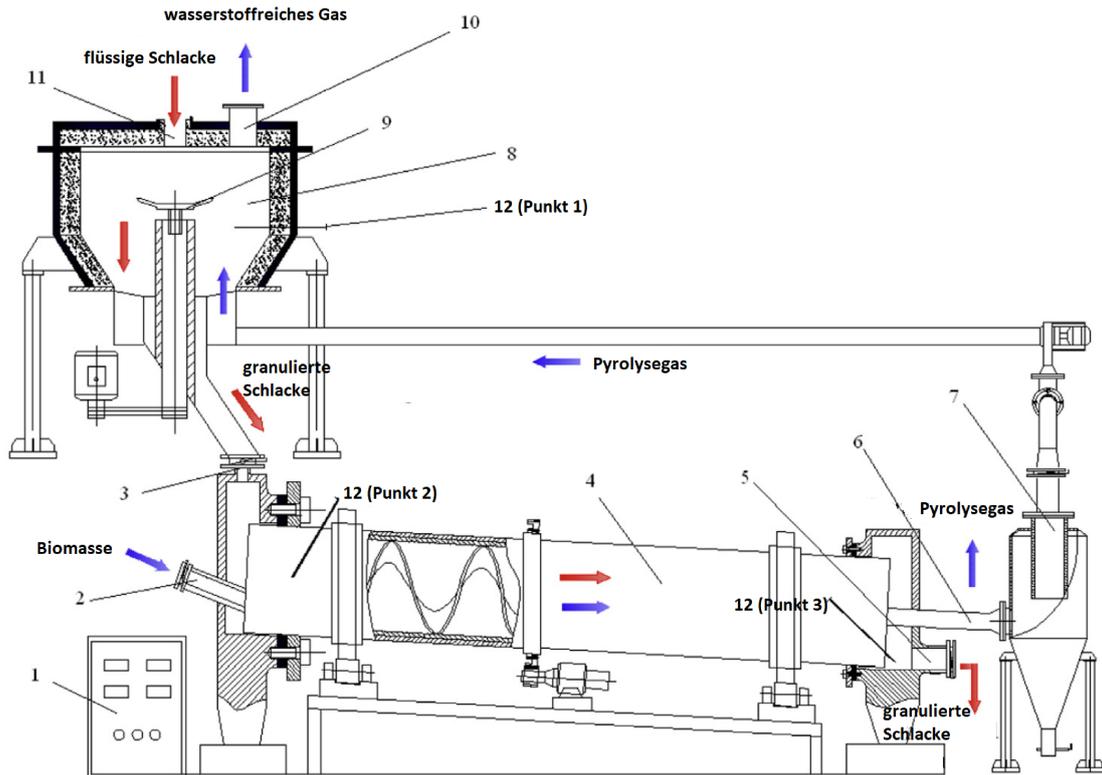


Abbildung 2.11: Konzept zur Vergasung von Biomasse [42]

Zusätzlich zur Rotationsgeschwindigkeit der Drehscheibe ist das Verhältnis zwischen Biomasse und Schlacke von besonderer Bedeutung. Luo et al. [42] gibt an, dass bereits bei einem Verhältnis von 1:1 eine nahezu vollständige Pyrolyse der Biomasse erreicht wird. Die in der Schlacke zurückbleibende Menge an Asche und Teeren könne somit auf ein Minimum reduziert werden. Sun et al. [43] untersucht das Verfahren hinsichtlich weiterer Erkenntnisse über thermodynamische Abläufe. Um den Ertrag an H_2 zu erhöhen, wurden Versuche in dieser Studie unter Einbezug von Wasserdampf bei der Vergasung durchgeführt. Die unter dieser Voraussetzung relevanten Reaktionen entsprechen im Wesentlichen den unter Kapitel 2.4.1 erwähnten. Im Temperaturbereich zwischen 400 und 1400 °C, bei konstantem Atmosphärendruck und variabler Dampfmenge, wurde der entsprechende Gasoutput untersucht. Abbildung 2.12 zeigt die von Sun et al. [43] erhaltenen Ergebnisse bezüglich Heizwert und Rückständen bei der Biomassevergasung. Die Parameter Temperatur und Dampfmenge sind auf der Abzisse bzw. Ordinate aufgetragen. Dabei erhaltene Erkenntnisse bezüglich der Art der erhaltenen Gase bei unterschiedlichen Parametern decken sich im Wesentlichen mit Duan et al. [37]. Die entstandene Synthesegasmenge sowie dessen Heizwert erreichen bei höheren Temperaturen ein Maximum (siehe Abbildung 2.12a). Auch verstärkter Dampfeinsatz kann die beiden Parameter erhöhen. Durch den zusätzlichen Energieeinsatz beim Aufheizen des Dampfes empfiehlt es sich jedoch, die Betriebstemperatur zu beschränken. Es ergibt sich zu einer konstanten Dampfmenge jeweils eine zugehörige Mindesttemperatur, bei der keine Rückstände der Biomasse mehr zu finden sind (siehe Abbildung 2.12b).

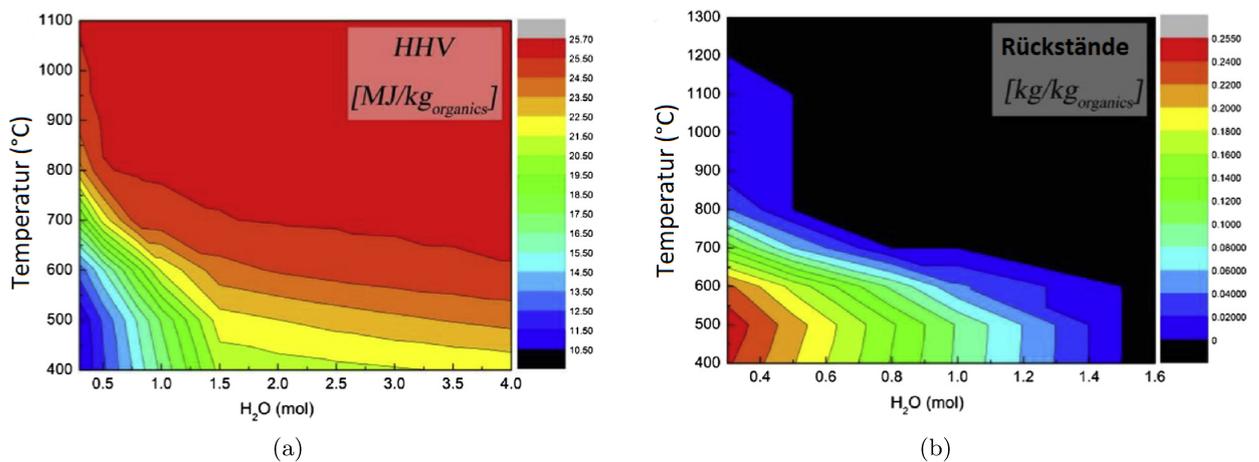


Abbildung 2.12: Ergebnisse von Sun et al. [43] bezüglich Heizwert des Synthesegases und möglicher Rückstände bei Variation von Temperatur und Dampfeinsatz

Neben der Vergasung von Biomasse gibt es Überlegungen, Schlamm von Kläranlagen zu nutzen. Synthesegas aus Klärschlamm über Pyrolyse und Vergasung zu erzeugen, gilt als effektive Möglichkeit der Abfallrückgewinnung. Allein in China fällt jährlich Klärschlamm mit einem Trockengewicht von über 6,5 Millionen Tonnen an, was diesem Thema einen zusätzlichen Umweltaspekt gibt. Daher wurden bereits diverse Studien zur Schlammvergasung mit diversen Medien erstellt. Mit De Andres et al. [44] wurde beispielsweise bereits das Verhalten des Schlammes bei der Vergasung mit einem Luft-Dampf-Gemisch und unterschiedlichen Katalysatoren untersucht. Die Kombination aus Wärmerückgewinnung und Schlammvergasung deckt somit zwei interessante Forschungsthemen ab. Ein entsprechendes Konzept hierzu stellt Abbildung 2.13 dar. Als Atmosphäre für den Vergasungsprozess wurde in diesem Fall CO₂ vorgeschlagen, während die Reaktortemperatur zwischen 600 und 800 °C liegt. Das entstehende Gas wird dabei ununterbrochen von einem Detektor analysiert. Wiederum stellen CO, H₂, und CH₄ die Hauptanteile dar.

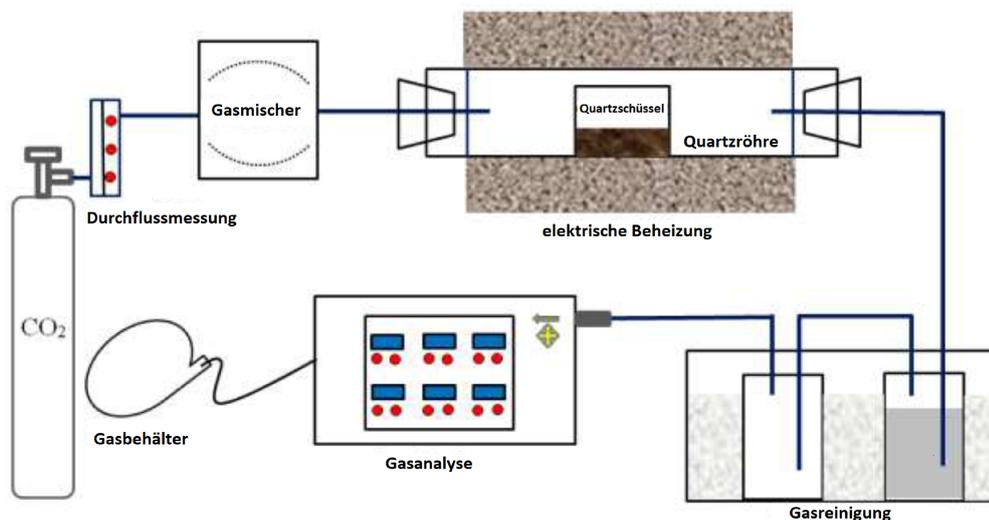


Abbildung 2.13: Konzept zur Vergasung von Schlamm [45]

Misst man den CO-Gehalt während der Reaktion, kann man Spitzenkonzentrationen während der Pyrolyse und der eigentlichen Vergasung erkennen (siehe Abbildung 2.14). Über den Vergleich der Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen konnte gezeigt werden, dass die Vergasungstemperatur einen Einfluss auf die Zusammensetzung des Synthesegases hat. Während bei 600 °C noch kein CH₄ gebildet wird, nimmt Methan bei 700 °C den Hauptbestandteil ein. Es ist feststellbar, dass der CO-Gehalt mit zunehmender Temperatur ansteigt und der verbleibende Kohlenstoff im Klärschlamm minimiert wird. Das Massenverhältnis Schlamm zu Schlacke wird mit 1:9 vorgeschlagen, welches je nach Schlackenzusammensetzung und gewünschter Synthesegaszusammensetzung angepasst werden sollte.

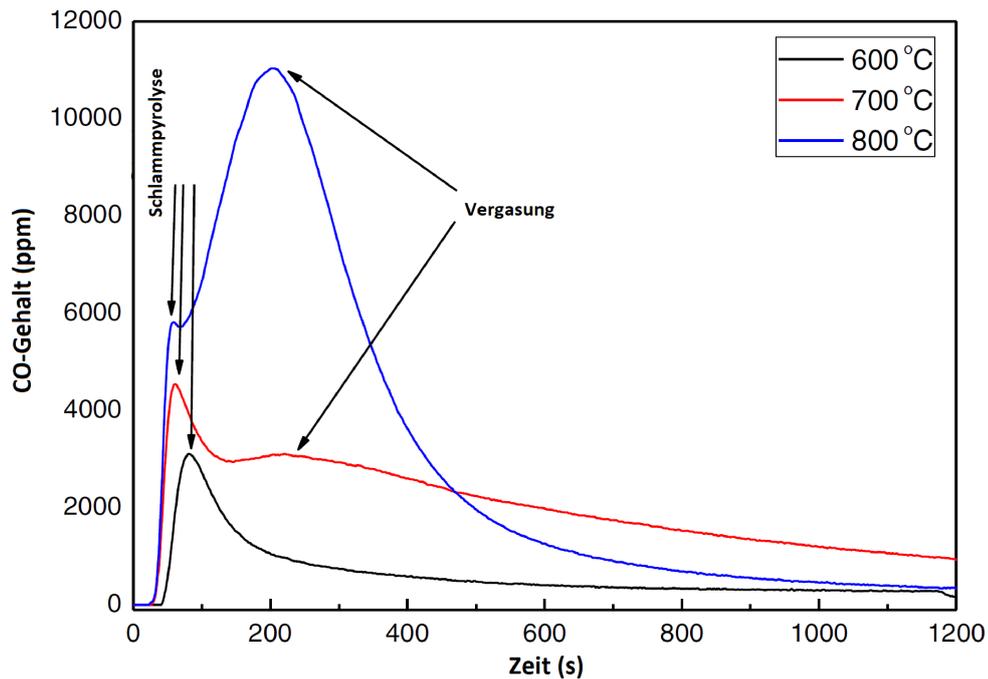
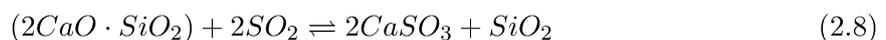
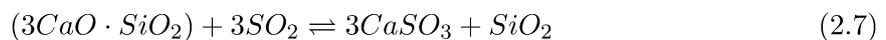


Abbildung 2.14: CO-Gehalt während des Prozesses der Vergasung von Klärschlamm [45]

Umwelttechnisch gesehen, gilt bei der Schlammvergasung entstehendes SO₂ als wichtiger Faktor. Es bildet sich aus Bindungen mit Kohlenstoff und Sauerstoff, die bei zunehmender Temperatur aufgebrochen werden. Daraus folgt, dass die SO₂-Konzentration im Synthesegas bei zunehmender Temperatur ansteigt. Sie korreliert mit dem CO-Gehalt. Tatsächlich liegt die SO₂-Konzentration in Konzepten, in denen der Klärschlamm direkt mit der Hochofenschlacke in Berührung kommt, mit 114 ppm bei 900 °C deutlich niedriger als bei der ausschließlichen Erhitzung des Schlammes, wo die Konzentration 164 ppm beträgt. Dafür verantwortlich ist CaO, welches SO₂ entsprechend Gleichungen 2.7 und 2.8 binden kann. [38, 46]



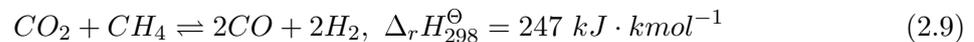
Des Weiteren beschäftigt sich Sun et al. [43] mit der Freisetzung von NH₃, NO und NO₂. Dabei

wurde festgestellt, dass NH_3 verstärkt bei geringen Temperaturen gebildet wird, während sich NO und NO_2 gegenteilig verhalten. Vergasen mit Wasserdampf verstärkt die Produktion von NO und NO_2 . Temperaturabhängige Auswirkung zeigt die Wasserdampfatosphäre bei NH_3 . Unter 600 °C wird mehr Ammoniak erzeugt, darüber weniger. Daraus kann geschlossen werden, dass mit Blick auf Umweltauswirkungen eine geeignete Vergasungstemperatur ausgewählt werden sollte.

2.4.3 Andere Reaktionen

Zusätzlich zu Vergasungsreaktionen kommen einige andere chemische Reaktionen in Frage. Zu den untersuchten Verfahren gehört beispielsweise die Dampfreformierung (siehe Gleichung 2.5).

Bei dieser Reaktion erhöht das Vorhandensein von FeO und das Massenverhältnis von CaO zu SiO_2 in der Schlacke die Ausbeute an Produkten. Diskutiert wird der Einsatz auch bei LD-Konvertern und Lichtbogenöfen. Hier soll die Wärme auf die Gase mittels Phasenwechselmaterialien übertragen werden. Maruoka et. al. [47] erstellte 2004 ein Konzept zur Kombination der Dampfreformierung mit Trockenschlackeagranulation über Rotationszerstäubung. Von Purwanto et. al. [48] wurde eine Studie erarbeitet die eine Wärmerückgewinnung über CO_2 und CH_4 vorsieht. Inzwischen ist die Methanreformierung in diesem Zusammenhang einer der meist untersuchten Prozesse. An Hand von Abbildung 2.15 wird gezeigt, dass der Prozess in zwei Schritten durchgeführt werden kann. Zunächst findet Reaktion 2.9 in einem Dampfreformer statt.



Dabei wird die Wärme der Schlacke aufgenommen und in chemische Energie umgewandelt. Wenn keine Verwendung für den entstehenden Wasserstoff geplant ist, wird vorgeschlagen, die bei der Methanregeneration freiwerdende Wärme zur Dampferzeugung zu nutzen. [28]

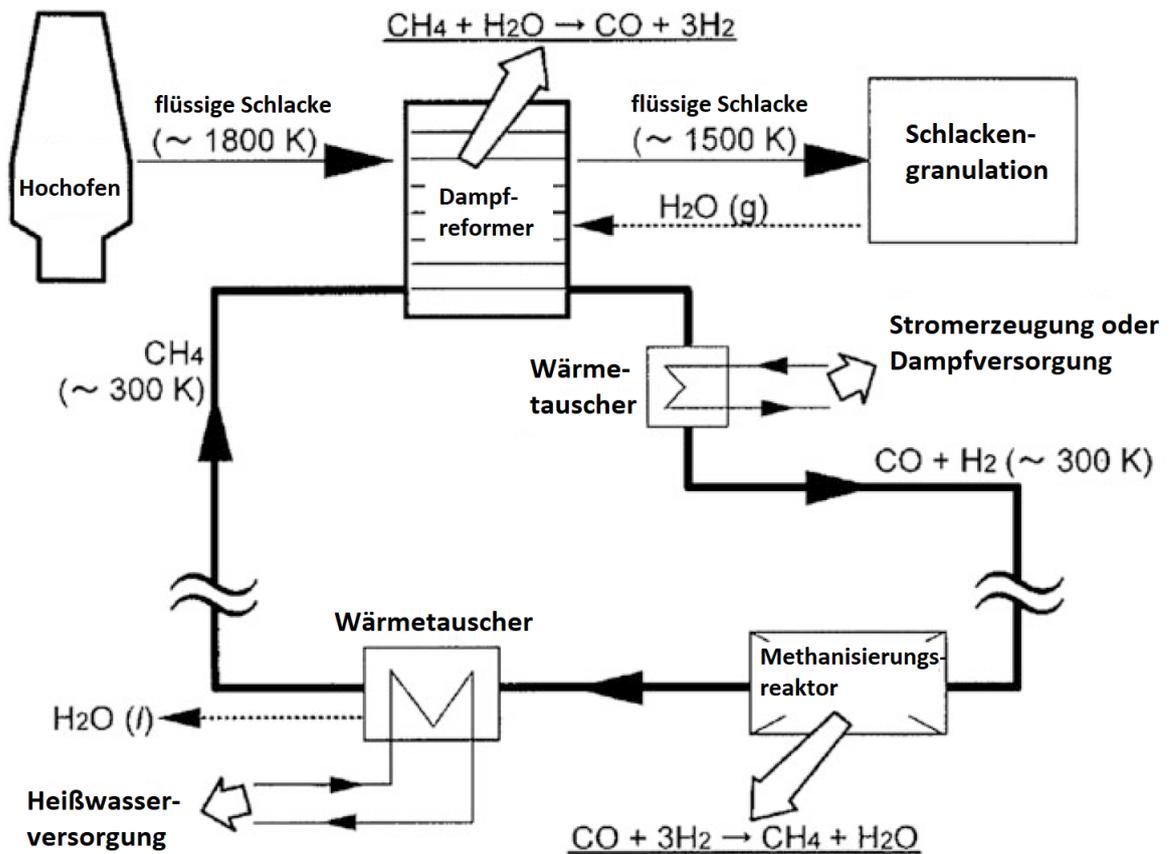


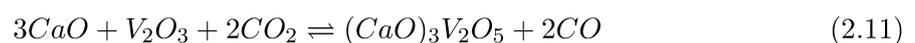
Abbildung 2.15: Konzept zur Methanreformierung [28]

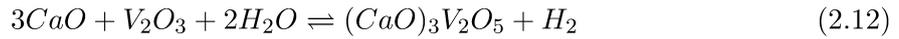
Des Weiteren besteht auch bei der Methanreformierung die Möglichkeit der Kombination mit der Rotationszerstäubung. Es konnte gezeigt werden, dass hier Umwandlungsraten über 95 % erreicht werden. [48]

In den vorangegangenen Unterkapiteln wurden beispielsweise organische Bestandteile von Biomasse und Klärschlamm als Reduktionsmittel zur Produktion von CO und H₂ vorgeschlagen. Als alternative Reduktionsmittel könnten auch die niedrig liegenden Valenzzustände, der in der heißen Schlacke vorkommenden Metalloxiden, genutzt werden. So könnte beispielsweise Eisenoxid genutzt werden, um Wasserdampf zu H₂ zu reduzieren (siehe Gleichung 2.10).



Bei Versuchen wurde die Umsetzung mit einem Argon-Wasserdampf-Gemisch bei Temperaturen über 1400 °C getestet. Da die H₂-Ausbeute mit zunehmendem FeO-Gehalt in der Schlacke ansteigt, kommt Stahlschlacke in diesem Bereich eher in Frage als Hochofenschlacke. Zusätzlich wirkt die erhöhte Basizität der Stahlschlacke der Wasserstoffausbeute zuträgend. [28] Auch V₂O₃ kommt als Reduktionsmittel in Frage. Über die unter Gleichungen 2.11 und 2.12 angeführten Reaktionen lassen sich sowohl Kohlenmonoxid als auch Wasserstoff produzieren.





Im Temperaturbereich zwischen 1405 °C und 1460 °C konnten CO₂-Konvertierungsraten um 97 % erreicht werden. In Hochofenschlacke wird der vorhandene V₂O₃-Anteil als zu gering für die technische Umsetzung angesehen. [25]

2.5 Katalytische Wirkung von Hochofenschlacke

Sun et al. [43] untersucht das Verhalten von Hochofenschlacke beim Vergasen von Biomasse. Der Fokus wurde auf den Einfluss von unterschiedlichen Schlacken auf die Ausbeute an Synthesegas gelegt und mit dem Vergasen unter Ausschluss von Hochofenschlacke verglichen. Dabei wurde jeweils in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre von drei mol H₂O je mol organischem Material experimentiert. Als Temperaturbereich wurden 400 bis 1400 °C ausgewählt.

Sun et al. [43] vergleicht die katalytische Wirkung auch mit Stahlschlacke und zeigt die Unterschiede zur Hochofenschlacke auf (siehe Abbildungen 2.16a bis 2.16c).

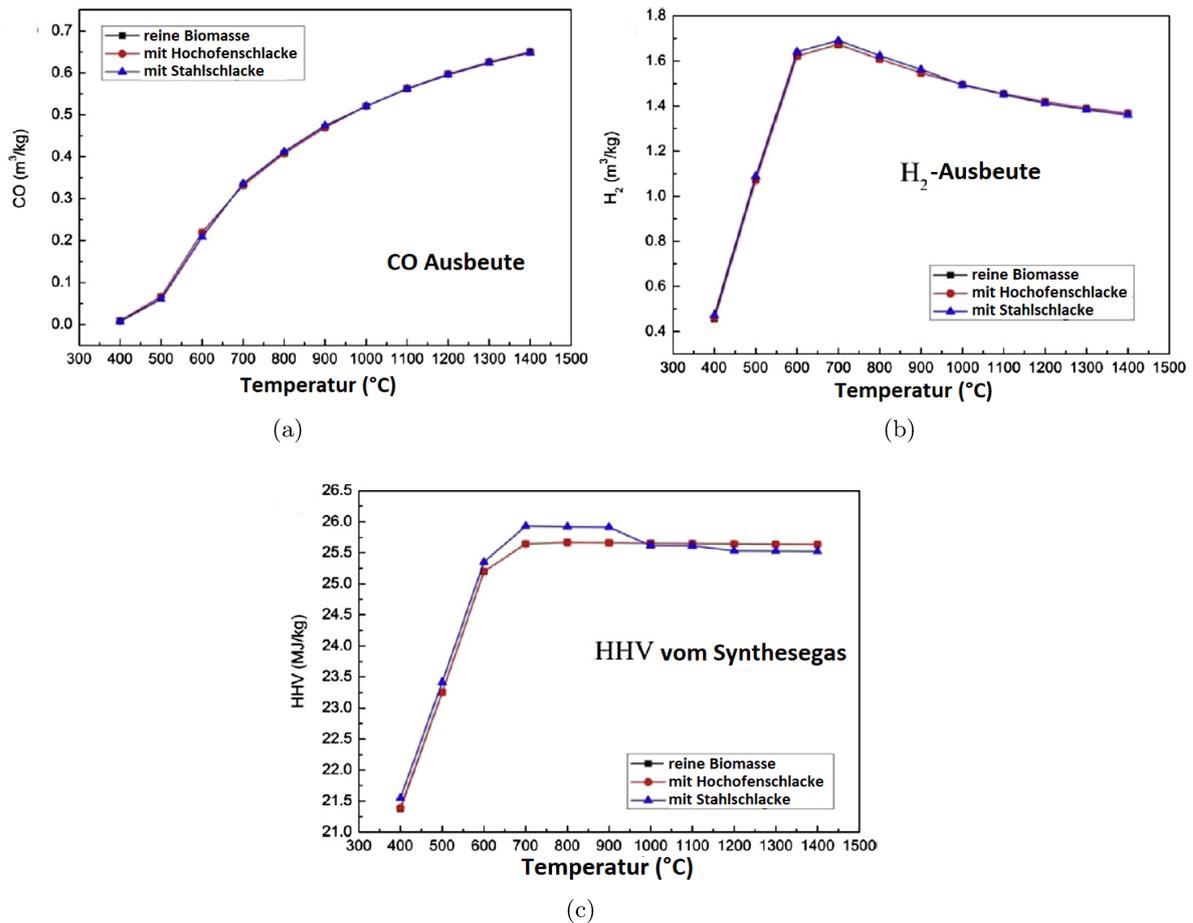


Abbildung 2.16: Katalytischer Einfluss von Hochofenschlacke auf die CO- und H₂-Ausbeute, sowie den Heizwert [43]

Wie die Ergebnisse bezüglich der freiwerdenden Verbindungen und des Heizwertes zeigen,

konnte in diesem Versuch kein signifikanter Einfluss von Biomasse auf die Synthesegasausbeute nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu kann Stahlschlacke eine größere Rolle als Katalysator spielen. Zwischen 400 und 1000 °C wird der H₂-Ertrag etwas erhöht, wodurch sich auch der Heizwert erhöht. Derselbe Effekt wurde in weiteren Versuchen mit Klärschlamm bestätigt.

