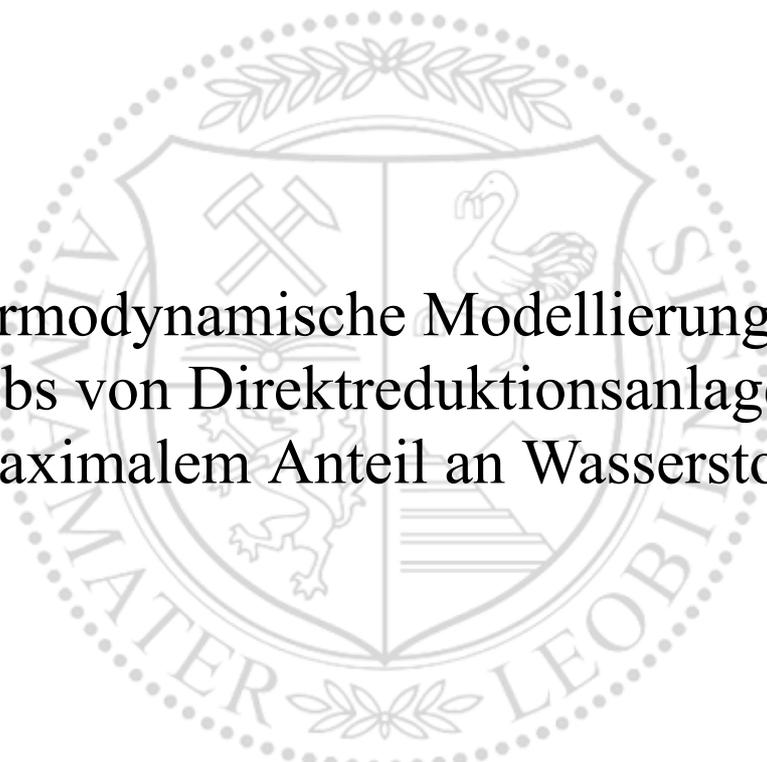




Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie

Masterarbeit



Thermodynamische Modellierung des
Betriebs von Direktreduktionsanlagen mit
maximalem Anteil an Wasserstoff

Hans-Jörg Baumgartner, BSc

März 2019



Masterarbeit S 720

Spezifikation von Inhalten, Umfang und Zeitplan

Titel: Thermodynamische Modellierung des Betriebs eines Hochofens und Direktreduktionsschachtes mit maximalen Anteil von Wasserstoff

Kandidat/in: Hans Jörg Baumgartner Matr.Nr. 01035186
Tel: 0660 5642282
Email: hans-joerg.baumgartner@stud.unileoben.ac.at

Betreuer am Lehrstuhl für Eisen und Stahlmetallurgie (LfESM):

1. Betreuer (Habilitierter): Univ.Prof. J. Schenk	Tel.: +43 3842 402 2200
	Mail: johannes.schenk@unileoben.ac.at
2. Betreuer (wiss. MA): Dipl.Ing. Michael Zarl	Tel.: +43 3842 402 2236
	Mail: michael-andreas.zarl@unileoben.ac.at

Ansprechperson bei Industriepartner K1-Met GmbH:

1. Ansprechperson: Dipl.Ing. Thomas Bürgler	Tel.: +43 732 6989 75607
	Mail: thomas.buergler@k1-met.com
2. Ansprechperson: Dipl.Ing. Andreas Spanlang	Tel.: +43 732 6989 75682
	Mail: andreas.spanlang@k1-met.com

Beginn der Arbeit: 01. Jänner 2018

Geplantes Ende der Arbeit: 30. Juni 2018

Verteiler: Schenk, Baumgartner, Bürgler, Spanlang, Zarl

1. Kurzbeschreibung der Problemstellung

Global werden heute 1,6 Mrd. Tonnen Stahl produziert wofür auf Basis der Reduktion von Eisenerzen 1,2 Mrd. Tonnen Roheisen im Hochofen erzeugt werden und 70 Mill. Tonnen Eisenschwamm in Direktreduktionsverfahren. Diese Verfahren sind alle auf fossile Energieträger angewiesen, wodurch derzeit die Stahlproduktion 6 % des globalen, anthropogenen CO₂-Ausstosses verursacht. In der EU gibt es das Klimaziel die CO₂ Emissionen bis 2050 auf 80 % des Emissionswertes von 2005 reduziert werden soll. Die Stahlindustrie hat dazu auch den entsprechenden Beitrag zu liefern, damit die Standorte in der EU weiter bestehen können.

Das EU-Klimaziel ist nur durch die verstärkte Nutzung erneuerbarer Energieformen wie Wasserkraft, Wind und Photovoltaik zur elektrischen Energieerzeugung erreichbar. Anlagen dafür wurden in den letzten Jahren bereits stark ausgebaut und der Trend wird sich in den nächsten Jahrzehnten verstärkt fortsetzen. Eine Schlüsselrolle für die effiziente Nutzung der damit erzeugten elektrischen Energie spielt der Wasserstoff. Durch die Erzeugung von Wasserstoff über Elektrolyse von Wasser wird die elektrische Energie in einen transportfähigen und speicherbaren Energieträger mit relativ hohem Wirkungsgrad umgewandelt. Es ist damit zu rechnen, dass in den nächsten Jahren parallel mit dem Ausbau der elektrischen Energieerzeugung aus erneuerbaren Energieformen auch der Neubau von Elektrolyseanlagen von Wasser erfolgen wird sowie der Infrastruktur zum Transport und Speichern von Wasserstoff.

Damit wird Wasserstoff als Energieträger auch zukünftig der Stahlindustrie zur Verfügung stehen und kann dann in den bestehenden Prozessen als Energieträger und Reduktionsmittel eingesetzt werden. Damit können fossile Energieträger substituiert und dadurch auch die CO₂-Emissionen reduziert werden. Das Ziel der Masterarbeit ist, den Einsatz von Wasserstoff im Hochofenprozess und im Schachtofen einer MIDREX-Direktreduktionsanlage zu untersuchen. Es soll dazu ein thermodynamisches Modell entwickelt werden. Damit sollen die Betriebsbedingungen der beiden Reduktionsaggregate simuliert werden und die Grenze für den maximalen Einsatz ermittelt werden. Diese Maximierung soll unter der Prämisse erfolgen, dass keine anlagentechnischen Änderungen für die beiden Verfahren notwendig sind.

2. Inhalt und Vorgangsweise

- Literaturrecherche zu folgenden Themen:
 - Kinetik und Thermodynamik für Wasserstoff als Reduktionsmittel von Eisenerz, Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff, Einflussgrößen auf die Reduktionskinetik
 - Einsatz von Wasserstoff als Ersatzreduktionsmittel im Hochofen sowie zur Substitution von Erdgas im MIDREX-Verfahren
 - Mathematische Modelle zur Simulation von Prozessen zur Eisenerzeugung
- Anpassung des vorhandenen thermodynamischen Hochofenmodells für den Einsatz von Wasserstoff als Ersatzreduktionsmittel (Modell aus der Dissertation T. Tappeiner), Base Case für Bilanzrechnung wie in Dissertation Tappeiner
- Weiterentwicklung des thermodynamischen Modells für einen Direktreduktionsschacht (in FactSage)
- Weiterentwicklung und Anpassung des Prozessmodells für eine Direktreduktionsanlage für den Betrieb mit H₂ (in FactSage)

- Validierung der Modelle mit Betriebsdaten sofern verfügbar und mit anderen Modellrechnungen
- Durchführung von Simulationsrechnungen mit den Modellen, Bewertung der prozesstechnischen Grenzen für den maximalen Wasserstoffeinsatz bei den Prozessen, Auswirkungen auf Produktivität und Energieverbrauch

3. Aufgaben des LfESM

Seitens des LfESM wird die Masterarbeit als Teil der Ausbildung des/der Kandidaten/In für die Erlangung des akademischen Grades eines Dipl.-Ing. betreut.

Dem/der Kandidaten/in wird der Zugang zu Literatur und Literaturdatenbanken für seine/ihre Arbeit zur Verfügung gestellt. Software und vorhandenes Laborequipment am LfESM kann er/sie, soweit es nicht durch Lizenzbestimmungen anders geregelt ist, für die Bearbeitung von Fragestellungen aus der Masterarbeit nutzen. Eine gewerbliche Nutzung ist ausdrücklich ausgeschlossen.

4. Aufgaben des Industriepartners, K1-Met GmbH

Der Industriepartner erklärt sich bereit, während der Durchführung der Masterarbeit folgende Aufgaben zu übernehmen:

- Arbeitsplatz im Büro der K1-Met in Linz bzw. Leoben mit Computer inkl. IT-Infrastruktur wird zur Verfügung gestellt
- Zugang zu allen betrieblichen Daten und Informationen, die für die Verfassung der Arbeit benötigt werden
- Falls für die Betreuung des/der Kandidaten/in zusätzliche Kosten für den Lehrstuhl anfallen wie bspw. Dienstreise nach Linz, Analysen am Lehrstuhl etc., wird diese Zusatzleistung vom Partner übernommen.
- Falls für diese Arbeit der Aufenthalt an einer Anlage notwendig ist, erfolgt eine Unterweisung des/der Kandidaten/in in der Anlagen- und Betriebssicherheit für das Arbeiten im eingesetzten Betrieb gemäß den gesetzlichen und betrieblichen Vorschriften des Arbeitnehmerschutzes.

5. Zeitplan

Geplante Termine zur Präsentation der Arbeitsergebnisse und Absprache der weiterführenden Versuchsdurchführung durch die Kandidaten für LfESM:

- Kick-off Meeting: 16.11.2017
- Literaturrecherche bis Ende Jänner 2018
- Adaptierung des Schachtofenmodells sowie des Prozessmodells für die Direktreduktionsanlage abgeschlossen: Ende Februar 2018
- Adaptierung des vorhandenen Hochofenmodells: Ende März 2018
- Zwischenpräsentation: Ende März 2018
- Simulationsrechnungen abgeschlossen: Ende Mai 2018
- Endpräsentation nach Fertigstellung der Arbeit Juni 2018

Leoben, am 16.11.2017

Prof. Johannes Schenk
Lehrstuhl für Metallurgie

Hans Jörg Baumgartner
Student

Dipl.Ing. Thomas Bürgler
K1-Met GmbH

Kurzfassung

Um den Auswirkungen des anthropogenen Klimawandels zu begegnen, ist eine deutliche Verringerung der weltweiten CO₂-Emissionen notwendig. Um dieses Ziel zu erreichen, haben die Vereinten Nationen in mehreren Abkommen, z.B. dem Übereinkommen von Paris, eine verbindliche Reduktion der klimaschädlichen Gase vereinbart. Konkret wurde eine Verringerung der Emissionen um 80 % bis zum Jahr 2050 festgelegt. Basis dieser Zahl ist der Ausstoß im Jahr 1990.

Auch die Eisen- und Stahlindustrie ist von diesen Maßnahmen betroffen und hat daher eine Reihe von Forschungsprojekten initiiert, um Möglichkeiten zur nötigen Reduktion der CO₂-Emissionen herauszufinden. Als Ergebnis dieser Forschungsbemühungen können vier grundsätzliche Strategien genannt werden. Die Produktion von Roheisen mit Koks bzw. Kohle kombiniert mit einer Abtrennung des erzeugten CO₂ (mittels CCS und CCU) erfolgen, eine Elektrolyse von Eisenerz, Produktion mit Biomasse und zuletzt eine Reduktion von Eisenerz mit Wasserstoff (CDA). Diese Arbeit beschäftigt sich mit letzterer Variante, dazu wurde im Zuge einer Literaturrecherche nach den Auswirkungen des Einsatzes von Wasserstoff im Hochofen und in einer MIDREX Anlage gesucht. Der praktische Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Erstellung eines FactSage Modells zur Massen- und Energiebilanz für eine MIDREX Anlage. Mit diesem Modell wurden die Auswirkungen und die Grenzen des Einsatzes von Wasserstoff untersucht.

Als Resultat der Simulationen mit Wasserstoff ergibt sich, dass die Funktion des Reformers ab einem Anteil von 39 % H₂ in der Zugabe zum Kreislaufgas nicht mehr gewährleistet werden kann. Ab 45 % H₂ in der Zugabe ist die Leistungsgrenze des Gaswäschers für das „Top gas“ erreicht, ab dem-selben Wert muss ein Teil des Gases abgefackelt werden, da sonst das Wärmeangebot für den „Reformer“ zu hoch ist. Auch das Verbrennen von teurem Wasserstoff an der Fackel kann als Grenze des sinnvollen Einsatzes angesehen werden. Diese Arbeit führt Maßnahmen zur Erweiterung dieser Grenzen an.

Abstract

In order to cope with the global climate change, a remarkable reduction of worldwide CO₂-emissions is necessary. To archive this target, the United Nations have agreed to cut the emission of climate-active gases by 80 % till 2050. The base of this number is the amount of emissions in 1990. These actions were negotiated in various treaties, like in the agreement of Paris.

Also, the iron and steel industry is affected by these measures and therefore has launched plenty of research to find possibilities for the necessary reduction of CO₂ emissions. As an outcome of several research works, four basic strategies can be named. The production of iron with coke/coal accompanied by a capture of the created CO₂ (by CCS and CCU), an electrolysis of iron ore, production by utilizing of biomass and finally a reduction of iron ore with hydrogen.

In this work the focus lays on the latter strategy. Firstly, a literature research to summarize the existing knowledge of application of hydrogen in blast furnace and a MIDREX plant has been done. Secondly, a FactSage model for a mass and energy balance has been created to evaluate the effects of the use of hydrogen in a MIDREX plant. With this model the maximum feasible input of pure hydrogen in the plant was investigated.

As a result of the simulation, the function of the reformer can't be guaranteed anymore at a hydrogen content of 39 % in the addition to the gas-cycle. The burning of hydrogen-rich gas is seen as another limit of reasonable hydrogen application, this is necessary at a content of 45 % hydrogen in the addition. The maximum capacity of the top gas scrubber is also reached at an addition of 45 % hydrogen. Furthermore, possible actions to expand the stated limits are described.



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.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu „Gute wissenschaftliche Praxis“ gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 12.03.2019

.....
Unterschrift Verfasser/in
Hans-Jörg, Baumgartner
Matrikelnummer: 01035186

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract.....	II
Eidesstattliche Erklärung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Allgemeine Formelzeichen	VII
Akronyme.....	VIII
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
2 Wasserstoff	4
2.1 Herstellung	4
2.1.1 Erzeugung aus Erdgas	5
2.1.2 Elektrolyse	6
2.2 Transport und Speicherung	6
2.3 Preisprognose	7
3 Grundlagen der Reduktion mit H₂ bzw. mit H₂-CO Gemischen.....	9
3.1 Richardson-Jeffes Diagramm.....	9
3.2 Reduktion von Eisenerzen	10
3.3 Baur-Glässner und Rist Diagramm	12
3.4 Metallisierung, Reduktions-, Gasausnutzungs- und Gasoxidationsgrad.....	14

3.4.1	Reduktionsgrad & Metallisierung.....	14
3.4.2	Gasausnutzung bzw. Gasoxidationsgrad.....	15
4	Einfluss von H₂ auf das Reduktionsverhalten.....	17
4.1	Einfluss auf die Thermodynamik.....	17
4.2	Einfluss auf die Kinetik.....	21
4.3	Hochofen und H ₂ -Reduktion im Hochofen.....	23
4.3.1	Der Hochofenprozess.....	23
4.3.2	Wasserstoffmaximierung im Hochofen.....	25
4.4	MIDREX® und Wasserstoffreduktion mit MIDREX®.....	30
4.4.1	Prozessbeschreibung MIDREX®.....	30
4.4.2	Wasserstoffeinsatz in einer MIDREX®-Anlage.....	31
5	Berechnungsmodell.....	33
5.1	Beschreibung des Gaskreislaufs.....	33
5.2	Beschreibung des Berechnungsmodells.....	34
5.2.1	Temperaturberechnungen.....	41
5.2.2	Bypässe.....	41
5.2.3	Korrekturen von Gaszusammensetzungen.....	42
5.2.4	Temperaturkorrekturen.....	42
5.2.5	Berechnung im Wärmeübertrager („HeatEX“).....	42
5.3	Verifizierung der Berechnung.....	43
6	Simulation mit Wasserstoffzugabe.....	48
6.1	Definition der Anlagengrenzen.....	48
6.1.1	Scrubber.....	48
6.1.2	Reformer.....	49
6.1.3	Schacht.....	49
6.1.4	Kompressor.....	49
6.1.5	Wärmeübertrager („HeatEX“).....	50
6.2	Ergebnisse der Simulationen mit Wasserstoff.....	50
6.2.1	Schacht.....	50
6.2.2	Reformer.....	52
6.2.3	Wärmeübertrager „HeatEx“.....	55
6.2.4	Scrubber.....	56
6.2.5	Kompressor.....	56
6.2.6	CO ₂ -Emissionen.....	57

7 Zusammenfassung und Ausblick.....	58
8 Literatur	61
Anhang A	1
A.1 Verfahrensfließbilder des Programms in MS Excel®.....	1
Anhang B	4
B.1 Baur-Glässner und Rist Diagramme der Simulationen	4
B.2 Berechnungsergebnisse der Simulationen	10

Allgemeine Formelzeichen

{ }	Gasphase
[]	Schmelze
()	Schlackenphase
< >	Feuerfestmaterial, nichtmetallische Einschlüsse

Akronyme

CCS	Carbon capture and storage
CCU	Carbon capture and usage
CDA	Carbon direct avoidance
DRI	Direct reduced iron
EU	Europäische Union
GOD	Gasausnutzungsgrad
HBI	Hot briquetted iron
LfM	Lehrstuhl für Metallurgie
MG	Metallisierungsgrad
RD	Reduktionsgrad
R	Kokersatzrate im Hochofen

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Produktionskosten für Wasserstoff [12]	7
Abbildung 2-2: Kosten bei der Erzeugung von H ₂ mittels Elektrolyse [6]	8
Abbildung 3-1: Richardson-Jeffes Diagramm [19]	10
Abbildung 3-2: Gleichgewicht zwischen CO und CO ₂ [20].....	11
Abbildung 3-3: Baur-Glässner Diagramm [19].....	12
Abbildung 3-4: Ableitung des Rist Diagramms aus dem Baur-Glässner Diagramm [19]..	13
Abbildung 3-5: Baur-Glässner Diagramm mit GODs für verschiedene Reduktionsstufen [23].....	15
Abbildung 4-1: Gleichgewicht der Wassergasreaktionen [26].....	18
Abbildung 4-2: Stabilitätsbereiche von Fe und seinen Oxiden, links mit 1 mol CO und 1 mol (a), 2 mol (b) bzw. 3 mol (c) H ₂ , rechts mit 1 mol H ₂ und 1 mol (a), 2 mol (b) bzw. 3 mol (c) CO [26].....	20
Abbildung 4-3: Grenze zwischen endothermer und exothermer Reaktion von verschiedenen Gasmischen bei der Reduktion von FeO [25]	21
Abbildung 4-4: Reduktionsgeschwindigkeit verschiedener CO – H ₂ Gemische [27]	22
Abbildung 4-5: Einfluss des H ₂ -Gehalts auf den Reaktionsgrad bei 30 % CO und verschiedenen H ₂ -Gehalten (I 0 %, II 5 %, III 10 %, IV 15 % und V 20 %), nach [25]	23
Abbildung 4-6: Schematische Darstellung eines Hochofens [20].....	24
Abbildung 4-7: Produktionsverhältnis von H ₂ und CO ₂ abhängig von Wasserstoffgehalt im Heißwind [36]	26
Abbildung 4-8: Koksrates über der Wasserstoffrate bei verschiedenen Injektionstemperaturen [31]	27
Abbildung 4-9: Änderung der CO ₂ -Emissionen abhängig vom Wasserstoffeinsatz [31]...28	
Abbildung 4-10: Schematische Darstellung des MIDREX® Verfahrens [39].....	30
Abbildung 4-11: Verfahrensfließbild für die Reduktion mit reinem Wasserstoff [41].....	31

Abbildung 4-12: Klebeneigung von Pellets in abhängig von der Gaszusammensetzung [43]	32
Abbildung 5-1: Schematischer Aufbau der MIDREX-Anlage	34
Abbildung 5-2: Grafische Darstellung des Berechnungsschemas	39
Abbildung 5-3: Ausschnitt aus dem Macro	40
Abbildung 5-4: Rist Diagramm bei Berechnung durch das Model	44
Abbildung 5-5: Baur-Glässner Diagramm bei Berechnung durch das Model	44
Abbildung 6-1: Einfluss des Wasserstoffs auf den Wärmehaushalt im Schacht	51
Abbildung 6-2: Einfluss des Wasserstoffeinsatzes auf die "Feed gas" Menge	52
Abbildung 6-3: Einfluss auf den Wärmehaushalt des Reformers	53
Abbildung 6-4: Menge des erzeugten "Flue gas"	53
Abbildung 6-5: Einfluss auf den HeatEx	55
Abbildung 6-6: Einfluss auf die Leistung des Scrubbers	56
Abbildung 6-7: Entwicklung der CO ₂ Emissionen bei H ₂ Einsatz	57
Abbildung 0-1: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 17,2 % H ₂ in der Zugabe	A-4
Abbildung 0-2: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 30,5 % H ₂ in der Zugabe	A-5
Abbildung 0-3: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 38 % H ₂ in der Zugabe	A-5
Abbildung 0-4: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 41 % H ₂ in der Zugabe	A-6
Abbildung 0-5: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 45 % H ₂ in der Zugabe	A-6
Abbildung 0-6: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 49,6 % H ₂ in der Zugabe	A-7
Abbildung 0-7: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 56,8 % H ₂ in der Zugabe	A-7
Abbildung 0-8: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 62,8 % H ₂ in der Zugabe	A-8
Abbildung 0-9: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 68 % H ₂ in der Zugabe	A-8
Abbildung 0-10: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 72,4 % H ₂ in der Zugabe	A-9
Abbildung 0-11: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 76,3 % H ₂ in der Zugabe	A-9

