

Analyse- und Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Eigenschaften von Hüttenkoks für moderne Hochöfen

A. Pichler & S. Feichtinger
Montanuniversität Leoben; Österreich

ABSTRACT/SUMMARY: Hüttenkoks hat als wichtiger Einsatzstoff eine wesentliche Auswirkung auf die Produktivität eines modernen Hochofens. Durch den vermehrten Einsatz von Ersatzreduktionsmitteln, wie Kohle oder Erdgas, haben sich die Aufgaben des Kokses im Laufe der Zeit verändert. Während seine Rolle als Brennstoff und Reduktionsmittel zunehmend an Bedeutung verliert, so hat er im modernen Hochofenbetrieb hauptsächlich für die Durchgasbarkeit und Stabilität der Schüttung zu sorgen. Um seine Eignung für den Hochofeneinsatz zu charakterisieren, wurden Testmethoden eingeführt, die das Verhalten des Kokses im Hochofen zu beschreiben versuchen. Zur Ermittlung der Abriebsfestigkeit werden genormte Trommeltests herangezogen, die im industriellen Gebrauch als Schnelltests zur Koksqualitätsfeststellung dienen. Da die Hochofenatmosphäre einen wesentlichen Einfluss auf die Schwächung des Kokses hat, werden außerdem genormte Reaktivitätstests durchgeführt, die den Einfluss von CO_2 auf die Koksstruktur beschreiben. Die heute genormten Methoden wurden jedoch in einer Zeit entwickelt, in der Hochöfen unter anderen Bedingungen betrieben wurden als heute. So haben sich neben den konventionellen Tests alternative Prüfmethode entwickelt, welche die Beanspruchungen des Kokses unter Hochofenbedingungen zu simulieren versuchen.

1. KOKS IM HOCHOFEN

Hüttenkoks ist neben dem Möller der Haupteinsatzstoff im Hochofen. War der Koks früher aufgrund des hohen Kohlenstoffgehaltes das Hauptreduktionsmittel, hat sich durch neue Technologien im Bereich der Ersatzreduktionsmittel (Erdgas, Schweröl, Pulverized Coal) ein neues Aufgabenfeld für den Koks definiert. Der Drang nach immer niedrigeren Koksdaten wird dadurch angetrieben, dass es sich bei Koks um den teuersten Einsatzstoff handelt.^[1]

1.1 Die Aufgaben des Kokses im Hochofen

Koks liefert die Energie für mehrere Prozesse, er ist also der Hauptbrennstoff. Erstens muss er das reduzierte Roheisen und die Schlacke schmelzen, zweitens muss Energie zur Umsetzung von endothermen Reaktionen (z.B. Reduktion, Boudouard-Reaktion) zur Verfügung gestellt werden. Diese thermische Aufgabe wird zu 80% vom Kohlenstoff im Koks und in den Ersatzreduktionsmitteln erledigt, zu 20% kommt die thermische Energie vom Heißwind.^[2]

Die chemische Aufgabe des Kokses liegt in der Bildung einer günstigeren, niedrighmelzenderen Fe-C-Zusammensetzung. Voraussetzung für die Aufkohlung ist der intensive Kontakt von intaktem Koks mit flüssigem Eisen im unteren Ofenbereich. FeO wird aus der Schlacke herausreduziert, wodurch es zu zusätzlichem Koksverbrauch kommt.^[3]

Die wichtigste mechanische Eigenschaft ist die Aufrechterhaltung der Durchgasbarkeit. Da ab einem bestimmten Temperaturbereich die Möllerschüttungen erweichen und gasundurchlässige Schichten bilden, sind hier durchgasbare Kokslagen oder „Koksfenster“ von Bedeutung.^[2]

Während die thermischen und chemischen Aufgaben von Ersatzreduktionsmitteln übernommen werden können, wird die Durchgasbarkeit nur durch Kokslagen in der Schüttung sichergestellt.