In ähnlicher Art und Weise wurde der Einfluss von Schlacken auf den Ausstoß von NH₃, NO und NO₂ untersucht (siehe Abbildungen 2.17a bis 2.17c).

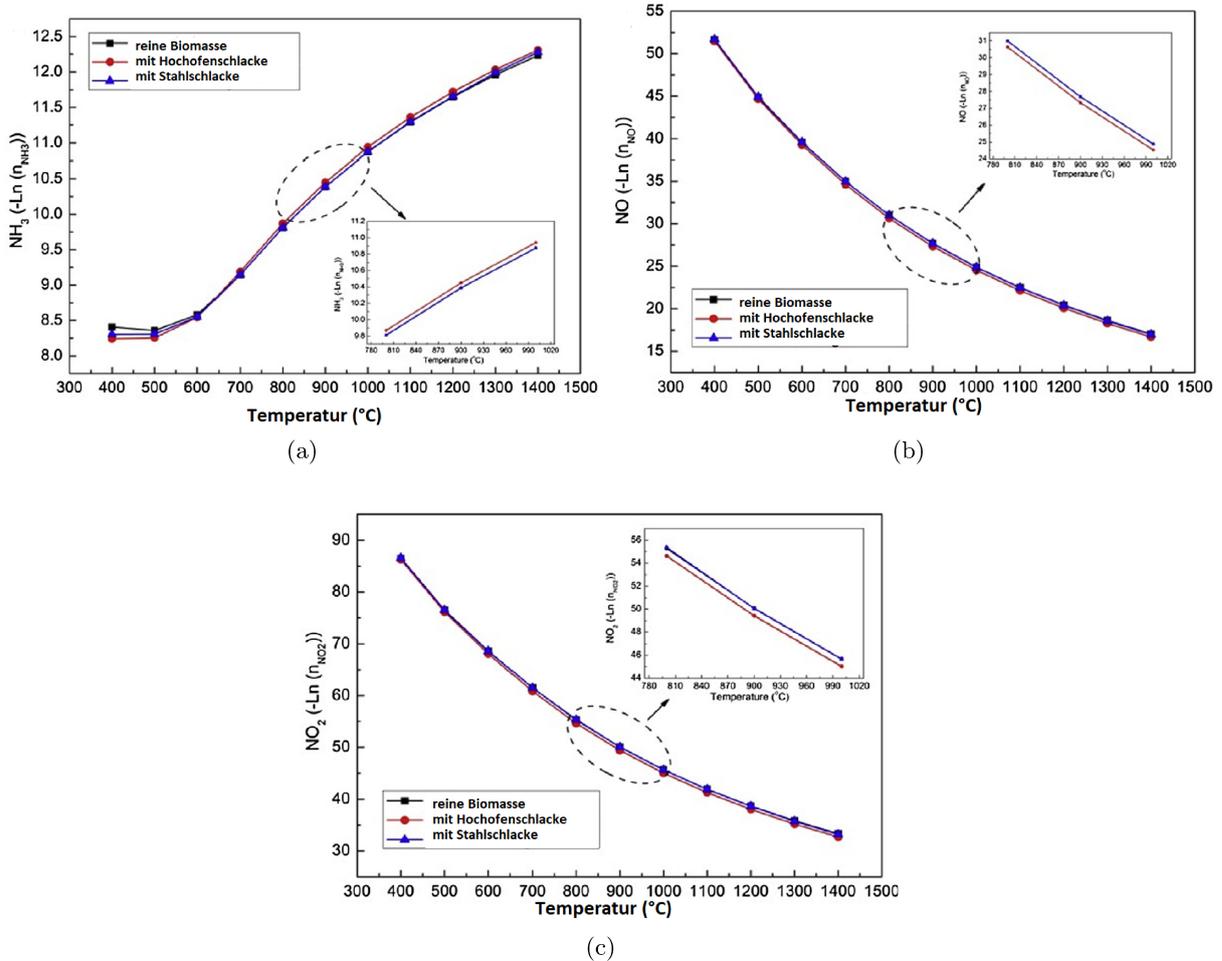


Abbildung 2.17: Katalytischer Einfluss von Hochofenschlacke auf die CO- und H₂-Ausbeute, sowie den Heizwert [43]

Es zeigt sich, dass im Gegensatz zu den wünschenswerten heizwertsteigernden Gasen, das Vorhandensein von Hochofenschlacke größere Auswirkungen auf die erwähnten umweltrelevanten Gase hat als Stahlschlacke. Wie in Abbildung 2.16 visualisiert, wird weniger Ammoniak produziert. Die Emission von NO und NO₂ wird leicht gesteigert. [43]

Signifikantere Hinweise für die katalytische Wirkung von Hochofenschlacke liefert Luo et al. [42]. Hier wurde der Zusammenhang zwischen verbleibenden Teeren in gewonnenem Synthesegas und der Rolle von Hochofenschlacke analysiert. Dafür wurde der unter Abschnitt 2.4.2 beschriebene Aufbau zur Biomassevergasung herangezogen. Aus Biomasse erzeugtes Pyrolysegas wurde dafür in einem RCA mit Schlacke und als Vergleich bei hohen Temperaturen mit Keramikku- geln vergast. Nach der Vergasung in der Granulationsapparatur konnte mit den Keramikku- geln

eine Reduktion der im Synthesegas vorhandenen Teere von $149 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{3^{-1}}$ auf $98 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{3^{-1}}$ erzielt werden. Im Anschluss an die chemische Umwandlung bei diesen hohen Temperaturen in Anwesenheit von Schlacke, konnte eine noch deutlichere Änderungen des Teergehalts gemessen werden. Mit $53 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{3^{-1}}$ liegt er signifikant unter dem Niveau des Versuchs mit Keramikugeln. Als Ursache dafür wird das Vorhandensein von Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO und MgO in der Schlacke genannt. Diese Metalloxide gelten als effektive Katalysatoren für Biomasse, wodurch Teere in kürzere Kohlenstoffketten umgewandelt wurden und so mehr Synthesegas gewonnen werden konnte. Außerdem konnte Luo et. al. [42] eine Änderung in der Zusammensetzung des erhaltenen Gases feststellen. Während man nach der Durchführung mit Keramikbällen keine nennenswerten Unterschiede in der Zusammensetzung messen konnte, sah dies bei Schlacke anders aus. Sowohl der Gehalt an CO_2 , als auch der CH_4 -Anteil nahmen ab. H_2 - und CO -Anteile konnten um rund 20 bzw. 5 % gesteigert werden. Für diesen Zusammenhang werden weitere Eigenschaften der Metalloxide verantwortlich gemacht. So sollen sie die Bildung von stabilen Kohlenwasserstoffen verhindern, sowie bestehende C-C und C-H Bindungen schwächen. Dadurch soll die Aktivierungsenergie zur Degradation der Moleküle verringert werden. [42]

3 Grundlagen zur Machbarkeitsstudie

In diesem Kapitel werden im Hinblick auf die Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke möglicherweise nutzbare endotherme Reaktionen aufgezeigt. Diese werden unter Kapitel 3.1 einer Exergieanalyse unterzogen und die jeweils damit rückgewinnbare Exergie quantifiziert. Um die Vorgänge während der Wärmeübertragung auf diese Reaktionen zu untersuchen, soll ein Abkühlungsmodell erstellt werden. Dazu wird unter Kapitel 3.2 zunächst ein ausgewähltes existierendes Modell analysiert. Die daraus gezogenen Schlüsse werden genutzt, um in weiterer Folge ein eigenes Abkühlungsmodell auf Basis einer Finiten-Elemente-Methode mit expliziter Lösung zu erstellen. Nach einer detaillierten Beschreibung des Grundmodells, wird unter Kapitel 3.2.3 die erstellte Simulation mit dem Literaturmodell verglichen. Dafür werden vergleichbare Randbedingungen gewählt und überprüft, ob sich die daraus ergebenden Effekte vergleichen lassen..

3.1 Exergieanalyse

Vor der Erstellung einer Modellsimulation soll überprüft werden, welche endothermischen Reaktionen grundsätzlich zur Energierückgewinnung in Frage kommen. Ein entscheidendes Kriterium für die Auswahl ist deren Popularität beim Einsatz in der Industrie. Schließlich sollen die Edukte einfach und kostengünstig verfügbar sein. Im Idealfall kommen sie bereits beim Hochofenprozess vor, wie beispielsweise Koks oder CO_2 . Schließlich wurden bei der nachfolgenden Analyse Daten von Akiyama et. al. und Li [49, 50] übernommen und werden in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Ausgewählte endotherme Reaktionen

Nr.	Reaktion	ΔH [kJ]	$\Delta \varepsilon$ [kJ]	T_{ini} [K]	$A = (\Delta H / \Delta \varepsilon)$
1	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CaO}$	178	130	1110	0.731
2	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}$	172	122	1020	0.708
3	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	131	91	982	0.694
4	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	247	171	964	0.691
5	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$	206	142	960	0.689
6	$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	165	114	957	0.688
7	$\text{C}_3\text{H}_8 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{CO} + 7 \text{H}_2$	498	298	742	0.598
8	$\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + 2 \text{H}_2$	90	25	410	0.278

Während (1) in der Zementindustrie vorkommt, sind (2) und (3) bekannte Reaktionen der Kohlevergasung. (4) bis (7) sind endotherme Reaktionen der Kohlenwasserstoffreformierung

und (8) die Zersetzung von Methanol, welche oft im Bereich des Energietransportes vorgeschlagen wird. Nachfolgend werden die angewandten Methoden zur Exergieanalyse beschrieben um am Ende des Unterkapitels resümiert.

Ähnlich wie bei Akiyama et. al. und Li [49, 50] kommt der Exergiekompass nach Ishida zum Einsatz. Dabei wird während der Energieübertragung die Enthalpie als konstant angenommen, jedoch variiert aufgrund des unterschiedlichen Temperaturniveaus, bei der die endothermen Reaktionen ablaufen, die Exergie. Dies kann durch Gleichungen 3.1 bis 3.5 ausgedrückt werden.

$$\sum \Delta H_i = 0 \quad (3.1)$$

$$\Delta \varepsilon = \Delta H \left(\frac{T - T_0}{T} \right) \quad (3.2)$$

Mit Gleichung 3.2 kann die thermische Exergie, beispielsweise die der flüssigen Schlacke berechnet werden. Bei den hier beschriebenen Vorgängen spielt jedoch auch die chemische Exergie eine Rolle, deren Berechnung auf den ersten Blick umfangreicher erscheint. Zunächst kann Exergie folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\Delta \varepsilon = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (3.3)$$

Die Entropie ΔS kann über die Freie Gibbs Enthalpie berechnet werden.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3.4)$$

Über die Kombination der letzten beiden Gleichungen ergibt sich:

$$\Delta \varepsilon = \Delta H - T_0 \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta H \left(\frac{T - T_0}{T} \right) + \Delta G \frac{T_0}{T} \quad (3.5)$$

Befindet sich die chemische Reaktion im Gleichgewicht gilt definitionsgemäß $\Delta G = 0$. Bei dieser Temperatur vereinfacht sich die Berechnung der Exergieänderung zu:

$$\Delta \varepsilon = \Delta H \left(\frac{T_{ini} - T_0}{T_{ini}} \right) \quad (3.6)$$

Findet die Energieübertragung nicht bei Gleichgewichtstemperatur statt, muss bei der Berechnung der Exergie zusätzlich zur freien Gibbs Enthalpie auch die Wärmekapazität der Produkte berücksichtigt werden.

$$\Delta \varepsilon = \Delta H \left(\frac{T - T_0}{T} \right) + \Delta H \left(\frac{1}{\Delta H + \sum_i c_i \Delta T} \right) \Delta G \frac{T_0}{T} \quad (3.7)$$

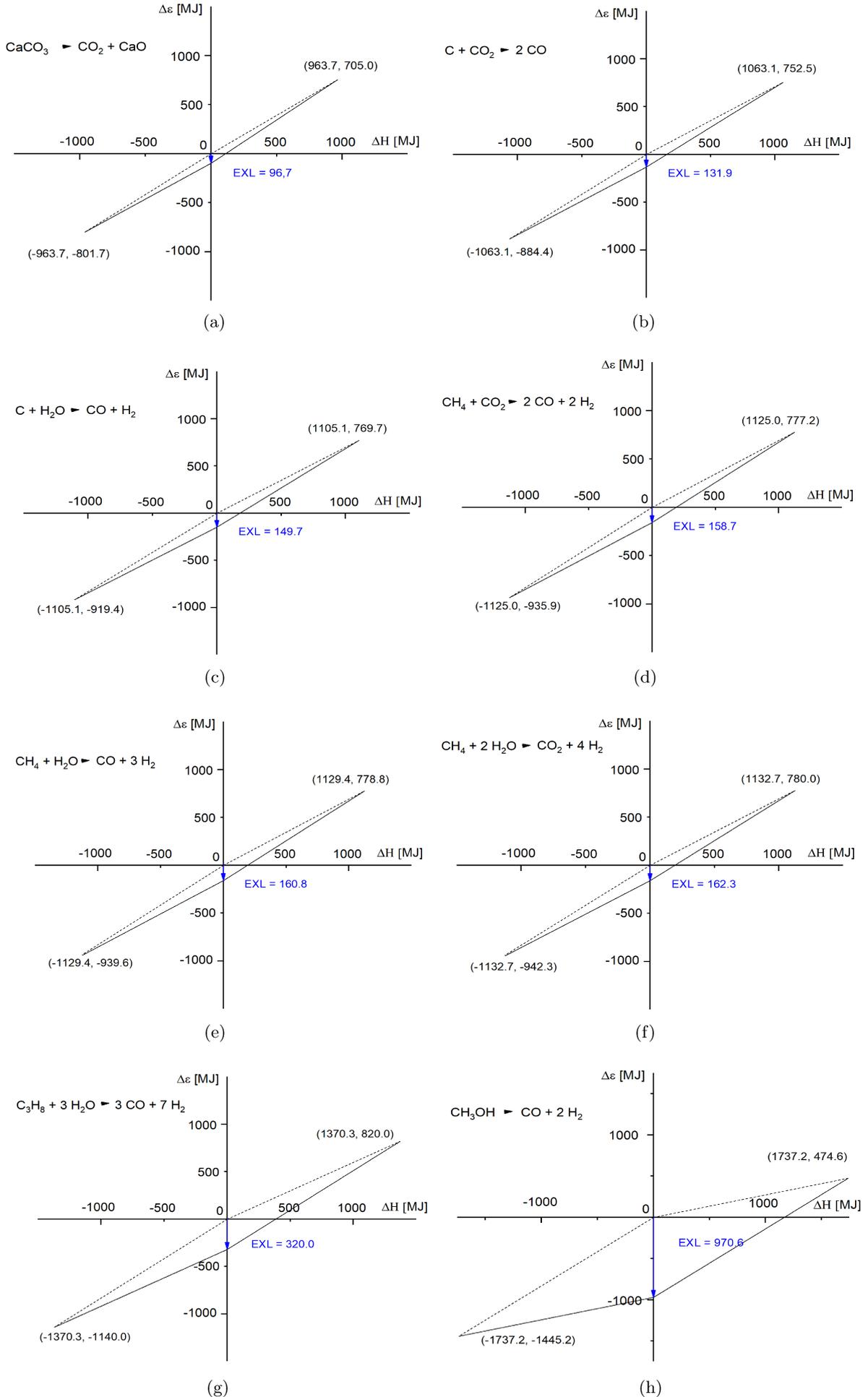
Im Vergleich zu den von Akiyama et. al. [49] und Li [50] durchgeführten Exergieanalysen werden folgende Annahmen bezüglich des Rückgewinnungssystems getroffen.

- Ausgangsenergieträger ist eine Tonne Schlacke bei 1773 K.

- Die spezifische Wärmekapazität der Schlacke wird mit konstanten $1.3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ im flüssigen und $1.1 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ im festen Aggregatzustand angenommen.
- Es wird ein verlustfreier Vorgang vorausgesetzt.
- Freiwerdende latente Wärme wird bei dieser Analyse mit $209 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ berücksichtigt.

Da diese Untersuchung lediglich zum Vergleich der angeführten chemischen Reaktionen dient und keine exakten quantitativen Ergebnisse wiedergegeben werden, beeinflusst Annahme 3 nicht das Resultat. Zusätzlich werden bei der in nachfolgenden Kapiteln behandelten Simulationsberechnung der Schlackeabkühlung die selben Stoffwerte verwendet. Die Exergieanalyse soll daher auch als Basis für diese Berechnung dienen. Unabhängig davon lässt sich die Größenordnung der erhaltenen Ergebnisse in Bezug auf regenerierte Energiemenge und benötigte Masse an Edukten errechnen. Der Exergiekompass nach Ishida stellt die untersuchten Reaktionen in einem Enthalpie-Exergie Diagramm dar und visualisiert die aus dem Prozess entstehenden Exergieverluste. Die aus der Schlacke rückzugewinnende Enthalpie- und Exergiemenge wird mit negativem Vorzeichen in das Koordinatensystem als Vektor eingetragen. Wird von diesem Punkt ein Vektor mit der Steigung $\frac{\Delta H}{\Delta e}$ eingetragen, so kann über den Schnittpunkt dieses Vektors mit der Ordinatenachse der einhergehende Exergieverlust abgelesen werden. Über die Länge und Steigung des Ausgangsvektors, gelangt man zur rückgewonnenen Exergiemenge. Entsprechend des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik bleibt die Enthalpiemenge konstant.

Abbildung 3.1 zeigt die Ergebnisse der in Form von Diagrammen nach Ishida für die Einzelreaktionen. Bei dieser Analyse wird vorausgesetzt, dass die endothermen Reaktionen die Energie aus der Schlacke bis zu ihrer Gleichgewichtstemperatur aufnehmen. Das bedeutet, dass endotherme Reaktionen mit geringerer Gleichgewichtstemperatur größere Enthalpiebeträge rückgewinnen können. Zusätzliche physikalische Verfahren bei tieferen Temperaturen werden im Rahmen von potentiellen Gesamtsystemen in nachfolgenden Unterkapiteln behandelt. Auch sei an dieser Stelle erwähnt, dass bei diesen Analysen die Erwärmung der Ausgangsstoffe noch unberücksichtigt bleibt.



43
Abbildung 3.1: Exergie Analysen der Reaktionen nach Ishida

Bei geringerem Temperaturniveau der Reaktionen steigen Exergieverluste an. Während sie bei Kalziumkarbonat 10 % der aufgenommenen Enthalpie betragen, steigen sie bei der bei 410 K stattfindenden Zersetzung von Methanol auf 55 % an. Akiyama et. al. [49] vergleicht die auftretenden Exergieverluste mit der Wärmeaufnahme mittels Wasser bei 573 K. Diese Aussage wird durch Abbildung 3.2 visualisiert.

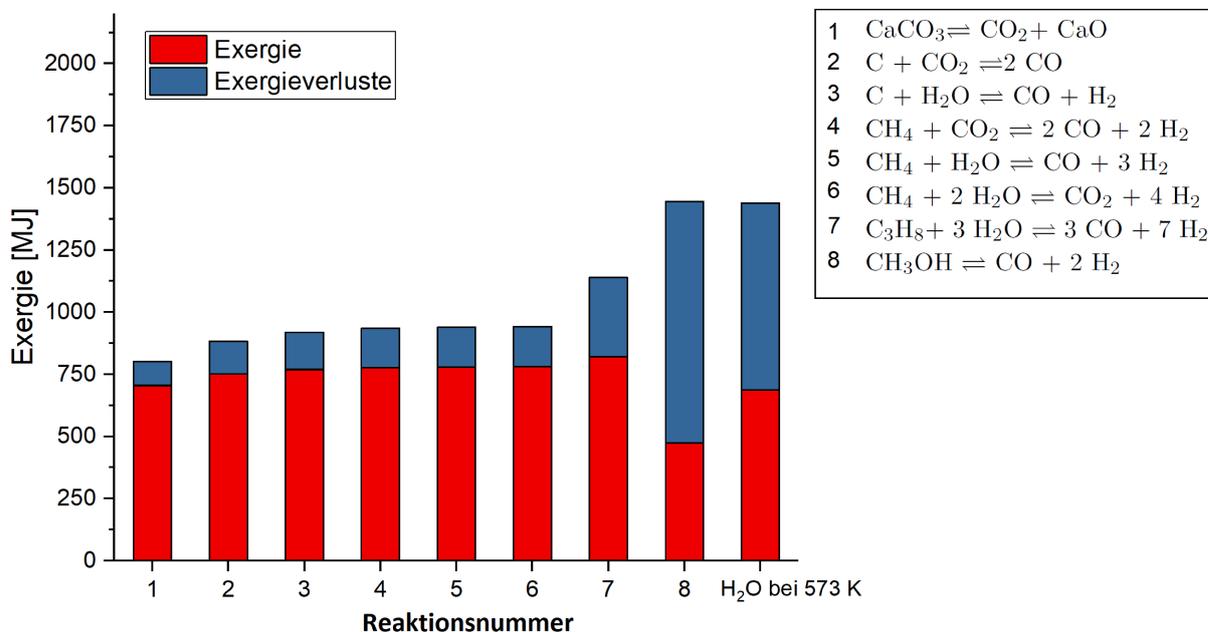


Abbildung 3.2: Graphische quantitative Darstellung der Exergieanalyse

Im direkten Vergleich mit der Methanolzersetzung schneidet Wasser in Bezug auf Exergieverluste um 20 % besser ab. Auch der Masseinsatz bei der Rückgewinnung liegt bei der Verwendung von Wasser niedriger. Bei derartigen Vergleichen wird vorausgesetzt, dass die Wärmeabgabe mittels derselben Reaktion erfolgt. Aufgrund des hochwertigen Produktes Methanol liegt dieser Gedanke nahe. Die Reaktion würde als Kreislaufsystem ablaufen. Gegenüber der Rückgewinnung mittels Wasser bleibt dennoch der Vorteil der de facto verlustfreien Transportmöglichkeit über größere Distanzen. Bei Reaktionen mit Kohlenstoff bietet es sich jedoch gerade in Eisenhüttenwerken an, die erhaltenen hochwertigen Produkte auf anderem Wege weiterzuverwenden. Schließlich ist dort der Rohstoff Koks bereits ohnehin ein essentielles Einsatzprodukt.