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5-1: Berechnungsablauf.....	35
Tabelle 5-2: Gegenüberstellung gemessener und errechneter Werte für das DRI.....	45
Tabelle 5-3: Gegenüberstellung berechneter und zur Verfügung gestellter Werte für das „Top gas“, das „Process gas“ und das „Feed gas“	46
Tabelle 5-4: Gegenüberstellung berechneter und zur Verfügung gestellter Werte für das „Reformed gas“, das „Bustle gas“ und das „Top gas fuel“.....	47
Tabelle 6-1: Ergebnis zur Untersuchung der C-Ausscheidung	54

1 Einleitung

„Was ich auf dieser Konferenz zu erreichen hoffe, ist die Erkenntnis, dass wir einer existenziellen Bedrohung ausgesetzt sind. Dies ist die größte Krise, in der sich die Menschheit je befunden hat. Zuerst müssen wir dies erkennen und dann so schnell wie möglich etwas tun, um die Emissionen aufzuhalten und versuchen, das zu retten, was wir noch können.“ [1]

Mit diesem dramatischen Appell fordert die schwedische Klimaaktivistin Greta Thunberg am Klimagipfel in Kattowitz die Weltgemeinschaft auf, den Kampf gegen den Klimawandel wesentlich energischer zu führen und damit der Menschheit eine Zukunft zu ermöglichen. Ein wesentlicher Punkt der Forderungen ist es, das Übereinkommen von Paris umzusetzen. In diesem haben sich die Vertragspartner dazu verpflichtet, den Ausstoß von Treibhausgasen derart einzuschränken, um den Anstieg der durchschnittlichen Erdtemperatur auf deutlich unter 2 °C zu begrenzen. [2]

Um diese Übereinkunft und andere internationale Verträge wie z.B. das Kyoto-Protokoll einhalten zu können, setzen immer mehr Länder Maßnahmen, um den CO₂-Ausstoß zu verringern. Z.B. versucht die Europäische Union (EU) den Ausstoß in Form von Emissionsgrenzen bzw. -verringierungen zu minimieren. Diese sehen eine Reduktion des CO₂-Ausstosses um 80 % bis zum Jahr 2050 basierend auf dem Niveau von 1990 vor. Als Etappenziele sind dabei 40 % Reduktion bis 2030 und 60 % bis 2040 geplant. Dazu stehen zwei grundsätzlich mögliche Strategien zur Auswahl, erstens eine Verringerung durch Effizienzsteigerungen und zweitens ein Ersatz von kohlenstoffbasierten Energiequellen. [3,4]

So wie alle energieintensiven Industrien ist auch die Stahlindustrie von diesen Maßnahmen betroffen und somit gezwungen den CO₂-Ausstoß zu verringern. Der Großteil des bei der Stahlproduktion emittierten CO₂ entsteht bei der Verbrennung von Koks bzw. Kohle im

Hochofen bzw. bei der weiteren Verwendung des Gichtgases. Zahlreiche Verbesserungen an diesem Aggregat haben in den letzten Jahrzehnten zu einem dramatischen Rückgang des Brennstoffverbrauchs und somit des CO₂-Ausstoßes und des Energiebedarfs bei der Eisenerzeugung geführt. Heute arbeitet daher die Mehrheit der integrierten Stahlwerke nahe am theoretischen Minimum des Koks- bzw. Kohlebedarfs. Eine weitere Verringerung ist allein durch Effizienzsteigerungen somit nicht mehr möglich. [4-7]

Um die Möglichkeiten einer weiteren Reduktion der CO₂-Emissionen zu ermitteln, haben mehrere Organisationen und Konsortien Forschungsprojekte initiiert. Die grundsätzlichen Ideen sollen in folgenden Punkten dargestellt werden: [4,8]

- ULCOS, im Rahmen dieses Projekts wurden vier Technologien als vielversprechend identifiziert, drei davon basieren auf Kohlenstoff, weshalb ein System zur Abtrennung und Speicherung oder Weiterverwendung von Kohlendioxid nötig ist (Carbon capture and storage, CCS; carbon capture and utilisation, CCU), die Vierte ist eine Elektrolyse. Die Einsparpotentiale reichen rechnerisch von 60 – 98 %.
- SuSteel, Ziel dieses Projekts ist die Realisierung eines CO₂-freien, zweistufigen Reduktionsprozesses. Im ersten Schritt soll das Erz in einem Wirbelschichtreaktor vorreduziert werden, wonach es durch ein Wasserstoffplasma zu Eisen reduziert und eingeschmolzen wird.
- Die Nutzung von Biomasse zum Einsatz in Holzkohlehochöfen oder als Ersatz für das Einblasen von Kohlestaub im Hochofen, ist nur in Gegenden mit einem hohen Angebot dieser Rohstoffe sinnvoll. Solche Projekte werden daher z.B. in Brasilien und Kanada verfolgt.
- Das japanische Programm COURSE 50 besteht aus zwei Teilen. Zum einen aus einer Vermeidung von CO₂ durch den Einsatz von H₂ im Hochofen und zum anderen aus einer Abtrennung und Rückgewinnung von CO₂.
- Bei POSCO in Korea wird eine Kombination des FINEX Prozesses mit CCS untersucht. Da das FINEX Verfahren mit reinem Sauerstoff funktioniert und daher keinen störenden Stickstoff im Gichtgas aufweist, sollte eine CO₂ Abscheidung hier relativ einfach möglich sein.
- Das American Iron and Steel Institute (AISI) unterhält drei Programme, eine Elektrolyse von geschmolzenem Eisenoxid, einer Reduktion mit Wasserstoff in einem „Flash Smelter“ und einem nicht näher spezifiziertem „Paired straight hearth furnace“.
- Zuletzt ist die Reduktion mit Wasserstoff in einem Reduktionsschacht ähnlich einer MIDREX-Anlage angeführt.

Zusammenfassend ergeben sich also vier grundsätzliche Strategien zur Verminderung von CO₂-Emissionen: [5,6]

- CCS/CCU, Kohlenstoff fungiert weiterhin als Reduktionsmittel, das entstehende CO₂ soll jedoch abgeschieden und damit nicht emittiert werden,
- Wasserstoff als Reduktionsmittel, bei der Reaktion mit Eisenoxiden entsteht lediglich Wasser, H₂ muss dazu entweder einer Elektrolyse oder einer Gasreformierung kombiniert mit CCS entstammen,
- Biomasse, daraus kann ein Reduktionsmittel gewonnen werden, entweder in Form von Synthesegas oder als Holzkohle,
- Elektrolyse von Eisenerzen.

In der Literatur herrscht Uneinigkeit welche Methode als die Zukunftsträchtigste angesehen werden kann. So kann Biomasse eine Rolle spielen, wenn sie in ausreichender Menge, nahe am Verbrauchsort verfügbar ist und Wasserstoff ist nur dann eine Alternative, wenn er CO₂-frei und mit niedrigen Kosten produziert werden kann. CCS Technologien können eine Übergangslösung darstellen, allerdings ist diese Variante langfristig voraussichtlich zu teuer. Eine Elektrolyse, also die direkte Erzeugung von Eisen aus seinen Erzen mittels elektrischem Strom stellt die eleganteste und energieeffizienteste Lösung dar, sie ist jedoch mit großen technischen Schwierigkeiten verbunden und die einzige Option, die noch nicht im großen Maßstab verfügbar ist. [5,6,9,10]

In dieser Arbeit sollen daher die Möglichkeiten des Einsatzes von Wasserstoff zur Reduktion von Eisenoxiden im Hochofen und der MIDREX®-Anlage untersucht werden. Dazu sollen erst die thermodynamischen und kinetischen Grundlagen der Reduktion mit H₂ erläutert werden und anschließend eine kurze Erklärung der beiden Verfahren mit einer Vorstellung der existierenden Überlegungen zu dieser Produktionsweise folgen. Kern der Arbeit ist die Erstellung eines Modells zur Massen- und Energiebilanz einer MIDREX®-Anlage mit welchem die Auswirkungen auf die Anlage und die Grenzen des H₂-Einsatzes im Aggregat eruiert werden sollen.

2 Wasserstoff

Wie eingangs erwähnt stellt die Reduktion mit Wasserstoff einen möglichen Weg dar, um den CO₂-Ausstoß der Stahlindustrie zu verringern. In diesem Kapitel sollen daher kurz die bestehenden Verfahren zu dessen Erzeugung, Speicherung und Transport erläutert und ein kurzer Ausblick zur wahrscheinlichen Preisentwicklung gegeben werden.

2.1 Herstellung

Anders als Erdgas oder Kohle ist Wasserstoff keine Energiequelle, sondern lediglich ein Energieträger. Er muss vor seinem Einsatz somit erst produziert, gespeichert und verteilt werden. Derzeit erfolgt die Produktion von Wasserstoff meist durch eine Dampfreformierung oder eine partielle Verbrennung von Erdgas bzw. von anderen Kohlenwasserstoffen. Bei diesen energieintensiven Verfahren entsteht CO₂, womit sie nicht klimaneutral sind. Die Produktion muss daher in Zukunft auf dem klimafreundlichen Weg der Elektrolyse von Wasser mit „grünem Strom“ erfolgen. [11]

Neben den drei erwähnten Verfahren existiert noch eine Reihe weiterer Möglichkeiten wie z.B. dem thermischen Spalten von Wasser oder die Zersetzung von Methan zu Wasserstoff und Aktivkohle. Diese Varianten sind jedoch von untergeordneter Bedeutung oder haben sich am Markt nicht durchsetzen können. Die jährliche Produktionsmenge von Wasserstoff wird mit ca. 65 Mio. t für das Jahr 2007, [12], bzw. 43 Mio. t für das Jahr 2010, [13], angegeben. 48 % davon entstanden aus Erdgas, 30 % aus Raffineriegas oder aus Chemikalien, 18 % aus Kohle und lediglich 4 % entstammen einer Elektrolyse. Die wichtigsten Verbraucher sind mit 63 %

Anteil die chemische Industrie (hauptsächlich zur Produktion von Ammonium) und mit 30 % die Erdölindustrie, der Rest verteilt sich auf die Metallurgie bzw. Metallverarbeitung und kleinere Verbraucher. [12–14]

2.1.1 Erzeugung aus Erdgas

Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff ist die katalytische Reformierung von Methan. Dabei reagiert dieses mit Dampf bei 700 – 850 °C und Drücken von 3 – 25 bar zu Synthesegas, eine Mischung aus H₂ und CO. Das ebenfalls entstehende CO wird in einer weiteren Stufe mit Wasser nach der homogenen Wassergas-Reaktion zu CO₂ und weiterem H₂ umgesetzt.

Die ablaufenden Reaktionen sind demnach: [6,15]



Ohne weiterer Komprimierung des erzeugten Wasserstoffs beträgt der Wirkungsgrad dieses Verfahrens in einer großen Anlage 80 – 85 %, bei kleineren Anlagen ist der Wirkungsgrad um 10 – 15 % niedriger. Die Kosten für den erzeugten Wasserstoff liegen bei etwa 0,081 US\$/Nm³H₂ in den USA und 0,198 US\$/ Nm³H₂ in Europa, wobei der Preis stark vom Gaspreis bzw. von der Anlagengröße abhängt [16]. [12]

Bei der partiellen Verbrennung reagiert Methan unterstöchiometrisch mit reinem Sauerstoff. Dabei entsteht Synthesegas, welches wie bei der Dampfreformierung weiterverarbeitet wird. Es läuft folgende Reaktion ab: [6]



Die autotherme Reformierung kombiniert die Gasreformierung nach **Gleichung 2-1** mit der partiellen Verbrennung nach **Gleichung 2-3** zu einem exothermen Schritt. Die Austrittsbedingungen sind dabei 950 – 1100 °C bei bis zu 100 bar. Das entstehende CO reagiert wieder nach **Gleichung 2-2** zu H₂ und CO₂. [6,15]

Eine weitere interessante Möglichkeit stellt die Zersetzung von Methan in einem Plasma dar. Der Prozess läuft nach folgender Reaktion ab: [14,15]

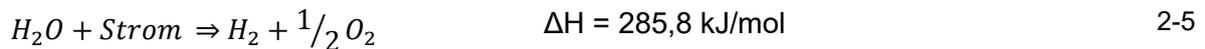


Das Verfahren ist mit mehreren Anlagenvarianten realisierbar. Als Vorteile gegenüber den anderen Verfahren mit Erdgas sind die niedrige Reaktionsenthalpie und somit der geringere

Energieverbrauch und die Produktion von Aktivkohle als hochwertiges, verkaufsfähiges Koppelprodukt zu nennen. Der größte Vorzug dieser Variante ist jedoch, dass keine CO₂-Emissionen entstehen und sie daher als klimaneutral einzustufen ist. [14,15]

2.1.2 Elektrolyse

Grundlage dieses Verfahrens ist das Aufspalten von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff mittels Stroms, nachfolgend ist die Summenformel der Reaktion angeführt: [17]



Das Normalpotential dieser Reaktion beträgt $U_0 = 1,23 \text{ V}$, bei einer Hochtemperatur-elektrolyse sinkt das Potential entsprechend dem Faraday'schen Gesetz, auf z.B. $0,92 \text{ V}$ bei 1000 °C . Die Elektrodenreaktionen sind dabei vom verwendeten Elektrolyten abhängig. Dieser bestimmt auch das stromleitende Ion. Es sind mehrere Ausführungen der Elektrolyse möglich. Alkalische Bedingungen mit 25 – 30 % Kaliumhydroxid im Elektrolyten sind dabei Stand der Technik. Die theoretisch erzielbaren Wirkungsgrade liegen bei 72 - 90 %. In der Realität sind jedoch niedrigere Werte zu erwarten. Mit neuen Techniken wie einer Hochtemperatur- oder einer Hochdruck-Elektrolyse scheinen auch höhere Wirkungsgrade möglich zu sein. Die typischen Betriebstemperaturen der alkalischen Elektrolyse reichen von 70 – 120 °C. [12,17]

Für den US-amerikanischen Markt fallen bei eingerechneter Komprimierung und Stromkosten von 35 \$/MWh typischerweise Kosten von ca. 3,57 \$/kg_{H2} an. Dieser Wert könnte aber bei Verwendung eines billigeren Stromangebots, aufgrund von niedrigen Auslastungen im Stromnetz, und bei großen Anlagen auf unter 2,38 \$/kg_{H2} fallen. Bei Residuallasten handelt es sich um Überangebote an elektrischer Energie in Stromnetz. [12]

2.2 Transport und Speicherung

Der Transport von Wasserstoff kann auf verschiedenen Arten erfolgen. Die einfachste und billigste Methode stellt eine Pipeline dar, diese Methode ist auch seit Jahrzehnten erprobt. Die Kosten pro transportierter Energieeinheit sind jedoch ca. 4,5-mal höher als bei der Beförderung von Erdgas in Pipelines und betragen 1 – 2 \$/GJ. [12,13]

Gasverflüssigung mit anschließendem Transport per Schiff, Bahn oder LKW ist eine noch teurere Möglichkeit. Die Abkühlung und Verflüssigung bei -253 °C benötigt derzeit 35 – 43 MJ/kg_{H2} an elektrischer Energie, dieser Wert könnte sich durch effizientere Verfahren jedoch

in Zukunft auf 25 MJ/kg_{H2} verringern. Die Kosten betragen 7 – 9 \$/GJ und stammen zu 75 % aus dem Bedarf an elektrischer Energie. [12]

Zur Speicherung stehen mehrere Technologien zur Verfügung, technisch ausgereift sind: [11,16]

- Flüssigspeicher,
- Drucktanks (bei 18 MPa) und
- Speicherung in Metallhydriden.

2.3 Preisprognose

Der Preis zur Produktion von Wasserstoff hängt stark vom angewandten Verfahren und den jeweiligen Energiekosten ab. Diese Abhängigkeiten sind in **Abbildung 2-1** dargestellt, der derzeitige Kostenvorteil der Gasreformierung ist darin klar ersichtlich. Dabei ist jedoch zu beachten, dass eventuelle Kosten für die Emittierung von CO₂ bzw. CCS nicht enthalten sind, die Elektrolyse könnte im Verhältnis zu anderen Verfahren daher in Zukunft billiger werden. [12]

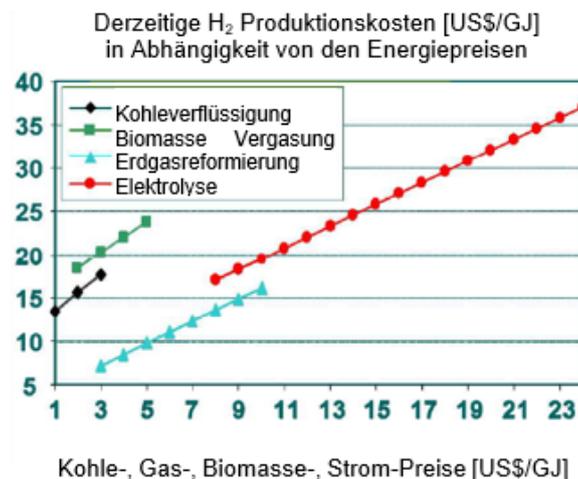


Abbildung 2-1: Produktionskosten für Wasserstoff [12]

Saur et al. [18] geben Auskunft über die H₂ Kosten für verschiedene Regionen in den USA. Die Produktion erfolgt in dieser Studie mit Strom aus Windkraft und Wasser-Elektrolyse. Es ergeben sich Kosten von 3,74 – 5,86 \$/kg_{H2}, welche sich bei Ausnutzung von Steuervorteilen auf 2,76 – 4,79 \$/kg_{H2} reduzieren lassen. Der prognostizierte Preis für 2030 liegt bei 1,55 – 2,98 US\$/kg_{H2} bei der Produktion durch Elektrolyse. Abbildung 2-2 zeigt die Ergebnisse einer

anderen Studie aus den USA, es sind die derzeitigen und die möglichen zukünftigen Kosten für die Produktion von Wasserstoff mittels Elektrolyse dargestellt. [6,18]

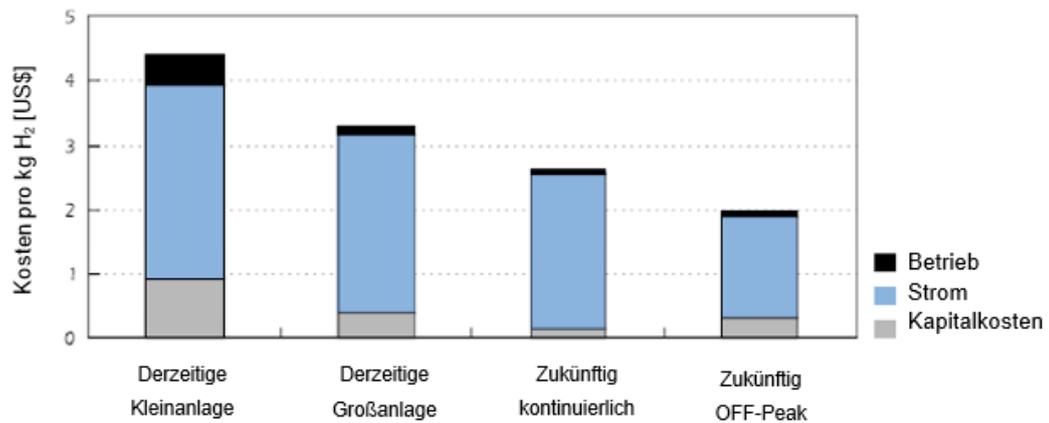


Abbildung 2-2: Kosten bei der Erzeugung von H₂ mittels Elektrolyse [6]

Als Resümee ergibt sich somit, dass mit einer Verringerung der Kosten für Wasserstoff gerechnet werden kann. Wie hoch diese Verringerung ausfällt hängt stark von Strom- und Gaspreisen bzw. von gesetzlichen Bestimmungen für CO₂-Emissionen und damit von den Kosten bei der Produktion desselben ab.

3 Grundlagen der Reduktion mit H₂ bzw. mit H₂-CO Gemischen

In diesem Kapitel sollen die thermodynamischen Grundlagen zur Reduktion von Eisenerzen dargestellt werden. Im Detail, das Richardson-Jeffes Diagramm, das Baur-Glässner Diagramm mit den Stufen der Reduktion, sowie das Rist Diagramm. Weiters sollen die Begriffe Reduktionsgrad, Gasausnutzungsgrad und Gasoxidationsgrad erläutert werden.