1.2 Beanspruchungen des Kokes im Hochofen

Über die letzten Jahrzehnte hinweg ließ sich ein Trend zu größeren Hochöfen, gepaart mit niedrigeren Koks- und höheren Kohle- bzw. PCI- Raten beobachten. Da Kohle über die Windformen eingedüst wird und gleichzeitig aber die Koksrate sinken, werden die tragenden Koksschüttungen immer dünner. Somit steigt das Verhältnis Möller zu Koks an. Dies resultiert wiederum in einer längeren Verweilzeit des Kokes im Hochofen, da somit die Sinkgeschwindigkeit der Schüttung bei gleich bleibender Produktivität kleiner wird. Koks ist den mechanischen, thermischen und chemischen Beanspruchungen durch hohe PCI- Raten länger ausgesetzt.^[4]

Die Beanspruchungen des Kokes im modernen Hochofen können unter vier Punkten zusammengefasst werden:

- Mechanische Spannungen und Abrieb
- Kohlenstoffverbrauch unter Einwirkung oxidierender Gase
- Thermomechanische Beanspruchung
- Thermochemischer Angriff inklusive zirkulierender Alkalien

Im Bereich der Gicht und des oberen Teils des Ofenschachts dominieren die rein mechanischen Beanspruchungen. Eine hohe Kaltfestigkeit des Kokes soll die Entstehung von feinen Stäuben durch Abrieb und Zertrümmerung verhindern.

Aufgrund der hohen Temperatur von mehr als 900 °C in der Boudouard-Zone läuft die temperaturabhängige Boudouard-Reaktion beziehungsweise die heterogene Wassergasreaktion in Richtung CO-Bildung ab. Der Kohlenstoff des Kokes wird durch die endotherme Reaktion mit CO₂ bzw. H₂O unter Bildung von CO bzw. H₂ und CO verbraucht:



Die Einwirkung von Alkalien spielt eine große Rolle, da sie die Reaktivität des Kokes erhöhen und damit die Widerstandsfähigkeit gegen thermomechanische Belastungen verringern.^[5]

Um diesen Beanspruchungen entgegen zu wirken und hohe Produktivität zu sichern, ergeben sich folgende Qualitätsanforderungen:

- Geringe Koksgrößenstreuung
- Steigerung der Koksgröße (bis 80 mm)
- Hohe mechanische Festigkeit
- Eingeschränkte Reaktivität bei niedrigen Temperaturen
- Niedrige Gehalte an Asche, Schwefel, Alkalien^[2]

2. TROMMEL- UND ABRIEBSFESTIGKEIT

Zur Charakterisierung der Kaltfestigkeit beziehungsweise des Abriebes werden verschiedene Trommelprüfverfahren angewandt. Die Bestimmung der Trommelfestigkeit zielt darauf ab, die Widerstandsfähigkeit des Kokses am Transportweg von Kokerei zu Hochofen beziehungsweise beim Durchwandern des Hochofens von der Gicht bis zum Gestell zu charakterisieren.^[6]

Die Prüfapparatur besteht aus einer aus Stahlblech gefertigten, rotierenden Trommel, auf deren Innenseite zwischen 2 (ASTM) und 4 (ISO 556) Winkelstähle aufgenietet oder aufgeschweißt sind. Am Anfang jedes dieser Verfahren steht die Probennahme und eine anschließende Korngrößenabsiebung, um eine gewisse Koksmenge mit einer bestimmten Mindestgröße zu erhalten. Die beiden in der ISO-Norm 556 - 1980 festgeschriebenen Tests, MICUM und IRSID, unterscheiden sich durch die Korngröße der eingesetzten Probe. Nach einer vorgeschriebenen Anzahl von Umdrehungen der Koksprobe in der Prüftrommel erfolgen eine neuerliche Absiebung und eine anschließende Charakterisierung der Probe nach verschiedenen Indizes und Faktoren.^{[7][8]}