Tabelle 3.2 listet die aus Schlacke rückgewinnbare Energiemenge bis zu Gleichgewichtstemperatur der entsprechenden Reaktion auf. Die Werte in der Tabelle beziehen sich dabei weiterhin auf 1000 Tonnen Schlacke. Es zeigt sich, dass bei verlustfreier Prozessführung bei allen Reaktionen über 960 MJ je Tonne Schlacke rückgewonnen werden könnten. Die Exergieverluste bei Reaktionsabläufen über 742 K (Reaktion 7) können mit maximal 23 % beziffert werden. Zusätzlich werden die zur Prozessdurchführung nötigen Mengen an Ausgangsstoffen angegeben. Ist einer dieser Stoffe bei Raumtemperatur in gasförmigem Zustand, wird sowohl die Masse, als auch das Volumen beziffert. Mit 541 kg je Tonne Schlacke erscheint der Bedarf an CaCO_3 für Reaktion 1 hoch. Bei einer Ablauftemperatur von mind. 1110 K bleibt außerdem ein großer Teil der Schlackenwärme ungenutzt bzw. müsste über physikalische Systeme erschlossen werden. Die

Masse an Ausgangsstoffen bei Reaktion 2 liegt etwa 346 kg pro Tonne Schlacke niedriger. Etwa 74 kg Kohlenstoff würden für den Reaktionsablauf benötigt werden. Um die Größenordnung einschätzen zu können, sei festgehalten, dass derzeit je Tonne anfallender Schlacke im Hochofen etwa 1600 kg Kohlenstoff benötigt wird. Aus Sicht der Rohstoffverfügbarkeit erscheint die Reaktion daher umsetzbar, selbst wenn der Prozess nicht als Kreislauf angedacht wird. Schließlich sollte auch die Bereitstellung an CO₂ bei derartigen Umsatzmengen an Kohlenstoff kein Problem darstellen. Mit Blick auf die rückgewinnbare Exergie ist Reaktion 3 ebenso mit geringen Verlusten umsetzbar. Der Massenaufwand liegt mit 252 kg je Tonne Schlacke weitere 94 kg unter Reaktion 2. Die Abkühlung mit Wasserdampf könnte sich prozesstechnisch jedoch als aufwendig herausstellen. Eine Besonderheit bei Reaktion 4, CH₄ und CO₂ ist, dass zwei Gase miteinander reagieren. Dadurch erhöht sich das benötigte Volumen bereits bei Raumtemperatur auf 229 m³. Für gewöhnlich sollte die Versorgung eines Hüttenwerks mit Erdgas gewährleistet sein. Somit ließen sich auch in diesem Fall die benötigten Ausgangsstoffe bereitstellen. Reaktionen 5 bis 7 arbeiten mit Wasserdampf, wobei der Masseneinsatz deutlich variiert. Die bereits erwähnte Methanolzersetzung liegt diesbezüglich mit 618 kg an der Spitze.

Die exergetischen Verluste halten sich bei Reaktionen 1 bis 7 in Grenzen. In jedem Fall verdeutlicht die Analyse die Vorzüge dieser Reaktionen gegenüber der physikalischen Rückgewinnung mit Wasserdampf, dessen Exergieverluste bei 42 % liegen [49]. Unter Einbezug des Aspekts der Rohstoffverfügbarkeit für Hüttenwerke und Massenaufwand erscheinen besonders Reaktionen 2 und 5 interessant. Inwieweit diese endothermen Reaktionen prozesstechnisch umgesetzt werden könnten, wird in nachfolgenden Unterkapiteln untersucht.

Tabelle 3.2: Ergebnisse Exergieanalyse

Nr. Reaktion	H _{slag} [MJ]	EXL [MJ]	$\frac{EXL}{H_{slag}}$	m _{solid} [kg]	m _{liquid} [kg]	m _{gas} [kg]	V _{gas} [m ³]	m _{sum} [kg]
1 CaCO ₃ ⇌ CO ₂ + CaO	963.7	96.7	0.1	541	-	-	-	541
2 C + CO ₂ ⇌ 2 CO	1063.1	131.9	0.12	74	-	272	149	346
3 C + H ₂ O ⇌ CO + H ₂	1105.1	149.7	0.14	101	151	-	-	252
4 CH ₄ + CO ₂ ⇌ 2 CO + 2 H ₂	1125.0	158.7	0.14	-	-	73/ 200	109/ 110	273
5 CH ₄ + H ₂ O ⇌ CO + 3 H ₂	1129.4	160.8	0.14	-	97	86	129	183
6 CH ₄ + 2 H ₂ O ⇌ CO ₂ + 4 H ₂	1132.7	162.3	0.14	-	247	110	165	357
7 C ₃ H ₈ + 3 H ₂ O ⇌ 3 CO + 7 H ₂	1370.3	320.0	0.23	-	149	121	153	270
8 CH ₃ OH ⇌ CO + 2 H ₂	1737.2	970.6	0.56	-	618	-	-	618

3.2 Partikelabkühlungsmodell

In diesem Unterkapitel wird die Erstellung eines Abkühlungsmodells für kugelförmige Schlackepartikel beschrieben. Bereits in anderen Arbeiten erarbeitete Ergebnisse werden genutzt, um ein eigenes Modell zu erstellen, bei dem die Randbedingungen flexibel angepasst werden können. Zunächst folgt eine Beschreibung der Grundlagen, woran im Anschluss die Modellierungsphase behandelt wird. Kapitel 3.2.3 vergleicht das Modell mit mit Literaturwerten, wodurch auf die Präzision des eigenen Modells geschlossen wird.

3.2.1 Modellgrundlagen

Die unter Kapitel 3.1 erhaltenen Erkenntnisse dienen als Basis, um mit Hilfe eines Abkühlungsmodells die Plausibilität der endothermen Reaktionen zur Wärmerückgewinnung zu überprüfen. Von besonderem Interesse sind dabei die Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Wärmeübertragung, das Zusammenspiel aus errechnetem Stoffbedarf und Anlagengröße, sowie nötige Prozessparameter der Schlackenaufbereitung. Die meisten existierenden Abkühlungsmodelle arbeiten mit stark vereinfachten Ausgangsparametern. Diese Ansätze sind als Referenz zur Validierung des Modellansatzes aufgrund der zu geringen Genauigkeit nicht geeignet. Ein Modell, welches bei den physikalischen Grundlagen weiter in die Tiefe geht, ist Wang et al. [51]. Dieses wurde für die Erstellung und Überprüfung der beobachteten Effekte des Wärmeübertragungsmodells in dieser Arbeit herangezogen. Teilweise werden Randbedingungen sowie Stoffwerte von Wang et al. [51] für die simulierte Wärmerückgewinnung mit unterschiedlichen endothermen Reaktionen herangezogen.

Wang et al. [51] untersucht das Abkühlungsverhalten flüssiger Schlackekugeln mit einem Durchmesser von 2 mm. Dabei werden die Partikel durch erzwungene Konvektion bei einer Geschwindigkeit von $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ mit Luft abgekühlt. Als Herausforderungen bei der Erstellung wird unter anderem die Phasenänderung genannt, die sich in der Realität nicht zu einer bestimmten Temperatur vollzieht, sondern über einen gewissen Temperaturbereich erfolgt. Dieser ist von der chemischen Zusammensetzung (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , FeO) abhängig. Der Umwandlungsbereich wird mit 20 K angenommen. Somit arbeitet das dortige Modell neben dem flüssigen und festen Aggregatzustand, auch mit einer sogenannten Misch- oder Übergangsphase. Die physikalischen Eigenschaften variieren somit je nach Temperatur der Schlacke. Die drei Phasen werden unter Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Während der Abkühlung bleibt der Schlacketrophen rund. Die Anfangstemperatur der flüssigen Schlacke wird von Wang et al. [51] mit $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ festgelegt.

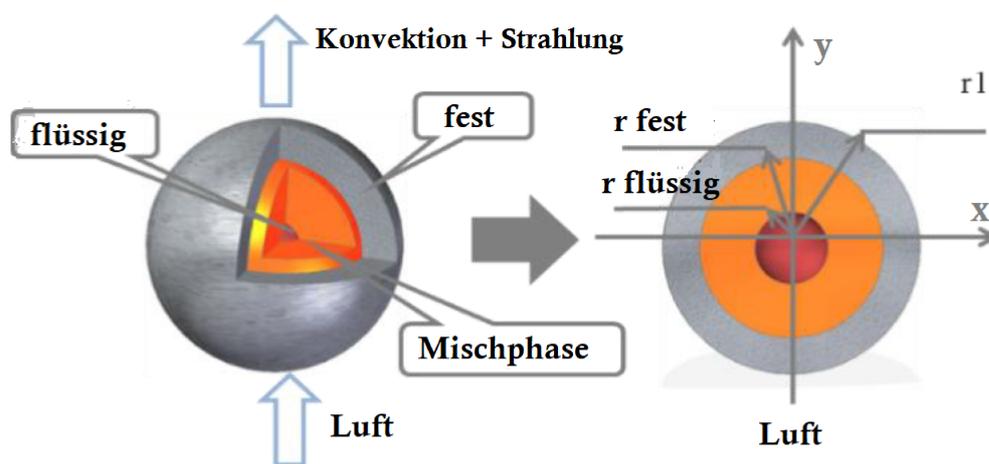


Abbildung 3.3: Einteilung des Schlackepartikels bei der Abkühlung in drei Phasen [51]

Wang et al. [51] berücksichtigt neben Konvektion zwischen Partikeloberfläche und Wärmeleitung im Inneren des Schlackepartikels auch Wärmestrahlung. Zunächst wurde die Simulation für eine festgelegte Umwandlungstemperatur durchgeführt, um die Ergebnisse mit der Berech-

nung mit Umwandlungsbereich vergleichen zu können. Abbildung 3.4 zeigt die Temperaturentwicklung im Inneren eines Tropfens in Abhängigkeit von der Zeit.

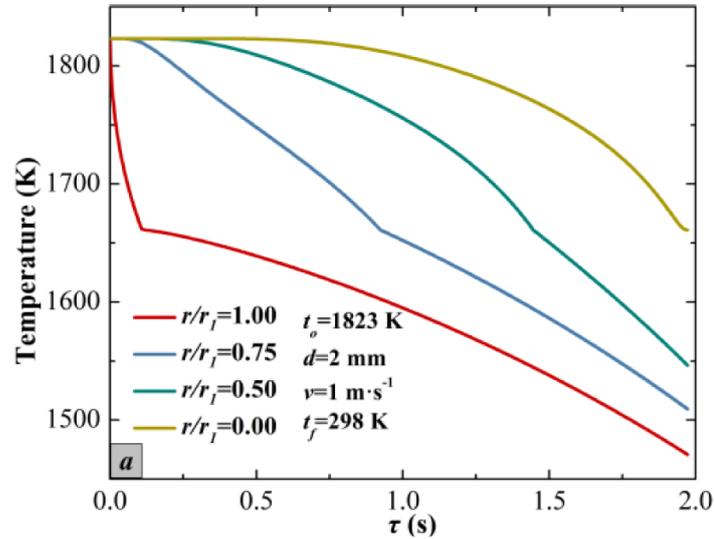


Abbildung 3.4: Abkühlkurve eines Schlacketropfens mit definierter Umwandlungstemperatur [51]

An der Oberfläche schreitet die Abkühlung rapide voran und bereits nach 0.12 Sekunden wird dort der feste Aggregatzustand erreicht. Für den nachfolgenden „Knick“ in der Abkühlkurve wird die freiwerdende latente Wärme verantwortlich gemacht. Mit der Änderung der Abkühlungsrate an der Oberfläche, nimmt die Temperatur bei $r/r_1=1$ jedoch nahezu linear ab. Zum Zeitpunkt des Beginns der Phasenänderung liegt die Kerntemperatur jedoch noch bei 1820.4 K und hat somit erst rund 3 K abgenommen. Von diesem Moment an beginnt der Abkühlungsprozess auch im Kern. Die Grenze zwischen flüssiger und fester Phase wandert durch den Tropfen. Die Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Kern bleibt nahezu gleich und nimmt sogar leicht ab. Mit geringerer Oberflächentemperatur nähert diese sich der Lufttemperatur an, wodurch die Wärmeübertragung durch Konvektion geringer wird. Auch der Strahlungsanteil nimmt ab. Gleichzeitig hat feste Schlacke eine wesentlich höhere Wärmeleitfähigkeit als im flüssigen Zustand. Der Wärmeleitwiderstand nimmt also ab, wodurch die Abkühlung im Inneren des Partikels gefördert wird. Nach 1.98 Sekunden erstarrt auch der Kern, wodurch der Umwandlungsprozess vollständig vollzogen ist. Abbildung 3.5 zeigt den selben Prozess für die realitätsnahe Annahme eines Umwandlungstemperaturbereichs.

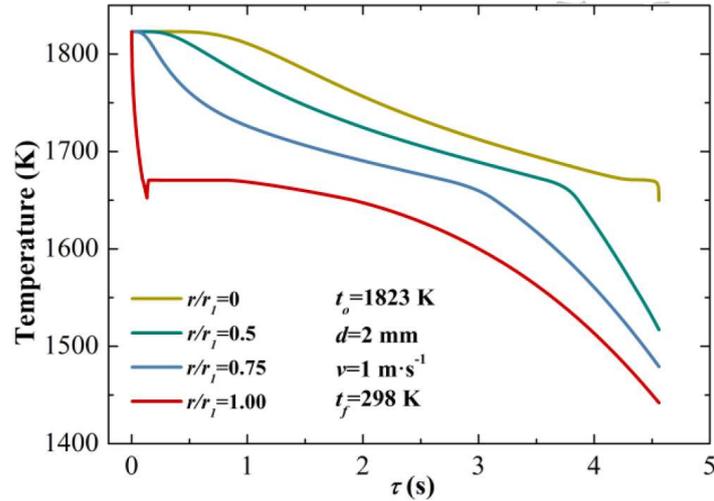


Abbildung 3.5: Abkühlkurve mit Umwandlungstemperaturbereich [51]

Anstatt eines „Knicks“ beim Erreichen der festen Phase, kann hier sogar ein kurzer Anstieg der Temperatur festgestellt werden. Die Wärmeleitfähigkeit der festen Schlacke ist deutlich höher als im flüssigen Zustand, wodurch der Wärmefluss Richtung Oberfläche stark ansteigt. Zusammen mit der über dem Temperaturbereich freiwerdenden latenten Wärme ist die abzuführende Energie zu groß für die Wärmeübertragung durch Konvektion und Strahlung. Somit fällt auch der Bereich an der Oberfläche in den Übergangsbereich zurück und verfestigt sich endgültig nach 1.87 Sekunden. Mit 4.56 Sekunden benötigt das vollständige Erstarren des Partikels mehr als doppelt so lange als bei der Simulation ohne Umwandlungsbereich. Für die insgesamt länger andauernde Abkühlungszeit macht Wang et al. [51] die Wärmeleitfähigkeit während des „matschigen“ Zwischenzustands verantwortlich. Anstatt eines sprunghaften Anstieges liegt dieser Wert in der Umwandlungsphase zwischen dem Wert der festen und flüssigen Phase und nimmt mit ansteigendem Feststoffanteil stetig zu. Die freiwerdende latente Wärme wird nicht auf einen Schlag abgegeben, sondern über einen deutlich längeren Zeitraum.

Die folgenden Abbildungen zeigen Details hinsichtlich des Vergleichs der Berechnungsvarianten in Bezug auf das Abkühlverhalten. Die blauen Abkühlkurven in Abbildung 3.6 gelten für die Erstarrung in einem Temperaturbereich.

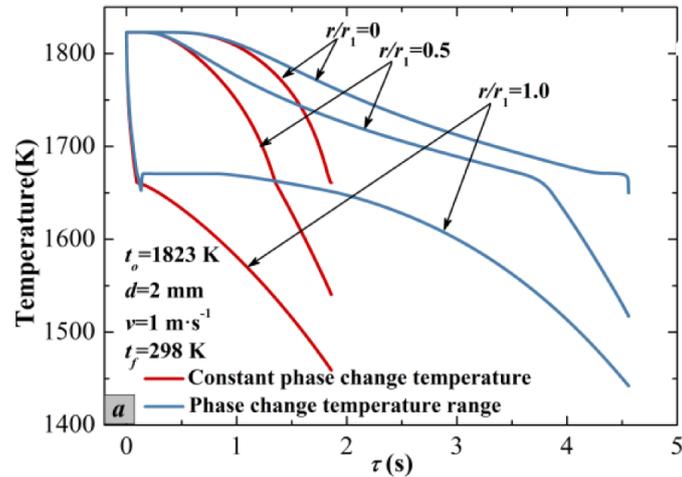
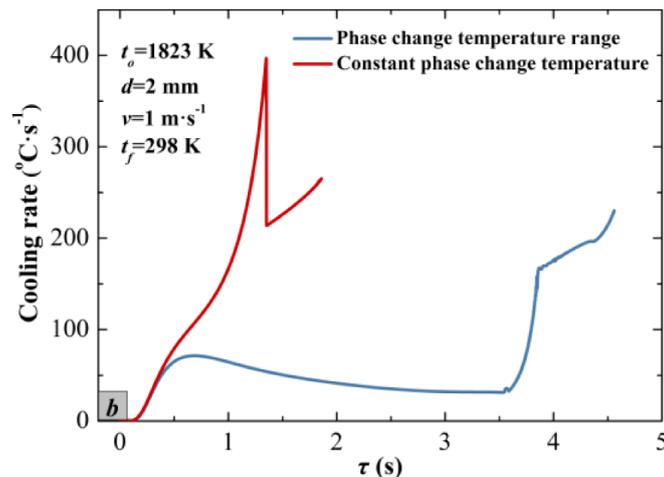


Abbildung 3.6: Abkühlverhalten der Schlacke nach [51]

Die unterschiedlichen Kurven bezeichnen verschiedene Punkte innerhalb des Tropfens. Es wird deutlich, dass sich Unterschiede bei der Temperatur erst während der Erstarrungsphase zeigen. In Abbildung 3.7 ist die Abkühlgeschwindigkeit für einen Punkt exakt in der Mitte zwischen Oberfläche und Kern des Partikels abgebildet.

Abbildung 3.7: Entwicklung der Kühlrate der Schlacke für $r/r_1 = 0.5$ nach Wang et al. [51]

Wie beschrieben, gleichen sich die Abkühlkurven zunächst. Der Fall der Abkühlgeschwindigkeit bei spezifischer Umwandlungstemperatur ist dem schlagartigen Freiwerden der latenten Wärme geschuldet. Auch hier wird wieder ein Vergleich mit der Berechnung mit Umwandlungsbereich, blaue Kurve, gezogen. Nach einem Anstieg der Kühlrate bis 0.4 Sekunden fällt sie auf ein geringeres Niveau zurück. Im äußeren Bereich des Tropfens beginnt hier die Umwandlungsphase. Durch die Abgabe der latenten Wärme entsteht ein Wärmestau. Bei etwa 3.6 Sekunden erreicht der untersuchte Punkt den Umwandlungsbereich, wodurch die Rate ansteigt. Ab 3.9 Sekunden ist der feste Aggregatzustand angenommen und die Abkühlrate steigt weiter an. Bei diesem untersuchten Fall liegt die durchschnittliche Abkühlrate bei $67.09 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und damit 42 % unter dem Vergleichsszenario für die Annahme eines spezifischen Umwandlungspunktes.

3.2.2 Modellannahmen und Randbedingungen

Dieses Unterkapitel beschreibt die Grundzüge des im Rahmen dieser Arbeit erstellten Modells, bevor in darauffolgendem Unterkapitel ein Vergleich mit dem Modell von Wang et al. [51] gezogen wird. Spezifische Anpassungen, Erweiterungen, Änderungen der Randbedingungen und Stoffeigenschaften im Modell werden unter Kapitel 4 beschrieben. Die aufgezeigten Verhaltensmerkmale der Schlacke dienen als Anhaltspunkte für die Erstellung des Modells, mit dem endotherme Reaktionen als Abkühlungs- und Rückgewinnungsmedium auf ihre Praxistauglichkeit untersucht werden sollen. Während das Modell von Wang et al. [51] seinen Fokus auf die Abbildung des Abkühlverhaltens der Schlacketrophen bei einer Luftströmung legt, gilt es bei diesem Modell verschiedene endotherme Reaktionen zur Wärmerückgewinnung zu überprüfen. Insbesondere der Vergleich zwischen physikalisch und chemisch benötigter Menge der Reaktanden, aber auch die Abschätzung der Dimensionen möglicher Anlagen, sind von Interesse. Sowohl das Abkühlverhalten der Schlacke, sowie die exakte Temperaturverteilung in einem Tropfen, als auch die gesamte Abkühlungsdauer, sind wichtige Erkenntnisse zur Bewertung der Umsetzbarkeit unter realen Prozessbedingungen in einem integrierten Hüttenwerk. Die verwendeten Stoffwerte wurden von Wang et al. [51] übernommen und in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Tabelle 3.3: Stoffwerte Hochofenschlacke [51]

Parameter	fest	flüssig
λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$]	1.57	0.27
ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	3350	2800
c_p [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	1105	1302
T_{start} [K]		1823
L [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]		209
T_{melt} [K]		1661

Die Basisannahme des Modells ist, dass flüssige Schlacke über einen nicht näher definierten Zwischenschritt in Tropfen zerteilt wird. Die Partikel gehen anschließend in den freien Fall über und kommen mit dem Abkühlmedium in Kontakt, wobei Wärme abgegeben wird. Die Strömungsgeschwindigkeit des Mediums kann beeinflusst werden, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Medium und Partikel nicht zwingend der Summe aus Fallgeschwindigkeit und Auftrieb entspricht. Der Wärmeübertragungskoeffizient α für diesen Fall der erzwungenen Konvektion wird über folgende Nußelt-Beziehung berechnet:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_{fluid}}{l} \quad (3.8)$$

mit

$$Nu = 2 + 0.68Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{3}{4}} \quad (3.9)$$

für ($20 < Re < 2000$)

$$Re = \frac{l \cdot v}{\eta} \quad (3.10)$$

Die spezifische Länge l ist in diesem Fall der Durchmesser des kugelförmigen Teilchens. Während des gesamten Abkühlvorganges wird das Schlacketeilchen kugelförmig angenommen. Für die Erstellung des Modells wurde die Finite Elemente Methode mit expliziter Lösung herangezogen. Das bedeutet, dass ein Schlackepartikel in beliebig viele Schichten unterteilt wird. Außerdem muss für die Berechnung ein Zeitintervall festgelegt werden. Ausgehend von einer homogenen Starttemperatur wird für jede Schicht innerhalb des Zeitintervalls ein Temperaturzustand errechnet. Aus der Temperatur für den Zeitpunkt t_{n-1} wird die Lösung für t_n berechnet. Den Beginn stellt die Wärmeabgabe über Konvektion an der äußersten Schicht dar. Über die entstehende Temperaturdifferenz zur nächsten Schicht kann im darauffolgenden Zeitschritt aufgrund von Wärmeleitung ein Temperaturabfall in der 2. Schicht errechnet werden. Somit ergibt sich im Verlauf der Berechnung die Wärmeabfuhr oder -aufnahme zum Zeitpunkt t immer aus dem Saldo der Wärmeströme der umgebenden Schichten während $t-1$. Die Temperatur T_n zum Zeitpunkt t für die Oberflächenschicht n_1 ergibt sich daher beispielsweise aus den Formeln 3.11 bis 3.14.

$$Q_1 = A_{n_1} \cdot \alpha \cdot (T_{n_1, t-1} - T_{Umgebung, t-1}) \cdot \tau \quad (3.11)$$

$$Q_2 = A_{n_2} \cdot z^{-1} \cdot \lambda \cdot (T_{n_2, t-1} - T_{n_1, t-1}) \cdot \tau \quad (3.12)$$

$$Q_{Ges} = Q_1 - Q_2 \quad (3.13)$$

$$T_{n_1, t} = T_{n_1, t-1} - Q_{ges} \cdot m_{n_1}^{-1} \cdot cp^{-1} \quad (3.14)$$

Die Variable z bezeichnet die Länge einer Schicht im Partikel, während τ für die Dauer einer Berechnungseinheit steht. Äquivalent finden die Berechnungen für Schichten im Inneren des Tropfens statt. Hier wird allerdings Q_{Ges} ausschließlich mittels Wärmeleitung bestimmt. Für die zentrale Schicht n_{max} gilt $Q_2=0$.

Mit dieser Berechnungsmethode wird das Modell unabhängig von Biot-Zahlen, die je nach Zustand, auf eine Begrenzung des Abkühlvorganges durch Konvektion oder Wärmeleitung hinweisen. Die Genauigkeit der expliziten Lösung der Berechnung ist begrenzt. Sie kann durch Auswahl einer größeren Anzahl an Schichten und einer Verkürzung des Zeitintervalls erhöht werden. Dadurch steigert sich jedoch der Berechnungsaufwand und somit die Berechnungszeit. Die Simulation arbeitet mit einem ausgewählten Umwandlungsbereich. Dieser wurde in Anlehnung an Wang et al. [51] auf die Spanne zwischen 1671 und 1651 K festgelegt. Befindet sich eine Schicht in diesem Umwandlungsbereich, werden für die Stoffwerte bei der Berechnung des neuen Zeitschrittes die Mittelwerte aus den vom Aggregatzustand abhängigen Stoffwerten gewählt. In dieser Phase wird die latente Wärme der Schlacke frei. Um diese anteilmäßig für jedes Zeitintervall der Mischphase anrechnen zu können, ohne dabei zuvor die Zeitspanne bis

zur Aushärtung zu kennen, wurde die latente Wärme nicht im Sinne von freiwerdender Energie berücksichtigt, sondern der cp-Wert um das Verhältnis zwischen latenter und sensibler Wärme erhöht. Die Auswirkungen und Unterschiede im Ergebnis werden unter Kapitel 3.2.3 diskutiert. In Folge unterschiedlicher Dichtewerte in Abhängigkeit vom Aggregatzustand, verändert sich auch der Durchmesser und somit Oberfläche und Volumen des Schlacketropfens. Sobald sich die berechnete Schicht in diesem Umwandlungsbereich befindet, wird für die Berechnung der Radius für den entsprechenden Zustand herangezogen.