3.1 Richardson-Jeffes Diagramm

Das Richardson-Jeffes Diagramm stellt das Sauerstoffpotential verschiedener Metalloxide als Funktion der Temperatur dar. Es wird mit Hilfe der Gleichungen: [19]

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S * T \quad 3-1$$

$$\Delta G = -R * T * \ln(k) \quad 3-2$$

gezeichnet. Da jedes System zum Zustand der niedrigsten freien Enthalpie strebt, reduziert ein System mit niedrigerem Sauerstoffpotential ein anderes System mit einem höheren. Anders ausgedrückt reduziert ein im Diagramm tiefer liegendes Metall ein höher liegendes Metalloxid (z.B. Aluminium reduziert Eisenerz). Die Randmaßstäbe erlauben Aussagen über das Reaktionsverhalten von Gasmischungen. Somit ermöglicht das Diagramm eine Aussage zur Umsetzung einer Reaktion unter den thermodynamischen Grundvoraussetzungen, es ist in **Abbildung 3-1** dargestellt. [19]

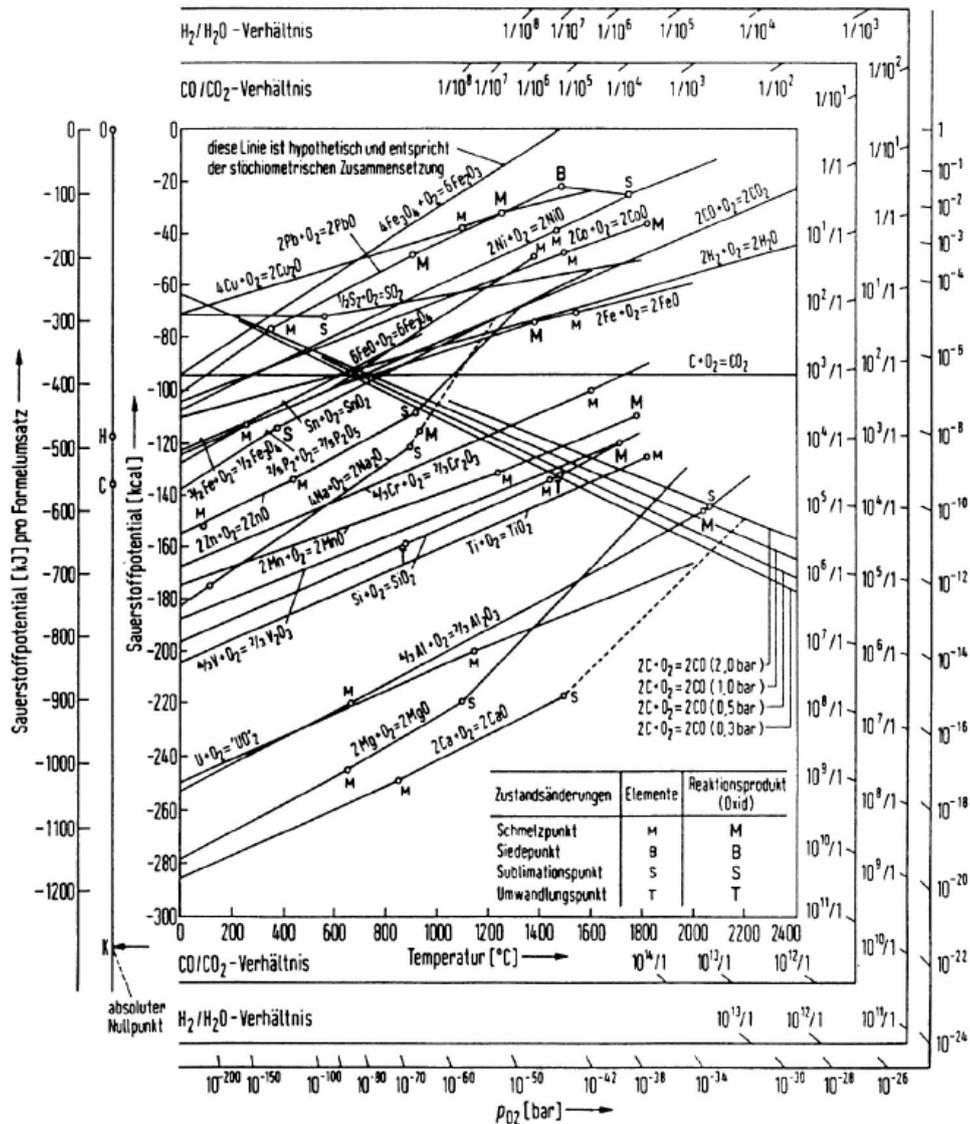
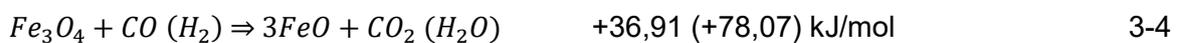
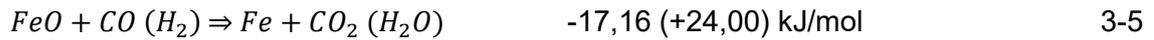


Abbildung 3-1: Richardson-Jeffes Diagramm [19]

3.2 Reduktion von Eisenerzen

Die Reduktion von Erzen kann direkt, oder indirekt erfolgen. Indirekt bedeutet in diesem Zusammenhang, dass festes Erz mit einem Reduktionsgas (H₂ oder CO) reagiert, dieser Weg kann mit folgenden Reaktionen beschrieben werden: [19,20]





Als ein wichtiger Unterschied zwischen der Reduktion mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid ist die Enthalpie zu nennen. Während die Reduktionen mit CO in Summe exotherm sind, ist bei der Variante mit H₂ jeder Schritt endotherm und benötigt damit sehr viel Energie.

Im Gegensatz zur indirekten Reduktion, reagiert bei der direkten Reduktion das feste Oxid mit festem Kohlenstoff. Die Reduktion läuft nach folgenden Reaktionen ab: [19,20]



Nachdem die Kontaktfläche zwischen den Feststoffen gering ist, sind die Reaktionen kinetisch stark gehemmt, des Weiteren sind sie stark endotherm.

Da das Reduktionsgas nicht nur mit dem Erz reagiert, sondern auch mit eventuell vorhandenem Kohlenstoff spielt auch die Boudouard-Reaktion eine wichtige Rolle.



Abbildung 3-2 zeigt das Gleichgewicht dieser Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur, unter der Trennlinie der beiden Bereiche entsteht demnach Kohlendioxid und Kohlenstoff, darüber Kohlenmonoxid. [19,20]

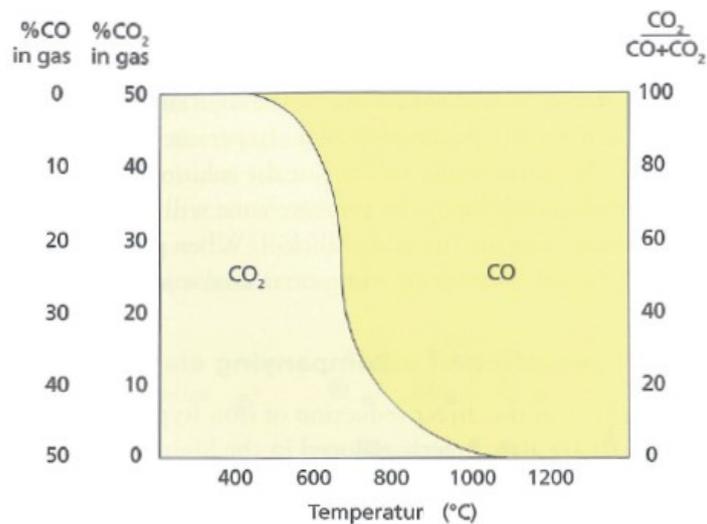


Abbildung 3-2: Gleichgewicht zwischen CO und CO₂ [20]

In Kombination mit der Boudouard-Reaktion ergibt die indirekte Wüstit Reduktion mit Kohlenmonoxid in Summe eine direkte Reduktion, diese Summenreaktion soll im folgenden Wüstit-Boudouard-Reduktion (Mechanismus I) genannt werden.

$FeO + CO \Rightarrow Fe + CO_2$	-17,16 kJ/mol	3-5
$CO_2 + C \Rightarrow 2 CO$	+172,47 kJ/mol	3-9
$FeO + C \Rightarrow Fe + CO$	+155,31 kJ/mol	3-8

3.3 Baur-Glässner und Rist Diagramm

Das Baur-Glässner-Diagramm (**Abbildung 3-3**) zeigt die Systeme Eisen-Sauerstoff-Kohlenstoff sowie Eisen-Sauerstoff-Wasserstoff. Die möglichen Oxid-Stufen von Eisen, nämlich Hämatit (Fe₂O₃), Magnetit (Fe₃O₄) und Wüstit (FeO) sind darin ersichtlich, Wüstit ist z.B. nur bei Temperaturen oberhalb von 570 °C stabil.

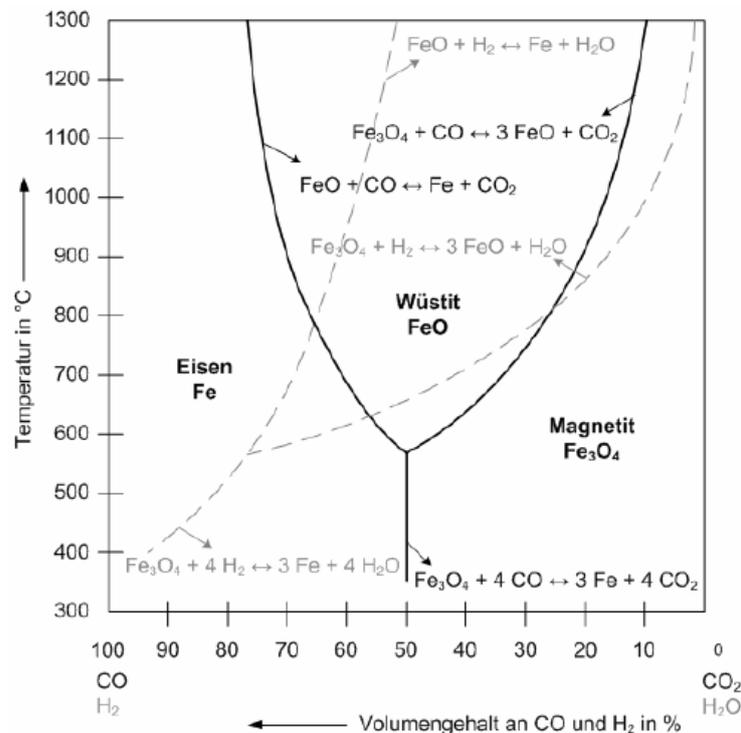


Abbildung 3-3: Baur-Glässner Diagramm [19]

Das Rist Diagramm ist ein aus dem Baur-Glässner-Diagramm abgeleitetes Stabilitätsdiagramm von Eisen und Eisenoxiden unter Abhängigkeit der Gaszusammensetzung. Mit ihm können Massenbilanzen zu Reduktionsprozessen untersucht werden. In **Abbildung 3-4** ist ein

solches Diagramm und dessen Bezug zum Baur-Glössner Diagramm dargestellt. Auf der Abszisse ist das atomare Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff dargestellt, auf der Ordinate jenes von Sauerstoff zu Eisen. Die Zahlen 1,5, 1,33 und 1,05 repräsentieren die Verbindungen Hämatit, Magnetit und Wüstit.

Die Linien im Diagramm stellen Betriebslinien in einem Gegenstromreaktor dar. Die Linie I – III beschreibt dabei eine thermodynamisch nicht mögliche Fahrweise, da sich dabei im Reaktor eine Gasmischung einstellen würde, welche nicht mehr als Reduktionsmittel fungieren kann. Im idealen Fall ist somit nur eine Fahrweise auf der Linie I – II möglich, im realen Betrieb auf einer Linie I – II*. Aufgrund der Thermodynamik ist eine Reduktion nur auf einer Linie am bzw. links vom Punkt W, dem Wüstitpunkt möglich. [19–21]

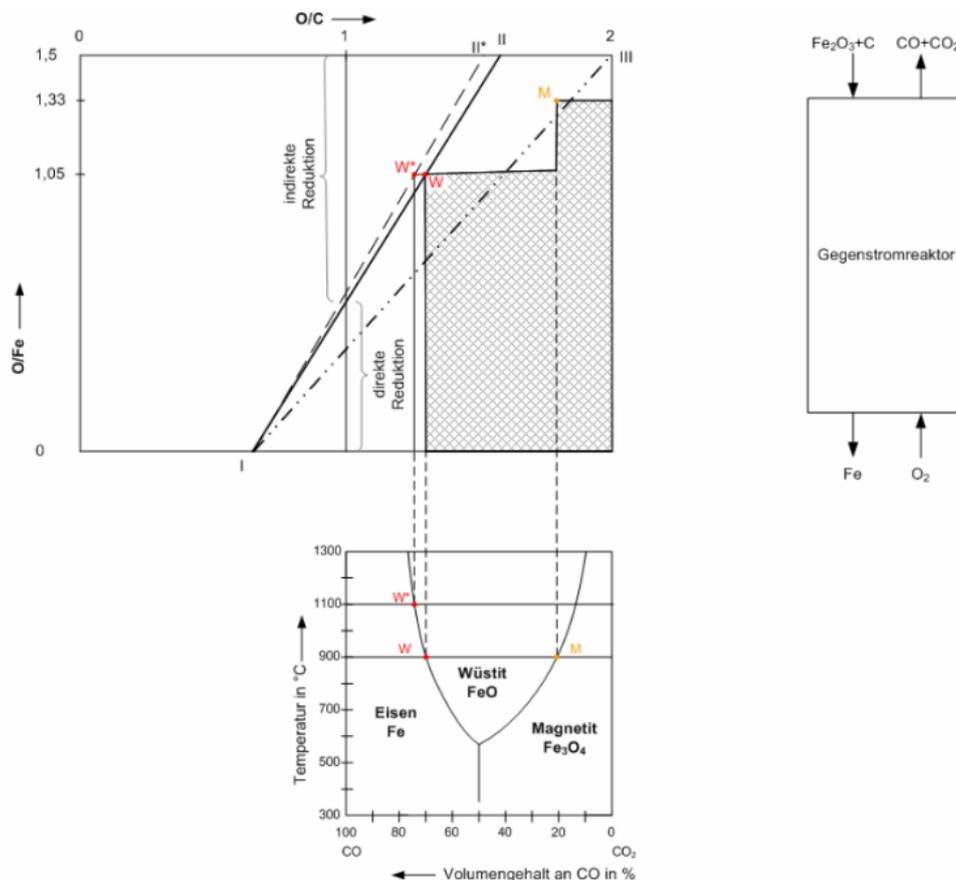


Abbildung 3-4: Ableitung des Rist Diagramms aus dem Baur-Glössner Diagramm [19]

3.4 Metallisierung, Reduktions-, Gasausnutzungs- und Gasoxidationsgrad

Unter diesem Punkt sollen einige Kennzahlen beschrieben werden, die einerseits wichtig sind um den Erfolg der Reduktion zu messen und andererseits, um die Reduktionsfähigkeit eines Gases zu bestimmen.

3.4.1 Reduktionsgrad & Metallisierung

Der Reduktionsgrad (RD) ist wie in **Formel 3-10** definiert:

$$RD = \left(1 - \frac{O}{1,5 * Fe_{tot}}\right) * 100 \quad 3-10$$

O mol-Menge der an Eisen gebundenen Sauerstoffatome in einer Probe

Fe_{tot} mol-Menge der Eisenatome in einer Probe

Er gibt an, wie weit die Reduktion von Hämatit zu reinem Eisen vorangeschritten ist. Daraus folgt der RD für die reinen Oxidationsstufen: [19]

Fe₂O₃ RD = 0 %

Fe₃O₄ RD = 11,1 %

FeO RD = 33,3 %

Fe RD = 100%

Der Metallisierungsgrad (MG) gibt an, welcher Anteil des gesamten Eisens metallisch vorliegt: [19]

$$MG = \frac{Fe_{met}}{Fe_{tot}} * 100 \quad 3-11$$

Fe_{met} mol-Menge der metallisch-vorliegenden Eisenatome in einer Probe

Fe_{tot} mol-Menge der Eisenatome in einer Probe

Typische Metallisierungsgrade liegen beispielsweise für MIDREX® Anlagen bei > 93. [22]

3.4.2 Gasausnutzung bzw. Gasoxidationsgrad

Der Gasoxidationsgrad (GOD) bzw. die Gasausnutzung beschreibt den Anteil des Reduktionsgases der bereits oxidiert vorliegt. Er ist folgendermaßen definiert:

$$GOD = \frac{X_{CO_2} + X_{H_2O}}{X_{CO} + X_{CO_2} + X_{H_2} + X_{H_2O}} \quad 3-12$$

X_{CO₂} Molenbruch des CO₂ im Gas

X_{H₂O} Molenbruch des H₂O im Gas

X_{CO} Molenbruch des CO im Gas

X_{H₂} Molenbruch des H₂ im Gas

Er beschreibt somit die verbleibende Reduktionskraft des Gases bzw. ist er auch ein Maß für die Effizienz eines Prozesses. [19,20]

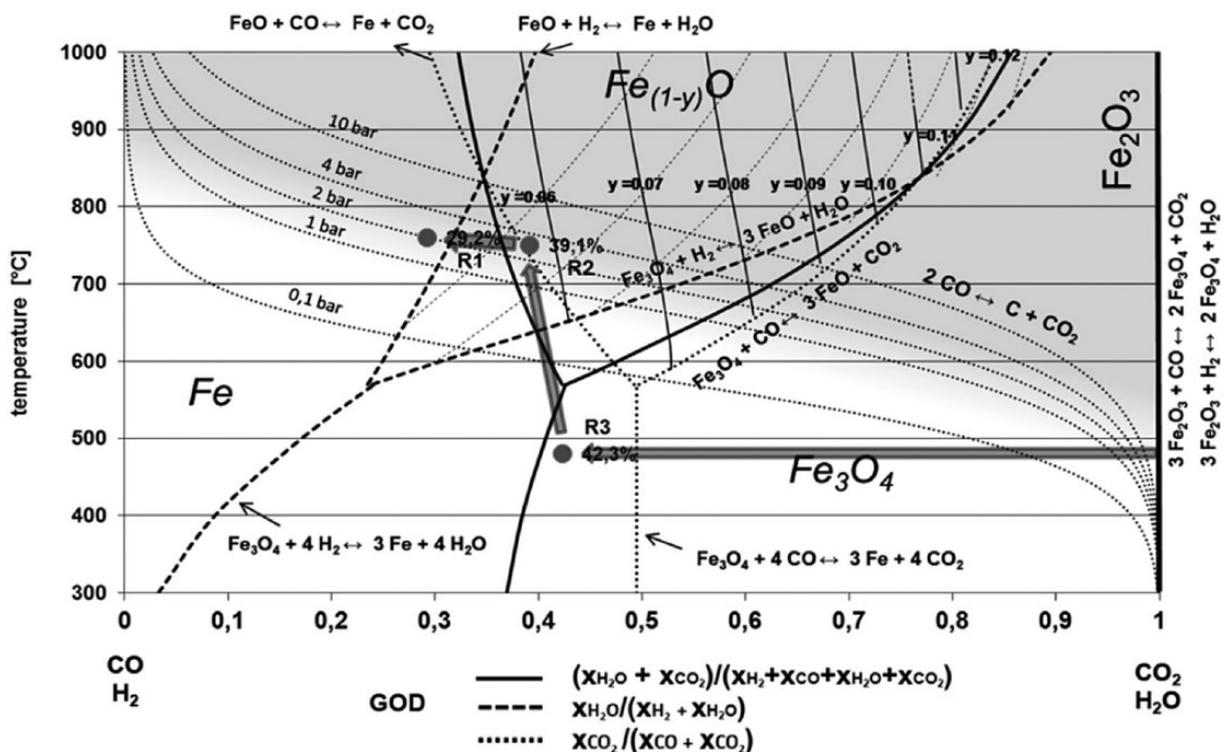


Abbildung 3-5: Baur-Glässner Diagramm mit GODs für verschiedene Reduktionsstufen [23]

In **Abbildung 3-5** ist ein Baur-Glässner Diagramm mit den GODs nach verschiedenen Reduktionsstufen in einem Gegenstromreaktor dargestellt. Die Punkte „R3“, „R2“ und „R1“ stellen darin den Gaszustand nach der Reduktion von Hämatit zu Magnetit, weiter zu Wüstit und nach der vollständigen Reduktion zu Eisen dar. Im Punkt „R1“ besitzt das Gas den

niedrigsten Wert für den GOD und somit das höchste Reduktionspotential. Im Punkt „R3“ hingegen hat das Gas bei den Reduktionen Sauerstoff aufgenommen und Wärme an das Erz abgegeben, es besitzt daher einen höheren GOD, womit das Reduktionspotential niedriger ist. Wie in **Abbildung 3-3** sind in diesem Diagramm die Linien für die Reduktion mit reinem Wasserstoff bzw. reinem Kohlendioxid dargestellt. Zusätzlich ist eine Linie für eine Mischung der beiden Gase (durchgezogene Linie dazwischen) und das Boudouard-Gleichgewicht bei verschiedenen Drücken (punktierte Linien unter der Boudouard-Gleichung, **Gleichung 3-9**) eingezeichnet.

4 Einfluss von H₂ auf das Reduktionsverhalten

Nachdem diese Arbeit eine Maximierung des Wasserstoffgehalts in Reduktionsaggregaten zum Ziel hat, soll in diesem Abschnitt zunächst der Einfluss von H₂ auf die Thermodynamik und Kinetik der Reduktion näher betrachtet werden. Die letzten beiden Unterpunkte widmen sich den Auswirkungen auf Hochöfen und MIDREX®-Anlagen.