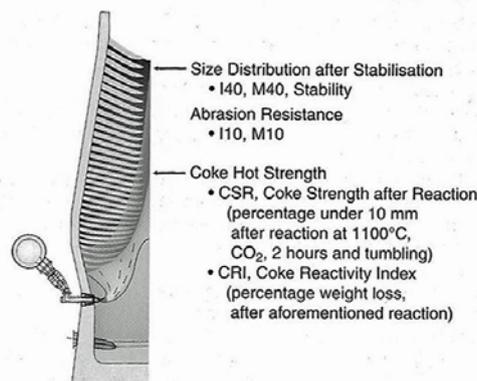
Die Indizes M40/I40 geben den Koksanteil über 40 mm nach der vorgeschriebenen Anzahl an Umdrehungen in der Prüftrommel an. Der Abrieb M10/I10 beschreibt den erhaltenen Feinanteil unter 10 mm als Gewichtsprozent des Probengesamtgewichts.^[8]

Tests mit einer höheren Anzahl an Trommelumdrehungen (IRSID) reagieren unempfindlicher gegenüber Voreinflüssen auf den Koks, beispielsweise Transport, jedoch wird der Koks ab 200 Umdrehungen einem vollständig anderen Verschleißmechanismus als im Hochofen selbst ausgesetzt. So wird er zunehmend abgerundet, während er im Hochofen seine unregelmäßige Form behält.^[9]

3. KOKSREAKTIVITÄTSTESTS

Die Tests zur Prüfung der Korngrößenabnahme und oberen Ofengedenden an Widerstandsfähigkeit geg

Die Tests versuchen weit wirken, möglichst realisti den damit laufenden Ver sein Verbrauch nach dem geringen Konzentration v Schichten reagieren, das r Schichten vordringen. Die Koksfeinstäuben vermute



ch mit der t. Im besten Fall in den Warmfestigkeit und die ordergrund.^[10]

ie Koksoberfläche der Koksoberfläche und ser Feststoff ist, scheint der vergleichsweise fens. Die äußeren t nicht in die inneren thehen von

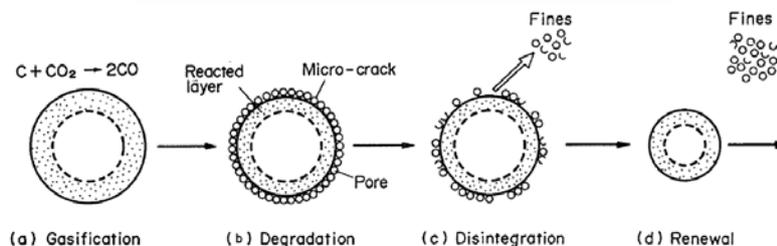


Fig. 1: Reaktionen an der Koksoberfläche^[11]

Grundsätzlich zielen jedoch Koksreaktivitätstests darauf ab, den Kohlenstoffanteil des Koks, welcher mit CO_2 reagiert, zu bestimmen.

2.1 *Coke Reactivity Index (CRI) & Coke Strength after Reaction (CSR) (genormt)*

Die Tests wurden von der Nippon Steel Corporation entwickelt („NSC-Tests“) und sind seit 1993 in einer ASTM-Norm, seit 2006 in einer ISO-Norm festgelegt.

Der CRI-Index beschreibt das Verhalten des Koks in einer CO_2 -haltigen Atmosphäre. CO_2 reagiert nach dem Boudouard-Gleichgewicht endotherm mit der Koksfläche und führt zu einem erhöhten Koksverbrauch des Hochofens. In der Praxis hat sich gezeigt, dass das Verhalten mit CO_2 nur bedingt mit dem Verhalten des Koks in einem CO_2 -CO-Gemisch vergleichbar ist, welches dem Reduktionsgas im Hochofen entspricht. Dazu kommt noch, dass Koks im Hochofen in erster Linie an der Oberfläche von den Reaktionsgasen angegriffen wird, wohingegen im NSC-Test die Reaktionsgase durch den gesamten porösen Feststoff dringen. Außerdem enthält die Hochofenatmosphäre eine Reihe anderer Gase, die mit der Koksfläche wechselwirken. Allen voran Wasserdampf, der mit Kohlenstoff nach der heterogenen Wassergasreaktion zu H_2 und CO reagiert.^[5]

Zusammenfassend zeigen Studien aber, dass die Wirkung des CO_2 überwiegt und daher der Koks im CRI-Test einem höheren Gewichtsverlust ausgesetzt ist als unter realen Hochofenbedingungen.