Während des Abkühlvorganges berechnet das Modell die Wärmeübertragung an das Abkühlmedium ausschließlich über Konvektion. Es findet keine exakte Berechnung der Wärmestrahlung statt. Wang et al. [51] gibt den Anteil der Wärmestrahlung an der Gesamtübertragung bei 1823 K bis 1573 K zwischen 62 % und 53 % an. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurde bei der Modellberechnung der konvektive Wärmestrom um einen variablen Prozentsatz erhöht. Wang et al. [51] geht bei seinen Berechnungen von einer Umgebungstemperatur von maximal 448 K aus. Bei den im Rahmen dieser Arbeit simulierten endothermen Reaktionen treten wesentlich geringere Temperaturunterschiede auf, wodurch sich der Effekt der Wärmestrahlung in kleinerem Rahmen bewegt. Durch die Bindung an den Konvektionswert wird sichergestellt, dass der Effekt der Abschätzung Wärmestrahlung keine dominante Rolle einnimmt und sich auch bei geringen Temperaturunterschieden im Rahmen hält.

3.2.3 Modellvergleich

Zur Validierung des erstellten Modells wird dieses mit den Ergebnissen von Wang et al. [51] mit den folgenden Stoffwerten für Luft bei 20 °C, siehe Tabelle 3.4, verglichen. Anstatt des freien Falls wird ein konstanter Luftstrom von 1 m/s festgelegt. Auch die Stoffdaten der Schlacke stimmen überein und der Durchmesser liegt äquivalent bei 2 mm. Ebenso wie bei Wang et al. [51] erfolgt die Abkühlung mit Luft bei einer konstanten Temperatur von 298 K. Der Einfluss der Wärmestrahlung wurde ähnlich wie von Wang et al. [51] vorhergesagt, auf 50 % der Gesamtübertragung an der Oberfläche festgelegt. Für die Simulation wurde eine Schichtenanzahl von 40 gewählt. Das Zeitintervall τ wurde mit 0.0001 Sekunden festgesetzt.

Tabelle 3.4: Stoffwerte Luft [52]

Parameter	
λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	0.0257
ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	1.2
cp [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	1000
T_{Luft} [K]	293
η [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	1661

Abbildung 3.8 zeigt den berechneten Temperaturverlauf der Abkühlung des Schlackepartikels für vier verschiedene Zonen.

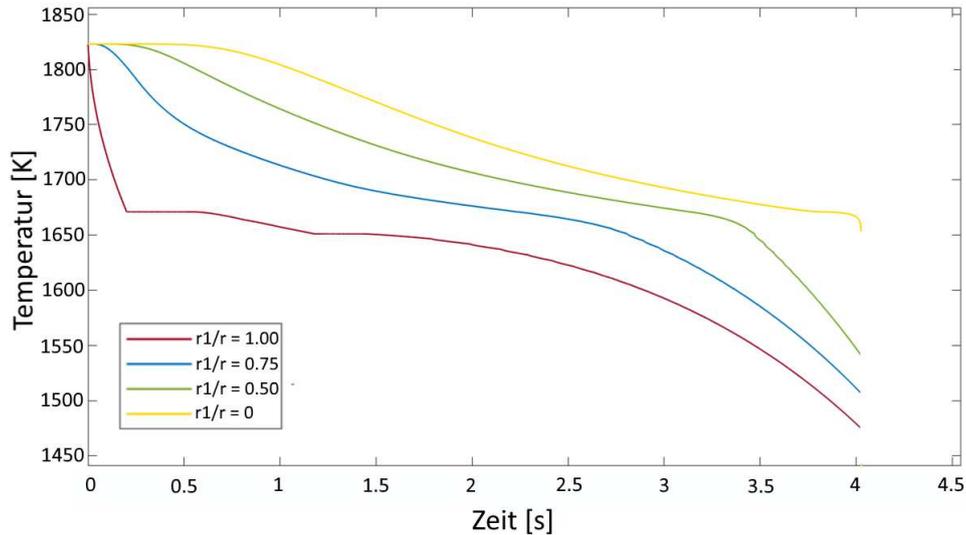


Abbildung 3.8: Abkühlungsverlauf des Partikels mit Luft bei 298 K laut Modellansatz

Die rote Linie zeigt den Temperaturverlauf der Oberfläche. Zunächst fällt die Temperatur mit einer durchschnittlichen Rate von $760 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ab, ehe sie nach 0.201 Sekunden mit 1671 K den Übergangsbereich zur Mischphase erreicht. Während dieser Zeitspanne ist ein langsames Abflachen der Abkühlkurve sichtbar. Durch die entstehenden Temperaturdifferenzen im Partikel entwickelt sich ein Wärmestrom zur Oberfläche hin, wodurch die abgeführte Wärmemenge kompensiert wird. Mit dem Erreichen der Übergangsphase erhöht sich die bei der Berechnung gewählte Wärmeleitfähigkeit für diese Zone. Gleichzeitig vermindert sich die Abgabe an das Abkühlmedium, da sich der Radius des Partikels und somit der Wärmeübergangskoeffizient verkleinert. Zusätzlich wird ab diesem Zeitpunkt latente Wärme frei, die über die beschriebene Erhöhung des c_p -Wertes einfließt. Als Folge flacht die Temperaturkurve der Oberfläche in diesem Bereich stark ab und bleibt bis etwa 0.6 Sekunden im Bereich von 1671 K. Ein weiterer „Knick“ dieser Kurve ist bei 1.18 Sekunden zu sehen, wenn die Oberfläche komplett ausgehärtet ist. Durch die neuerliche Verkleinerung des zur Berechnung verwendeten Radius für feste Schlacke verringert sich erneut der Wärmeübergangskoeffizient sprunghaft. Außerdem wird ab diesem Zeitpunkt die Wärmeleitfähigkeit für den zur Oberfläche fließenden Wärmestrom in dieser Zone mit dem Wert für feste Schlacke berechnet und steigt dadurch an. Somit flacht die Abkühlkurve wiederholt ab. Im weiteren Verlauf sind wiederholt kurze „Knicke“ erkennbar. Diese entstehen, wenn weitere Schichten einen Phasenübergang abschließen und dadurch ähnliche Abflachungen ihrer Abkühlkurven erfahren und sich die Temperaturdifferenz auf die umgebenden Schichten auswirkt. Letztgenannter Effekt ist auch für andere Abkühlkurven sichtbar. Die innere Schicht wurde unter Abbildung 3.8 in Anlehnung an Wang et al. [51] mit $r/r_1=0$ bezeichnet. An der zugehörigen gelben Abkühlkurve ist erkennbar, dass die Phasenumwandlung besonders schnell vollzogen wird. Hier wird von keiner nachfolgenden Schale Wärme zugeführt, wodurch die erhöhte Leitfähigkeit und auftretende Temperaturdifferenzen derartige Abkühlraten nach sich ziehen. Der Schlacketrophen ist hier nach 4.03 Sekunden vollständig ausgehärtet.

Das Modell von Wang et al. [51] weist für die vergleichbare Berechnung, gezeigt unter Abbildung 3.5, eine Aushärtungszeit von 4.56 Sekunden aus. Wang et al. [51] arbeitet bei der Mo-

dellberechnung unter anderem mit der Finiten-Differenz-Methode und der impliziten Differenz-Methode. Im Folgenden wird das in dieser Arbeit erstellte Modell mit den Erkenntnissen von Wang et al. [51] verglichen und gleichzeitig mögliche Quellen für Abweichungen aufgelistet.

Ein Faktor für die Differenz der beiden Simulationsergebnisse könnte bei Berücksichtigung der freiwerdenden latenten Wärme zu finden sein. Wang et al. [51] könnte die freiwerdende latente Wärme direkt berechnen. Das bedeutet, dass im Gegensatz zum hier erstellten Modell die entstehende Wärme den Tropfen aufheizen kann, statt die Abkühlung durch Erhöhung des c_p -Wertes nur zu verlangsamen. Dadurch verlassen Punkte in der Nähe der Oberflächen die Mischphase und werden wieder flüssig. So vermindert sich die Temperaturdifferenz der Wärmeleitung in zentrumsnäheren Schichten. Zusätzlich verringert sich der Wärmestrom durch die geringere Wärmeleitfähigkeit. Ein genaueres Bild bezüglich der Auswirkungen für die Berücksichtigung der latenten Wärme zeigt ein Vergleich der Abkühlraten für $r/r_1=0.5$, dargestellt für Wang et al. [51] in Abbildung 3.7 und für das hier erstellte Modell in Abbildung 3.9. Letztere zeigt eine geglättete Darstellung für die Abkühlrate, da exakt nach der vollständigen Aushärtung dieser Zone für einzelne Zeitintervalle besonders hohe Abkühlraten berechnet werden, die sich danach sofort wieder auf einen gemäßigten Wert einpendeln. Diese Werte entstehen, da zu diesem Zeitpunkt der c_p -Wert schlagartig abfällt und die Wärmeleitfähigkeit ansteigt. Derselbe Effekt findet bei nachfolgenden Schichten statt und äußert sich in Form von sichtbaren „Zacken“ in der Kurve.

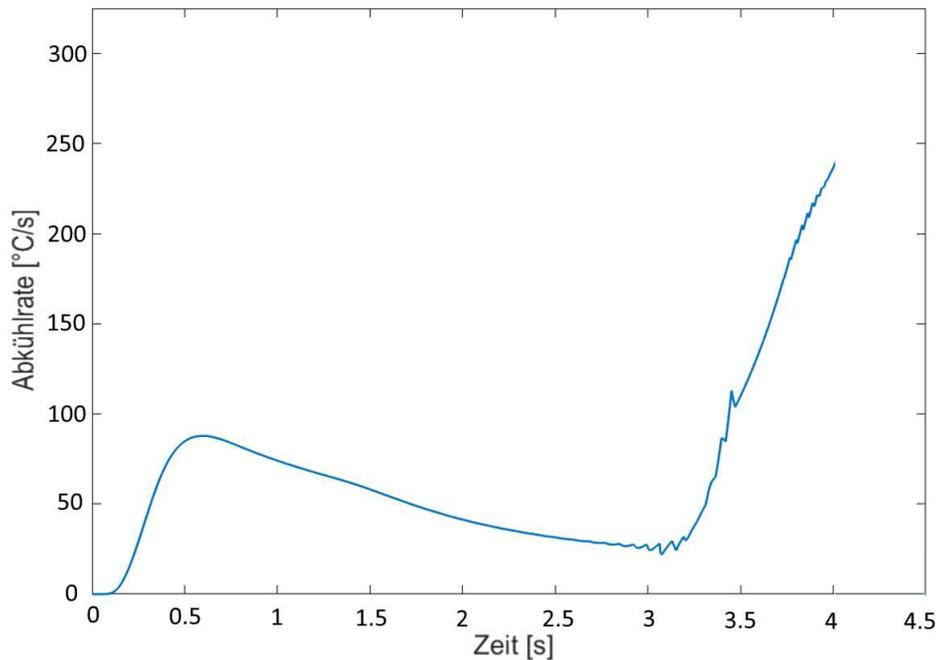


Abbildung 3.9: geglättete Kurve für Abkühlrate bei $r/r_1=0.5$

Der Vergleich zwischen den Abkühlkurven könnte darauf hindeuten, dass sich die Berücksichtigung der latenten Wärme über c_p -Werte in einer geringeren Abkühlrate in der Mischphase widerspiegelt. Nach Erreichen der festen Phase steigt die Kurve dafür umso stärker an. Ein vergleichbarer Anstieg ist in Abbildung 3.7 erst ab 4.5 Sekunden zu erkennen. Ein Grund für die Verzögerung ist der, dass nach der Aushärtung weiter latente Wärme von zentrale-

ren Zonen Richtung Oberfläche geführt wird. Dieser Effekt ist aufgrund der unterschiedlichen Berechnungsweise des eigenen Modells nicht erkennbar. Mit durchschnittlich $70.1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ liegt die Abkühlungsrate bis zur vollständigen Aushärtung 5 % über dem Vergleichswert von Wang et al. [51].

Wechselt eine Schicht den Aggregatzustand, wird dessen Volumen errechnet, als würde sich der gesamte Tropfen im selben Zustand befinden. Da dies nicht grundsätzlich der Fall ist, wird das Volumen und somit die aus der Schicht abzuführende Energie tendenziell überschätzt. Auch für die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten wird somit während der Aushärtungszeit gegebenenfalls ein zu kleiner Durchmesser herangezogen. Der Einfluss dieses Effekts wurde in Simulationstests mit Spitzenabweichungen von 2 % errechnet. Auch für die Berechnung der Oberfläche wird eine konstante Schichtdicke über den Radius angenommen. Dadurch werden die Oberflächen nicht exakt berechnet. Des Weiteren wird der Wärmestrom für einzelne Schichten durch Annäherung an den Wärmedurchgang für eine ebene Wand errechnet. Die dadurch entstehende Ungenauigkeit wird geringer, je größer die Anzahl der berechneten Schichten gewählt wird. Allerdings steigert sich dadurch auch der Berechnungsaufwand.

Ein bedeutender Umstand, der eine Abweichung in der Simulation nach sich ziehen könnte, ist die Berücksichtigung der Wärmeleitfähigkeit der Schlacke im Umwandlungsbereich. Wang et al. [51] berechnet für jede Schicht über den Radius den Anteil an flüssigem und festem Material. Die Wärmeleitfähigkeit wird dementsprechend berechnet. Durch das Freiwerden der latenten Wärme könnte sich der Partikel längere Zeit in der Nähe der oberen Grenze der Übergangsphase befinden, wodurch die Wärmeleitfähigkeit höher wäre. Trotz des vergleichsweise kurzen Zeitraums, in dem sich eine einzelne Zone im Übergangsbereich befindet, können geringe Unterschiede der Stoffwerte bereits die Abkühlzeit prozentuell merkbar beeinflussen. Dieser Umstand wurde an Hand des in dieser Arbeit erstellten Abkühlungsmodells untersucht. Wird die Wärmeleitfähigkeit als gewichteter Mittelwert eingerechnet, beträgt die Aushärtezeit 4.22 Sekunden, also rund 4 % näher am Vergleichsfall von Wang et al. [51]. Des Weiteren gibt Wang et al. [51] für die Abkühlungszeit bei einer nachfolgenden Simulation mit durchgängig variabler Wärmeleitfähigkeit eine Abkühlzeit bis zur Aushärtung von 3.19 Sekunden an. Dieser Fall wird von Wang et al. [51] „real case“ genannt und wird als die am besten geeignete Methode bezeichnet um den Abkühlungsprozess darzustellen. Die variable Wärmeleitfähigkeit ist durch folgende Formeln gegeben [51]:

für $t < 1373.15 \text{ K}$:

$$0.7095 + 7.3468 \cdot 10^{-4} \cdot t + 7.6683 \cdot 10^{-7} \cdot t^2 - 6.5718 \cdot 10^{-10} \cdot t^3 \quad (3.15)$$

für $t \geq 1373.15 \text{ K}$:

$$-99.552 + 0.19672 \cdot t - 1.2574 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + 2.625 \cdot 10^{-8} \cdot t^3 \quad (3.16)$$

Sie erreicht bei 1373.15 K einen Maximalwert. Werden in diesem Modell dieselben variablen Werte für die Wärmeleitfähigkeit verwendet, so liegt die Abkühlzeit bis zur Aushärtung bei 3.26 Sekunden und damit ca. 2 % über dem „real case“-Wert von Wang et al. [51]. Die Abkühlkurven für die beiden Varianten der Berücksichtigung der Wärmeleitfähigkeit werden unter Abbildung

3.10a für $r/r_1=0$ und $r/r_1=1.0$ gezeigt und könnten mit den Ergebnissen von Wang et al. [51] über Abbildung 3.10b verglichen werden. Da zusätzlich zur verbesserten Genauigkeit auch der Phasenübergang bei Berechnung mit variabler thermischer Leitfähigkeit nahezu stufenlos wiedergegeben werden kann, werden nachfolgende Parametervariationen im Vergleich zu diesem Modell gezogen.

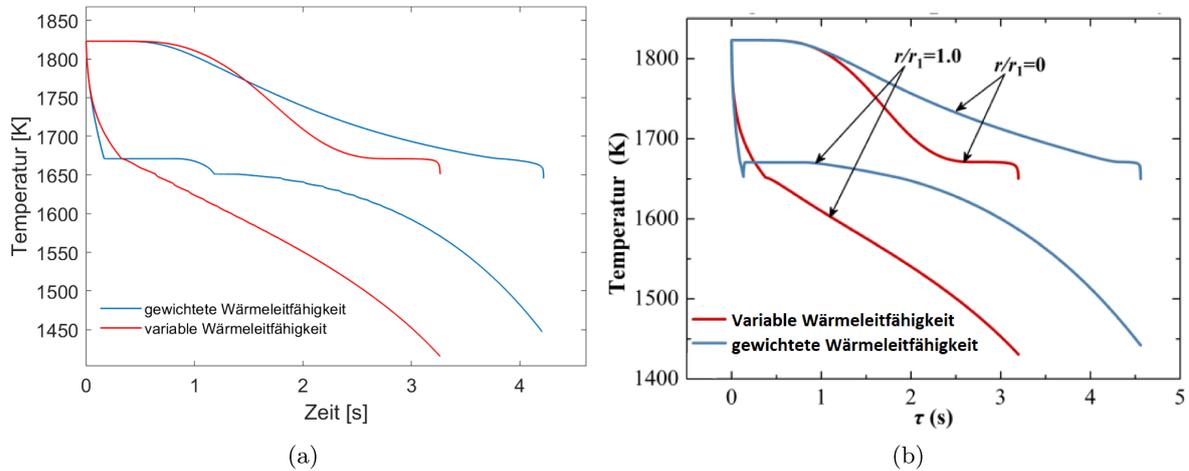


Abbildung 3.10: Vergleich des eigenen Modells 3.10b mit Wang et al. [51] 3.10a bei unterschiedlicher Berücksichtigung der Wärmeleitfähigkeit

Auch beim Vergleich der auftretenden Schichtdicke mit variabler Wärmeleitfähigkeit zeigt das Tropfenabkühlungsmodell ähnliche Ergebnisse wie das Modell von Wang et al. [51]. Eine Darstellung des Verlaufs der Übergangsschichten zeigt Abbildung 3.11. Die maximale Schichtdicke liegt etwa bei 0.38 mm, im Vergleich zu Wang et al. [51] mit 0.4 mm. Auf dieser Abbildung sind die einzelnen bei der Simulation berechneten Schichten gut ersichtlich. Hier wurde der Tropfen mit einem Radius von einem Millimeter in 100 Schichten unterteilt. Dadurch ergibt sich ein stufenartiges Fortschreiten der Phasenübergangsschicht.

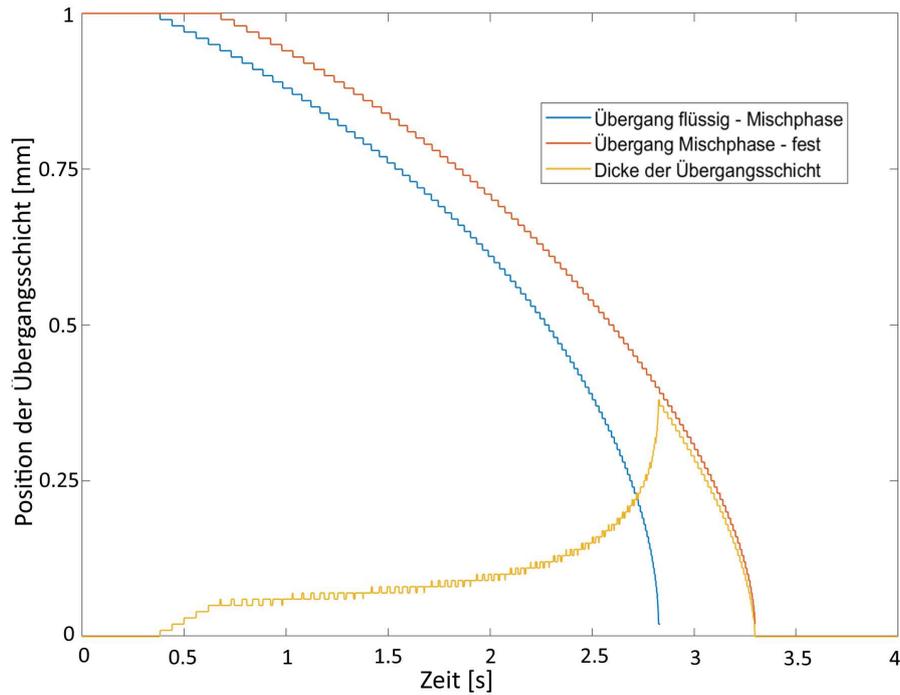


Abbildung 3.11: Verlauf der Mischphase und Schichtdicke bei der Aushärtung bei $d = 0.002$ m, $v = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und $T_{Luft}=298 \text{ K}$

In weiterer Folge werden die von Wang et al. [51] gezogenen Schlüsse aus der Auswirkung der Variation von Luftgeschwindigkeit und Tropfendurchmesser der Schlacke auf die Abkühlrate untersucht. Wang et al. [51] geht bei einer Verdoppelung des Durchmessers von einer Verzögerung der Abkühlzeit auf etwa den 330%igen Wert aus. Das hier erstellte Modell erwartet mit 337 % nahezu dieselbe Steigerung. Die Erhöhung der Luftgeschwindigkeit von 1 m/s auf 3 m/s resultiert in einer 23 %-igen Verkürzung der Abkühlungszeit. Wang et al. [51] geht unter diesen Voraussetzungen von einer Abnahme um 14 % aus. Eine Erklärung für die Differenz könnte sein, dass der Konvektionswert in dem hier erstellten Modell mit einem Faktor zur Berücksichtigung für Wärmestrahlung multipliziert wird. Der Strömungsgeschwindigkeit wird daher tendenziell mehr Einfluss auf das Ergebnis zugebilligt. Es kann also festgehalten werden, dass das in dieser Arbeit erstellte Modell den Einfluss des Tropfendurchmessers in etwa gleich einschätzt, während die Auswirkung der Strömungsgeschwindigkeit des Abkühlmediums eher überschätzt wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Modell bei ursprünglicher Berücksichtigung der Wärmeleitfähigkeit der Schlacke über Mittelwerte im Phasenübergang um 12 % bis zur vollständigen Umwandlung von Wang et al. [51] abweicht. Das in dieser Arbeit erstellte Simulationsmodell geht von kürzeren Zeiten aus. Werden gewichtete Mittelwerte für den Übergangsbereich gewählt, reduziert sich die Abweichung auf 8 %. Werden bei beiden Modellen variable Werte für die Berechnung herangezogen, gleichen sich die Ergebnisse nahezu an. Die Abweichung beträgt 2 %, hier wird die Umwandlungszeit höher eingeschätzt. Die Kurven lassen sich kaum voneinander unterscheiden und auch die stufenweise Berücksichtigung der anderen Stoffwerte, sowie die Berechnungsvariante der latenten Wäre über die Erhöhung des c_p -Wertes, spiegeln sich bei dieser Simulation kaum in „Knicke“ in den Kurven wieder.

Die von Wang et al. [51] festgestellten Effekte bezüglich Verzögerungen und Steigerungen der Abkühlrate können durchgehend für unterschiedliche Zonen im Schlackepartikel auch in dieser Modellsimulation nachvollzogen werden. Nicht zuletzt auf Grund der Tatsache, dass auch Wang et al. [51] die Berechnung über variable Wärmeleitfähigkeit bevorzugt, sollte diese in nachfolgenden Aufgaben verwendet werden.

Die Variation der Strömungsgeschwindigkeit und Durchmesser scheinen im Vergleich ähnliche Auswirkungen auf die Abkühlzeit zu zeigen. Bei der Machbarkeitsstudie der unter Kapitel 3.1 vorgestellten endothermen Reaktionen wird die Schlacke auch im freien Fall abgekühlt. Die auftretende Strömungsgeschwindigkeit ist unter diesem Umstand höher als die bei der Modellüberprüfung ausgewählten maximalen drei $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Da das Modell den Einfluss der Windgeschwindigkeit vermutlich aufgrund der Kopplung mit Wärmestrahlung überschätzt, erscheinen bei weiteren Simulationen kleinere Multiplikatoren als die hier verwendete Verdopplung für den Konvektionswert als sinnvoll. Zusätzlich wird bei diesen Berechnungen von geringeren Temperaturdifferenzen zur Umgebung ausgegangen, wodurch der Strahlungseinfluss ohnehin vermindert ist. Des weiteren könnte bei der praktischen Durchführung das Vorhandensein von mehreren Schlacketropfen in direkter Umgebung die Wärmeabgabe durch Strahlung verringern.

Die erstellte Modellsimulation liegt mit ihrer vorhergesagten vollständigen Aushärtedauer nahe an denen von Wang et al. [51] erstellten Berechnungen. Unter anderem, mit einer maximal 2%igen Abweichung der Abkühlrate bis zur Aushärtung bei variabler Wärmeleitfähigkeit der Schlacke, qualifiziert sich das Modell für die nachfolgende Überprüfung endothermer Reaktionen auf die Praxistauglichkeit für die Wärmerückgewinnung aus flüssiger Schlacke.