4.1 Einfluss auf die Thermodynamik

Wasserstoff und Kohlenmonoxid zeigen ein unterschiedliches Reduktionsverhalten für Eisenoxide. Wie auch im Baur-Glässner Diagramm (**Abbildung 3-3**) ersichtlich, ist H₂ bei höheren Temperaturen ein stärkeres Reduktionsmittel als CO. Bei niedrigeren Temperaturen ist hingegen CO das stärkere Reduktionsmittel. Laut einer MIDREX Process-Brochure [24] ist diese Grenze bei 1163 K (890 °C) zu ziehen, laut Zuo et.al. [25] bei 847 °C. [20,26]

Die homogene Wassergasreaktion,



hat eine große Bedeutung für die Gaszusammensetzung. Über 1000 °C liegt das Gleichgewicht auf der Seite von CO und H₂O, darunter entsteht vornehmlich CO₂ und H₂. Unter 800 °C ist die Reaktionsgeschwindigkeit niedrig, weshalb die Reaktion als kinetisch gehemmt betrachtet werden kann [27]. Weil diese Reaktion lediglich ein Sauerstoffatom zwischen CO und H₂ austauscht hat sie keinen Einfluss auf den Gasoxidationsgrad. Die heterogene Wassergasreaktion ist in **Gleichung 4-3** beschrieben, diese Reaktion führt ab etwa 610 °C zur

Bildung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Die Reaktion ist für Ruß, entstanden durch die Boudouard-Reaktion, oder poröse, unvollständig verbrannte Einblaskohle denkbar, für Koks ist die Reaktion jedoch bis ca. 900 °C kinetisch gehemmt. Der Effekt der beiden Reaktionen auf den Gasoxidationsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur ist in **Abbildung 4-1**, basierend auf einer thermodynamischen Rechnung, dargestellt. Die homogene Wassergasreaktion ist durch eine Horizontale bei dem Wert 0,5 dargestellt, die Auswirkung der heterogenen Wassergasreaktion auf den Gasoxidationsgrad ist von der Temperatur abhängig. Ein sprunghafter, vollständiger Ablauf dieser Reaktion, so wie in der Abbildung bei ca. 610 °C dargestellt, ist jedoch aufgrund der Natur von Gleichgewichtsreaktionen zweifelhaft. Da es sich um eine thermodynamische Betrachtung handelt ist die kinetische Hemmung hier nicht ersichtlich. [26-28]

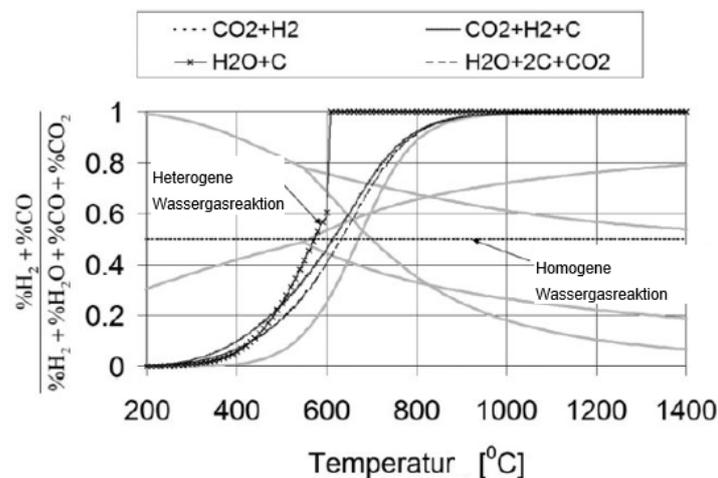


Abbildung 4-1: Gleichgewicht der Wassergasreaktionen [26]

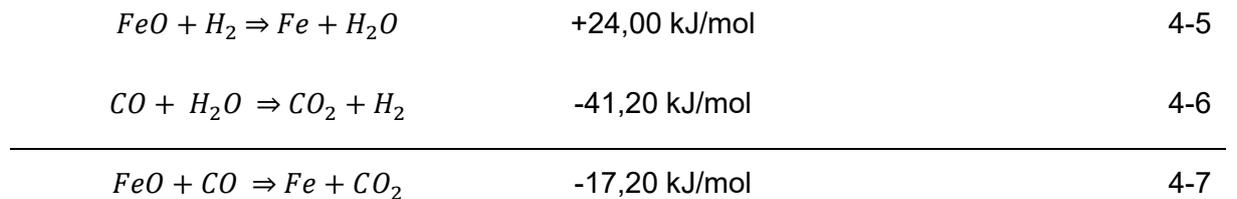
Die beschriebenen Gasreaktionen und Reduktionen von Wüstit sind untereinander kombinierbar und sollen im Folgenden erläutert werden:

Für die Reduktion mit Wasserstoff existiert ein ähnlicher Reaktionsweg wie bei Mechanismus I (siehe Kapitel 3.2, Wüstit-Boudouard-Reduktion), das bei der ersten Reaktion entstandene H₂O reagiert jedoch nach der heterogenen Wassergasreaktion weiter. Dieser Reaktionsweg soll im Folgenden FeO-H₂-C Reduktion bzw. Mechanismus II genannt werden:



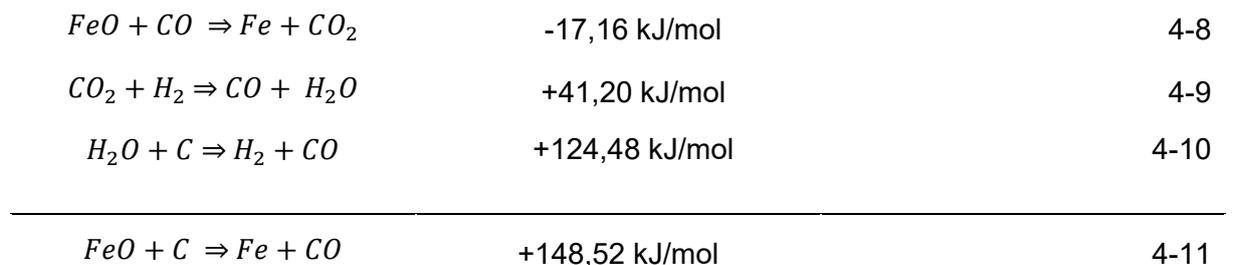
Auch hier zeigt sich, dass die beiden Summenreaktionen stark endotherm und aufgrund des erhöhten Energieaufwandes nachteilig sind. Wie oben erwähnt stellt der reaktionsträge Koks ein Hindernis für diesen Mechanismus dar, weswegen er nur oberhalb von 900 °C ablaufen kann. [19,26]

Sehr ähnlich zu Mechanismus II kann die Reaktion mit Wasser auch über die homogene Wassergasreaktion ablaufen. Der Reaktionsweg sieht dann folgendermaßen aus (FeO-H₂-CO Reduktion bzw. Mechanismus III): [26]



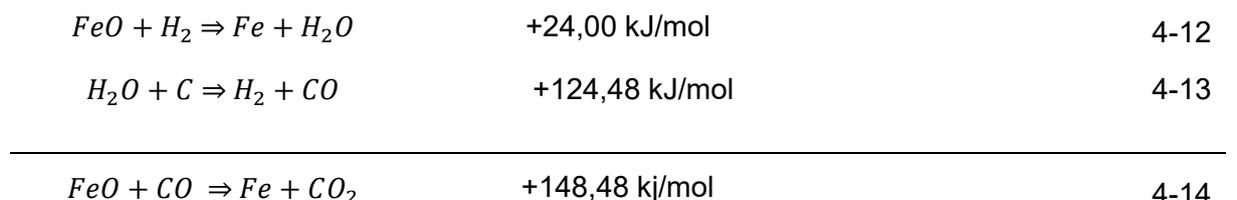
Dieser Mechanismus führt schon bei geringen Mengen an Wasserstoff zu einer wesentlichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, da die Wüstitreduktion mit H₂ kinetisch gegenüber der CO-Reduktion begünstigt ist. Der Grund dafür ist die bessere Diffusion, welche bei den hohen Temperaturen den limitierenden Schritt darstellt. Wasserstoff ist in der Summenreaktion nicht vertreten, er spielt jedoch eine wichtige Rolle und wirkt als eine Art Katalysator auf die Wüstitreduktion. Weiters ist dieser Reaktionsweg exotherm statt endotherm. [26,29,30]

FeO-CO-H₂-C Reduktion bzw. Mechanismus IV: [26]



Dieser Reaktionsweg ist nur bei Temperaturen über 1000 °C möglich. [26,31]

FeO-H₂-C Reduktion bzw. Mechanismus V: [26]



Aus der Betrachtung der möglichen Mechanismen ergibt sich, dass über 1000 °C eine Reduktion einzeln oder als Summenreaktion über eine direkte Reduktion abläuft. Bei

Temperaturen von 610 – 1000°C kann die Reduktion direkt oder indirekt erfolgen, wobei die indirekte Reduktion mit CO nach Mechanismus III bei erhöhten CO und H₂ Gehalten im Reduktionsgas bevorzugt ist. Bei erhöhten Wasserstoffgehalten startet die Wüstitreduktion zudem bei niedrigeren Temperaturen und erfolgt zu einem höheren Anteil über die indirekte Reduktion wodurch der Anteil der energieintensiven direkten Reduktion sinkt, siehe die Mechanismen III und V. [26,31]

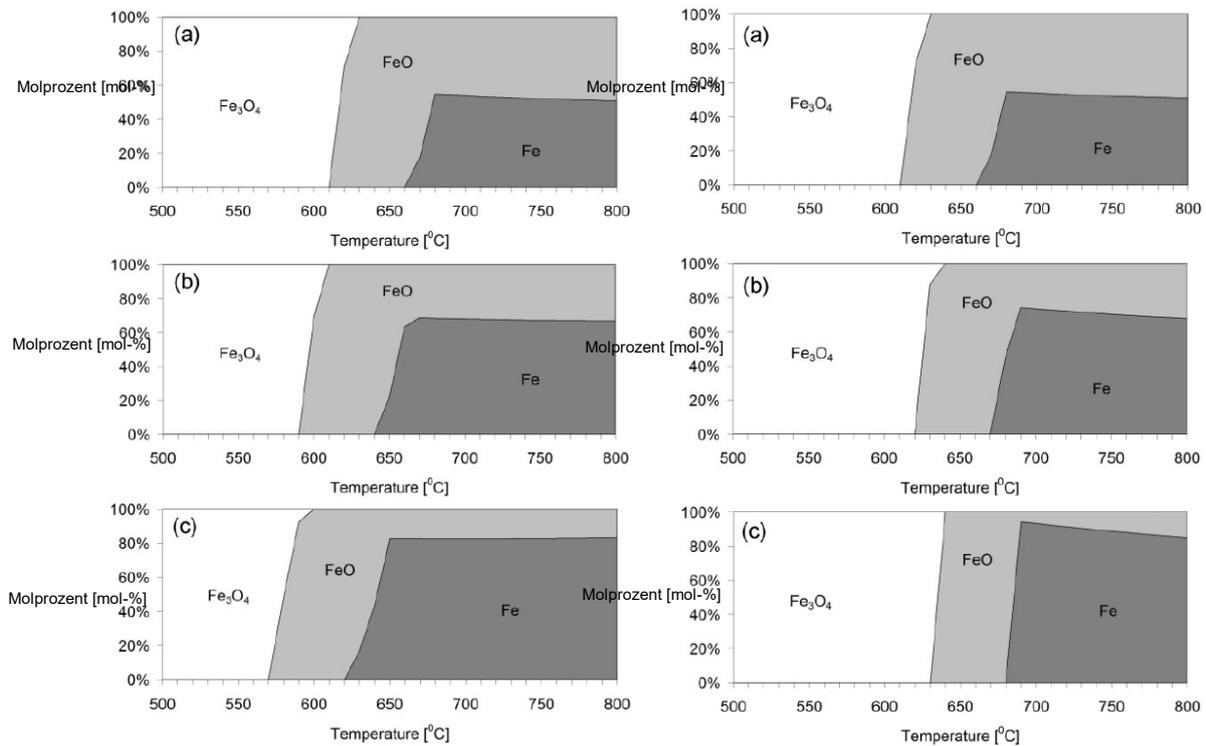


Abbildung 4-2: Gleichgewichtszusammensetzungen von Eisen und seinen Oxiden nach der Reduktion von 1 mol Fe₂O₃ bei Anwesenheit von 1 mol C mit: links 1 mol CO und 1 mol (a), 2 mol (b) bzw. 3 mol (c) H₂, rechts mit 1 mol H₂ und 1 mol (a), 2 mol (b) bzw. 3 mol (c) CO [26]

Abbildung 4-2 zeigt einen Vergleich der Reduktion von Hämatit und Kohlenstoff mit verschiedenen Gasatmosphären. Als Ergebnis sind prozentualen Anteile von Eisen bzw. dessen Oxide abhängig von der Temperatur angegeben. Im linken Teil steigt die Menge an Wasserstoff im Reduktionsgas bei konstanter Kohlenmonoxid Menge, im rechten Bildteil ist die Menge Wasserstoff konstant, jene von Kohlenmonoxid steigt. Dabei verschiebt sich bei steigendem H₂-Gehalt das Auftreten von Eisen und Wüstit zu niedrigeren Temperaturen, bei steigendem CO-Gehalt tritt Eisen erst bei höheren Temperaturen auf. Folglich kann die Reduktion von Magnetit und Wüstit bei höheren Wasserstoffgehalt im Reduktionsgas schon bei niedrigeren Temperaturen beginnen als das bei hohen Kohlenmonoxid-Gehalten der Fall ist. Daher kann die Reduktion des Erzes vor Erreichen der Erweichungszone im Hochofen zu

einem größeren Anteil voranschreiten und somit der Anteil der direkten Reduktion sinken. [26,31]

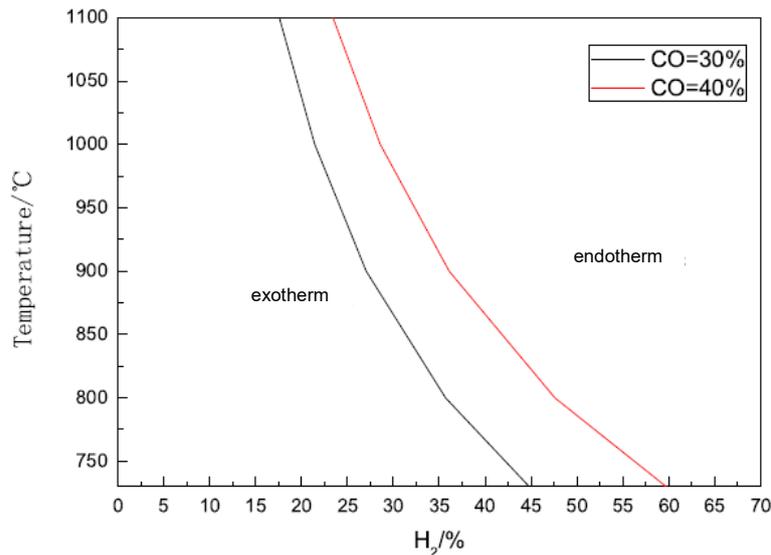


Abbildung 4-3: Grenze zwischen endothermer und exothermer Reaktion von verschiedenen Gasgemischen bei der Reduktion von FeO [25]

Durch **Abbildung 4-3** soll der Einfluss des Wasserstoffgehalts auf den Wärmehaushalt bei der Reduktion verdeutlicht werden. Wie in den **Gleichungen 3-3 - 3-5** angeführt, sind die indirekten Reduktionen mit Kohlenmonoxid in Summe exotherm wohingegen jede Reduktion mit Wasserstoff endotherm ist. Zusätzlich ist die Gleichgewichtslage der Reduktionsreaktionen von der Temperatur abhängig. Für Mischungen der beiden Gase ist die Reduktion somit, abhängig von den Gasgehalten und der Temperatur, entweder endotherm oder exotherm. Die Abbildung zeigt bei zwei verschiedenen, festgelegten Kohlenmonoxid-Gehalten die Grenze zwischen exotherm und endotherm abhängig vom Wasserstoff-Gehalt und der Temperatur. Für einen ausgeglichenen Wärmehaushalt sollte der Wasserstoff-Anteil im Reduktionsgas folglich nicht zu hoch sein. [19,25,31]

4.2 Einfluss auf die Kinetik

Eine heterogene Reaktion, also eine Reaktion, bei der die Reaktanden in unterschiedlichen Phasen vorliegen, kann in drei wesentliche Teilschritte aufgeteilt werden:

1. Antransport der Reaktanden zur Phasengrenzfläche,
2. chemische Reaktion an der Phasengrenzfläche und
3. Abtransport der Reaktionsprodukte.

Da bei den üblicherweise hohen Temperaturen der Reduktion die chemische Reaktion sehr schnell von statten geht, ist der Transport der Reaktanden über die Porendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Da Wasserstoff aufgrund seiner geringeren Größe gegenüber Kohlenmonoxid ein höheres Diffusionsvermögen hat, wird die Reduktion durch höhere Wasserstoffgehalte im Reduktionsgas beschleunigt. Dieser Umstand soll in den folgenden beiden Abbildungen verdeutlicht werden. [19,24,26,27,32,33]

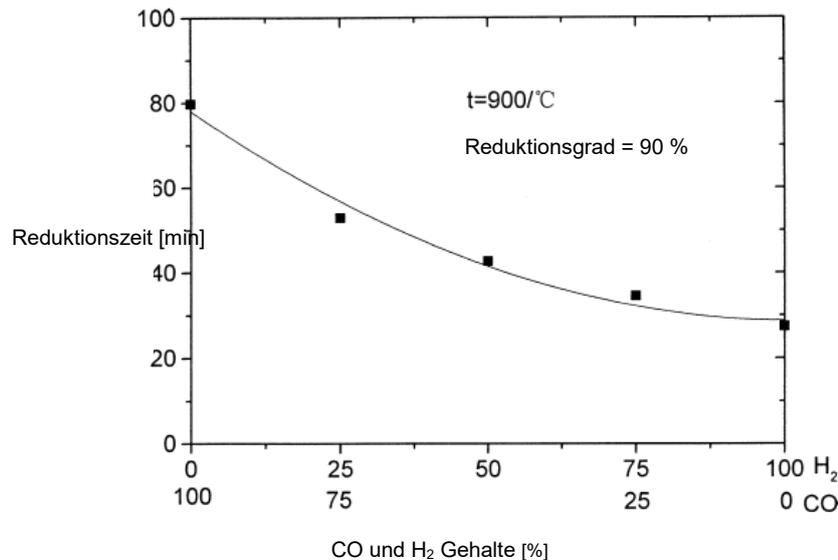


Abbildung 4-4: Reduktionsgeschwindigkeit verschiedener CO – H₂ Gemische [27]

Die **Abbildung 4-4** und **Abbildung 4-5** stellen die schnellere Kinetik von Wasserstoff am Beispiel der Reduktion von Wüstit dar. In der ersten Darstellung ist ersichtlich, dass die Reduktionsgeschwindigkeit schon bei geringen Anteilen an Wasserstoff stark zu nimmt. Bei höheren Gehalten flacht die Kurve jedoch deutlich ab. In der zweiten Darstellung ist die Reaktionskinetik bei verschiedenen Gaszusammensetzungen dargestellt. Auch hier ist die höhere Reduktionsrate bei höheren Wasserstoff-Anteilen klar ersichtlich. Die bessere Kinetik ist durch den geringeren Durchmesser und die daher höhere Diffusionsrate von Wasserstoff (Durchmesser 2,76 Å) und Wasser (Durchmesser 2,66 Å) gegenüber Kohlenmonoxid (Durchmesser 3,16 Å) und Kohlendioxid (Durchmesser 3,24 Å) erklärbar. [25,27,34,35]

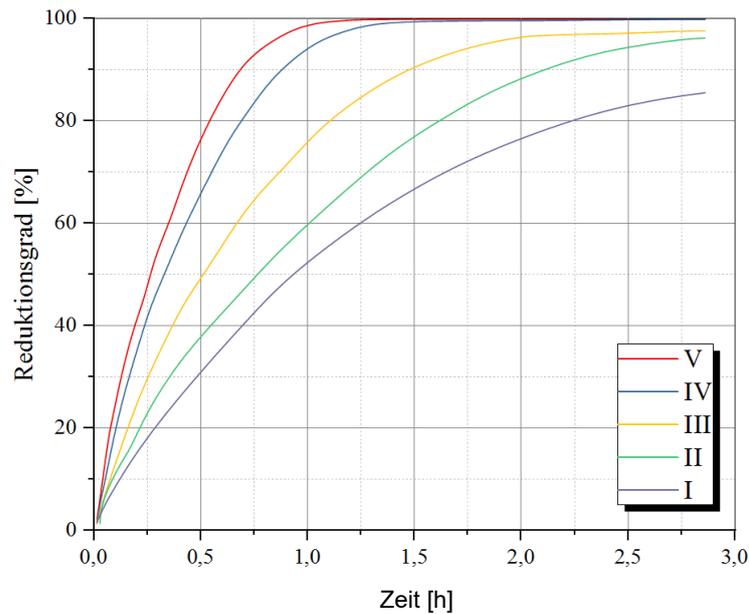


Abbildung 4-5: Einfluss des H₂-Gehalts auf den Reaktionsgrad bei 30 % CO und verschiedenen H₂-Gehalten (I 0 %, II 5 %, III 10 %, IV 15 % und V 20 %), nach [25]

4.3 Hochofen und H₂-Reduktion im Hochofen

Dieses Kapitel gibt zuerst einen kurzen Überblick über den Hochofen und anschließend werden die Ergebnisse bestehender Untersuchungen zum Einsatz von Wasserstoff in diesem Aggregat dargestellt.

4.3.1 Der Hochofenprozess

Der Hochofen ist das älteste noch angewandte Verfahren zur Reduktion von Eisenerzen zu Eisen. Eine schematische Darstellung ist in **Abbildung 4-6** ersichtlich. Das Eisenerz mit Zuschlägen (auch Möller genannt) wird mit Koks über die Gicht (obere Öffnung) in den Schacht chargiert. Über die Ringleitung und die Windformen wird der im Winderhitzer auf ca. 1.100 °C vorgewärmte Wind (heiße, ev. sauerstoffangereicherte Luft) eingeblasen. Der Wind reagiert vor den Windformen mit dem Koks erst zu Kohlendioxid und anschließend weiter zu Kohlenmonoxid. Das so entstandene, heiße Gas steigt im Schacht auf und reduziert einerseits das Eisenerz zu Eisen und gibt andererseits seine Wärme an den Feststoff ab, wodurch dieser im unteren Teil des Schachts schmilzt. Durch aufsteigendes Gas und absinkenden Feststoff stellt der Hochofen einen Gegenstromreaktor dar. Das geschmolzene Eisen und die Schlacke, bestehend aus Zuschlägen der Asche der Kohle und der Gangart des Erzes, sammeln sich im untersten Teil des Ofens, dem Herd. Die Basizität der Schlacke wird mit den Zuschlägen im

Möller eingestellt, damit diese ein gutes Aufnahmevermögen für schädliche Elemente wie Schwefel und Phosphor besitzt. Roheisen und Schlacke müssen in regelmäßigen Abständen durch Aufbohren des Ofens über den Abstich entfernt werden. Die Produkte des Hochofens sind somit flüssiges Roheisen, flüssige Schlacke und das Gichtgas. Um teuren Koks einzusparen, kommen seit einigen Jahrzehnten Ersatzreduktionsmittel zum Einsatz, welche über die Windformen eingebracht werden. Dazu zählen z.B. Kohlestaub, Erdgas oder Erdöl. Der typische Verbrauch an Reduktionsmittel beträgt ca. 500 kg/t Roheisen, 300 - 350 kg/t davon sind Koks, 150 - 200 kg/t werden durch Einblaskohle gedeckt, dadurch entstehen ca. 1527 kg CO₂/t Roheisen [36]. [19–21]

Eine wichtige Größe beim Einsatz von Ersatzreduktionsmitteln ist die Ersatzrate (r). Sie beschreibt die Änderung der Koksrate beim Einsatz einer bestimmten Menge Ersatzreduktionsmittel. [31]

$$r = \frac{\Delta m_{\text{Koks}}}{\Delta m_{\text{Ersatzred.mittel}}} \quad 4-1$$

Wie schon in Kapitel 1 erwähnt führt der weltweite CO₂-Ausstoß zum globalen Problem des Klimawandels. Um dessen Auswirkungen zu begrenzen, muss der CO₂-Ausstoß sinken und somit auch der Ausstoß des Hochofens reduziert werden. Dazu existieren mehrere Ansätze wie z.B. das ULCOS Projekt oder der Einsatz von Wasserstoff als Ersatzreduktionsmittel im Hochofen [4]. Zu letzterer Idee soll im Folgenden ein Überblick über den Stand der Forschung gegeben werden.