Der Prüfapparat besteht aus einem Behälter, in dem die Koksprobe platziert wird, und einem Elektrofen, der sich rund um diesen Behälter befindet. Die Probe besteht aus 200 g Koks mit einer Größenverteilung von 19 - 22,4 mm. Nach einer N_2 -Spülung wird die Reaktionskammer für 2 h mit 5 l/min CO_2 durchspült. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Probe gewogen.^{[7][8]}

Der CRI-Index beschreibt den Gewichtsverlust des Koks als prozentuellen Anteil am Einsatzgewicht. Der Gewichtsverlust entspricht dem nach dem Boudouard-Gleichgewicht reagierten Kohlenstoff.

Der CSR-Wert beschreibt die Abrasion des durch chemische Angriffe geschwächten Koks, nachdem dieser mit CO_2 reagiert hat. Dabei wird der Koks aus dem CRI-Test in eine Prüftrommel mit 700 mm Durchmesser gegeben. Bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 20 U/min wird die Trommel 600-mal in 30 min gedreht. Danach wird der Koks mit 9,5 mm gesiebt und der Anteil über 9,5 mm abgewogen. Der CSR-Index beschreibt den Prozentsatz des intakten, mit CO_2 reagierten Koks (>9,5 mm) nach dem Trommeltest.^[12]

Fig.2 zeigt die einzelnen Hochofenbereiche und die verwendeten Testmethoden, die benutzt werden, um die Beanspruchungen in den relevanten Ofengegenden bestmöglich nachzustellen.

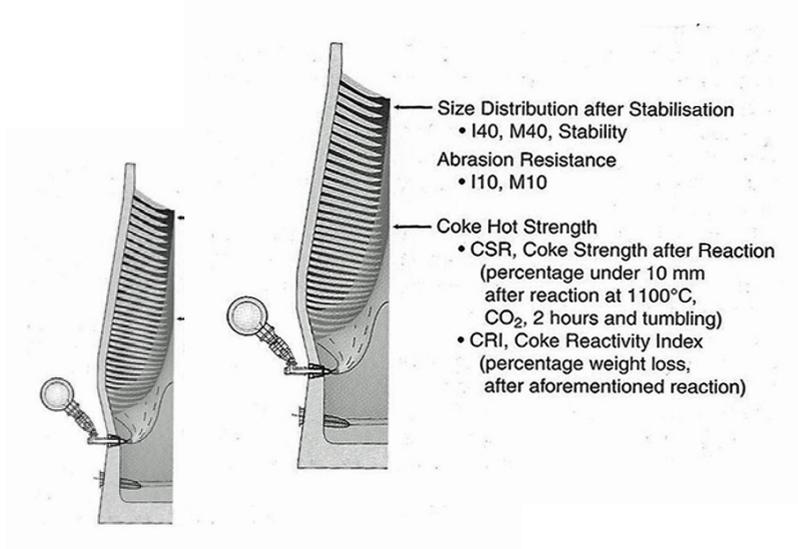


Fig. 2: für die Koksprüfung relevante Ofenbereiche in schematischer Ansicht^[1]

In **Tab. 1** werden die genormten Prüfmethoden, sowohl die Trommeltests als auch die Reaktivitätstests, gegenübergestellt. Den Tests werden bestimmte Hochofenbereiche zugeschrieben, in welchen sie versuchen die Beanspruchungen auf den Koks abzubilden.