4 Machbarkeitsstudie endothermer Reaktionen zur Wärmerückgewinnung

Dieses Kapitel baut auf den bereits gewonnenen Erkenntnissen der durchgeführten Exergieanalyse und dem erstellten Abkühlungsmodell auf, um eine Machbarkeitsstudie zu erstellen. Letzteres wird zur Untersuchung des Abkühlverhaltens von Schlacke mit endothermen Reaktionen modifiziert. Kapitel 4.1 unterzieht den bei der Exergieanalyse ausgewählten Reaktionen einer Simulation im freien Fall und listet die Ergebnisse auf. Kapitel 4.2 analysiert die vorgeschlagenen Reaktionen auf Basis bisher gewonnener Erkenntnisse und schlägt die vielversprechendsten zur Weiterbehandlung unter Kapitel 4.3 vor. Dort wird die Abkühlungssimulation praxisorientiert optimiert und Auswirkungen der Variation von Parametern getestet. Schließlich wird daraus ein Vorschlag für eine mögliche Umsetzung in Form eines Anlagenprozesses skizziert und zu untersuchende Einflüsse bei der Erstellung einer Anlage im Labormaßstab vorgeschlagen.

4.1 Abkühlung im freien Fall

Ein erster Ansatz für die Übertragung der Wärme der Schlacke auf die entsprechenden endothermen Reaktionen ist es, die flüssige Schlacke im freien Fall jeweils mit dem gasförmigen Medium in Kontakt zu bringen. Die dabei entstehende Relativgeschwindigkeit zwischen Schlacke und Gas fördert die Wärmeübertragung durch Konvektion. Wie andere unter Kapitel 2.4 vorgestellte Konzepte sollte die Schlacke zuvor in möglichst kleine Tropfen zerteilt werden. Es wird bei der Abkühlungssimulation davon ausgegangen, dass die Schlacke zuvor beispielsweise durch ein elektrisch beheiztes Graphitgitter geleitet wurde. Eine detailliertere Prozessbeschreibung findet sich in Kapitel 4.3. Die Geschwindigkeit des entstehenden Schlackepartikels im freien Fall wird mit Newton-Reibung berechnet. Für die Berechnung werden die Formeln 4.1 bis 4.3 genutzt.

$$v_{max} = -\sqrt{\frac{m_s \cdot g}{k}} \quad (4.1)$$

mit

$$k = \frac{1}{2} \cdot c_w \cdot A \cdot \rho \quad (4.2)$$

$$v(t) = -v_{max} \cdot \tanh\left(\frac{g \cdot t}{v_{max}} - \operatorname{artanh}\left(\frac{v_0}{v_{max}}\right)\right) \quad (4.3)$$

Dabei bezeichnet m_s die Masse eines Schlackepartikels, der c_w -Wert wurde entsprechend dem einer Kugel in einer turbulenten Strömung mit 0.45 festgelegt und für ρ wurde die Dichte des Umgebungsmediums bei der Temperatur zum Abkühlzeitpunkt gewählt. Um die durchschnittliche Fallgeschwindigkeit während eines Zeitintervalls der Simulation zu erhalten, wird für jeden Zeitpunkt über Gleichung 4.3 der zurückgelegte Weg berechnet, um so die durchschnittliche Geschwindigkeit zu erhalten. Wenn nicht anders angegeben, wurde gemäß den Erkenntnissen aus Kapitel 3.2.3 für die Berücksichtigung der Strahlung der Konvektionswert an der Oberfläche um 50 % erhöht. Erreicht das Schlackepartikel die Reaktionstemperatur, wird Wärmestrahlung aufgrund der geringen Temperatur vernachlässigt. Die gewählte Starttemperatur der Schlacke entspricht mit 1500 °C dem selben Anfangswert wie bei der zuvor erstellten Exergieanalyse. Wang et al. [51] gibt an, dass die Simulation für die Berechnung mit variabler Wärmeleitfähigkeit Ergebnisse liefert, die den realen Zuständen am Nächsten sind. Daher wird sie auch bei dieser Simulation verwendet. Durch die zweistufige Angabe, siehe Kapitel 3.2.3, kann in nachfolgenden Diagrammen ein „Knick“ in der Abkühlkurve entstehen. Alle weiteren Stoffwerte werden unter Tabelle 4.1 aufgelistet und wurden größtenteils von Wang et al. [51] übernommen. Für den c_p -Wert und die Dichte werden im Phasenübergangsbereich zwischen 1671 und 1651 K Mittelwerte angenommen.

Tabelle 4.1: Stoffwerte Schlacke für Abkühlung im freien Fall [51]

Parameter	fest	flüssig
ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	3350	2800
c_p [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	1105	1302
T_{start} [K]	1773	
L [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]	209	
$T_{\text{Übergang}}$ [K]	1671 bis 1651	
$d_{flüssig}$ [m]	0.002	

Abbildung 4.1 zeigt das Abkühlverhalten für die unter Kapitel 3.1 ausgewählten Reaktionen.

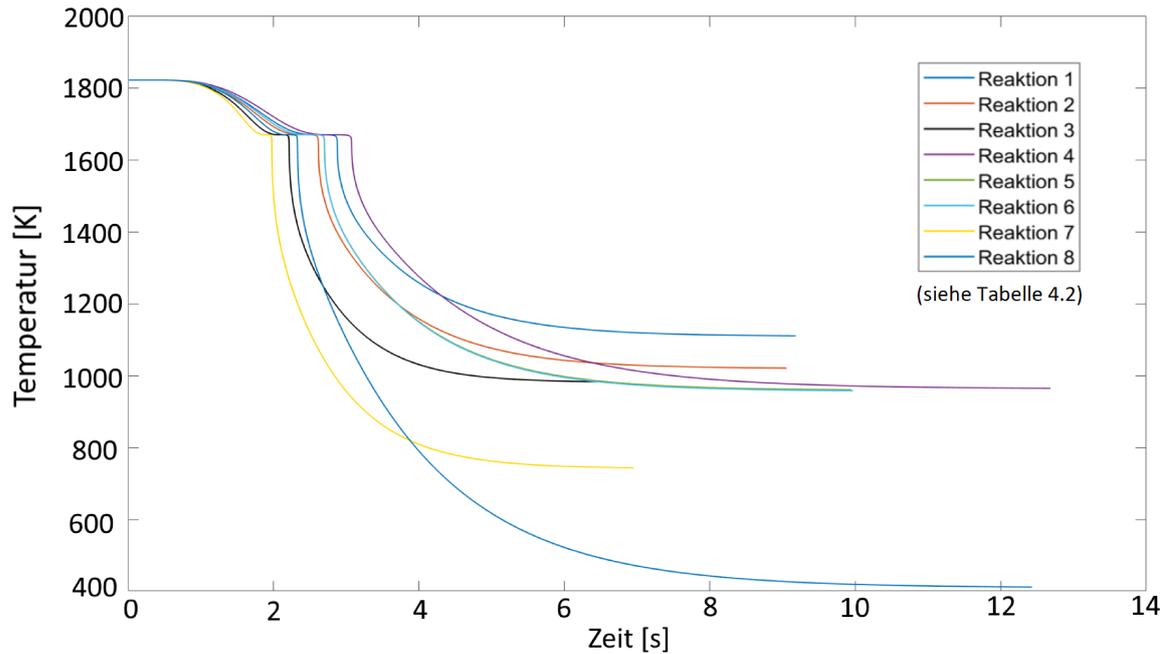


Abbildung 4.1: Abkühlung eines Schlackepartikels im freien Fall bis zur entsprechenden Reaktionstemperatur

Die Abkühlkurven zeigen den Verlauf für die innerste Schicht, $r/r_1=0.0$ des Schlackepartikels. Diese wurde ausgewählt, weil dabei die höchste Temperatur des Tropfens und seine vollständige Aushärtung abgebildet wird. Die Wärmeübertragung wird bis zum Erreichen der jeweiligen Gleichgewichtstemperatur fortgeführt. Die Temperaturen wurden von Li [50] übernommen. Abbildung 4.2 zeigt eine vergrößerte Ansicht der Zeitspanne bis zur Aushärtung der Schlacke. Die Zeitspannen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die hier angeführte Abkühlrate ist der Durchschnittswert über die gesamte Simulation.

Tabelle 4.2: Wertetabelle der Simulation eines Schlacketropfens mit $d = 0.002$ m im freien Fall

Nr.	Reaktion	t_{ges}	t_{fest} [s]	Abkühlrate [K·s ⁻¹]	Fallhöhe [m]
1	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$	9.18	2.87	77.9	172.4
2	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$	9.05	2.61	88.5	143.0
3	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	6.48	2.21	129.4	124.7
4	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	12.68	3.07	67.6	247.2
5	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	9.94	2.70	86.6	186.2
6	$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	9.96	2.69	86.7	186.7
7	$\text{C}_3\text{H}_8 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{CO} + 7 \text{H}_2$	6.95	1.98	155.2	119.8
8	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$	12.43	2.33	113.5	241.7

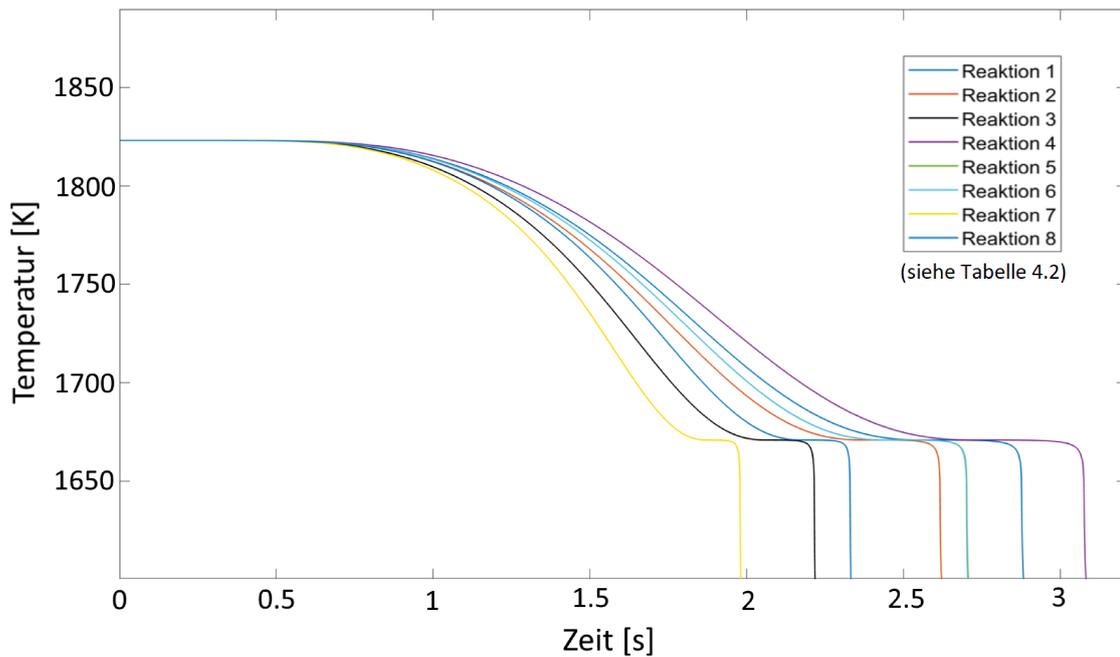


Abbildung 4.2: Vergrößerte Darstellung des Aushärtungsbereichs des Schlackepartikels

In den abgebildeten Abkühlkurven für $r/r_1=0.0$ ist der charakteristische Temperaturverlauf für die Aushärtung zu erkennen. Dieser wurde bereits unter Kapitel 3.2.3 beobachtet. Nach Erreichen des festen Aggregatzustandes fällt die Temperatur im Kern des Tropfens zunächst steil ab. Aufgrund des geringer werdenden Temperaturunterschiedes zum Abkühlmedium flacht die Kurve danach immer weiter ab. So wird gegen Ende der Simulation verhältnismäßig viel Zeit aufgewandt, um geringe Mengen an Energie an das Abkühlmedium zu übertragen. Am Beispiel für Gleichung 3 sei erwähnt, dass die letzten drei Prozent, der für die Abgabe an die endotherme Reaktion nutzbaren Energie, im Schlacketrophen 2.5 Sekunden Übertragungszeit benötigen. Das entspricht etwa 38 % der gesamten Abkühldauer. Ein ähnlicher Einfluss der Dauer für den letzten Abschnitt der Übertragung lässt sich auch aus den Simulationsergebnissen der anderen Reaktionen schließen. Daraus könnte abgeleitet werden, dass im Sinne einer höheren Kapazität einer möglichen realen Anlage ein möglicher Energieverlust im niedrigen einstelligen Prozentbereich in Kauf genommen werden könnte. Die Verweilzeit der Schlacketrophen im Reaktionsbereich könnte dafür entsprechend verkürzt werden.

Abbildung 4.2 zeigt teils recht deutliche Unterschiede in den Abkühlzeiten zwischen den Beispielfällen. Abbildung 4.3 verdeutlicht dies mit einem Ausschnitt der Abkühlraten für die Reaktionen 4, 5 und 7.

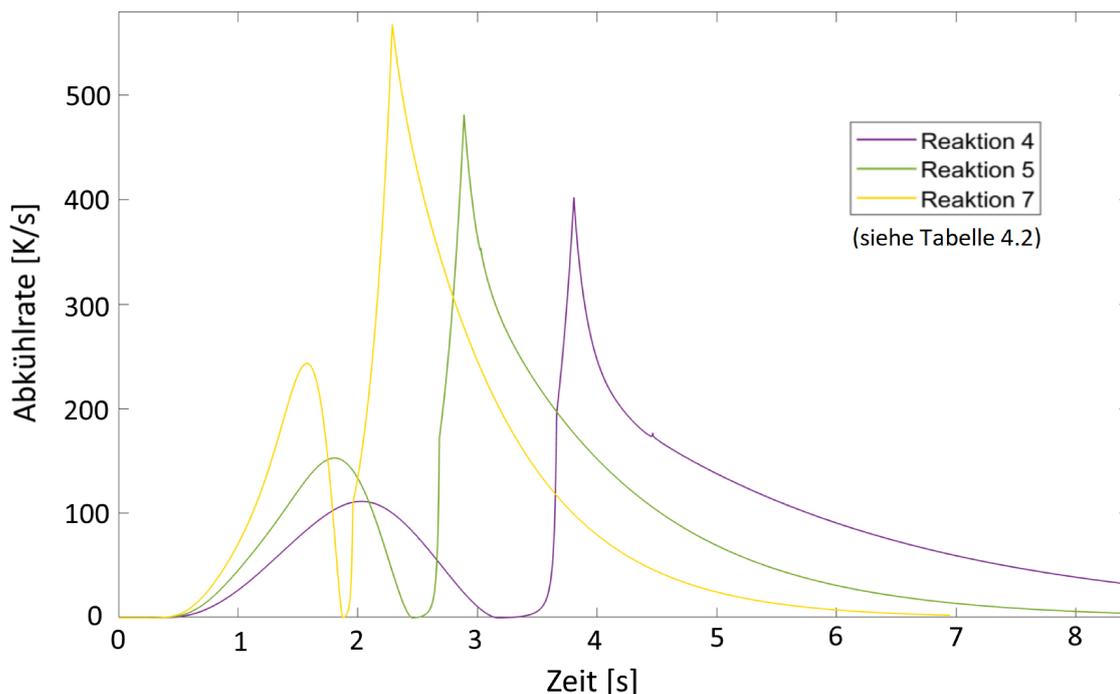


Abbildung 4.3: Kurve der Abkühlraten für Reaktionen 4, 5 und 7

Die vollständige Wärmeübertragung auf das gasförmige Medium der endothermen Reaktion dauert somit bei Reaktion 8 etwa 92 % länger als bei Reaktion 3. Der Grund dafür ist offensichtlich bei der größeren zu übertragenden Wärmemenge zu suchen. Die Wirkung des höheren Wärmeübergangskoeffizienten aufgrund der größeren Temperaturdifferenz und Relativgeschwindigkeit ab der 2. Hälfte der Abkühlzeit kann den Effekt nicht aufwiegen. Allerdings lässt sich die Differenz von 6.2 Sekunden in der Abkühlzeit zwischen Reaktion 3 und 4 nicht allein mit der Differenz der Wärmemenge und dem Temperaturunterschied erklären. Hier müssen die Stoffwerte der gasförmigen Medien ausschlaggebend sein. Diese beeinflussen zum Beispiel den Wärmeübergangskoeffizienten, dies lässt sich auch anhand von Formel 3.8 bis 3.10 nachvollziehen. Beispielsweise führt eine geringe Dichte des Mediums zu einer höheren Fallgeschwindigkeit.

Es scheint, als würde sich Wasserdampf als Medium zur schnellen Abkühlung des Schlacketropfens eignen. Reaktion 3 mit der Produktion von Wassergas zeigt vergleichsweise hohe Abkühlraten. In jedem Fall sind die Werte für die durchschnittliche Temperaturabnahme pro Sekunde mit mindestens 67.6 Sekunden deutlich über den Werten die Ding et al. [53] für die Grenze zur Aushärtung in kristalliner Struktur angibt. Diese befinden sich im Bereich um $10 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. Ob trotz der längeren Abkühlzeit der Einsatz von Reaktion 3 zur Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke sinnvoll ist, sollte in Kombination mit anderen Faktoren entschieden werden. In jedem Fall kann gesagt werden, dass unter den hier simulierten Voraussetzungen keine vollständige Wärmeübertragung bis zur Reaktionstemperatur für einen der untersuchten Kandidaten ausschließlich im freien Fall möglich ist. Mit mind. 119.8 m Fallhöhe ist dies unter realistischen Bedingungen industriell nicht umsetzbar.

4.2 Analyse der endothermen Reaktionen

Die unter Kapitel 3.1 und Kapitel 4.1 gewonnenen Erkenntnisse über die Mengen an rückgewinnbarer Exergie und erwartbaren Verhältnissen der Abkühlgeschwindigkeiten dienen als wichtige Faktoren zur Beurteilung der Anwendbarkeit der überprüften Reaktionen. Jedoch wurde bis dato nicht die nötige Energiemenge zum Erwärmen der Reaktanden bis zur Reaktionstemperatur berücksichtigt. Diese müsste jedoch von der Restwärme der Schlacke aufgebracht werden, um eine mögliche Umsetzung einer Anlage wirtschaftlich zu realisieren. Tabelle 4.3 zeigt die Berechnungen zur Erwärmung der Reaktanden. Es wird die Temperatur der Schlacke nach vollständiger Übertragung angegeben. Verflüssigt sich die bei der Simulation als Abkühlmedium gewählte Verbindung, wird die Temperatur der Schlacke bei der Phasenumwandlung angegeben. Die übrige Erwärmung mitsamt der Verdampfung des Mediums müsste in zusätzlichen Anlagen stattfinden. Die theoretische Schlackentemperatur bei Einbeziehung des Phasenübergangs wird in der Tabelle unter $T_{Abkühlung}$ aufgelistet. Der teilweise nötige Überschuss an Material zur Reaktandenerwärmung in Bezug auf die Rückgewinnung von 1000 kg Hochofenschlacke wird in Tabelle 4.3 mit $m_{fehlend}$ angeführt.

Tabelle 4.3: Restwärme der Schlacke nach Erwärmung der Reaktanden

Nr.	Reaktion	$T_{Schlacke}$ [K]	$T_{Abkühlung}$ [K]	$m_{fehlend}$ [kg]
1	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$	784.5	-	-
2	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$	800.4	-	-
3	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	761.9	434.6	-
4	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	683.4	-	-
5	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	712.6	515.19	-
6	$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	369.7	(157.86)	124.0
7	$\text{C}_3\text{H}_8 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{CO} + 7 \text{H}_2$	523.6	(240.1)	34.4
8	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$	319.0	(0)	388.4

Die gewinnbare Exergie von Reaktion 1 liegt laut Kapitel 3.1 mindestens 10 % unter den übrigen Vergleichsreaktionen, die daher für den Einsatz interessanter sein könnten. Unter den wasserstoffproduzierenden Reaktionen zeigen Gleichungen 3 und 4 einen geringen Wärmebedarf bei der Reaktandenaufheizung. Besonders bei Reaktion 3 ist die Restwärme der Schlacke noch groß genug, um diese über andere Prozesse verwerten zu können. Bei Reaktion 4 wird zusätzlich kein Wasserdampf benötigt, wodurch kein energieintensiver Verdampfungsprozess stattfindet. In Kapitel 4.3 wird untersucht, ob die unter Kapitel 4.1 festgestellte geringere Abkühlgeschwindigkeit von Reaktion 4 Auswirkungen auf die Praxistauglichkeit zur Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke hat. Auch Reaktion 5 scheint unter den bisher untersuchten Aspekten interessant. Unter der Voraussetzung, dass die Reaktion als Kreislaufprozess geführt wird, um so die gespeicherte Energie umgehend wieder freizusetzen, liefert Gleichung 5 Synthesegas mit einem hohen Anteil an Wasserstoff. Außerdem liegt die Resttemperatur der Schlacke über Vergleichsreaktionen, die mit Wasser arbeiten.

Im Fall von Reaktion 6 bis 8 würde die Abkühlung der Schlacke bis auf Raumtemperatur nicht ausreichen um die Reaktanden ausreichend aufzuheizen. Die Temperatur der Schlacke müss-

te unter die Eingangstemperatur der Reaktanden fallen, bzw. bei Reaktion 8 sogar bis unter den absoluten Nullpunkt. Daher wurden diese Werte in Klammer gesetzt. Zusätzlich nötige Mengen an Schlacke zur Erwärmung der Reaktanden vermindern den Wirkungsgrad der Rückgewinnung. Für Reaktion 8 müsste fast 39 % zusätzliche Hochofenschlacke zugeführt werden, um die Reaktionstemperatur des Vorgangs zu erreichen. Aus diesem Grund, zusammen mit den teils hohen Exergieverlusten, erscheinen Reaktionen 6 bis 8 für die Wärmerückgewinnung unvorteilhaft.

4.3 Simulation

Ein Fokus bei der Auswahl geeigneter Reaktionen liegt auf der Wasserstoffproduktion. Unter Einbeziehung der in voran gegangenen Kapiteln durchgeführten Analysen werden Reaktionen 3 bis 5 in diesem Unterkapitel weiter untersucht.

Die vollständige Wärmeübertragung auf die endotherme Reaktion im freien Fall benötigt Wegstrecken über 100 Metern. Um diese zu verringern, könnte der Fall knapp nach der vollständigen Verfestigung des Schlacketropfens gestoppt werden. Die weitere Abkühlung könnte zum Beispiel in einer Art Festbettreaktor stattfinden. Für diesen Schritt wird die Strömungsgeschwindigkeit mit $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ festgelegt. Wie bereits unter Kapitel 4.1 erwähnt, scheint eine unvollständige Wärmeübertragung an die endotherme Reaktion im Sinne einer kürzeren Durchlaufzeit sinnvoll. Bei den in diesem Unterkapitel durchgeführten Simulationen wird angenommen, dass 98 % der möglichen Enthalpie der Schlacke auf die Reaktion übertragen werden kann. Dadurch erhöht sich die Ausgangstemperatur der Schlacke nach der Reaktandenerwärmung. Im Gegensatz zu zuvor simulierten Beispielen werden die Reaktanden und entstehenden Produkte bis auf 1373 K weiter aufgeheizt. Damit lehnt sich die Berechnung an einen Prozessvorschlag von Maruoka et al. [47] an. Bei dieser Temperatur und atmosphärischem Druck liegt das Gleichgewicht der Reaktanden deutlich auf Seiten der Produkte. Das entstehende Synthesegas wird bei dieser Temperatur gewonnen. Durch das Aufheizen der Reaktionsteilnehmer kann im Fall von Reaktion 3 etwa 12 % weniger Energie rückgewonnen werden als in der Exergieanalyse errechnet. Es wird angenommen, dass die Reaktanden zu 95 % umgesetzt werden und die Vereinfachung getroffen, dass die Reaktion bis zur Gleichgewichtstemperatur gleichmäßig abläuft. Das Verhältnis zwischen Schlacke und Abkühlmedien wird für diese Randbedingungen neu berechnet. Dies ist ein weiterer Grund für die Änderung der Ausgangstemperatur. Es wird weiterhin davon ausgegangen, dass die Schlacke in kugelförmige Tropfen mit 2 mm Durchmesser zerteilt werden kann. Abbildung 4.4 zeigt die Abkühlungskurve für diesen Prozess inklusive Reaktandenerwärmung der Reaktion 3.