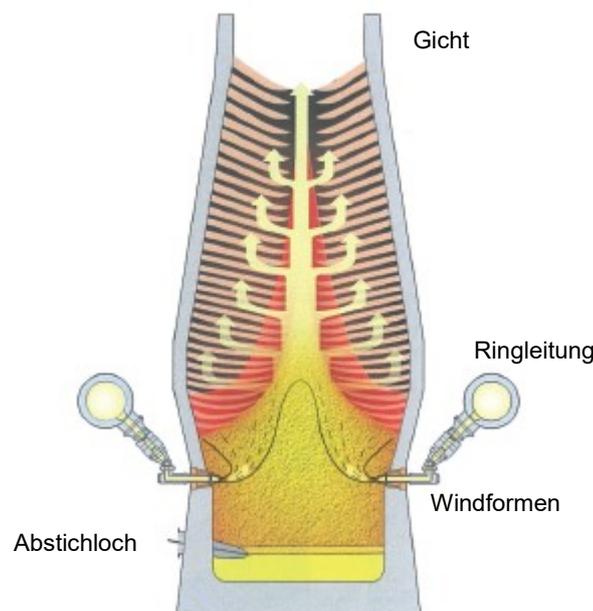


Abbildung 4-6: Schematische Darstellung eines Hochofens [20]

4.3.2 Wasserstoffmaximierung im Hochofen

Die Überlegungen Wasserstoff als Ersatzreduktionsmittel im Hochofen einzusetzen sind nicht neu und wurden z.B. schon in den 1980er Jahren in Japan angestellt. In diesem Kapitel werden einige bestehende Untersuchungen zur Reduktion mit Wasserstoff im Hochofen vorgestellt.

Wie in Kapitel 0 dargelegt, hat Wasserstoff einen großen Einfluss auf den Wärmehaushalt und die Kinetik der Reduktion. In Bezug auf die Reduktion von Wüstit kann die höhere Geschwindigkeit der Reduktion zu einer höheren Umwandlungsrate in Richtung Eisen führen, und dies bereits vor Erreichen der Erweichungszone. Der Anteil der direkten Reduktion würde dabei sinken, die optimistischste Berechnung, nach Lyu et. al. [25], gibt schon bei 10 % H₂ im Reduktionsgas einen Anteil der direkten Reduktion von 0 % an.

Li et. al. [27], beschreibt das Zusammenspiel von Wüstit-Reduktion mit der homogenen Wassergasreaktion, laut den Autoren wirkt schon eine relativ geringe Menge an Wasserstoff ähnlich wie ein Katalysator für diesen Reduktionsschritt. Dieser Effekt erklärt sich daraus, dass Wasserstoff bei hohen Temperaturen ein stärkeres Reduktionsmittel für Wüstit ist als es Kohlenmonoxid ist. (vgl. Baur-Glässner-Diagramm **Abbildung 3-3**) Auch die kinetischen Parameter sind, wie bereits erwähnt günstiger, was zur schnelleren Reaktion beiträgt. Das durch die Reduktion (**Gleichung 3-5**) entstandene Wasser reagiert nach der homogenen Wassergasreaktion anschließend wieder zurück zu Wasserstoff und steht somit wieder für die Reduktion zur Verfügung (vgl. Mechanismus III in Kapitel 4.1). In **Abbildung 4-7** ist die Auswirkung dieses Effekts grafisch dargestellt. Bei der zu Grunde liegenden Untersuchung wurde für einen Hochofen das Einblasen von Wasserstoff in die Windformen numerisch simuliert. Die Werte für 0 % Wasserstoff im Heißwind ergeben sich aus dem Wasserstoff der durch die Feuchtigkeit im Heißwind entsteht. Die Grafik zeigt das Produktionsverhältnis von Wasserstoff und Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt im Heißwind. Das Verhältnis für CO₂ gibt an, zu welchem Anteil es aus der homogenen Wassergasreaktion entstanden ist, der fehlende Anteil auf 100 % ist das durch die Reduktion von Eisenoxiden entstandene CO₂. Im Gegensatz dazu repräsentiert das Verhältnis für Wasserstoff den Anteil des durch die homogene Wassergasreaktion umgesetzten Wassers dividiert durch die bei der Reduktion entstandene Wassermenge. Sprich, bei 0 % H₂ im Heißwind sind ca. 60 % des durch die Reduktion entstandenen Wassers durch die homogene Wassergasreaktion wieder zu Wasserstoff rückreagiert. Die homogene Wassergasreaktion hat somit schon bei niedrigen Wasserstoffgehalten im Reduktionsgas einen erheblichen Einfluss auf das Reduktionsverhalten. [21,27,37]

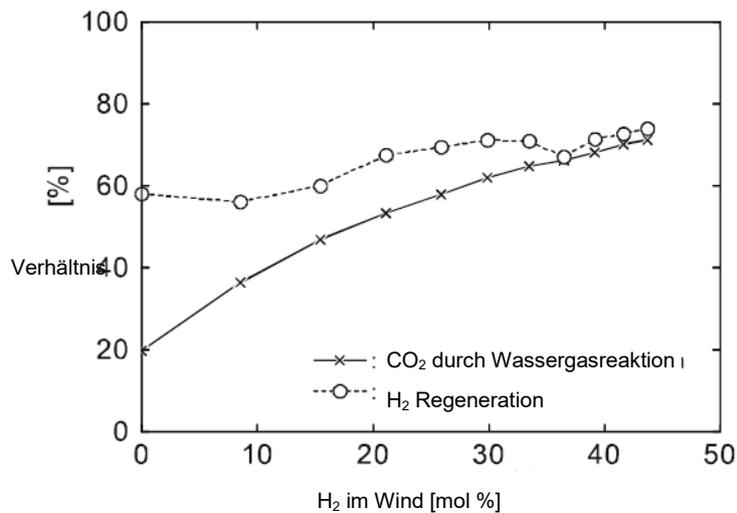


Abbildung 4-7: Produktionsverhältnis von H₂ und CO₂ abhängig von Wasserstoffgehalt im Heißwind [37]

Die Autoren Nogami et al., [37] haben einen Hochofen mit einer Produktion von 10.400 t/Tag bei einem reinen Koks-Betrieb mit steigenden H₂-Gehalten bis 43,7 Vol.% simuliert. Dazu wurden die adiabate Flammtemperatur mittels Einsatz von Sauerstoff und die Menge des die Wirbelzone verlassenden Reduktionsgases mittels der Windmenge konstant gehalten. Als Ergebnis zeigt sich, dass mit zunehmendem H₂-Einsatz:

- Die Gichtgastemperatur abnimmt,
- die Produktion zunimmt,
- die Lage der Isothermen im Schacht nach unten verschieben, die Lage der kohäsiven Zone allerdings nahezu unverändert bleibt und der Temperaturgradient somit steiler wird,
- die Boudouard-Zone daher kleiner wird und die Boudouard-Reaktion daher in einem geringeren Ausmaß abläuft,
- der Anteil der direkten Reduktion abnimmt,
- mit den Isothermen sinken auch die Linien gleichen Reduktionsgrades ab,
- der Anteil der Reduktion durch H₂ für alle Reduktionsstufen zunimmt,
- die Gasausnutzung für CO steigt, jene für H₂ fällt jedoch, dies scheint im Widerspruch zur vorherigen Aussage zu stehen und liegt an der homogenen Wassergasreaktion (**Formel 2-2**) bei der unter 1000 °C das Gleichgewicht auf der Seite von H₂ und CO₂ liegt,
- der gesamte Reduktionsmittelverbrauch bleibt nahezu konstant, jener von Koks sinkt linear, jener von Wasserstoff steigt linear,

- der Druckverlust in der Beschickung sinkt mit steigendem H₂-Anteil, dieser Effekt ist auf die geringere Dichte von Wasserstoff zurückzuführen,
- sich die Gichtgaszusammensetzung ändert:
 - H₂ und H₂O Anteile nehmen zu
 - N₂ nimmt ab (da weniger im Heißwind enthalten ist)
 - CO + CO₂ bleibt annähernd konstant, wobei der CO-Anteil abnimmt und CO₂ zunimmt

Yilmaz et al. [31], haben den Wasserstoffeinsatz für einen Hochofen mit Fokus auf CO₂-Vermeidung simuliert. Als Referenzfall dazu dient ein Betriebszustand mit 120 kg/t_{RE} Einblaskohle. Untersucht wurden Betriebsweisen mit Wasserstoff als Ersatzreduktionsmittel bzw. mit einer Kombination aus Wasserstoff und Einblaskohle. In **Abbildung 4-8** ist die Koksrate für den Einsatz von reinem Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Es zeigt sich, dass die Koksrate beim Einsatz von geringen Mengen Wasserstoff für alle Einsatztemperaturen in einem sehr ähnlichen Ausmaß abnimmt. Bei höheren Einsatzmengen hängt die Koksrate stark von der Einsatztemperatur des Wasserstoffs ab. Dies ist durch die hohe spezifische Wärmekapazität von Wasserstoff begründet (14,3 kJ/kg/K). Beim Einsatz großer Mengen kalten Wasserstoffs muss dieser durch die Verbrennung von Koks erwärmt werden, dadurch steigt die Koksrate ab 20 kg_{H₂}/t Roheisen für den Einsatz bei 80 °C bzw. 500 °C wieder an. Ein Einsatz großer Mengen Wasserstoff ist daher nur nach einer Vorwärmung in einem separaten Anlagenteil, z.B. ähnlich einem Winderhitzer, sinnvoll. [31,38]

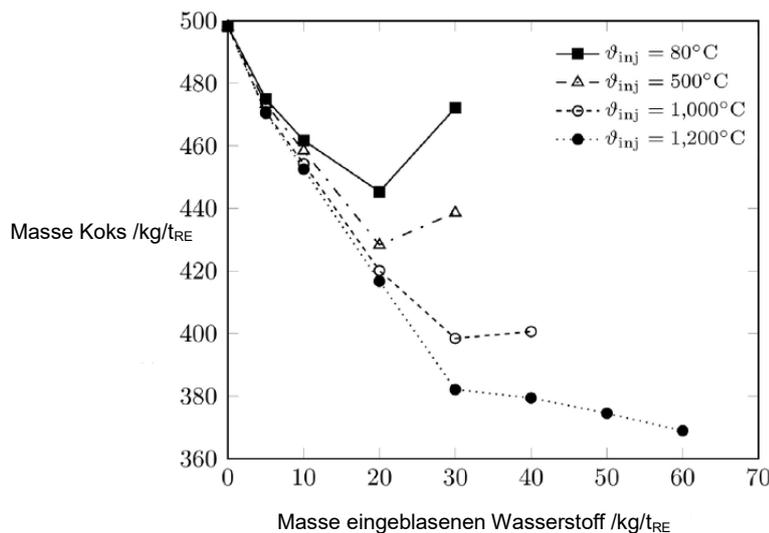


Abbildung 4-8: Koksrate über der Wasserstoffrate bei verschiedenen Injektionstemperaturen [31]

Der Einfluss auf das Gichtgas äußert sich einerseits in einer abnehmenden Temperatur, andererseits steigt der Heizwert des getrockneten Gases, dies ist auf den höheren,

abscheidbaren, Wassergehalt des Gichtgases zurückzuführen. Wie auch in anderen Untersuchungen zeigt sich im Gichtgas somit eine scheinbar geringe Ausnutzung des Wasserstoffs. Auch in dieser Veröffentlichung wird dieser Umstand durch den wichtigen Einfluss der homogenen Wassergasreaktion erklärt. Der höhere Heizwert könnte zur notwendigen Aufheizung des eingeblasenen Wasserstoffs dienen, deckt allerdings den Wärmebedarf nicht vollständig. Dieser müsste somit z.B. durch elektrische Energie ergänzt werden. [31]

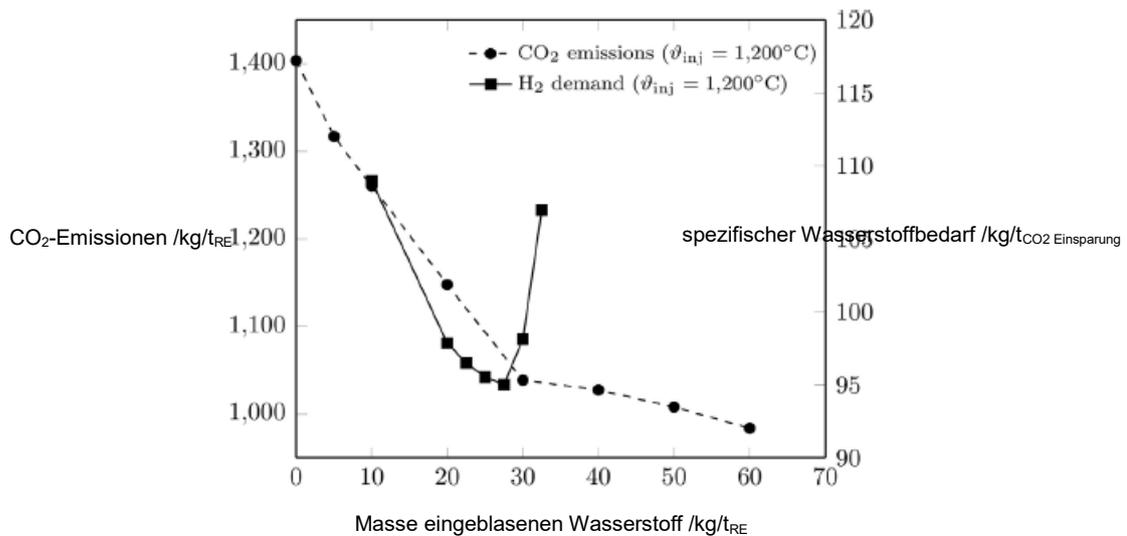


Abbildung 4-9: Änderung der CO₂-Emissionen abhängig vom Wasserstoffeinsatz [31]

In **Abbildung 4-9** sind die geänderten CO₂-Emissionen infolge des Wasserstoffeinsatzes sowie der spezifische Wasserstoffbedarf zum Einsparen einer Tonne CO₂ dargestellt. Als Rahmenbedingungen sind dabei eine CO₂ neutrale H₂-Herstellung und eine vollständige Verbrennung des Gichtgases angenommen. In diesem wie auch im vorherigen Bild zeigt sich deutlich die hohe Effizienz bei einem Wasserstoffeinsatz von 27,5 kg/t_{RE}. Daher wird diese Menge bei einer Vorwärmung auf 1.200 °C als Obergrenze des sinnvollen Einsatzes angesehen. Die CO₂-Emissionen reduzieren sich bei dieser Menge um 21,4 % bzw. um 289,1 kg/t_{RE} verglichen mit dem Referenzfall. Weiters ist die angeführte Menge jenem Wasserstoffgehalt ähnlich der sich im Reduktionsgas von Hochöfen mit Erdgaseinblasung einstellt. [31]

Beim kombinierten Einsatz von Einblaskohle und vorgewärmten Wasserstoff sind die Kohlendioxid-Einsparung ähnlich jenen beim alleinigen Einsatz von geringen Mengen H₂. Bei hohen Wasserstoffmengen kombiniert mit hohen Mengen an Einblaskohle sind die CO₂-Emissionen etwas geringer, allerdings fällt in dieser Variante die Koksrate unter 300 kg/t_{RE} womit ein stabiler Betrieb gefährdet sein könnte. Ein kombinierter Einsatz mit

geringen Mengen Wasserstoff scheint daher sinnvoll. Eine Sauerstoffanreicherung ist in allen beschriebenen Fällen notwendig, um die adiabate Flammtemperatur in der Verbrennungszone hoch zu halten. Diese Menge kann jedoch problemlos durch den bei der Elektrolyse als Beiprodukt entstehenden Sauerstoff gedeckt werden. [31]

Auch die Autoren Babich et. al. [38], kommen zu ähnlichen Ergebnissen. In dieser Untersuchung kam kein reiner Wasserstoff zum Einsatz, stattdessen wurden zwei Hochöfen mit verschiedenen heißen Reduktionsgasen mit und ohne Einblaskohle, welche durch die Windformen eingeblasen wurden, simuliert. Die Ergebnisse sind sehr ähnlich zu den vorigen Untersuchungen und lassen eine höhere Produktivität, eine geringere Koksrate und eine niedrigere Rate an direkter Reduktion (**Gleichung 3-8**) erwarten. Als weitere Übereinstimmung zeigt sich auch hier, dass der Einsatz großer Mengen an gasförmigen Ersatzreduktionsmitteln nur bei einer entsprechenden Vorwärmung und einer Sauerstoffanreicherung des Windes sinnvoll ist. Die besten Resultate erzielen Ersatzreduktionsmittel mit hohem Wasserstoffgehalt. Die Herstellung der heißen Reduktionsgase erfolgt außerhalb des Hochofens entweder unter Verwendung von minderwertiger Kohle oder durch Recycling des Gichtgases, nachdem das CO₂ daraus entfernt wurde. Bei Lyu et. al. [25] ist eine ähnliche Vorgehensweise zur Verwendung minderwertiger Kohle vorgestellt. Ein Recycling des Gichtgases kommt auf diese Weise auch bei ULCOS Projekt zur Anwendung. [38]

Zusammenfassend stimmen alle Untersuchungen in folgenden Punkten darin überein, dass:

- Der homogenen Wassergas Reaktion große Bedeutung zukommt,
- der Einsatz von Wasserstoff nur sinnvoll ist, wenn dieser vorgewärmt eingebracht wird,
- Wasserstoff die Kinetik wesentlich verbessert und daher der Anteil der direkten Reduktion sinkt und die Produktivität steigt,
- sich die Gichtgaszusammensetzung hin zu mehr Wasserstoff und Wasser und weniger Kohlenmonoxid und Kohlendioxid verschiebt und daher,
- der Heizwert des Gichtgases steigt.

Zusätzlich soll noch angemerkt werden, dass die vorgestellten Methoden zwar die Effizienz des Hochofens verbessern und die CO₂-Emissionen verringern können, eine vollständige Vermeidung von Kohlendioxid ist jedoch nur beim Einsatz von CCS/CCU möglich.

4.4 MIDREX® und Wasserstoffreduktion mit MIDREX®

In diesem Kapitel ist die grundsätzliche Funktionsweise einer MIDREX® Anlage erklärt. Weiters sollen die bekannten Möglichkeiten des Einsatzes von Wasserstoff in einer solchen Anlage oder in einem ähnlichen Konzept dargestellt werden.

4.4.1 Prozessbeschreibung MIDREX®

Das MIDREX® Verfahren dient der Reduktion von Eisenerzen zu Eisenschwamm. Anstelle von Kohle dient hier jedoch Erdgas als Brennstoff und in reformierter Form, als Reduktionsmittel. Der Gaskreislauf des Prozesses ist in **Abbildung 4-10** dargestellt. Der Schacht dient auch hier der Reduktion des eingebrachten Eisenerzes. Die Produkte des Schachts sind der als DRI/HBI (je nach Weiterverarbeitung) bezeichnete Eisenschwamm sowie das Gichtgas. Letzteres erfährt eine Kühlung, Reinigung und Aufspaltung im Wäscher. Der eine Teilstrom dient gemeinsam mit der vorgeheizten Verbrennungsluft zur Beheizung des Gasreformers. Der zweite Teilstrom wird im Kreislauf geführt. Nach dem Verdichten im Kompressor erfolgt für diesen Strom eine Anreicherung mit Erdgas und eine Vorwärmung in der Wärmerückgewinnung, wonach dieses Gas die Bezeichnung Reformergas erhält. Im Gasreformer erfolgt die Reformierung des Gases nach **Gleichung 2-1**, das dabei entstehende, wasserstoffreiche Gas dient nun zur Reduktion im Schacht. Die fühlbare Wärme des Reformerabgases wird in der Wärmerückgewinnung genutzt. [22,39]

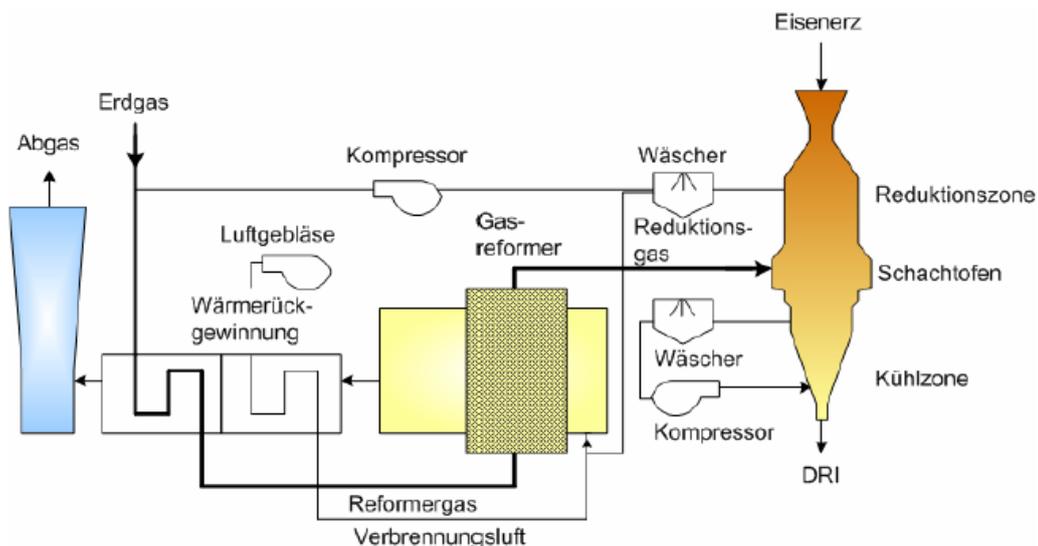


Abbildung 4-10: Schematische Darstellung des MIDREX® Verfahrens [40]

4.4.2 Wasserstoffeinsatz in einer MIDREX®-Anlage

Zum Einsatz von Wasserstoff zur Reduktion von Eisenerzen in Direktreduktionsanlagen existieren mehrere Studien. Gemeinsam ist der überwiegenden Mehrheit von ihnen die Überlegung des ausschließlichen Einsatzes von Wasserstoff in einer dazu konstruierten oder umgebauten Anlage. Eine solche Anlage war schon in Betrieb in Venezuela in Betrieb [41]. Ein weiteres Beispiel zur Reduktion mit reinem Wasserstoff stellt eine Circored-Anlage dar. In einer solchen werden in mehreren Wirbelschichtstufen Feinerze mit Wasserstoff reduziert. Eine derartige Anlage zum kommerziellen Betrieb wurde Anfang der 1990er Jahre auf Trinidad realisiert [42,43].