Tab. 1: Überblick - genormte Prüfmethoden

	Mechanische Beanspruchung	Thermische Beanspruchung	Chemische Beanspruchung	Vergleich zum HO-Prozess
Micum-Test	Abrieb	Nein	Nein	Kaltfestigkeit im oberen HO-Bereich
Irsid-Test	Abrieb	Nein	Nein	Kaltfestigkeit im oberen HO-Bereich
CRI/CSR	Abrieb	1100°C	CO ₂	Festigkeit nach Reaktion mit CO ₂ & Reaktivität mit CO ₂

2.2 ECE-INCAR-Test

Der ECE-INCAR-Test unterscheidet sich vom CRI-Test durch eine kleinere Probenmenge (7 g) und geringere Partikelgröße (1-3 mm) des Kokseinsatzes. Zwischen CRI-Index und ECE-INCAR-Index besteht ein annähernd linearer Zusammenhang. Dem Vorteil der geringeren Prüfdauer steht der Nachteil der fehlenden Repräsentativität aufgrund der kleinen Probenmenge gegenüber.^[13]

2.3 Test unter Hochofenbedingungen

Diese alternative Prüfmethode wurde von Hoogovens Research&Development entwickelt. Um auch etwaige typische Hochofenverunreinigungen, wie zum Beispiel Fe_2O_3 , CaO und K_2O zu simulieren, wird für diesen Test eine Koksprobe aus dem Hochofenschacht entnommen und anschließend der Anteil zwischen 19 - 22,5 mm in ein Reaktionsgefäß mit 68 cm Durchmesser eingesetzt. Der Einfluss der Verunreinigungen zeigt sich in einem erhöhten Gehalt an katalysierender Asche, wodurch die Koksreaktivität gegenüber Koks direkt aus der Kokerei stark erhöht ist.^[14]

Das Reaktionsgefäß befindet sich in einem elektrisch beheizten Ofen. Über Gasleitungen können verschiedene Gase zugeführt werden. Der Masseverlust (entspricht dem mit CO_2 zu CO umgewandelten Kohlenstoff) wird laufend gemessen. Weiters können über die Steuerungseinheit der Temperaturverlauf und die Gaszusammensetzung variiert werden. Im Test wird versucht, vor allem den Bereich des Ofenschachtes zu simulieren.^[14]

Im Vergleich mit dem CRI-Test zeigt sich, dass der Kohlenstoffabbau durch Reaktion mit CO_2 , beziehungsweise im Test unter Hochofenbedingungen auch mit H_2O , im NSC-Test viel weiter fortschreitet, als im Test unter Hochofenbedingungen. So weist die NSC-Methode eine deutlich höhere Empfindlichkeit gegenüber der alternativen Methode auf. Aus **Fig.3** kann der lineare Zusammenhang und die höhere Empfindlichkeit des NSC-Tests entnommen werden.^[14]

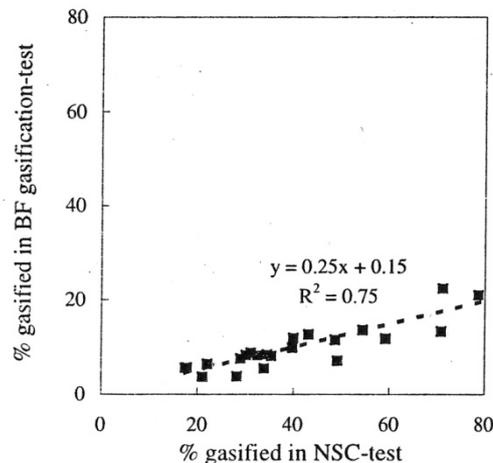


Fig. 3: Zusammenhang zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten im NSC-Test und unter HO-Bedingungen^[14]

Mikroskopische Untersuchungen konnten auch wie erwartet einen Unterschied im Reaktionsmechanismus zwischen den beiden Tests unterstreichen, nämlich einen kinetisch limitierten Prozess im NSC-Test und einen eher die oberflächennahen Schichten betreffenden diffusionslimitierten Mechanismus im Test unter Hochofenbedingungen.^[14]