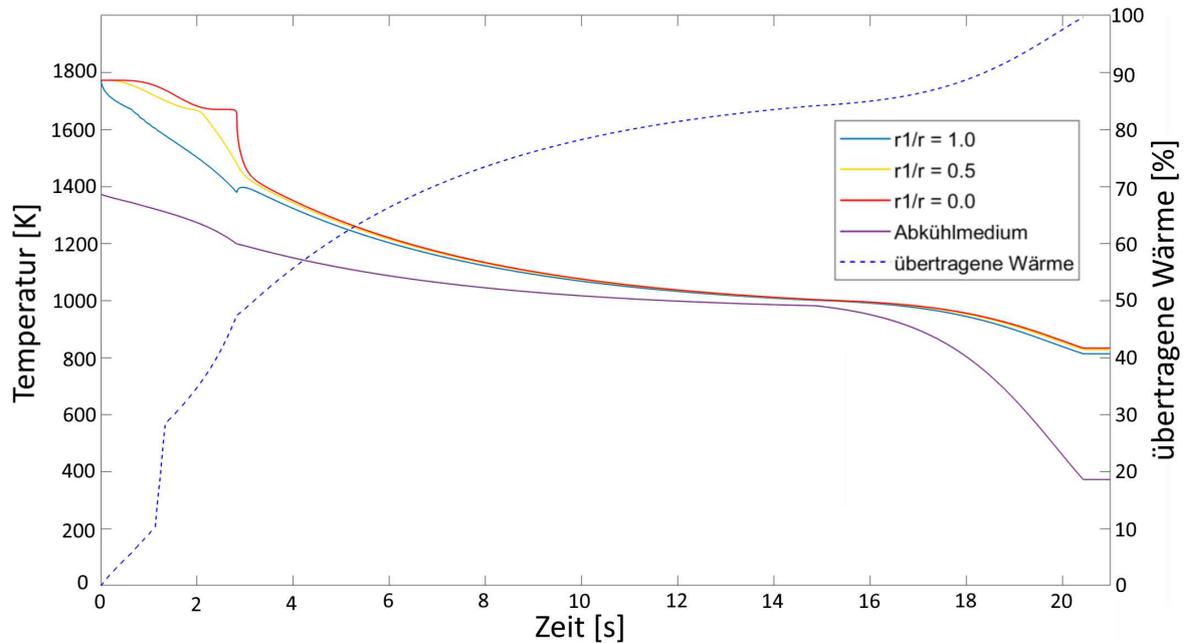


Abbildung 4.4: Prozessablauf hinsichtlich Temperaturverlauf und übertragene Wärme für Reaktion 3

Über die Abkühlzeit können nun die Dimensionen der Anlage abgeschätzt werden. Der im freien Fall zurückgelegte Weg für Reaktion 3 beträgt immer noch 25.9 m. Weitere Verkürzungen wären durch Veränderung der Prozessparameter oder vorzeitiges Auftreffen im Festbettreaktor möglich. Für einen Hochofen mit täglicher Roheisenproduktion von 12000 Tonnen fallen in der Sekunde ca. 42 kg Schlacke an [11]. Bei einer im Praxisfall vermutlich nicht realistischen kontinuierlichen Betriebsweise der Anlage müsste das Fallrohr für Reaktion 3 ein Volumen von 119.6 m³ aufweisen, um die Abkühlung der Schlacke auf die entsprechende Menge an Reaktionsmaterial zu ermöglichen. Das entspricht einem Durchmesser des Rohres von 2.38 m. Die Schlacke durchläuft die Anlage in 18.15 Sekunden. Damit würden sich während des Betriebs 756 kg Schlacke im Reaktor befinden. Unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Dichte des Abkühlmediums würde das übrige Anlagenvolumen des Reaktionsbereichs unter atmosphärischem Betriebsdruck zusätzlich ca. 104 m³ ausmachen. Das Gesamtvolumen wird bewusst vernachlässigt, da dieser Teil der Abkühlung theoretisch bei höherem Druck stattfinden kann. Zur Einschätzung sei erwähnt, dass eine Abkühlung derselben Menge Schlacke mit Luft, die von 25 °C bis 600 °C aufgeheizt wird, etwa 8225 m³ Anlagenvolumen benötigen würde. Diese grobe Annahme dient zur Abschätzung der Dimensionen und gilt unter den Voraussetzungen, dass die Schlacke mit Luft bis auf die Reaktionstemperatur von Gleichung 3 abgekühlt wird. Die Ergebnisse, für die unter Kapitel 4.2 als vielversprechend erachteten Reaktionen, werden unter Tabelle 4.4 aufgelistet. Auf das benötigte Volumen hat die Dichte des Abkühlmediums den größten Einfluss. Für Gleichung 3 und 5 muss bei der Verweilzeit der Schlacke berücksichtigt werden, dass der Prozess bis zur Verdampfung des Wassers nicht hinzugerechnet wurde. Der simulierte Abkühlprozess rechnet bis zur Temperatur der Abkühlmedien von 100 °C und geht davon aus, dass die restliche Erhitzung und Bereitstellung eines homogenen gasförmigen Abkühlmediums in einem externen Prozess durchgeführt wird.

Tabelle 4.4: Abschätzung der Dimensionen der Anlage bei einem Schlackedurchsatz von $41.67 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$

Nr.	Reaktion	t_{ges}	$d_{Fallrohr}$ [m]	$m_{Schlacke}$ [kg]	$V_{Reaktion}$ [m ³]
3	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	18.15	2.38	756	224
4	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	52.7	2.03	2195	413
5	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	48.5	2.40	2020	447

Nach den hier errechneten Dimensionen der Anlage und der damit einhergehenden Geometrie erscheinen die von Maruoka et al. [47] erwarteten Wärmeverluste von 5 % realistisch. Diese variieren unter anderem je nach Ausführung der Anlage und des verwendeten Materials, sowie der tatsächlich gewählten Strömungsgeschwindigkeit. Daher wurden in dieser Arbeit keine genauen Berechnungen durchgeführt, sondern zur Überprüfung der Annahme von Maruoka et al. [47] lediglich Abschätzungen auf Basis der zu erwartenden Oberfläche und der Wärmeübergangskoeffizienten durchgeführt.

Bereits durch Abbildung 4.4 wird ersichtlich, dass der Temperaturgradient im Partikel ausschließlich während der Phasenumwandlung, bis zum Ende des freien Falls eine Rolle spielt. Abbildung 4.5a zeigt die Temperaturverteilung im Schlacketropfen bei Reaktion 3 zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten und verdeutlicht damit diese Annahme. Als nächstes wird an Hand von Reaktion 4 untersucht, welche Auswirkung eine Abwandlung der Berücksichtigung von Wärmestrahlung auf die Abkühlzeit hat. Abbildung 4.5b zeigt, dass der Effekt durchaus signifikant ist. Würde die Wärmestrahlung über den Abkühlzeitraum statt einem Drittel den Wert von 60 % der Wärmeabgabe ausmachen, würde sich der Abkühlprozess für Reaktion 4 von ca. 52 Sekunden auf etwa 42 Sekunden verringern. Es wird daher weiter davon ausgegangen, dass der Effekt von Wärmestrahlung in dieser Simulation den tatsächlichen Einfluss nicht überschätzt.

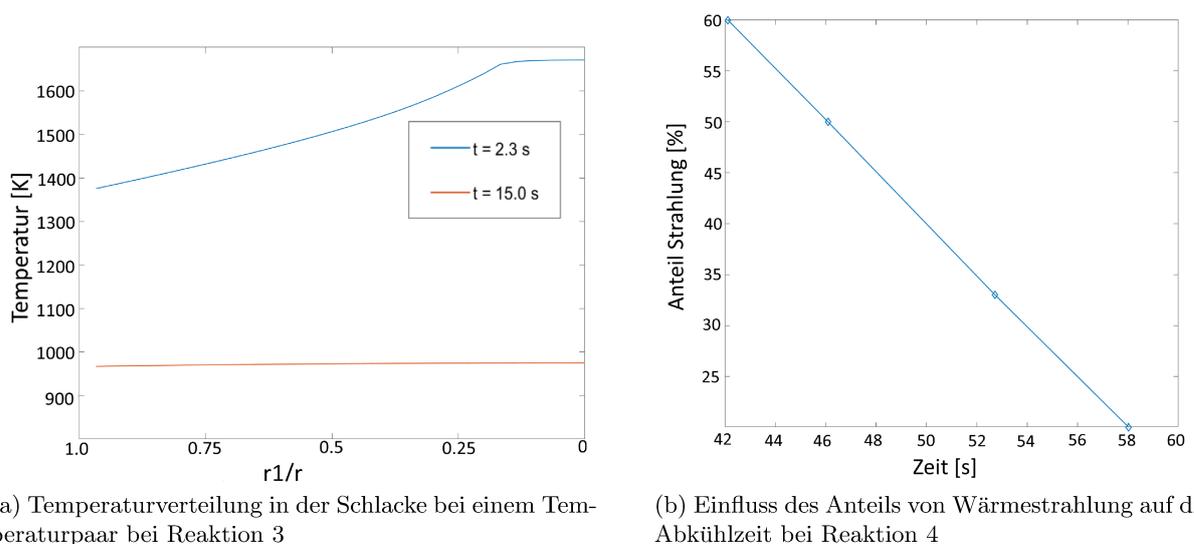
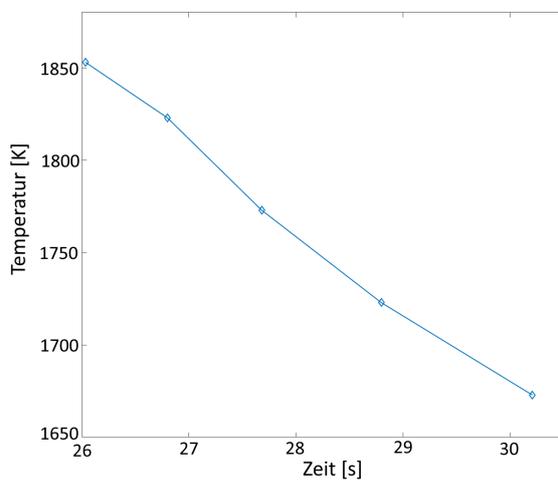


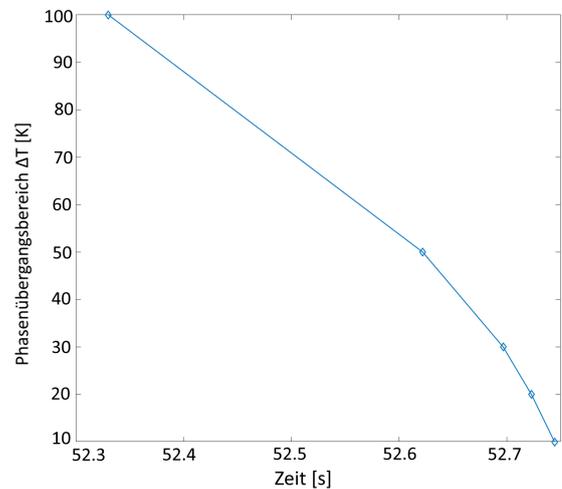
Abbildung 4.5: Diagramme zur Analyse der praxisorientierten Simulation

Weitere Diagramme in Abbildung 4.6 zeigen den Einfluss diverser Parameter die Abkühlungs-

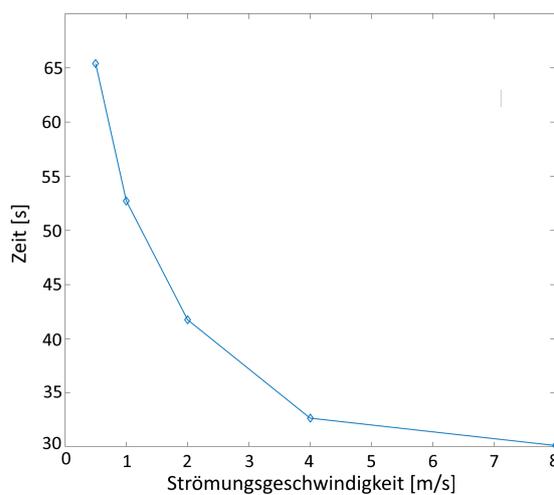
dauer des Beispielprozesses mit Reaktandenerwärmung. Die Variationen wurden ebenfalls mit Reaktion 4 simuliert, da sich aufgrund der langen Abkühlzeit prozentuelle Abweichungen am Sichtbarsten auswirken. Die Eingangstemperatur der Schlacke muss nicht zwingend konstant bleiben. Zu große Verschiebungen der Abkühlzeit könnten Herausforderungen bei der Auswahl der geeigneten Anlagengröße nach sich ziehen. Abbildungen 4.6a zeigt, dass dieser Einfluss eher gering ist. Höhere Starttemperaturen führen zu einer geringfügig schnelleren Wärmeübertragung auf die endotherme Reaktion und die Reaktanden. Der Phasenumwandlungsbereich der Schlacke ist von der chemischen Zusammensetzung der Schlacke abhängig und kann sich sogar auf einen Temperaturbereich von über 100 K erstrecken [51]. Wie Abbildung 4.6b darstellt, wirkt sich eine Veränderung des Intervalls für die Phasenumwandlung kaum auf die Gesamtabkühlzeit aus. Außerdem wurde beobachtet, dass selbst die Zeit bis zur Aushärtung eines Schlacketropfens kaum von diesem Intervall beeinflusst wird. Das heißt, dass bei einer Anlagenumsetzung auch die Fallhöhe nicht angepasst werden müsste.



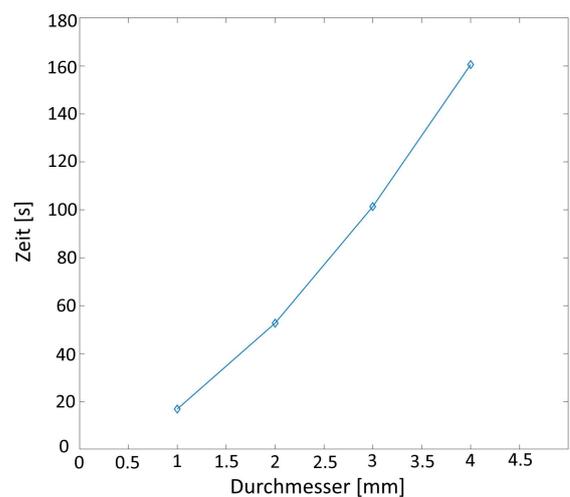
(a) Abkühlzeit bis zur Reaktionstemperatur in Abhängigkeit von der Eingangstemperatur der Schlacke



(b) Einfluss der Größe des Umwandlungsbereichs auf die Abkühlzeit



(c) Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Abkühlzeit



(d) Einfluss des Durchmessers der Schlackekugeln auf die Abkühlzeit

Abbildung 4.6

Die Abkühlzeit kann über den Durchmesser der Schlackekugeln sowie die Strömungsgeschwin-

digkeit entscheidend beeinflusst werden. Dies wird unter Abbildungen 4.6c und 4.6d gezeigt. Beide Faktoren haben erheblichen Einfluss auf die Dauer der Abkühlung. Es scheint besonders wichtig, den Durchmesser der Schlacketropfen bei einem Maximalwert zu halten. Die Abkühldauer steigt rasant an und vervierfacht sich bei der Verdopplung des Durchmessers auf vier Millimeter. Je feiner die Schlacke granuliert werden kann, umso geringer fallen die Anlagendimensionen aus. Auch wenn laut Kapitel 3.2.3 der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit eher überschätzt wird, zeigt sich, dass durch dessen Steigerung bis zu einem gewissen Grad die Abkühlzeit deutlich vermindert werden kann. Ab vier $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ scheint sich eine gewisse Plateaubildung abzuzeichnen, woraufhin der Effekt geringer wird. Ein Grund dafür könnte sein, dass ab diesem Wert die Wärmeleitung im Partikel der limitierende Faktor der Abkühlung wird. Mit Betrachtung auf eine praktische Umsetzung der Anlage erscheint eine Geschwindigkeit des Abkühlmediums im Reaktor im Bereich dieses Wertes jedoch durchaus sinnvoll und umsetzbar. Über diesen Parameter könnte sich die Verweilzeit und damit auch die Größe der Anlage in Bezug auf das nötige Volumen um über 35 % verringern.

In den hier erwähnten praxisbezogenen Fällen wird die gesamte, auf Gleichgewichtstemperatur abgekühlte Schlacke genutzt, um die Reaktanden zu erwärmen. Aufgrund des über die Reaktion vorgegebenen Verhältnisses zwischen Schlacke und Reaktanden wird die Schlacke nur bis zu einem gewissen Punkt abgekühlt. Um möglichst viel Wärme aus der Schlacke rückzugewinnen, könnte der Abkühlprozess erweitert werden. Bei fortschreitender Betrachtung des Prozesses könnte es effizienter sein, nur einen Teil der Schlacke zur Erwärmung der Reaktanden zu nutzen. Dieser Anteil würde aufgrund der niedrigeren Temperaturdifferenz die Reaktanden langsamer erwärmen. Der Vorteil dieser Prozessführung ist jedoch, dass der übrige Anteil der Schlacke Wärme auf hohem Temperaturniveau zur Verfügung stellen kann. Dadurch könnte die in dieser Arbeit vorgeschlagene Abkühlung mit endothermen Reaktionen mit anderen Prozessen kombiniert werden. Unter der Annahme, dass diese Teilmenge der Schlacke auf $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ abkühlt, müsste bei Reaktion 3 beispielsweise nur 43 % der Schlacke zur Reaktandenerwärmung genutzt werden. Die übrige Menge steht bei $706\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Verfügung. Neben der Dampferzeugung und Erwärmung von Luft könnten hier auch andere endotherme Reaktionen zur Energierückgewinnung genutzt werden. Sun et al. [43] zeigt, dass bei der Biomassevergasung in einer Dampf-atmosphäre auch bei 550°C schon wasserstoffreiches Gas gewonnen werden kann. Abbildung 4.7 zeigt den zugehörigen Abkühlverlauf der Schlacke. Durch den geringeren Temperaturunterschied zum Abkühlmedium verlängert sich die Prozesszeit der Reaktandenerwärmung deutlich. Trotz einer vorausgesetzten Strömungsgeschwindigkeit von $4\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ verlängert sich die Gesamtabkühlzeit auf über 60 Sekunden. Insgesamt erhöht sich die rückgewonnene chemische Energie über diesen Prozess um 10 %.

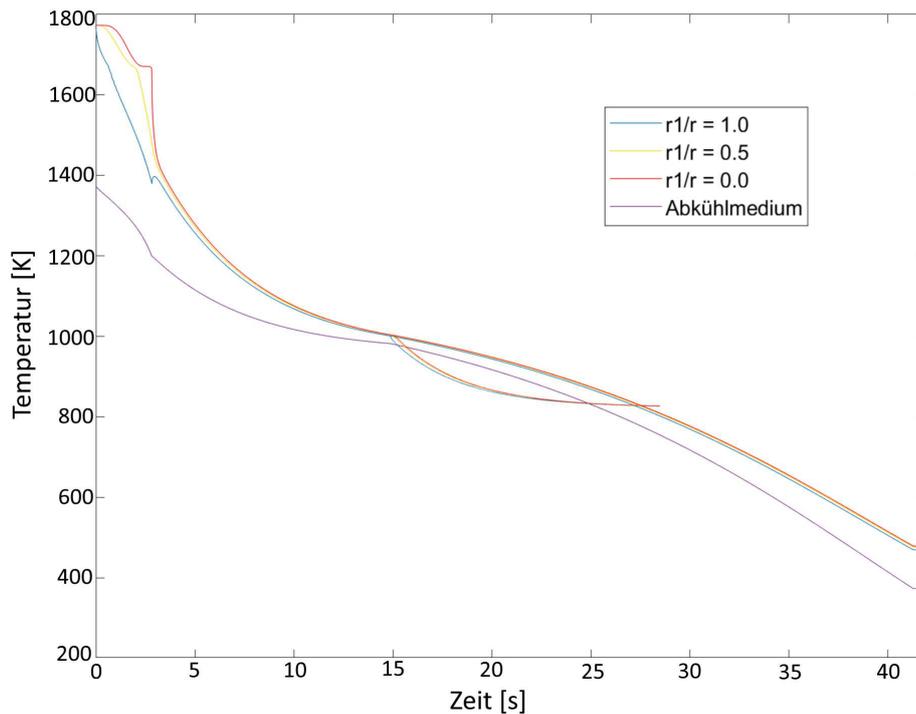


Abbildung 4.7: Abkühlung der Schlacke mit kombinierten endothermen Prozessen

4.4 Anlagenkonzept für eine Versuchsanlage

Mit Blick auf die Gesamtabkühlungszeit und die sich daraus ergebenden Anlagendimensionen erscheint Reaktion 3 am vielversprechendsten. Zusätzlich erscheint der nötige Einsatz an Reaktanden verhältnismäßig und teure Einsatzmedien wie Methan oder Methanol können vermieden werden. Aus dem im vorangegangenen Kapitel 4.3 vorgestellten Konzept wurde ein Flussdiagramm abgeleitet. Abbildung 4.8 zeigt einen entsprechenden Entwurf. Neben dem unter Abbildung 4.9 detailliert skizzierten Kernprozess könnte eine Vorwärmung installiert werden. Je nach weiterer Verwendung des Produktgases könnte dessen thermische Energie zur Erwärmung der Edukte genutzt werden. Die Ausgangstemperatur der granulierten Schlacke ist von der Vorwärmtemperatur abhängig. Für das Anlagendesign ausschlaggebend kann somit auch sein, ob der Fokus auf der Rückgewinnung zusätzlicher Energie liegt, oder ob eine möglichst starke Abkühlung des Hüttensandes gewünscht wird. Entsprechend hängt der Temperaturbereich der aufgelisteten Ströme von dieser Auswahl und den gewählten Medien zur Abkühlung ab. Wie unter Kapitel 4.3 erwähnt, ist es auch möglich, den Prozess mit anderen Abkühlverfahren zur Wärmerückgewinnung zu nutzen. Ob hierfür chemische oder physikalische Verfahren effizienter sind wird in dieser Arbeit nicht im Detail untersucht.