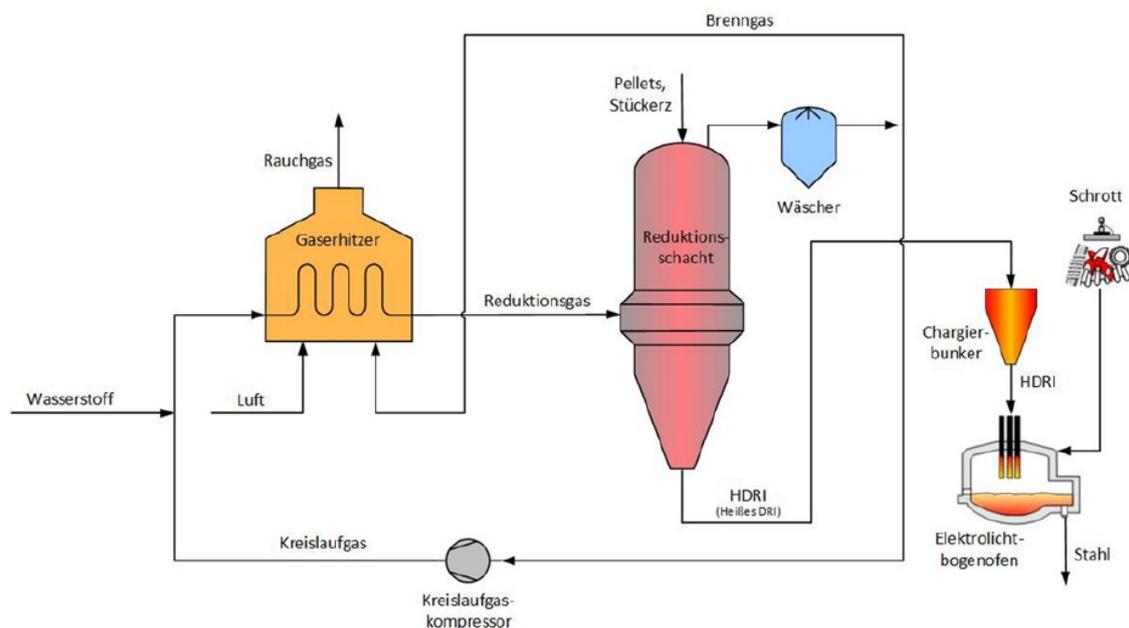


Abbildung 4-11: Verfahrensfließbild für die Reduktion mit reinem Wasserstoff [44]

Eine Möglichkeit für einen Reduktionsschacht zum Betrieb mit reinem Wasserstoff ist in **Abbildung 4-11** dargestellt. Der in der Mitte dargestellte Reduktionsschacht dient der Reduktion von Pellets und Stückerz mit heißem, reinem Wasserstoff, der als HDRI bezeichnete Eisenschwamm kann anschließend z.B. direkt in einen Elektrolichtbogenofen chargiert werden. Das im Wäscher gereinigte Gas wird zum Teil im Kreislauf geführt, dabei erfolgt eine Druckerhöhung im Kompressor, eine Anreicherung mit frischem Wasserstoff und eine Erwärmung im Gaserhitzer. Der zweite Teil des gewaschenen Abgases dient als Brenngas zur Vorheizung des Reduktionsschachts, das Ausschleusen eines Teilstroms ist notwendig, um die Anreicherung inerte Bestandteile wie z.B. Stickstoff zu vermeiden. Da Wasserstoff jedoch mittels elektrischen Strom in einer Elektrolyse erzeugt wird und eine solche einen geringeren Wirkungsgrad aufweist als eine elektrische Heizung, ist es effizienter den

Anteil des Brenngases so klein wie möglich zu halten, und die notwendige Wärme durch elektrische Energie aufzubringen. Eine hohe Temperatur des in den Schacht eingeblasenen Reduktionsgases ist anzustreben, da sich diese positiv auf die Gleichgewichtslage der endothermen Reduktion auswirkt. Sie wird nach oben hin durch ein Versintern der Pellets begrenzt und muss daher an die jeweilige Erzsorte angepasst werden. Der erzeugte Eisenschwamm enthält anders als die heutzutage üblichen Qualitäten keinen Kohlenstoff. Dies muss bei einer Weiterverarbeitung berücksichtigt werden. [39,44,45]

In Hinblick auf die Gefahr des Versinterns bei hohen Einblastemperaturen bietet ein höherer Wasserstoffgehalt im Reduktionsgas einen Vorteil. In **Abbildung 4-12** die geringere Klebeneigung der Pellets bei höheren Wasserstoffgehalten dargestellt. Als Grund ist die schnellere Reduktion mit Wasserstoff und eine günstigere Morphologie der Eisenausscheidung angeführt. [46–48]

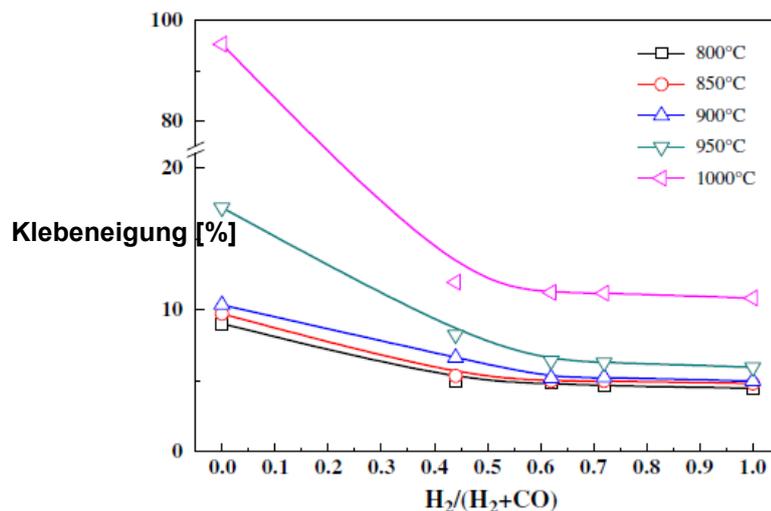


Abbildung 4-12: Klebeneigung von Pellets in abhängig von der Gaszusammensetzung [46]

Ein weiterer positiver Effekt der Verwendung von Wasserstoff kann hinsichtlich des Schwellverhaltens und somit auf den geringeren Zerfall von Pellets bei der Reduktion beobachtet werden. Für diesen Effekt werden mehrere mögliche Ursachen angeführt, unter anderem eine C-Ausscheidung nach der Boudouard-Reaktion, ein Temperaturgradient durch die exotherme Reduktion mit Kohlenmonoxid und der Einfluss der Eisenausscheidung auf die Morphologie. Der morphologische Einfluss zeigt sich bei der Reduktion mit Kohlenmonoxid in einer nadeligen Eisenausscheidung und großen Wüsttphasen. Bei der Reduktion mit größeren Wasserstoffanteilen funktioniert die Reaktion von Wüstt zu Eisen schneller und dieses scheidet sich in einer dichten, rundlichen Struktur aus welche sich besser in die Matrix eingliedern kann als die Nadeln und daher die Festigkeit weniger negativ beeinträchtigt. [49-51]

5 Berechnungsmodell

In diesem Kapitel sind die modellierte MIDREX®-Anlage sowie das Berechnungsmodell erklärt. Anschließend ist die Verifizierung der Berechnung anhand vom Firmenpartner bereitgestellten Daten dargestellt.

5.1 Beschreibung des Gaskreislaufs

In **Abbildung 5-1** ist der schematische Aufbau der modellierten MIDREX®-Anlage ersichtlich. Die beiden roten Pfeile oben und unten am Schacht (MIDREX® Shaft) stellen das chargierte Erz und das reduzierte und aufgekohlte DRI dar. Der seitliche blaue Pfeil repräsentiert das zugegebene Erdgas zur Aufkohlung im unteren Teil des Schachtes (transition zone). Schließlich stellt der eingehende gelbe Pfeil den Gasstrom des „Bustle gas“ also des eingebrachten Gases zur Reduktion dar.

Der aus dem Schacht austretende gelbe Pfeil ist das „Top gas“, dieses wird im „Scrubber & Dryer“ mit Wasser abgekühlt, getrocknet und in zwei Ströme aufgeteilt, der ausgehende graue Pfeil stellt das „Top gas fuel“ dar und der gelbe Pfeil das „Process gas“. Im „Sublevel 1“ wird das „Process gas“ erst durch einen Kompressor verdichtet, anschließend erfolgt die Zugabe von Erdgas (CH₄) bzw. Wasserstoff. Das Gas tritt als „Feed gas“ aus dem „Sublevel 1“ aus. Das „Top gas fuel“ dient zur Beheizung des Reformers, dazu erfolgt zunächst eine Erdgas-Zugabe, um den Heizwert einzustellen, danach eine Vorwärmung im Wärmeübertrager („HeatEX“).

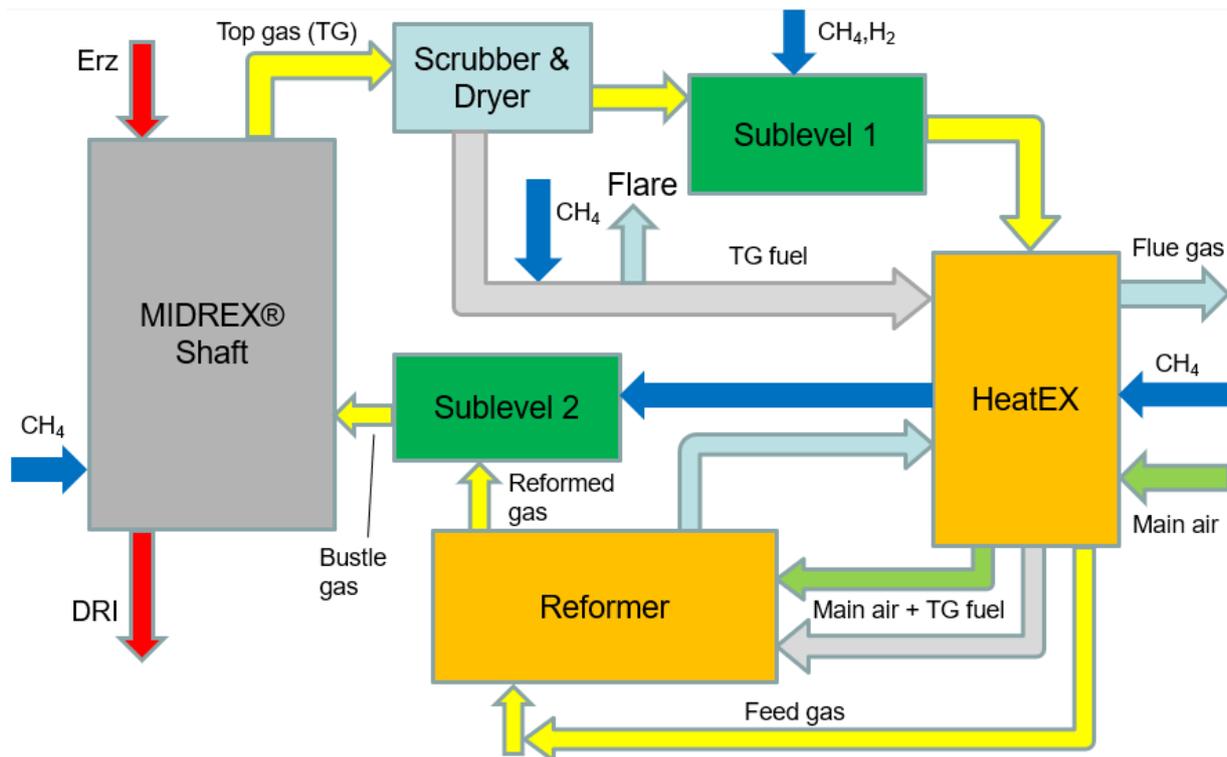


Abbildung 5-1: Schematischer Aufbau der MIDREX-Anlage

Der „HeatEX“ ist ein fünfstufiger Wärmeüberträger im Gegenstromprinzip, er nützt das heiße Abgas („Flue gas“) des Reformers zur Vorwärmung der Gase „Main air“ (zwei Stufen), „Top gas fuel“, „Natural gas“ (CH₄) und „Feed gas“. Das vorgewärmte „Feed gas“ reagiert nach der Vorwärmung im „Reformer“ nach der Reformierungsreaktion (**Gleichung 2-1**), beim Austritt ist es somit zum „Reformed gas“ (gelber Pfeil) geworden. „Main air“ und „Top gas fuel“ (grüner und grauer Pfeil) verbrennen im „Reformer“ und liefern somit den Wärmebedarf für die energieintensive Reformierungsreaktion. Wie schon erwähnt liefert das austretende „Flue gas“ (türkiser Pfeil) die Energie zur Vorwärmung der anderen Gase im Wärmeübertrager („HeatEX“). Im „Sublevel 2“ entsteht durch Mischung des „Reformed gas“ mit dem „Preheated natural gas“ (blauer Pfeil) das „Bustle gas“ (gelber Pfeil) welches wieder in den Schacht eintritt, womit der Kreislauf von Neuem beginnt.

5.2 Beschreibung des Berechnungsmodells

In **Abbildung 5-2** und **Tabelle 5-1** ist das Berechnungsmodell erklärt. Die Berechnungen sind mit FactSage® (Version 7.2) mit den Datenbanken „Fact PS“ und „FT oxid“ (jeweils Version 7.2) und Microsoft Excel 365® ausgeführt und in einem Macro programmiert.

FactSage® wurde in einer Vielzahl von Untersuchungen und Simulationen metallurgischer Fragestellungen verwendet und erscheint daher auch für diese Arbeit als geeignet [52,53]. Die Zahlen in der Abbildung stellen ein Gas bzw. einen Feststoff in einem bestimmten Zustand dar und stimmen mit der Tabelle überein. Das „E“, „FS“ bzw. „M“ in der zweiten Spalte der Tabelle sagt aus ob die jeweilige Berechnung in Excel, FactSage® oder im Makro stattfindet.

In den Zeilen 1 – 5 der Tabelle werden die Startbedingungen für das Modell eingeschrieben, dies geschieht, um die Berechnung unabhängig von eventuell zuvor gerechneten Szenarien zu machen. Die Zeilen 7 – 10 dienen der Kalkulation des „Scrubbers“, die Zeilen 11 – 14 des „Sublevel 1“, 18 – 22 des Wärmeübertragers („HeatEX“), die Zeilen 23 – 26 des Reformers und die Zeilen 30 – 43 dienen der Berechnung des Schachtes.

Tabelle 5-1: Berechnungsablauf

Zeile Nr.:	Programm:	Strom Nr.:	Beschreibung:
1	E		Startwerte für Erzmengen im Schacht berechnen
2	M		Verluste, Metallisierungsgrad, Korrekturfaktoren, FeO-Bypass und Anteil zu Fackel einlesen
3	M	1	Startwert für das „Top gas“ setzen
4	M	11	Startwert für das „Flue gas“ setzen
5	M	32, 36, 40, 42, 45	Erzmengen in die jeweiligen Stufen einschreiben (exkl. FeO-Bypass)
6	M		Start der Berechnungsschleife (drei Durchgänge)
7	E	1 → 2 + 6	Aufteilung „Top gas“ in „Process gas“ & „Top gas fuel“
8	M	2	H ₂ O-Mengen Berechnung „Process gas“
9	M	6	H ₂ O-Mengen Berechnung „Top gas fuel“
10	E		Leistungsbedarf Scrubber

11	M	2 → 3	Temperatur nach isentroper Verdichtung, Verluste eingerechnet
12	E		Kompressor Leistung
13	E	3 + 4 → 5	Mischung „Process gas“ + Zugabe zu „Feed gas“
14	M	5	Temperaturberechnung „Feed gas“ nach Schema 1
15	(M)	(6 + 7 → 8)	Mischung „natural gas“ zu „Top gas fuel“, wenn Heizwert sonst zu niedrig bzw. „Top gas fuel“ zu Fackel wenn Heizwert zu hoch
16	E	9	Berechnung Menge „Main Air“ abhängig von „Top gas fuel“ (8), stöchiometrische Sauerstoffmenge + 10 %
17	E	10	CH ₄ Menge damit „Bustle gas“ (27) ca. 4 % Methan enthält
18	M & FS	11 + 12 → 13 + 14	Berechnung Wärmeübertrager („HeatEX“) Stufe 1 (übertragene Wärmemenge & Temperaturen von „Flue gas“ & „Main air“ nach der Stufe)
19	M	5 + 14 → 15 + 16	Berechnung Wärmeübertrager („HeatEX“) Stufe 2 (übertragene Wärmemenge & Temperaturen von „Flue gas“ & „Feed gas“ nach der Stufe)
20	M	8 + 16 → 17 + 18	Berechnung Wärmeübertrager („HeatEX“) Stufe 3 (übertragene Wärmemenge & Temperaturen von „Flue gas“ & „Top gas fuel“ nach der Stufe)
21	M	10 + 18 → 19 + 20	Berechnung Wärmeübertrager („HeatEX“) Stufe 4 (übertragene Wärmemenge & Temperaturen von „Flue gas“ & „Preheated natural gas“ nach der Stufe)

22	M & FS	9 + 20 → 12 + 21	Berechnung Wärmeübertrager („HeatEX“) Stufe 5 (übertragene Wärmemenge & Temperaturen von „Flue gas“ & „Main air“ nach der Stufe)
23	FS	13 + 17 + 22 → 23	Verbrennung „Top gas fuel“ mit „Main air“ zu „Flue gas“ mit adiabater Flammtemperatur
24	FS	15 + T ₂₄ → 24 + ΔH	Reformierung „Feed gas“ mit festgelegter Temperatur, Korrektur der Reformierung wegen Kinetik, Ergebnis: Zusammensetzung & benötigte Enthalpie
25	M	23 + ΔH → 25	Temperaturberechnung „Flue gas“ aus adiabater Temperatur und benötigter Enthalpie zur Reformierung
26	M	25 → 11	Überschreiben der Anfangsbedingungen für das „Flue gas“ mit errechneten Werten
27	(M)	(6 → 8 + „Flare“)	Wenn „Flue gas“ zu heiß, Teil des „Top gas fuel“ zu Fackel (flare)
28	E	19 + 24 → 27	Mischung „Preheated natural gas“ mit „Reformed gas“ zu „Bustle gas“
29	M	27	Temperaturberechnung „Bustle gas“ nach Schema 1
30	E	27 → 29 + 30	Abzweigung CH ₄ aus „Bustle gas“ für Aufkohlung
31	E	28 + 29 → 31	Mischung „Natural gas to transition zone“ mit CH ₄ aus „Bustle gas“
32	M	31	Temperatur Berechnung „Transition gas“ nach Schema 1
33	FS	31 + 32 → 33 + 34	Aufkohlung des DRI, Korrektur um Enthalpie aus FeO-Bypass
34	E	30 + 33 → 35	Mischung „Bustle gas“ mit OFF gas der Aufkohlung

35	M	35	Temperatur Berechnung des Gases für Stufe 4 nach Schema 1
36	FS	35 + 36 → 32 + 37	CH ₄ Reformierung im Schacht
37	M	37	Korrektur der Reformierung aufgrund der Kinetik, Korrektur um Enthalpie aus FeO-Bypass
38	M	37 → 38 + 39	CH ₄ -Bypass (38 ... reduktionsgas für nächste Stufe, 39 ... CH ₄ wird in den nächsten Stufen von FactSage® nicht berücksichtigt)
39	FS	38 + 40 → 36 + 41	Wüstit Reduktion, CH ₄ -Bypass Enthalpie-Korrektur, Erz Temperatur-Korrektur, FeO-Bypass
40	FS	41 + 42 → 40 + 43 + 44	Magnetit Reduktion, CH ₄ -Bypass Enthalpie-Korrektur, Erz Temperatur-Korrektur
41	FS	43 + 45 → 42 + 46	Hämatit Reduktion, Erz Temperatur-Korrektur
42	M	46	Korrektur Top gas nach Wasser-Gas-Shift Reaktion
43	M	39 + 46 → 47	Mischung Top gas mit CH ₄ aus dem Bypass
44	M	47 → 1	Überschreiben der Startbedingung für das „Top gas“ mit Ergebnis aus dem Rechendurchgang