2.4 Koksreaktivitätstest in Gasgemischen unter schwingender Beanspruchung

Besonderes Augenmerk wird bei dieser alternativen Prüfmethode auf die Entstehung von Feinstäuben im Hochofen gelegt. Der im Raceway erzeugte Kohlenstoff-Feinstaub verlässt den Hochofen unreaktiert über die Gicht. Der Hochofen verliert einen Anteil an Koks, der nun nicht mehr als Brennstoff und Reduktionsmittel wirken kann. Der zweite wesentliche Nachteil dieser Feinstäube ist die Ablagerung in Anlagenbereichen des Hochofens mit verlangsamter Gasgeschwindigkeit. Es kommt zu erhöhten lokalen Strömungswiderständen.^[11]

Der Versuchsapparat ist grundsätzlich dem NSC-Aufbau ähnlich. Die Reaktionsgaszusammensetzung kann jedoch variiert werden. Ein pneumatischer Zylinder simuliert schwingende Prozessbedingungen. Die Koksgröße kann von 10 bis 30 mm variiert werden. Der mit dem Reaktionsgas mitströmende Feinstaub wird gekühlt und mit einem Zyklon eingefangen. Die Masse des abgefangenen Feinstaubes wird kontinuierlich gemessen.^[11]

Die Vibrationen verursachen Kollisionen der Koksteilchen untereinander, was zur Bildung von Mikrorissen führt. Die Risse pflanzen sich fort und führen unter chemischen Einwirkungen der Reduktionsgase zu Abplatzungen an der Oberfläche, wodurch Feinstaub entsteht. Also ist der Feinstaubprozentsatz ein direkter Indikator der Reaktivität, aber auch des Abriebes auf Grund der mechanischen Reibungen zwischen den Kokskörnern während der Vibration des Versuchsapparates.^[11]

Während sich die NSC-Tests auf die konstanten Temperaturbereiche um 1100°C im Hochofen beziehen, deckt der Schwingungstest auch die unteren HO-Bereiche bis zu 1500°C ab. Dennoch zeigen sich eindeutige Zusammenhänge zwischen CRI/CSR und den Feinstaubanteilen beim Schwingungstest.

In **Tab. 2** werden die alternativen Prüfmethode gegenübergestellt. Hochofenrelevante Beanspruchungen, die durch die Tests dargestellt werden, sind im rechten Bereich beschrieben.

Tab. 2: Überblick - alternative Prüfmethode

	Mechanische Beanspruchung	Thermische Beanspruchung	Chemische Beanspruchung	Vergleich zum HO-Prozess
ECE-INCAR	Abrieb	1000°C	CO ₂	Reaktivität mit CO ₂
Test unter HO-Bedingungen	Abrieb	1000-1350°C	N ₂ -CO-CO ₂ -H ₂ -H ₂ O (variiierend)	Festigkeit nach Reaktion mit HO-Gas & Reaktivität mit realem HO-Prozessgas
Test unter schwingender Beanspruchung	Vibration	1000-1500°C	N ₂ -CO-CO ₂ -H ₂ -H ₂ O (variiierend)	Reaktivität mit realem HO-Prozessgas; Vibration als reale mechanische Belastung

4. DISKUSSION

Ob die Simulation der Abwärtsbewegung der Koksschichten durch Trommeltests ausreichend beschrieben ist, lässt sich bezweifeln. Diese Tests als erste Prüfmethode zur Qualitätsprüfung des einzusetzenden Kokses zu bezeichnen wäre korrekter, zumal sie bei Raumtemperatur und atmosphärischer Luftzusammensetzung durchgeführt werden. Tagesschwankungen in der Koksqualität sind leicht erkennbar und der Prozess kann schnell auf die neuen Koksseigenschaften abgestimmt werden. Wird die Prüfzeit von 4-20 Minuten bei den Trommeltests mit den Prüfzeiten der Reaktivitätstests (etwa 120 Minuten) verglichen, so kann in etwa einem Zehntel der Zeit auf die physikalischen Grundeigenschaften des Kokses geschlossen werden