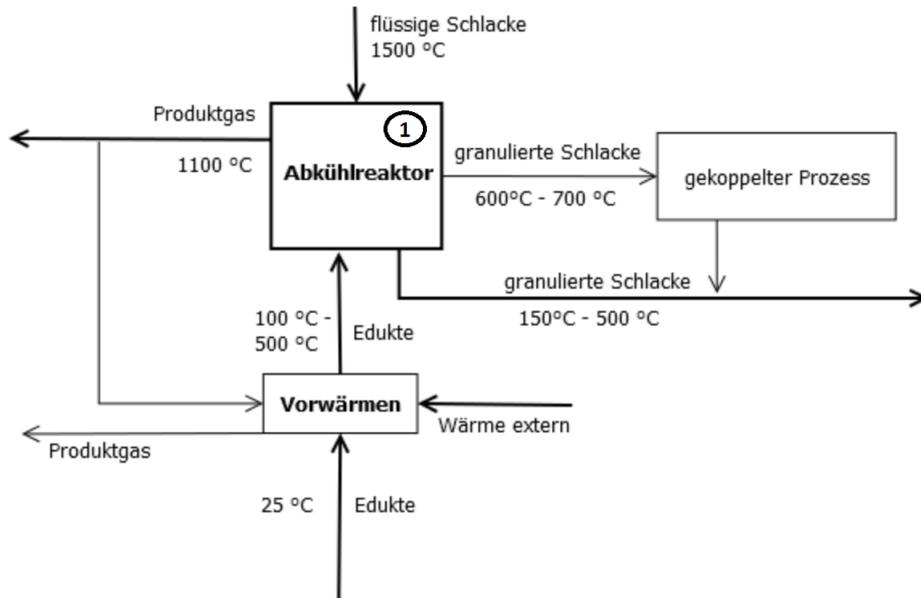


Abbildung 4.8: Flussdiagramm eines Anlagenkonzepts zur Wärmerückgewinnung aus flüssiger Hochofenschlacke

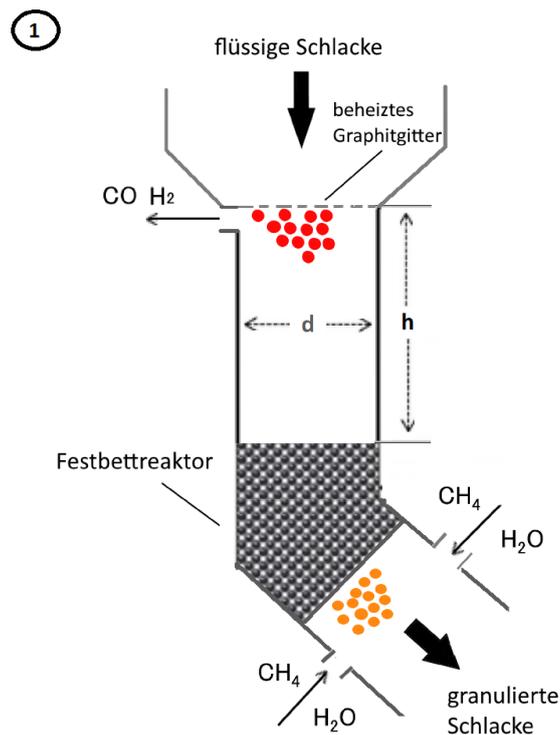


Abbildung 4.9: Detailliertere Darstellung des Abkühlreaktors

Ein erster Schritt bis hin zur Umsetzung einer industriell einsetzbaren Anlage ist der Aufbau einer Versuchsanlage. An dieser sollten bestimmte Einflussgrößen getestet werden, welche die Prozessführung einer Anlage in größerem Maßstab bestimmen. Die Simulation hat gezeigt, dass die Abkühlzeit der Schlacke bei zu großem Tropfendurchmesser rasant zunimmt. Je kürzer die Abkühlzeit umso kompakter kann die Prozessanlage umgesetzt werden. In dieser Arbeit

wird unter anderem vorgeschlagen, die Schlacke durch ein induktiv beheiztes Graphitgitter zu leiten, um Tropfen mit ein bis drei Millimetern Durchmesser zu erzeugen. Diese grundsätzliche Durchführbarkeit der Zerteilung gilt es, mittels Vorversuchen zu verifizieren. Dabei sollte getestet werden, welche Durchmesser tatsächlich zu erreichen sind und wie sich die physikalischen Stoffeigenschaften der Hochofenschlacke auf den Durchsatz auswirkt. Das Gitter könnte eine Alternative zur bekannten Rotationszerstäubung sein. Bei dieser wurde bereits nachgewiesen, dass bei entsprechender Drehgeschwindigkeit des Rotationskörpers Schlacketropfen mit einem Millimeter Durchmesser erzeugt werden können [54]. Auch muss die Fallhöhe der Schlacketropfen auf Grund des vorhergehenden Auftreffens auf der rotierenden Scheibe nicht so groß sein. Ein Nachteil könnte allerdings der Kontakt der flüssigen Schlacke mit den gekühlten Anlagewänden sein. Dadurch könnten sich die Wärmeverluste erhöhen. Außerdem wird im Zusammenhang von einem RCA mit Wärmerückgewinnung bis dato von maximalen Kapazitäten von 100 kg Schlacke pro Minute ausgegangen [55]. Um die in dieser Arbeit behandelte Schlackemenge umzusetzen, wären dementsprechend 25 RCA-Prozesse nötig. Der Anlagenaufwand für die Installation mehrerer parallel arbeitender Anlagen könnte bei Einsatz eines beheizten Gitters unaufwendiger sein. Mit Hilfe der Versuchsanlage könnte auch getestet werden, welche Strömungsgeschwindigkeit des Abkühlmediums tatsächlich notwendig ist. Dabei könnte sich die Strömungsgeschwindigkeit auch auf die Beschaffenheit der Schlacketropfen auswirken, wodurch der Abkühlprozess beeinflusst werden könnte. In anderen Arbeiten wird eine Fallhöhe von einem Meter bei Anwendung eines Rotationszerstäubers erwähnt [56]. Der Unterschied zu den in dieser Arbeit errechneten Fallhöhen für die Verwendung eines Graphitgitters ist derart groß, dass die Vermutung nahe liegt, die Schlacke müsse nur oberflächlich erstarren, um in einem Festbettreaktor weiter abzukühlen. Mittels Versuchsanlage könnte herausgefunden werden, welcher Erstarrungsgrad tatsächlich nötig ist. Dieser Test könnte mit Luft als Abkühlmedium stattfinden. Über die Berechnung des Abkühlungsmodells könnte das Ergebnis dann auf die entsprechenden endothermen Reaktionen übertragen und das Modell angepasst werden. Finden schließlich Versuche mit endothermen Reaktionen statt, ist die Zusammensetzung des Produktgases von besonderem Interesse. Dabei könnte untersucht werden, wie gut die Abtrennung des Synthesegases bei den von Li [50] vorgeschlagenen und in dieser Arbeit übernommenen Temperaturen gelingt und gegebenenfalls angepasst werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel fasst die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen und bewertet die zugehörigen Schlussfolgerungen. Dabei findet zunächst eine Bewertung der über eine Literaturrecherche in Kapitel 2 erwähnten Methoden der Wärmerückgewinnung aus Schlacken statt, ehe die wichtigsten Ergebnisse der praktisch durchgeführten Aufgaben in Richtung der Erstellung eines Anlagenkonzeptes zusammengefasst werden. Dabei werden sowohl die Komplexität des Abkühlprozesses der Schlacke aufgezeigt, als auch mögliche Hürden und Herausforderungen thematisiert.

Aus Kapitel 2 wird deutlich, dass der Stand der Technik zur Behandlung der Hochofenschlacke diverse Nachteile aufweist. Zwar kann die Nassgranulation große Mengen abkühlen, sie führt jedoch teilweise zu ungleichmäßigen Eigenschaften des entstehenden Hüttensandes und zu großen Emissionsmengen an Schwefelwasserstoff und Wasserdampf. Zusätzlich werden große Wassermengen benötigt und die Energie aus der Schlacke wird nicht genutzt. Durch Trockenschlacke-Granulation kann die Wärme der bis zu 1600 °C heißen Schlacke teilweise zurückgewonnen werden. Es konnte gezeigt werden, dass bereits diverse Ansätze zur Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke existieren. Ein häufig genanntes Verfahren ist dabei die Kohlevergasung und Pyrolyse. Die Literaturrecherche ergab, dass derartige Verfahren im Labormaßstab bereits existieren. Im Falle von Sun et al. [38] arbeiten sie jedoch bei hohen Temperaturen und nutzen teilweise Stickstoff als Wärmeübertragungsmedium. Dadurch kann einerseits weniger Energie aus der Schlacke rückgewonnen werden und andererseits läuft eine indirekte Übertragung langsamer und weniger effizient ab. Der Ansatz von Duan et al. [37] die Vergasung der Kohle in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre durchzuführen, könnte sich als vielversprechender erweisen. Eine Vergasungstemperatur von 750 °C könnte hier ausreichen und durch die gewählte Atmosphäre wird vermehrt Wasserstoff produziert, welches in Zukunft bei der Roheisenerzeugung eine größere Rolle spielen könnte (siehe Kapitel 1.2.3). Ebenfalls häufig genannt wird die Vergasung von Biomasse oder Klärschlamm zu Wärmerückgewinnung. Ein interessantes Konzept dazu liefert Luo et al. [42]. Durch eine geschickte Prozessführung gelingt die initiale Abkühlung der Schlacke zunächst über den Kontakt mit Pyrolysegas, welches als Quelle für das entstehende wasserstoffreiche Synthesegas dient. Das Pyrolysegas selbst entsteht durch direkten Kontakt mit Biomasse. Die entstehenden Rückstände könnten ohne Einfluss auf die Eigenschaften Hüttensands bleiben. Mit Blick auf die großen Mengen an Schlacke, die in der Eisen- und Stahlindustrie anfallen, könnte die benötigte Masse an biologischem Material die Nachhaltigkeit des Konzepts beeinflussen. Dieser Eindruck wird dadurch verstärkt, dass Luo et al. [42] für eine rückstandsfreie Vergasung der Biomasse ein Verhältnis zwischen Biomasse zu Schlacke von 1:1 angibt. Auch die Vergasung von Klärschlamm wird in der Literatur häufig angeführt. Versuche geben hier jedoch ein ähnliches Mischverhältnis wie bei der Biomassevergasung an. In Bezug auf Nachhaltigkeit könnte sich dies als geringeres Problem

als bei der Biomasse herausstellen. Die Vergasung mit Schlacke zeigt aufgrund dessen katalytischen Effektes vergleichsweise geringe Emissionen an Schwefeldioxid. [46] Sun et al. [46] zeigt, dass als Vergasungstemperatur rund 900 °C den Optimalwert darstellen. Vorgeschlagene Modelle kombinieren den Prozess allerdings mit einer Erwärmung von Luft im Hochtemperaturbereich. Die rückgewonnene Wärme über endotherme Reaktionen wird also verringert. Eine weitere Herausforderung könnte die Abkühlzeit darstellen. Sie wird bei der Vergasung bei 900 °C mit über 400 Sekunden angegeben. Nimmt man dieselbe Durchflussmenge wie unter 4.3 als Basis, so befinden sich während des Betriebs über 16 Tonnen Schlacke im Reaktor. Auch wenn der Ausgangsstoff Schlamm geringere Volumina als die in dieser Arbeit praktisch untersuchten Abkühlmedien aufweist, so könnte die Anlagendimension beachtliche Ausmaße annehmen. Nur wenige Konzepte behandeln die Wärmerückgewinnung mit der Verwendung von einzelnen chemischen Reaktionen. Dazu arbeiten diese zumeist in Kreislaufverfahren womit kein Produktgas gewonnen wird. [48]

Zusammenfassend kann hier gesagt werden, dass es seit einiger Zeit diverse Ansätze gibt, um Energie aus flüssigen Schlacken zurückzugewinnen zu können. Eine besondere Herausforderung ist es dabei, ein Verfahren zu entwickeln, welches realistische Mengen an Abkühlmedium benötigt, um die Hochofenschlacke abzukühlen. Besonders interessant sind Verfahren, die bereits während der Zerteilung der Schlacke Wärme aufnehmen können. Von Vorteil kann dabei sein, dass Hochofenschlacke, wie unter Kapitel 2.5 beschrieben, bei chemischen Prozessen mit Einsatz von Kohle oder Biomasse als Katalysator wirken kann.

In weiterer Folge wurde untersucht, welche chemischen Einzelreaktionen am geeignetsten für die Wärmerückgewinnung sein könnten, um daraus ein eigenes Konzept zur Rückgewinnung zu erarbeiten. Als initialer Schritt wurde zu diesem Zweck eine Exergieanalyse durchgeführt. Es wurden acht unterschiedliche, in der Industrie verbreitete Reaktionen, ausgewählt. Deren initiale Reaktionstemperaturen geben vor, bis zu welcher Temperatur die thermische Enthalpie der Schlacke durch die Reaktionen chemisch gespeichert werden können. Besonders im Fokus liegen Vorgänge, bei denen Wasserstoff als Reaktionsprodukt gewonnen werden kann. Dazu zählt beispielsweise die Reaktion von Kohle mit Wasserdampf, wodurch Wassergas auf hohem Temperaturniveau erzeugt wird. Da die Exergieverluste geringer sind, je höher die jeweilige Temperatur zur Rückgewinnung liegt, schneiden Reaktionen mit hohen Reaktionstemperaturen in der Exergieanalyse besser ab. Die Relevanz dieser Aussage hängt von der weiteren Verwendung der Reaktionsprodukte ab. In jedem Fall kann mit der errechneten rückgewinnbaren Enthalpie die Menge an nötigen Edukten abgeschätzt werden. Zur weiteren Beurteilung der ausgewählten Reaktionen wurde ihr Verhalten beim Abkühlen der Hochtemperaturschlacke untersucht. Das zur Beurteilung erstellte Partikelabkühlungsmodell arbeitet mit der finiten Elemente-Methode mit explizitem Lösungsansatz. In einem Modellvergleich mit Wang et al. [51] konnte gezeigt werden, dass das Modell äußerst geringe Abweichungen bis zur Aushärtung einer Schlackekugel mit geringem Durchmesser aufweist. Neben der Abkühlungszeit können mit diesem Modell die Temperaturverteilung im Partikel simuliert und die Effekte während des Phasenübergangs erklärt werden. Die im Anschluss durchgeführte Simulation eines Partikels im freien Fall mit Wärmeübertragung an die ausgewählten Reaktionen deutet darauf hin, dass Wasserdampf als Übertragungsmedium besonders geeignet sein könnte, während Reaktionen mit Kohlendioxid eher den gegenteiligen Effekt zeigen. Darauf lassen

die unter Tabelle 4.2 gezeigten Zeiten für die Aushärtungszeit für Reaktion 3 und 4 schließen. Durch diese Simulation konnte außerdem gezeigt werden, dass die Abkühlraten groß genug sind, um eine Erstarrung im glasigen Zustand zu gewährleisten. Die granulierten Schlacke sollte daher als Hüttensand zur Zementherstellung genutzt werden können. Bei der Abkühlung der Schlacke sollten zu geringe Temperaturdifferenzen vermieden werden. Den letzten 3 Prozent der Wärmeübertragungen können in einem Beispiel 38 % der Abkühlzeit zugewiesen werden. Daraufhin wurde errechnet, wie sich die Restwärme der Schlacke unter Miteinbeziehung der Reaktandenerwärmung verhält. Bei einigen Beispielreaktionen reicht die Restwärme hier nicht aus, um die Reaktanden bis zum Einsetzen der chemischen Abläufe zu erwärmen. Bei anderen Reaktionen scheint das Temperaturniveau groß genug um die Schlacke gekoppelten Prozessen zuzuführen und die Rückgewinnung extern fortzusetzen. Auch aus den Ergebnissen der nachfolgenden Machbarkeitsanalyse konnten einige Erkenntnisse gewonnen werden. Hier wurde der freie Fall bis zum vollständigen Aushärten der Schlacketrophen fortgesetzt. Es wurde angenommen, dass die Zerteilung der Schmelze beispielsweise über ein induktiv beheiztes Graphitgitter stattfindet. Das Verhältnis zwischen Schlacke und Reaktanden wurde dabei so gewählt, dass die Reaktionsteilnehmer bis auf 1100 °C erwärmt werden können, um aus dem Produktgassstrom möglichst heizwertreiches Gas gewinnen zu können. Die errechnete Abkühlzeit mit den vielversprechendsten Reaktionen liegt deutlich unter den 400 Sekunden, die für die Abkühlung mit Schlamm angedeutet werden. Dennoch sind die Dimensionen einer praktischen Anlage nicht zu unterschätzen. Als Anhaltspunkt für die Abschätzung wurden 12.000 Tonnen tägliche Roheisenproduktion gewählt. Für die Reaktion zwischen Wasserdampf und Kohlenstoff wurde der Durchmesser des Fallrohres mit 2.38 m mit einer Länge von fast 26 m berechnet. Diese Annahmen entstehen durch das Volumen der heißen Gase, befinden sich doch während des Falls im Schnitt gerade knapp 100 kg Schlacke im Fallrohr. Der Druck im Reaktionsbereich sollte aufgrund des Prinzips von Le Chatelier jedoch nicht erhöht werden. Die Menge an Produktgas könnte sich sonst signifikant verringern. Der Druck könnte allerdings während der Aufheizphase auf höherem Niveau gehalten werden.

Eine Variation der Eingangsparameter zeigt, dass die Abkühldauer der Schlacke nur in geringem Ausmaß von variablen Eingangstemperaturen abhängt. Dennoch könnten die Zeiten Auswirkung auf eine mögliche Umsetzung der Anlage haben. Eine Änderung des Phasenübergangsbereichs, der durch Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Hochofenschlacke beeinflusst werden könnte, hat kaum Einfluss auf die Simulationsergebnisse. Im Gegensatz dazu zeigt sich, dass die Geschwindigkeit, mit der das Abkühlmedium die Schlacke umströmt, den Abkühlprozess stark beeinflusst. Mindestens $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ sollten gewählt werden um die Abkühlzeit zu optimieren. Erst ab diesen Werten scheint die Wärmeleitfähigkeit der Schlacke im festen Aggregatzustand eine Rolle zu spielen. Da auch die Oberfläche der Tropfen starken Einfluss zeigt, sollte sichergestellt werden, dass die Zerteilung zumindest 2 mm Durchmesser oder kleinere Schlackekugeln produziert. Ob und in welchem Umfang ein induktiv beheiztes Graphitgitter diese Aufgabe umsetzen kann, gilt es zu überprüfen. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Wärmerückgewinnung der Schlacke über endotherme Reaktionen geringere Massen an Abkühlmedien benötigt als mittels des physikalischen Verfahrens mit Luftkühlung. Diesen Vergleich zeigt Abbildung 5.1.

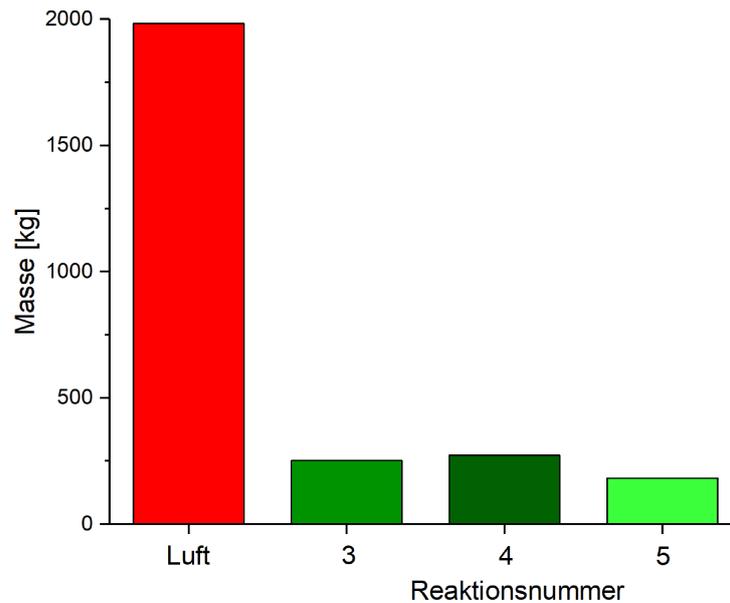


Abbildung 5.1: Vergleich der nötigen Masse an Abkühlmedien zum Erreichen definierter Temperaturen von einer Tonne Hochofenschlacke

Für dieses Diagramm wurden die unter Kapitel 3.1 angegebenen Mengen an Reaktanden herangezogen. Die nötige Masse an Luft gilt für die Abkühlung einer Tonne Schlacke bis auf 950 K und einer Lufterwärmung von 298 K auf 873 K. Abbildung 5.2 zeigt die Energie- und Massenströme bei der Wärmerückgewinnung mittels Reaktionen 3 und 5.

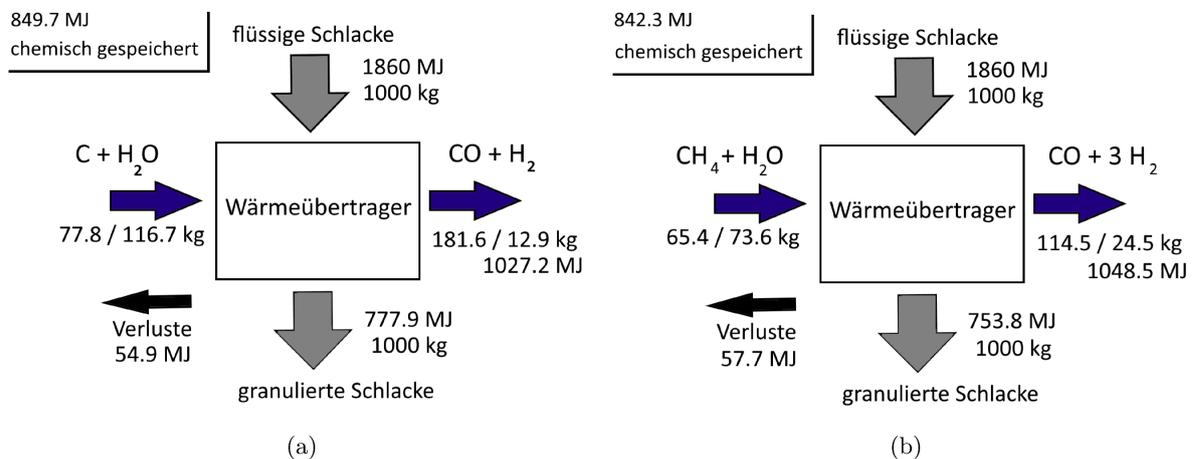


Abbildung 5.2: Energie und Massenströme bei Wärmerückgewinnung mit Reaktion 3 (5.2a) und Reaktion 5 (5.2b)

Bei der Berechnung der Energieströme wurde die Enthalpie der Reaktanden bei Prozessstart vernachlässigt. Die von den Reaktionsprodukten aufgenommene Enthalpie und die mittels endothermer Reaktionen gespeicherte Enthalpie unterscheidet sich durch die nötige Enthalpie zur Erwärmung der Medien. Da bei den unter Kapitel 4.3 ausgewählten Reaktionen ein Teil der Schlacke ausreicht, um die Reaktandenerwärmung durchzuführen, wurde untersucht, wie sich die Abkühlung mit geringen Temperaturdifferenzen auf die Kühlrate auswirkt. Die Prozesszeit verdoppelt sich dabei, obwohl die Windgeschwindigkeit auf $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ erhöht wurde. Durch die

Kopplung mit einem theoretischen, zusätzlichen Verfahren zur chemischen Wärmerückgewinnung bei 550 °C könnte die gewonnene Energiemenge um 10 % gesteigert werden. Dabei wird keine Aussage darüber getroffen, ob eine derartige Prozessführung wirtschaftlich umsetzbar sein könnte. Abbildung 5.3 zeigt ein zur Abkühlsimulation unter Abbildung 4.7 zugehöriges Diagramm zur Enthalpieübertragung. Zur Verdeutlichung des Verhältnisses zwischen latenter und sensibler thermischer Enthalpie der Schlacke werden diese Anteile getrennt angeführt. Das Diagramm zeigt, dass trotz berücksichtigter Verluste und nötiger Erwärmung der Reaktanden und des Produktgases eine erhebliche Menge der in der Schlacke steckenden Energie durch chemische Methoden zurückgewonnen werden könnte, wodurch das Potential dieser Variante der Wärmerückgewinnung unterstrichen werden kann.

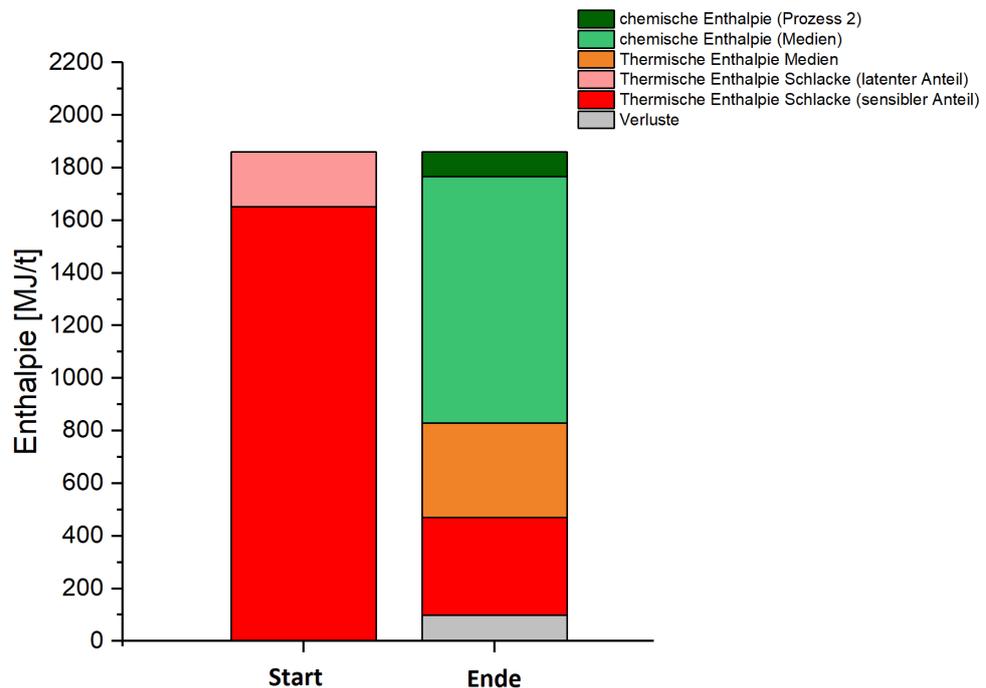


Abbildung 5.3: Enthalpiediagramm der Schlacke vor und nach dem kombinierten Abkühlprozess (Reaktion 3)

Für die Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke mittels chemischer Methoden wird Reaktion 3 favorisiert. Wasserdampf zeigt gute Eigenschaften als Übertragungsmedium. Die Abkühlungsgeschwindigkeit der Hochofenschlacke ist bedeutend höher als bei vergleichbaren Reaktionen, die Wasserstoff produzieren. Die Resttemperatur der Schlacke nach der Reaktion reicht aus, um die Reaktanden erhitzen zu können. Gleichzeitig befindet sich die verfestigte Schlacke auf einem Temperaturniveau, auf dem statt der Reaktandenerwärmung auch eine gekoppelte Methode zur Wärmerückgewinnung angedacht werden könnte. Ein weiterer Vorteil der Reaktion von Wasserdampf mit Kohlenstoff ist, dass die Reaktion ohne zusätzlichen Katalysator ablaufen könnte [50]. Im Gegensatz dazu benötigen Reaktionen zwischen Methan und Wasser einen Katalysator, der Nickel enthält. Dadurch könnte sich die Prozessführung als komplexer erweisen [50, 47].

Tabelle 5.1 zeigt einige Kennwerte hinsichtlich des wirtschaftlichen und umwelttechnischen Potentials der Wärmerückgewinnung über diese favorisierte Reaktion 3.