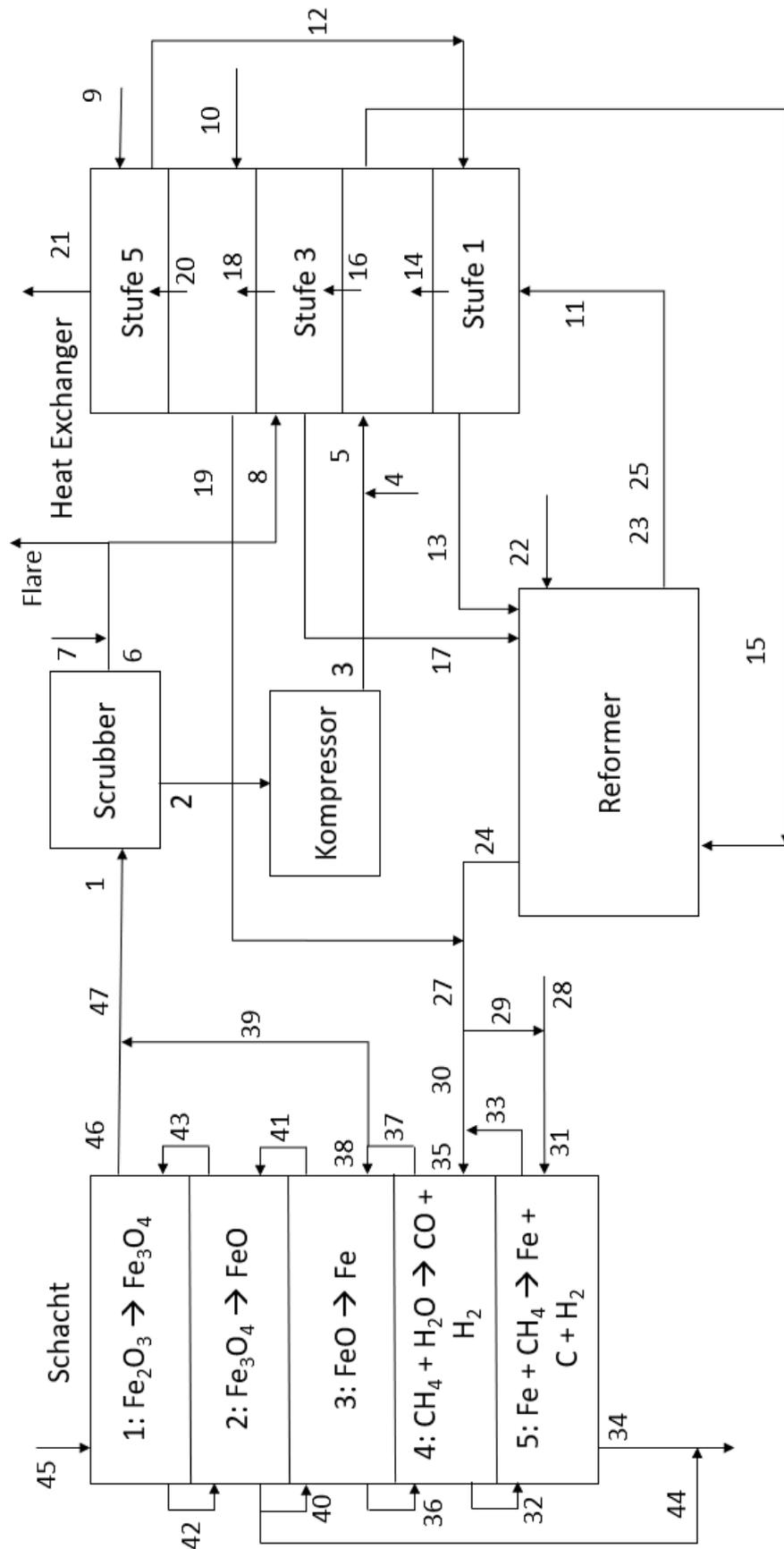


Abbildung 5-2: Grafische Darstellung des Berechnungsschemas

```
1
2 // Zar1, Baumgartner FactSage-Macro zur Berechnung von MIDREX Systemen
3 // SHAFT, REFORMER, HE and Surroundings
4 // Beginn: 17.11.2017
5 // Stand: 13.10.2018
6
7 //Variablendeklaration, directories, Konstanten und Startbedingungen
8 ⊕ //Start
-----
137
138 // Schleife zur kontinuierlichen Berechnung
139 %dum = 1 TO 3 // LOOP %dum von Zeile 1 bis x; x ... Anzahl der Loops
140
141 //Scrubber
142 ⊕ //Start
-----
217
218 //Sublevel1
219 ⊕ //Start
-----
274
275 //Heatexchanger
276 ⊕ //Start
-----
485
486 //Reformer
487 ⊕ //Start
-----
771
772 // Sublevel2
773 ⊕ //Start
-----
794
795 //Reduktionsschacht
796 ⊕ //Start
-----
1745
1746 %dum LOOP
1747
1748 // Schreiben der FeO bypass Menge in Excel
1749
1750 %a OLE3 Read R11C8
1751 %b OLE3 Read R67C6
1752 %b = $Math(%a + %b)
1753 %b OLE3 WRITE R67C6
1754 %a OLE3 WRITE R83C6
1755 %a OLE3 WRITE R99C6
1756
1757 End
```

Abbildung 5-3: Ausschnitt aus dem Macro

Abbildung 5-3 zeigt den Quellcode des Macros. Es sind die einzelnen Programmteile in eingeklappter Form ersichtlich. Die Länge des Programms bzw. der Programmteile kann leicht anhand der Zeilenanzahl im grau hinterlegten linken Rand der Abbildung nachvollzogen werden. Weitere Ausschnitte aus dem Macro sowie die Fließbilder in MS Excel® sind im Anhang A ersichtlich.

Da FactSage® alle Reaktionen und Zusammensetzungen ins thermodynamische Gleichgewicht rechnet ist eine Vielzahl an Korrekturen, Bypässen und alternativen Berechnungswegen erforderlich. Diese sollen im Folgenden kurz erklärt und durch die Nummerierungen der Ströme in **Abbildung 5-2** nachvollziehbar gemacht werden.

Im letzten Teil ist der Berechnungsvorgang im Wärmeübertrager („HeatEX“) erklärt.

5.2.1 Temperaturberechnungen

Temperaturberechnungen von Gasen im Ungleichgewicht können durch FactSage® allein nicht ausgeführt werden, z.B. würde das „Feed gas“ bei der Zugabe von Erdgas im „Sublevel 1“ schon dort nach der Reformierungs-Reaktion reagieren. Diese Berechnungen funktionieren mit dem sogenannten „Schema 1“ welches in **Tabelle 5-1** öfter erwähnt ist (z.B. in Zeile 14). Es besteht aus einer Schleife die mithilfe der thermodynamischen Daten aus FactSage® und der Gaszusammensetzung die Temperaturberechnung durchführt.

5.2.2 Bypässe

Eine Lösung mit Bypässen kommt im Schacht an drei Stellen zur Anwendung. Einmal umgeht ein Teil des Wüstits (44) die Reduktion zu Eisen, um bei der Reformierungsstufe im Schacht und der Aufkohlung nicht reduziert zu werden und um somit einen Metallisierungsgrad einstellen zu können (siehe **Tabelle 5-1**, Zeile 39). Den zweiten Bypass stellt die Vorbeischleusung des gesamten Methans an den Reduktionsreaktionen im Schacht und dessen Vermischung mit dem „Top gas“ dar (39), dies ist notwendig, um das Methan nicht zu stark zu reformieren und somit einen realistischen Wert im „Top gas“ zu erhalten (siehe **Tabelle 5-1**, Zeile 38). Bei beiden Bypässen erfolgt in jeder umgangenen Stufe eine Korrektur der Enthalpie, um die Temperatur an den restlichen Gas- bzw. Feststoffstrom anzupassen. Die dem Methan und dem Wüstit entnommene bzw. zugegebene Enthalpie wurde dem Reduktionsgas hinzugefügt bzw. abgezogen. Eine ähnliche Vorgangsweise ist bei Yilmaz et. al., [31], und bei Schultman et. al., [54], beschrieben.

Der dritte Bypass findet sich bei der Aufkohlung des DRI in der „Transition zone“ des Schachts. Dieser ist notwendig, da sich durch die hier eingeblasene Erdgasmenge lediglich ca. die Hälfte des nötigen Kohlenstoffs abscheiden würde, es findet also schon in den Reduktionsstufen im Schacht eine Aufkohlung statt. Die Aufkohlung in den Reduktionsstufen ist jedoch im FactSage® Equilib-Modul nicht darstellbar. Um dieses Problem zu umgehen, kommt daher auch hier ein Bypass zur Anwendung. Ein Teil des Methans im „Bustle gas“ (29) wird dazu in die „Transition zone“ geführt und mit dem Erdgas zur Aufkohlung (28) zum Aufkohlungsgas (31) vermischt. Mit der Enthalpie des aus dem „Bustle gas“ entnommenem Methan errechnet sich eine neue Temperatur für das Aufkohlungsgas.

5.2.3 Korrekturen von Gaszusammensetzungen

Die Korrekturen erfolgen ebenfalls an drei Stellen, an denen eine Reaktion aufgrund der Kinetik das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht.

Korrigiert wird jeweils nach den beiden Reformierungen. Erstere befindet sich nach dem Reformer, die Zweite nach der Reformierungsstufe im Schacht (**Tabelle 5-1**, Zeile 24 bzw. 37). Dabei wird die durch FactSage® errechnete Zusammensetzung mit einem definierten Wert multipliziert, um realistische Mengen zu erhalten. Die dritte Korrektur findet im Schacht für das „Top gas“ statt. Hier berechnet eine Macro-Schleife die Gaszusammensetzung, welche dem Sollwert für das Reaktionsgleichgewicht der homogenen Wassergasreaktion entspricht. Anschließend ergibt sich aus den korrigierten Gasmengen und den Reaktionsenthalpien eine korrigierte Gesamtenthalpie der Gase. Daraus ergibt sich im Schacht eine korrigierte Temperatur und für den Reformer ein korrigierter Enthalpiebedarf.

5.2.4 Temperaturkorrekturen

Im Schacht findet eine Anpassung der Temperatur des Feststoffs an die Gastemperatur statt, um eine im Gegenstromreaktor auftretende Temperaturdifferenz zwischen den beiden Strömen zu erreichen.

5.2.5 Berechnung im Wärmeübertrager („HeatEX“)

Die Berechnung des Wärmeübertragers („HeatEX“) basiert auf **Gleichung 5-1**, nach ihr sind die übertragenen Wärmemengen abhängig von den Temperaturen der ein- und ausströmenden Gase sowie der als konstant angenommenen Werte für $k \cdot A$ berechnet. Der Term $k \cdot A$ bezeichnet das Produkt aus Wärmeübergangskoeffizienten und Übertragungsfläche der jeweiligen Stufe im Wärmeübertrager („HeatEX“).

$$\Delta Q = k * A * \frac{(T_{FG,E} - T_{KG,A}) - (T_{FG,A} - T_{KG,E})}{\ln\left(\frac{T_{FG,E} - T_{KG,A}}{T_{FG,A} - T_{KG,E}}\right)} \quad [55] \quad 5-1$$

Erklärung der Formelzeichen:

$k \cdot A$	Wärmeübergangskoeffizient mit Übertragungsfläche
$T_{FG,E}$	Temperatur „Flue gas“ bei Eingang in die jeweilige Stufe
$T_{FG,A}$	Temperatur „Flue gas“ bei Austritt aus der jeweiligen Stufe
$T_{KG,E}$	Temperatur Kreislaufgas (z.B. „Main air“) bei Eingang in die jeweilige Stufe

$T_{KG,A}$ Temperatur Kreislaufgas bei Austritt aus der jeweiligen Stufe

Die Temperaturen der einströmenden Gase sind in jedem Fall bekannt, für die Temperaturen der Ausströmenden muss zur Berechnung zunächst eine Annahme getroffen werden. Aus dieser ergibt sich eine übertragene Wärmemenge, woraus sich zunächst die Enthalpien, und anschließend die neuen Temperaturen für die ausströmenden Gase ergeben. Dieser Berechnungsvorgang wird in einer Schleife wiederholt bis sich die übertragene Wärmemenge zu jener im vorherigen Rechnungsdurchgang um einen Wert kleiner einer festgelegten Grenze unterscheidet.

Die Berechnung der k^*A -Werte erfolgte aus den Daten des Firmenpartners. Aus den Temperaturen und Enthalpien der den Wärmeübertrager („HeatEX“) durchströmenden Gase konnte die übertragene Wärme und damit der k^*A -Wert ermittelt werden. Dieser wurde für die Simulation als konstant angenommen.

5.3 Verifizierung der Berechnung

Unter diesem Punkt soll das Ergebnis der Berechnung für den Regelbetrieb mit den, vom Firmenpartner bereitgestellten Werten verglichen und somit verifiziert werden. Weiters erfolgt eine Überprüfung auf Plausibilität nach thermodynamischen Grundlagen.

In den **Abbildung 5-4** und **Abbildung 5-5** ist das sich aus der Berechnung ergebende Rist-Diagramm sowie das Baur-Glässner Diagramm dargestellt. Wie für einen funktionierenden Gegenstromreaktor notwendig, befindet sich die Betriebslinie (Punkte I – II, vgl. **Abbildung 3-4**) im Rist Diagramm etwas links vom Wüstipunkt (Punkt W). Im Baur-Glässner Diagramm zeigen die strichlierten blauen Linien die Stabilitätsbereiche bei der Reduktion mit reinem Wasserstoff an. Die strichlierten grünen Linien zeigen selbiges für die Reduktion mit reinem Kohlenmonoxid an. Die Stabilitätsbereiche bei diesem Betriebszustand, also bei dieser Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, ist durch die durchgehenden schwarzen Linien dargestellt (vgl. **Abbildung 3-5**). Die rote Linie im Baur-Glässner Diagramm beschreibt die Veränderung des Gases im Reduktionsschacht. Die roten Punkte stellen die Ergebnisse an den Zonengrenzen dar, z.B. stellt der rote Punkt links oben auf der roten Linie das Gas vor der Reduktion im Schacht dar, der Punkt rechts unten den Zustand als „Top gas“ also beim Austritt, aus dem Reaktor. Die Berechnung erfüllt also die in Kapitel 3.3 beschriebenen Bedingungen der Thermodynamik.

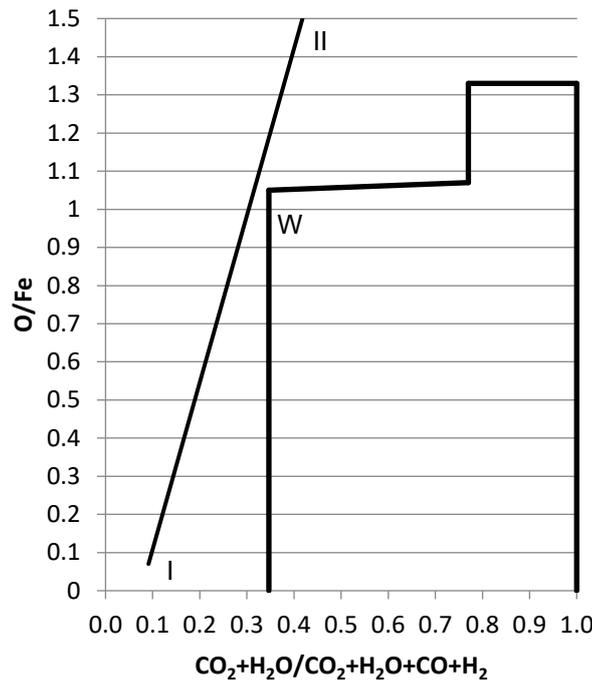


Abbildung 5-4: Rist Diagramm bei Berechnung durch das Modell

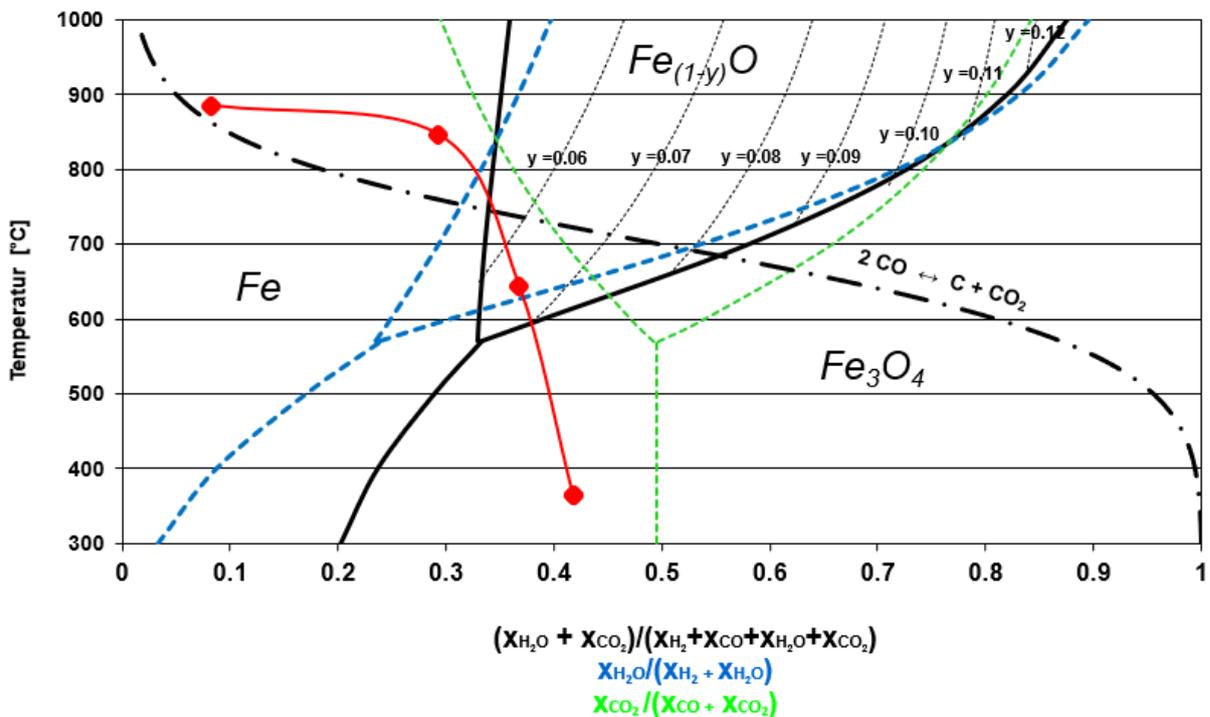


Abbildung 5-5: Baur-Glössner Diagramm mit Ergebnissen an den Zonengrenzen bei Berechnung durch das Modell

In **Tabelle 5-2** werden die Ergebnisse für das erzeugte DRI mit den Zielwerten verglichen. Hier zeigen sich nur sehr geringe Abweichungen. Der vorhandene Kohlenstoff liegt laut

Berechnung zur Gänze als Kohlenstoff vor, im realen Betrieb ist jedoch ein großer Teil als Zementit gebunden. Der Grund dafür ist, dass Zementit eine metastabile Phase ist die im vom FactSage® errechneten Gleichgewicht nicht (bzw. erst ab 814 °C) existiert.

Tabelle 5-2: Gegenüberstellung gemessener und errechneter Werte für das DRI

	Metallisierungsgrad	Temperatur [°C]	C-Gehalt [%]
Messwert	0,93	700	1,5
Laut Berechnung	0,93	703,81	1,48

Für jedes Gas im Gaskreislauf sind in den **Tabelle 5-3** und **Tabelle 5-4** die vom Firmenpartner bereitgestellten Werten den im Modell errechneten Werten gegenübergestellt. Weiters sind die prozentualen Abweichungen angeführt. Es zeigen sich nur geringe relative Unterschiede zwischen den vorgegebenen und den modellierten Werten. Bei höheren prozentualen Fehlern sind die absoluten Abweichungen meistens gering. Alle anderen Abweichungen, wie z.B. der CO₂-Wert des „Reformed gas“, sind vom Firmenpartner als tolerierbar eingestuft worden.

Die größten Abweichungen sind bei den Werten für Stickstoff festzustellen. Diese Unstimmigkeiten sind auf die fehlende Berücksichtigung des „Seal gas“ im Schacht zurückzuführen, dieses ist ein kleiner Teilstrom des „Flue gas“ und dient dazu den Schacht im Betrieb von der Atmosphäre abzudichten. Aufgrund der geringen Menge dieses Gases im Vergleich zum restlichen Gasstrom wurde eine Einbeziehung in das Model als nicht notwendig erachtet. Dies ist auch durch die geringe absolute Abweichung in den Stickstoffgehalten ersichtlich.

Nachdem die errechneten Daten die tatsächlichen Zustände an der Anlage gut widerspiegeln und die Ergebnisse auch nachvollziehbar sind, kann das Model als zur Simulation der Zustände bei höheren Wasserstoffgehalten geeignet betrachtet werden.