Es gibt durchaus alternative Koksreaktivitätstests, die den Hochofenprozess und damit den Koksverschleiß im Hochofen sehr gut simulieren. Mit einer Simulation des Hochofenprozesses sind jedoch zwangsweise eine kleinere Empfindlichkeit der Prüfmethode und eine längere Versuchsdauer verbunden. Vor allem die kleinere Empfindlichkeit der Methode unter HO-Bedingungen stellt ein Problem dar, da ein Vergleich verschiedener Kokssorten somit nur mit einer großen Probenmenge - um zufällige Fehler auszuschließen - anzustellen ist. Bei hohen Versuchstemperaturen ist ein diffusionslimitierter Prozess, wie im Hochofen, mit längeren Versuchsdauern verbunden. Tests, die eine kleinere Partikelgröße prüfen, können auf Grund des damit resultierenden Abbaus von Diffusionslimits eine kürzere Prüfdauer realisieren. Ohnehin ist jedoch in Frage zu stellen, ob es notwendig ist die HO-Bedingungen zu simulieren. Vor allem Koksqualitätsunterschiede können sehr gut mit der NSC-Methode festgestellt werden. Um einen Kompromiss zwischen aggressiven, schnellen Testmethoden und solchen unter HO-Bedingungen zu finden, wäre es denkbar, große Korngrößen (Diffusionslimits bleiben eher erhalten) bei gleichzeitiger Mischung des Reaktionsgases mit H₂O (schnellere Reaktion) zu testen. Dabei wäre jedoch zu prüfen, ob eine hohe Testempfindlichkeit so noch sichergestellt werden kann.

5. BIBLIOGRAPHIES

- [1] Geerdes, M., H. Toxopeus, C. van der Vliet: Modern blast furnace ironmaking, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (2004)
- [2] Grosspietsch, K.H., H.B. Lungen: Coke quality requirements by european blast furnace operators, Stahl und Eisen, 120, (2000), 35-42.
- [3] Czichos, H., M. Hennecke: Hütte, das Ingenieurwissen, 33.ed., Springer –Verlag Berlin Heidelberg, (2008)
- [4] Díez, M.A., R. Alvarez, C. Barriocanal: Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking, International Journal of Coal Geology, 50, (2002), 389-412.
- [5] Gupta, S., D. French, R. Sakurovs, M. Grigore, H. Sun, T. Cham, T. Hilding, M. Hallin, B. Lindblom, V. Sahajwalla: Minerals and iron-making reactions in blast furnaces, Progress in Energy and Combustion Science, 34, (2008), 155-197.
- [6] Pochwisnew, A.N.: Der Hochofenbetrieb, Verlag Technik, Berlin, (1954)
- [7] Annual Book of ASTM Standards; Gaseous Fuels; Coal and Coke, Philadelphia, (1998)
- [8] Prüfung Fester Brennstoffe: Normen, Technische Regeln, DIN-Taschenbuch-Beuth, Berlin Köln, (1988)
- [9] Dartnell, J.: Coke in the blast furnace, Coal, coke and the blast furnace, The Metals Society Conference, Middlesbrough, England, (1977)
- [10] Álvarez, R., M.A. Díez, C. Barriocanal, E. Díaz-Faes, J.L.G. Cimadevilla: An approach to blast furnace coke quality prediction, Fuel, 86, (2007), 2159-2166.
- [11] Iwanaga, Y.: Disintegration of coke by mechanical impact under gasification reaction, ISIJ International, 31, (1991), 32-39.
- [12] International Standard ISO 18894:2006, (15.04.2006)
- [13] Menendez, J.A., R. Alvarez, J.J. Pis: Determination of metallurgical coke reactivity in INCAR: NSC and ECE-INCAR reactivity tests, Ironmaking and Steelmaking, 26, (1999), 117-121.
- [14] Velden, B., J. Trouw, R. Chaigneau, J. van den Berg: Coke reactivity under simulated blast furnace conditions, 58th Ironmaking Conference, Chicago, IL, USA, (1999), 275-285.