Tabelle 5.1: Wirtschaftliches und umwelttechnisches Potential der Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke mittels Wasserdampf mit Kohlenstoff

Kosten/Nutzen je Tonne Schlacke [€] (Basis rückgewonnene Energie)	22.1
Kosten/Nutzen je Tonne Schlacke [€] (Basis marktorientierte Preise)	66.7
Produzierbarer Wasserstoff pro Jahr [t]	21642
CO ₂ -Vermeidungspotential je Tonne Schlacke [kg]	114.1

Wird die über die endotherme Reaktion rückgewonnene Energiemenge aus einer Tonne flüssiger Hochofenschlacke mit den unter Kapitel 4.3 ausgewiesenen Gesamtverlusten zu Grunde gelegt und vergleicht diese mit dem Heizwert von Erdgas, so entspricht diese Menge einem Erdgaspreis von 22.1 €. Dabei wird von einem Erdgaspreis von 1 €/Tonne Schlacke ausgegangen. Wird berücksichtigt, dass das gewonnene Synthesegas einen höheren Heizwert als Erdgas aufweist, so könnte der finanzielle Gewinn deutlich größer ausfallen. Für die in Tabelle 5.1 gelisteten 66.7 €/Tonne wird von einem Preis für den Kohlenstoffeinsatz von 0.4 €/kg, für Wasserstoff von 4 €/kg und für Kohlenmonoxid von 0.2 €/kg ausgegangen. Der angenommene Preis für Wasserstoff liegt mit Stand August 2018 noch deutlich unter dem Marktniveau, während der Preis für Kohlenmonoxid vom Heizwert von Erdgas abgeleitet wurde. Die Kosten für Wasser und Kohlendioxid bleiben unberücksichtigt. Die produzierbare Menge Wasserstoff bezieht sich auf einen Hochofen mit 12000 Tonnen täglicher Roheisenproduktion. Für das CO₂-Vermeidungspotential wird der Heizwert der Verbrennung von Kohlenstoff mit der rückgewonnenen Energiemenge verglichen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist es, Wärmerückgewinnungssysteme, die für Hochofenschlacken anwendbar sind, aufzuzeigen und zu bewerten. Über die Erstellung eines Wärmeübergangsmodells soll die Abkühlung von Schlacketropfen in unterschiedlichen Medien verschiedener ausgewählter endothermer Reaktionen simuliert werden. Auf Basis der Ergebnisse sollen die Reaktionen bewertet werden und daraus Schlüsse auf die Umsetzbarkeit möglicher Verfahren und Anlagen gezogen werden.

Die Arbeit beleuchtet initial die Motivation zur Erschließung neuer technischer Möglichkeiten zur Steigerung der Energieeffizienz in der Eisen- und Stahlindustrie. Die Verfahren werden mit Fokus auf den Energieeinsatz zusammengefasst und bereits umgesetzte Effizienzmaßnahmen aufgelistet. Im Anschluss wurde der Fokus auf die Energierückgewinnung aus Hochofenschlacke gelegt. Der wissenschaftliche Hintergrund wird beschrieben und in Studien behandelte Rückgewinnungssysteme, die mit endothermen Reaktionen arbeiten, vorgestellt. Die Erstellung eines eigenen Konzepts beginnt mit der Durchführung einer Exergieanalyse. Die rückgewinnbaren Energiemengen wurde so abgeschätzt und die Größenordnung der Menge an Reaktanden konnte ermittelt werden. Es wurde ein Partikelabkühlungsmodell entwickelt, mit dem sich das Abkühlverhalten einzelner Schlacketropfen bei der Wärmeübertragung auf die ausgewählten endothermen Reaktionen untersuchen lässt. Es konnte gezeigt werden, dass das Modell zur Durchführung einer Machbarkeitsstudie eignet. In dieser wurde das Modell genutzt, um die vollständige Wärmeübertragung der Schlacke zu simulieren und so den Prozess darzustellen. Neben den Abkühlzeiten für die einzelnen Reaktionen konnte der Einfluss wichtiger Parameter errechnet und die Dimensionen einer möglichen Anlage abgeschätzt werden. Aus den Simulationsergebnissen und den zuvor zusammengefassten Erkenntnissen aus der Literatur wurde eine endotherme Reaktion ausgewählt, die für diesen Prozess favorisiert wird: Die in dieser Arbeit zur Wärmerückgewinnung aus flüssiger Hochofenschlacke bevorzugte Reaktion ist jene von Wasserdampf mit Kohlenstoff.

Als nächster Schritt wäre die praktische Umsetzung mittels Versuchsanlage anzudenken, welche die Erkenntnisse der Machbarkeitsstudie nutzt und im realen Betrieb untersucht. Von besonderem Interesse ist dabei vor allem, wie sich das Vorhandensein größerer Mengen an Schlacke auf dessen Abkühlzeit auswirkt. Des weiteren könnte untersucht werden, mit welchen Mengen an Schlacke die Pilotanlage arbeiten kann, um daraus neue Schlüsse in Bezug auf das Anlagendesign zu ziehen. Diese Erfahrungen könnten genutzt werden, um das in dieser Arbeit erstellte Abkühlungsmodell zu erweitern und Parameter wie die Berücksichtigung der Wärmestrahlung zu optimieren.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, welche Menge an Energie in flüssiger Hochofenschlacke steckt und dass sowohl aus politischer, umwelttechnischer, als auch aus wirtschaft-

licher Sicht ein Interesse besteht, diesen Energierohstoff zu nutzen. Es wurde errechnet, dass große Energiemengen über endotherme Reaktionen rückgewonnen werden könnten. Werden 12000 Tonnen tägliche Roheisenproduktion eines Hüttenwerks zu Grunde gelegt, so ließen sich im Jahr auf Basis der rückgewonnenen Energiemenge ca. 27 Millionen Euro, einsparen wobei etwa 150000 Tonnen Kohlendioxid eingespart werden könnten. Bereits seit geraumer Zeit wird an Konzepten zur Wärmerückgewinnung geforscht. Bis zur Umsetzung sind allerdings noch diverse Schritte nötig. Das große Potential, welches die Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke beinhaltet, unterstreicht die Bedeutung weiterer Forschungsarbeit.

Literaturverzeichnis

- [1] BRAUNER, G.: Das europäische Energieeffizienzgesetz und seine Umsetzung. In: *e & i Elektrotechnik und Informationstechnik* 131 (2014), Nr. 4-5, S. 114–118. <http://dx.doi.org/10.1007/s00502-014-0207-z>. – DOI 10.1007/s00502-014-0207-z
- [2] HANDRICH, L. ; KEMFERT, C. ; MATTES, A.: Turning point: Decoupling Greenhouse Gas Emissions from Economic Growth. (2015). https://www.boell.de/sites/default/files/web_1509_e-paper_decoupling.pdf
- [3] BUNDESMINISTERIUM FÜR WISSENSCHAFT, FORSCHUNG UND WIRTSCHAFT: *Bundesgesetz über die Steigerung der Energieeffizienz bei Unternehmen und dem Bund: Bundes-Energieeffizienzgesetz – EEffG*. <https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20008914>. Version: 2015
- [4] Umsetzung des Energieeffizienzgesetzes als Herausforderung für die Sand-, Kies- und Schotterindustrie. In: *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 161 (2016), Nr. 6, S. 299–302. <http://dx.doi.org/10.1007/s00501-016-0497-z>. – DOI 10.1007/s00501-016-0497-z. – ISSN 0005-8912
- [5] STEFFEK, A.: *Skriptum Energierecht: Studienbehelf für Energierecht*, Montanuniversität Leoben, Diss., 2014
- [6] BLESL, M. ; KESSLER, A.: *Energieeffizienz in der Industrie*. Berlin, Heidelberg and s.l. : Springer Berlin Heidelberg, 2013. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-36514-0>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-36514-0>. – ISBN 9783642365133
- [7] ROZITE, V. ; REINAUD, J.: *IEA- IIP Policy Pathway - Energy management Programmes: Presentation given during SEAI forum in Dublin*. https://www.slideshare.net/IIP_Network/iea-iip-policy-pathway-energy-management-programmes. Version: 2012
- [8] FLEITER, T. ; SCHLOMANN, B. ; EICHHAMMER W.: *Energieverbrauch und CO₂-Emissionen industrieller Prozesstechnologien – Einsparpotenziale, Hemmnisse und Instrumente*. 2013. – ISBN 978-3-8396-0515-8
- [9] WEISSBACH, W.: *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*. 10. 1992. – ISBN 978-3-322-93987-6
- [10] SCHOTT, R. ; MALEK, C. ; SCHOTT, H.: *Effizienzsteigerung des Reduktionsmitteleinsatzes im Hochofen zur CO₂-Minderung und Kostenersparnis*. Bd. 84. 2012. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201100224>. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201100224>
- [11] SCHMÖLE, P.: Der Hochofen - Fit für die Zukunft? In: *Eisen und Stahl* (2016), Nr. 6. – ISSN ISSN 0340-4803

- [12] PULM, P. ; RAUPENSTRAUCH, H. ; KLIMA- UND ENERGIEFONDS DER ÖSTERREICHISCHEN BUNDESREGIERUNG (Hrsg.): *Energieeffizienz in der Eisen- und Stahlindustrie*. <https://www.klimafonds.gv.at/wp-content/uploads/sites/6/KLIENEisen-StahlF-u-E-Fahrplan.pdf>. Version: 2014
- [13] BRAUNER, H.: *Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik: Band 2: Produktions- und Produktintegrierter Umweltschutz*. 1996. – ISBN 978-3-642-60943-5
- [14] DAHLMANN, P. ; ENDEMANN, G. ; KERKHOFF, H. ; LÜNGEN, H.: *Wege zur Effizienzsteigerung in der Stahlindustrie: Faktensammlung*. http://effizienz-mit-stahl.de/wp-content/uploads/2015/07/stahl-online.de-Effizienzsteigerung-Stahlindustrie_dt.pdf. Version: 2010
- [15] JAHANSAHI, S. ; MATHIESON, J. ; REIMINK, H.: *Low Emission Steelmaking*. Bd. 2. 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/s40831-016-0065-5>. <http://dx.doi.org/10.1007/s40831-016-0065-5>
- [16] ALMUNIA, J.: *Staatliche Beihilfe N 450/2009 – Deutschland TGR-Projekt – Beihilfe an ArcelorMittal Eisenhüttenstadt GmbH*. http://ec.europa.eu/competition/state_aid/cases/232457/232457_1086240_54_2.pdf. Version: 2010
- [17] VAN DER STEL, J. ; HATTINK, M. ; ZEILSTRA, C. ; LOUWERSE, G. et. a. ; EUROPEAN COMMISSION (Hrsg.): *top gas recycling blast furnace process*. <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/0371a7f6-3e10-40aa-a8ec-16c1bfabdc38/language-en>. Version: 2014
- [18] GERSPACHER, A. ; ARENS, M. ; EICHHAMMER, W.: *Zukunftsmarkt Energieeffiziente Stahlerstellung*. http://www.1aufbau.de/isi-wAssets/docs/e/de/publikationen/Fallstudie_Eisen-Stahl.pdf. Version: 2011
- [19] WIETSCHEL, M. et a.: *Energietechnologien 2050: Schwerpunkte für Forschung und Entwicklung*. http://vg00.met.vgwort.de/na/463c501a9c0419fbc57262f052e7df?l=http://publica.fraunhofer.de/eprints/urn_nbn_de_0011-n-1185350.pdf. Version: 2010 (ISI-Schriftenreihe Innovationspotenziale)
- [20] STATISTA: *Weltweite Roheisenproduktion in den Jahren 2003 bis 2016*. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/309309/umfrage/weltweite-roheisenproduktion/>. Version: 2017
- [21] VEREIN DER KOHLENIMPORTEURE: *Jahresbericht 2016*. http://www.kohlenimporteure.de/files/user_upload/jahresberichte/vdKi_jahresbericht_2016_web.pdf
- [22] WORLDSTEEL ASSOCIATION: *Monthly iron production: 1990 to 2016*. <https://www.worldsteel.org/internet-2017/steel-by-topic/statistics/Statistics-monthly-crude-steel-and-iron-data-/iron-archive.html>
- [23] TRENTMANN, N.: *Die Erbarmungslosigkeit der chinesischen Stahlriesen*. <https://www.welt.de/wirtschaft/article154748798/Die-Erbarmungslosigkeit-der-chinesischen-Stahlriesen.html>. Version: 2016

- [24] MCBRIEN, M. ; SERRENHO, A. ; ALLWOOD, J.: *Potential for energy savings by heat recovery in an integrated steel supply chain*. Bd. 103. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.04.099>. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.04.099>
- [25] NAKANO, J. ; BENNETT J.: CO₂ and H₂O gas conversion into CO and H₂ using highly exothermic reactions induced by mixed industrial slags. In: *International Journal of Hydrogen Energy* (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.104>. – ISSN 03603199
- [26] DUAN, W. ; YU, Q. ; WANG, Z. ; LIU, J. ; QIN, Q.: *Life cycle and economic assessment of multi-stage blast furnace slag waste heat recovery system*. Bd. 142. 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.048>. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.048>
- [27] SUN, Y. ; ZHANG, Z.: *Disposal of High-Temperature Slags: A Review of Integration of Heat Recovery and Material Recycling*. Bd. 3. 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/s40553-016-0075-z>. <http://dx.doi.org/10.1007/s40553-016-0075-z>
- [28] *Energy Solutions to Combat Global Warming*. Bd. 33. Cham : Springer International Publishing, 2017. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-26950-4>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-26950-4>. – ISBN 978-3-319-26950-4
- [29] DOSCHEK, K. ; RAUPENSTRAUCH, H.: *FORWÄRTS – Wärmerückgewinnung mittels Trockenschlackegranulation*. <http://dx.doi.org/10.1007/s00501-015-0369-y>. Version: 2015
- [30] MATHESIUS, W.: Hochofenschlacken: Produkte für den modernen Hoch- und Tiefbau. 2006, 184–207. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-91940-4_14. – DOI 10.1007/978-3-642-91940-4_14
- [31] THIENEL, et a.: *Schlacken und Huettensand*, Universität München, Diss., Herbsttrimester 2017. <https://www.unibw.de/werkstoffe/lehre/masterstudium/skripte-anorganische-bindemittel/schlacken-und-huttensand.pdf/download>
- [32] SCHNEIDER, M. ; MENG, B.: Ressourcenschonung bei der Zementherstellung am Beispiel des Einsatzes von Hüttensand. (1998), 1–3. <http://dx.doi.org/10.1515/9783111443607.1>. – DOI 10.1515/9783111443607.1
- [33] EHRENBERG, A.: *Hüttensand - Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft*. <https://docplayer.org/32916779-Huettensand-ein-leistungsfahiger-baustoff-mit-tradition-und-zukunft.html>. Version: 2006
- [34] GARA A. ; SCHRIMPF S.: Behandlung von Reststoffen und Abfällen in der Eisen- und Stahlindustrie. 1998. <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/M092.pdf>
- [35] YU, P. ; WANG, S. ; LI, Y. ; XU, G. ; ARUMUGHAM, A. J. ; ULKHAQ, M. M. ; KOCISKO, M. ; GOYAL, R. K. ; YUSMAWIZA, W. A. ; QIU, X.: A Review of Granulation Process for

- Blast Furnace Slag. In: *MATEC Web of Conferences* 68, S. 06007. <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/20166806007>. – DOI 10.1051/mateconf/20166806007
- [36] WU ET AL.: Cold experiment of slag centrifugal granulation by rotary atomizer: Effect of atomizer configuration. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.08.039>
- [37] DUAN, W. ; YU, Q. ; XIE, H. ; QIN, Q. ; ZUO, Z.: *Thermodynamic analysis of hydrogen-rich gas generation from coal/steam gasification using blast furnace slag as heat carrier*. Bd. 39. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.125>. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.125>
- [38] SUN, Z. et a.: *Integrated Heat Recovery And Material*. 2015. <https://doi.org/10.1002/9781119333197.ch133>
- [39] SA, J.: *Fuel Production with Heterogeneous Catalysis*. 2015. – ISBN 9781138077195
- [40] BLUMENTHAL, G. ; LINKE, D. ; VIETH, S.: *Chemie: Grundwissen für Ingenieure*. 2006. – ISBN 978-3-8351-9047-4
- [41] FIDALGO, B. ; MENENDEZ, J. A.: syngas production by CO₂ reforming of CH₄ under microwave heating. (2013). <http://digital.csic.es/bitstream/10261/95456/1/syngas%20production%20by%20CO2%20reformign%20of%20CH4%20under%20microwave%20heating.pdf>
- [42] LUO, Fu ; ET. AL: The production of hydrogen-rich gas by catalytic pyrolysis of biomass using waste heat from blast-furnace slag. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.09.072>
- [43] SUN, Y. ; ZHANG, Z. ; LIU, L. ; WANG, X.: *Integration of biomass/steam gasification with heat recovery from hot slags: Thermodynamic characteristics*. Bd. 41. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.110>. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.110>
- [44] ANDRES, J. M. ; NARROS, A., RODRÍGUEZ: Behaviour of dolomite, olivine Behavior of dolomite, olivine and alumina as primary catalysts in air–steam gasification of sewage sludge. (2011). <https://core.ac.uk/download/pdf/11999377.pdf>
- [45] SUN, Y. (Hrsg.): *Heat Recovery From High Temperature Slags: Chemical Methods*. 2016. – ISBN 978-3-319-48619-2
- [46] SUN, Y. ; ZHANG, Z. ; LIU, L. ; WANG, X.: *Integrated carbon dioxide/sludge gasification using waste heat from hot slags: Syngas production and sulfur dioxide fixation*. Bd. 181. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.061>. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.061>
- [47] N. MARUOKA, T. MIZUOCHI, H. PURWANTO, T. AKIYAMA: *Feasibility Study for Recovering Waste Heat in the Steelmaking Industry Using a Chemical Recuperator*. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.257>. Version: 44, 2004
- [48] PURWANTO, H. ; AKIYAMA T.: Hydrogen production from biogas using hot slag. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. – ISSN 03603199

- [49] AKIYAMA, T. ; SHIMADA, T. ; KASAI, E. ; YAGI, J.: Feasibility of waste heat recovery from molten slag. (2000). http://www.econ.tohoku.ac.jp/~kawabata/Omurapro/omuraCDM/symp_jc/07akiya.pdf
- [50] LI, P.: *Thermodynamic analysis of waste heat recovery of molten blast furnace slag*. Bd. 42. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.135>. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.135>
- [51] WANG, H. ; DING, B. ; LIU, X. ; ZHU, X. ; HE, X. ; LIAO, Q.: *Solidification behaviors of a molten blast furnace slag droplet cooled by air*. Bd. 127. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.07.215>. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.07.215>
- [52] RAUPENSTRAUCH, H.: *Vorlesungsunterlagen Wärmeübertragung*, Montanuniversität Leoben, Diss., 2013
- [53] DING, Bin ; WANG, Hong ; ZHU, Xun ; HE, Xian-Yan ; LIAO, Qiang ; TAN, Yu: *Crystallization Behaviors of Blast Furnace (BF) Slag in a Phase-Change Cooling Process*. Bd. 30. 2016. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b03000>. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b03000>
- [54] MIZUOCHI T., et a.: Feasibility of Rotary Cup Atomizer for Slag Granulation. (2001). <https://doi.org/10.2355/isijinternational.41.1423>
- [55] LINDVALL ET AL.: Swerea MEFOS experiences on dry blast furnace slag granulation. In: *Dry Slag Granulation, Literature 01, Forwärts 2.0* 2017
- [56] JAHANSHAH, S. et a.: Some Fundamental Aspects of Dry Slag Granulation Process. 2012. https://www.researchgate.net/publication/264383961_Some_fundamental_aspects_of_the_dry_slag_granulation_process

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vergleich globales Wachstum zu Energieverbrauch [1]	2
1.2	Primärenergieverbrauch nach Industriebranchen im Jahr 2009 [7]	4
1.3	Arten der Stahlerzeugung [8]	5
1.4	Reduktionsmittelverbrauch im Hochofen in Deutschland [8]	7
1.5	Energieverbrauch des Hochofens im realen und idealen Betrieb [11]	8
1.6	CO ₂ -Emissionen bei unterschiedlichen Prozessvarianten [11]	9
1.7	Gichtgaszusammensetzung bei verschiedenen Betriebsweisen [11]	10
1.8	Schematische Darstellung Kokstrockenkühlung [13]	12
1.9	Konzept der Gichtgasrückführung[14]	13
1.10	Fließschema der Kuppelenergien, heizwertreiche Gase, in einem integrierten Hüttenwerk [14]	14
2.1	Entwicklung der weltweiten Roheisenproduktion [20]	19
2.2	Entwicklung der Roheisenproduktion in China [21, 22]	19
2.3	Verwendung und Verwertung von Hüttensand in Europa [29]	21
2.4	Hauptprodukte der Aufbereitung von Hochofenschlacke [30]	22
2.5	Nassgranulationsanlage[31]	24
2.6	Konzeptdarstellung der ABG Methode [28]	26
2.7	Apparatur zur Trockenschlackengranulation [36]	27
2.8	Pyrolyse und Vergasung von Kohle zur Wärmerückgewinnung [38]	29
2.9	Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung von Synthesegas [37]	29
2.10	Einfluss von Druck auf die Zusammensetzung von Synthesegas [37]	30
2.11	Konzept zur Vergasung von Biomasse [42]	32
2.12	Ergebnisse von Sun et al. [43] bezüglich Heizwert des Synthesegases und möglicher Rückstände bei Variation von Temperatur und Dampfeinsatz	33
2.13	Konzept zur Vergasung von Schlamm [45]	33
2.14	CO-Gehalt während des Prozesses der Vergasung von Klärschlamm [45]	34
2.15	Konzept zur Methanreformierung [28]	36
2.16	Katalytischer Einfluss von Hochofenschlacke auf die CO- und H ₂ -Ausbeute, sowie den Heizwert [43]	37
2.17	Katalytischer Einfluss von Hochofenschlacke auf die CO- und H ₂ -Ausbeute, sowie den Heizwert [43]	38
3.1	Exergie Analysen der Reaktionen nach Ishida	43
3.2	Graphische quantitative Darstellung der Exergieanalyse	44
3.3	Einteilung des Schlackepartikels bei der Abkühlung in drei Phasen [51]	46

3.4	Abkühlkurve eines Schlacketropfens mit definierter Umwandlungstemperatur [51]	47
3.5	Abkühlkurve mit Umwandlungstemperaturbereich [51]	48
3.6	Abkühlverhalten der Schlacke nach [51]	49
3.7	Entwicklung der Kühlrate der Schlacke für $r/r_1=0.5$ nach Wang et al. [51] . . .	49
3.8	Abkühlungsverlauf des Partikels mit Luft bei 298 K laut Modellansatz	53
3.9	geglättete Kurve für Abkühlrate bei $r/r_1=0.5$	54
3.10	Vergleich des eigenen Modells 3.10b mit Wang et al. [51] 3.10a bei unterschiedlicher Berücksichtigung der Wärmeleitfähigkeit	56
3.11	Verlauf der Mischphase und Schichtdicke bei der Aushärtung bei $d = 0.002$ m, $v = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und $T_{Luft}=298 \text{ K}$	57
4.1	Abkühlung eines Schlackepartikels im freien Fall bis zur entsprechenden Reaktionstemperatur	61
4.2	Vergrößerte Darstellung des Aushärtungsbereichs des Schlackepartikels	62
4.3	Kurve der Abkühlraten für Reaktionen 4, 5 und 7	63
4.4	Prozessablauf hinsichtlich Temperaturverlauf und übertragene Wärme für Reaktion 3	66
4.5	Diagramme zur Analyse der praxisorientierten Simulation	67
4.6	68
4.7	Abkühlung der Schlacke mit kombinierten endothermen Prozessen	70
4.8	Flussdiagramm eines Anlagenkonzepts zur Wärmerückgewinnung aus flüssiger Hochofenschlacke	71
4.9	Detailliertere Darstellung des Abkühlreaktors	71
5.1	Vergleich der nötigen Masse an Abkühlmedien zum Erreichen definierter Temperaturen von einer Tonne Hochofenschlacke	76
5.2	Energie und Massenströme bei Wärmerückgewinnung mit Reaktion 3 (5.2a) und Reaktion 5 (5.2b)	76
5.3	Enthalpiediagramm der Schlacke vor und nach dem kombinierten Abkühlprozess (Reaktion 3)	77

Tabellenverzeichnis

3.1	Ausgewählte endotherme Reaktionen	40
3.2	Ergebnisse Exergieanalyse	45
3.3	Stoffwerte Hochofenschlacke [51]	50
3.4	Stoffwerte Luft [52]	52
4.1	Stoffwerte Schlacke für Abkühlung im freien Fall [51]	60
4.2	Wertetabelle der Simulation eines Schlacketropfens mit $d = 0.002$ m im freien Fall	61
4.3	Restwärme der Schlacke nach Erwärmung der Reaktanden	64
4.4	Abschätzung der Dimensionen der Anlage bei einem Schlackedurchsatz von $41.67 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$	67
5.1	Wirtschaftliches und umwelttechnisches Potential der Wärmerückgewinnung aus Hochofenschlacke mittels Wasserdampf mit Kohlenstoff	78