Tabelle 5-3: Gegenüberstellung berechneter und zur Verfügung gestellter Werte für das „Top gas“, das „Process gas“ und das „Feed gas“

		T [°C]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	Gasmengen [Nm ³ /t _{DRI}]
Top gas	Referenzfall	350,00	36,70	25,00	19,40	15,80	0,46	2,70	1720,54
	laut Berechnung	365,44	36,93	24,61	19,70	16,06	0,23	2,46	1735,21
	Abweichung [%]	4,41	0,63	-1,54	1,55	1,67	-49,26	-9,05	0,85
Process gas	Referenzfall	68,00	41,47	15,23	21,90	17,87	0,50	3,00	996,10
	laut Berechnung	68,00	42,07	14,13	22,44	18,30	0,27	2,80	1030,96
	Abweichung [%]	0,00	1,44	-7,24	2,47	2,40	-46,83	-6,76	3,50
Feed gas	Referenzfall	600,00	35,00	13,00	18,50	15,30	0,50	17,50	1177,21
	laut Berechnung	576,76	36,15	12,14	19,28	15,89	0,27	16,27	1199,76
	Abweichung [%]	-3,87	3,29	-6,62	4,24	3,85	-45,73	-7,05	1,92

Tabelle 5-4: Gegenüberstellung berechneter und zur Verfügung gestellter Werte für das „Reformed gas“, das „Bustle gas“ und das „Top gas fuel“

		T [°C]	H2 [%]	H2O [%]	CO [%]	CO2 [%]	N2 [%]	CH4 [%]	Gasmenge [Nm ³ /min]
Reformed gas	Referenzfall	960,00	55,00	5,50	35,60	2,50	0,36	0,50	1584,71
	laut Berechnung	960,00	54,17	6,52	35,83	2,81	0,24	0,43	1575,19
	Abweichung [%]	0,00	-1,50	18,52	0,66	12,22	-32,68	-14,72	-0,60
Bustle gas	Referenzfall	900,00	54,00	5,50	35,00	2,50	0,30	3,80	1629,98
	laut Berechnung	918,15	52,26	6,29	34,57	2,75	0,24	3,88	1632,72
	Abweichung [%]	2,02	-3,21	14,34	-1,23	9,94	-18,42	2,17	0,17
Top gas fuel	Referenzfall	44,00	47,00	5,00	25,00	20,00	0,50	3,50	475,41
	laut Berechnung	44,00	46,78	4,50	24,96	20,35	0,30	3,11	442,73
	Abweichung [%]	0,00	-0,46	-9,95	-0,17	1,75	-40,87	-11,12	-6,87

6 Simulation mit Wasserstoffzugabe

In diesem Kapitel sollen die möglichen Grenzen des Wasserstoffeinsatzes und deren Auswirkungen auf den Prozess erläutert werden. Dazu wurden mit dem zuvor beschriebenen und verifizierten Modell Szenarien mit unterschiedlichen Wasserstoffgehalten in der Zugabe im „Sublevel 1“ berechnet. Alle anderen Randbedingungen und Korrekturparameter wie Metallisierungsgrad, „Flue gas“-Temperatur, Methananteil im „Bustle gas“, C-Gehalt und Metallisierungsgrad des DRI etc. wurden konstant gehalten.

6.1 Definition der Anlagengrenzen

Bei der Definition des maximalen Wasserstoffeinsatzes stellt sich zunächst die Frage, ab welchem Betriebszustand ein Anlagenteil seine Funktion nicht mehr zufriedenstellend ausführen kann. Daher sollen hier zunächst die betrachteten Anlagenteile und deren festgelegte Leistungsgrenzen erläutert werden.

6.1.1 Scrubber

Wie erwähnt dient der „Scrubber“ dazu das „Top gas“ zu kühlen. Die dazu nötige Leistung errechnet sich aus der Enthalpiedifferenz der Gase vor und nach dem Aggregat. Bei einem höheren Reduktionsanteil von Wasserstoff entsteht als Reduktionsprodukt auch ein höherer Anteil an Wasser im „Top gas“. Um dieses abzuscheiden ist eine höhere Kühlleistung erforderlich. Die benötigte Leistung im Referenzfall beträgt 94,52 MW, die maximale Grenze wurde bei fünf Prozent Leistungszunahme angenommen. Sie beträgt also 99,25 MW.

6.1.2 Reformer

Der Reformer wird mit steigendem Einsatz von Wasserstoff zunehmend von der Reformierungsarbeit befreit. Das eingebrachte Methan benötigt jedoch zur Reaktion eine gewisse Verweilzeit, diese hängt von der Gasgeschwindigkeit und diese wiederum von der Gasmenge ab. Bei einer zu großen Gasmenge verschlechtert sich folglich das Ergebnis der Reformierung. Beim Einsatz von Wasserstoff an Stelle von Erdgas muss ein mol CH_4 mit vier mol H_2 ersetzt werden, womit die Gasmenge zunimmt. Als Kenngröße für diese Problematik dient daher die Menge des „Feed gas“. Ist diese fünf Prozent höher als im Referenzfall wird der Reformer als überlastet angesehen. Die Gasmengen sind $5299,62 \text{ Nm}^3$ im Referenzfall und $5564,60 \text{ Nm}^3$ als obere Grenze.

Aufgrund der angesprochenen, sinkenden Reformierungsarbeit ist auch ein Sinken des Energiebedarfs des Reformers und somit eine verringerte Brennerleistung zu erwarten.

Eine weitere, mögliche Problematik im Reformer stellt die Ausscheidung von Kohlenstoff im unteren Teil des Reformers dar, diese Frage wurde mit einer FactSage® Rechnung beantwortet.

6.1.3 Schacht

Als Grenzen für den Schacht können die Temperatur des „Top gas“ und die Lage der Betriebslinie im Rist Diagramm bzw. im Baur-Glässner Diagramm angesehen werden. Durch die endotherme Reduktion mit Wasserstoff kann angenommen werden, dass die Temperaturen des „Top gas“ und des erzeugten DRI sinken. Bei einem zu niedrigen Wert könnte das zur Kondensation von Wasser im „Top gas“ führen.

6.1.4 Kompressor

Die Kapazität des an der Anlage eingesetzten Kompressors beträgt 15 MW. Auch wenn durch erhöhte Wasserabscheidung im „Scrubber“ eine geringere Gasmenge und somit eine geringe nötige Kompressor-Leistung zu erwarten ist, soll dieser Wert dennoch beobachtet werden.

6.1.5 Wärmeübertrager („HeatEX“)

Aufgrund des geringeren Wärmebedarfs im Reformier, steht bei höherem Wasserstoffeinsatz wahrscheinlich eine geringere Menge „Flue gas“ zum Betrieb des Wärmeübertragers („HeatEX“) zur Verfügung. Die Auswirkungen auf die Temperaturen der austretenden Gase soll daher dokumentiert werden. Da die Werte für $k \cdot A$ (vgl. **Gleichung 5-1**) für die Rechnungen als konstant angenommen sind, sich diese Werte jedoch mit den Gasgeschwindigkeiten ändern können ist hier, wie im Reformier, die um 5 % erhöhte Gasgeschwindigkeit als Grenze festgelegt.

6.2 Ergebnisse der Simulationen mit Wasserstoff

Unter diesem Punkt sind die Ergebnisse der Simulationen mit Wasserstoff angeführt. Da die generierten Datenmengen sehr umfangreich sind (vgl. Anzahl der Gaszustände in **Abbildung 5-2**) wurden für jeden Anlagenteil einige relevante Kenndaten zur Evaluierung ausgewählt. Im Anhang B sind die Werte für „Top gas“, „Process gas“, „Feed gas“, „Reformed gas“, „Bustle gas“ und „Top gas fuel“ tabellarisch für die einzelnen Simulationen angeführt.

6.2.1 Schacht

Die Baur-Glässner und Rist Diagramme für die Wasserstoffsimulationen sind im Anhang B ersichtlich, sie sind zu lesen wie die Diagramme in Kapitel 0. Es zeigt sich, dass alle Simulationen die notwendigen thermodynamischen Bedingungen zur Reduktion erfüllen. Wie zu erwarten, fällt beim Vergleich der Baur-Glässner Diagramme auf, dass sich die Stabilitätsbereiche der Oxide mit zunehmender Wasserstoffzugabe, also mit zunehmendem Wasserstoffanteil im „Bustle gas“ immer mehr in Richtung der Stabilität von reinem Wasserstoff verschiebt.

Abbildung 6-1 zeigt den Einfluss, den der Einsatz von Wasserstoff auf den Wärmehaushalt im Schacht hat. Wie in Kapitel 3 beschrieben ist die Reduktion mit Wasserstoff endotherm. Im Gegensatz dazu ist die Reduktion mit Kohlenmonoxid exotherm. Die Temperatur des austretenden „Top gas“ sinkt jedoch nur leicht, jene des DRI bleibt nahezu unverändert. Die Gründe dafür sind einerseits die konstante Temperatur des „Reformed gas“ und somit auch des „Bustle gas“. Andererseits enthält das „Bustle gas“ auch im Standardfall mit 52,26 % schon einen hohen Anteil an Wasserstoff, dieser Wert steigt bei der Simulation mit 76 % H_2 in der Zugabe lediglich auf 63,18 % H_2 . Die geringe Steigerung ist durch die Reformierungsreaktion

(Gleichung 2-1) erklärbar, dabei entstehen aus einem mol CH_4 drei mol H_2 und ein mol CO . Von vier mol H_2 in der Zugabe ersetzt daher nur eines ein mol CO .

Der Einfluss auf den Schacht ist folglich als gering einzustufen, dieser Umstand kann dadurch nachvollzogen werden, dass auch im Betrieb mit reinem Erdgas in der Zugabe das „Bustle gas“ schon einen sehr hohen Anteil an Wasserstoff enthält.

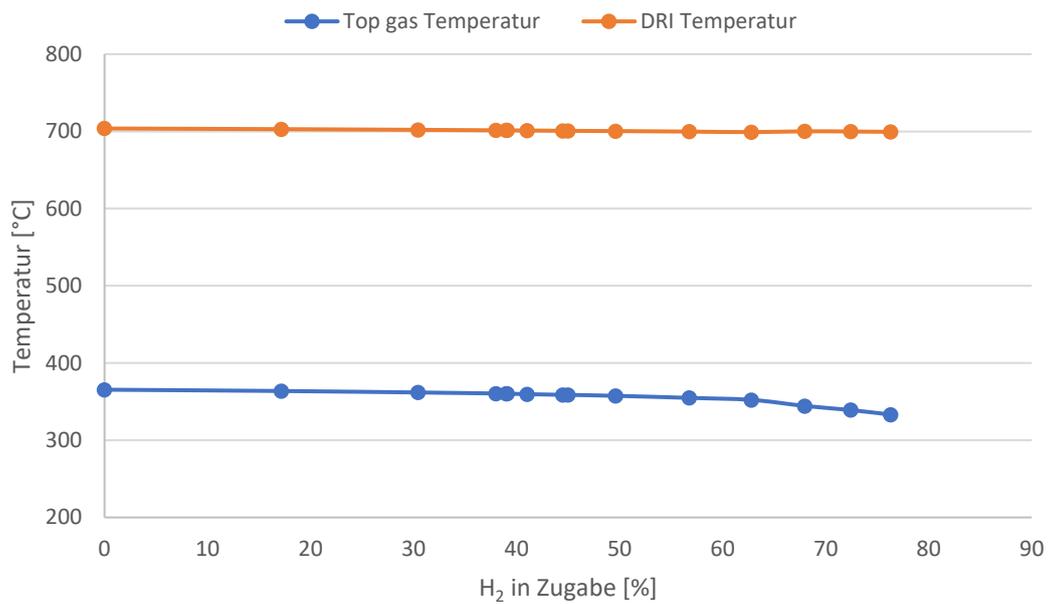


Abbildung 6-1: Einfluss des Wasserstoffs auf den Wärmehaushalt im Schacht

6.2.2 Reformier

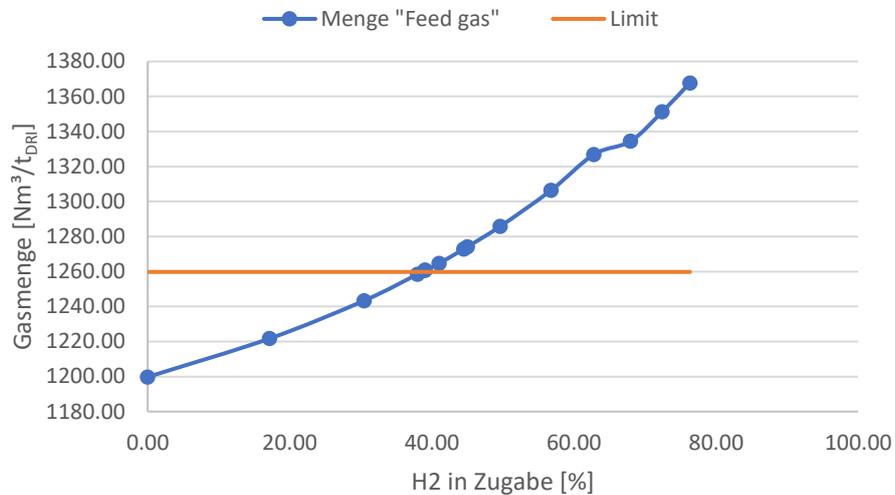


Abbildung 6-2: Einfluss des Wasserstoffeinsatzes auf die "Feed gas" Menge

In **Abbildung 6-2** ist die Änderung der „Feed gas“-Menge in Abhängigkeit des Wasserstoffeinsatzes, sowie das Limit für den maximalen Einsatz dargestellt. Es zeigt sich eine deutliche Zunahme des Gasvolumens, wobei das Limit bei einer Zugabe von ca. 39 % H₂ erreicht ist.

Abbildung 6-3 demonstriert den Einfluss auf den Wärmehaushalt im Reformier. Da für die ausgehenden Ströme „Flue gas“ und „Reformed gas“ konstante Temperaturen angestrebt bzw. eingestellt werden, ändert sich die zu übertragende Wärmemenge im „Reformier“ und somit der nötige Heizwert des „Top gas fuel“. Die Menge des zum „Top gas fuel“ zugegebenen Erdgases nimmt daher kontinuierlich ab bis diese bei ca. 45 % H₂ in der Zugabe den Wert null erreicht. Ab dieser Grenze muss ein steigender Anteil des „Top gas fuel“ an der Fackel verbrannt werden. Der große Unterschied in den Steigungen der beiden Linien ergibt sich aus dem höheren Heizwert des Erdgases gegenüber dem „Top gas fuel“. Die Sprünge in der Linie für das „Top gas fuel“, das an der Fackel verbrannt wird ergeben daraus, dass dessen Menge rekursiv aus den Ergebnissen des vorigen Berechnungsdurchgangs ermittelt wird und sich somit keine stetige Funktion ergibt. Dieser Umstand wirkt sich auch auf die Temperatur des „Flue gas“ beim Austritt aus dem „Reformier“ aus, welche zwischen 1.145 °C und 1.160 °C schwankt.

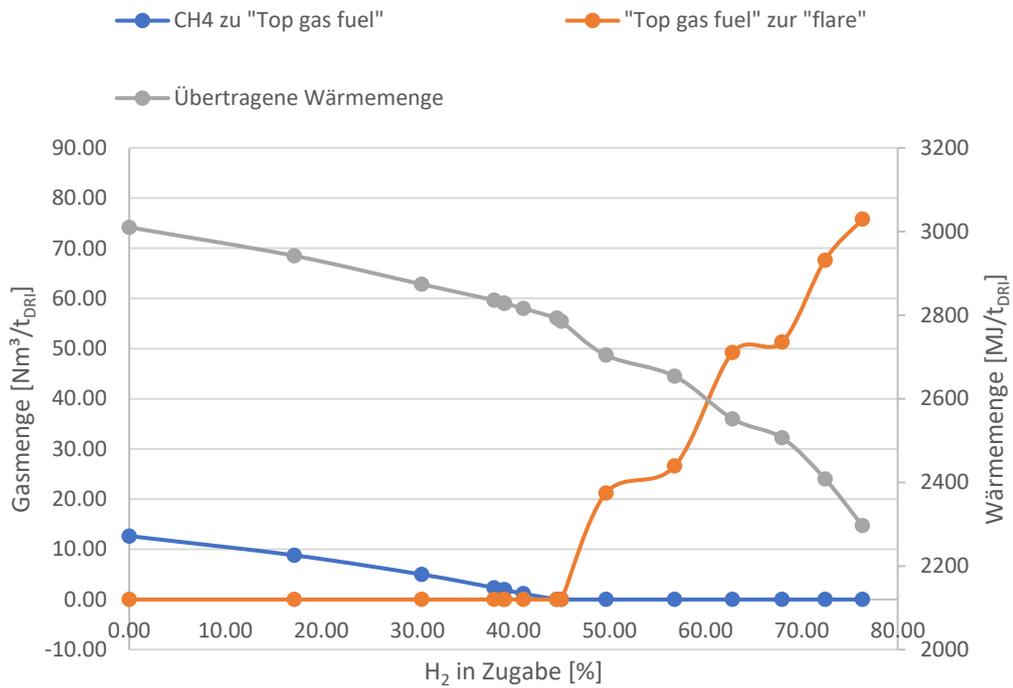


Abbildung 6-3: Einfluss auf den Wärmehaushalt des Reformers

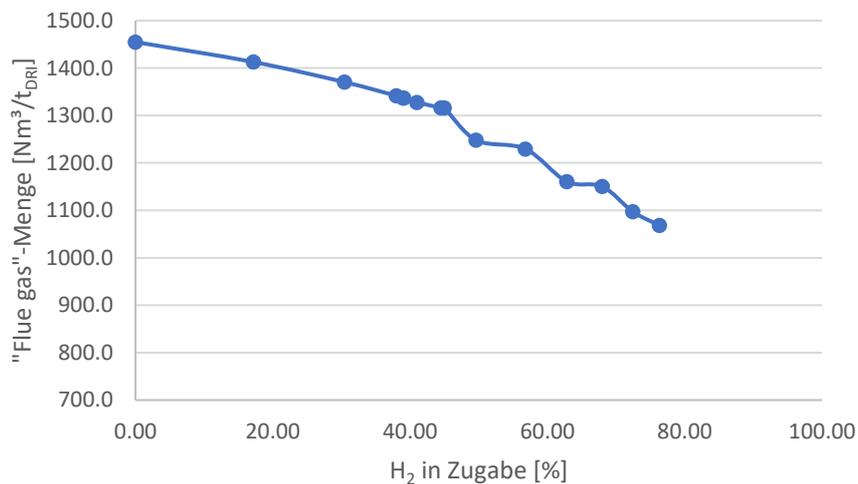


Abbildung 6-4: Menge des erzeugten "Flue gas"

Mit der geringeren Menge an Brennstoff sinkt auch die benötigte Menge an „Main air“ und somit auch die erzeugte Menge an „Flue gas“. Dieser Effekt ist in **Abbildung 6-4** dargestellt. Da, wie beschrieben, ab ca. 45 % H₂ in der Zugabe ein zunehmender Anteil des „Top gas

fuel“, mit einem niedrigeren Heizwert und einem großen Anteil nicht-brennbarer Gase, an der Fackel verbrannt wird, sinkt die „Flue gas“ Menge schneller ab.

Tabelle 6-1: Ergebnis zur Untersuchung der C-Ausscheidung

% H ₂ in Zugabe	% C [mol/mol]
0	15.08
38	10.91
50	8.76
62	5.64

Wie in Kapitel 6.1.2 erläutert kann sich im Reformer Kohlenstoff ausscheiden. Dies ist theoretisch möglich, da das Gleichgewicht der Boudouard-Reaktion bei den vorherrschenden Temperaturen im unteren Bereich des Reformers auf der Seite von Kohlenstoff und Kohlendioxid liegt. Somit könnte es zum Blockieren der Reformerrohre kommen. Um diese Problematik zu untersuchen wurde das Verhalten des „Feed gas“ bei verschiedenen Wasserstoffgehalten in der Zugabe und bei Temperaturen von 650 °C untersucht. Der Anteil des, laut FactSage®-Equilib Rechnung, ausgeschiedenen Kohlenstoffs an der gesamten Stoffmenge des Gases ist in **Tabelle 6-1** dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die Neigung zur C-Ausscheidung mit zunehmendem Einsatz von Wasserstoff verringert.

6.2.3 Wärmeübertrager „HeatEx“

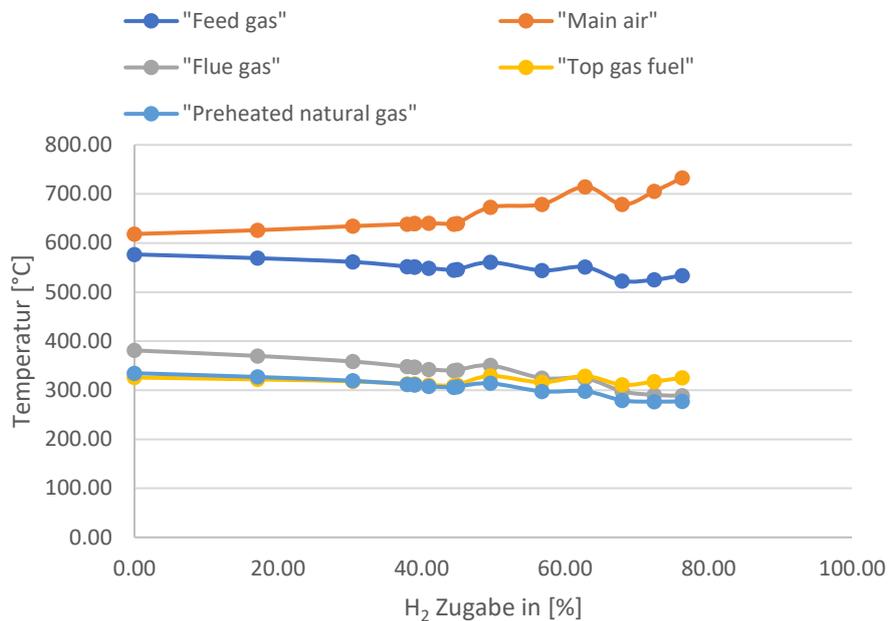


Abbildung 6-5: Einfluss auf den HeatEx

In **Abbildung 6-5** ist der Einfluss auf den Wärmeübertrager („HeatEX“) dargestellt. Es zeigt sich, dass die aus dem Wärmeübertrager („HeatEX“) austretenden Ströme mit zunehmendem Wasserstoffeinsatz, mit Ausnahme der „Main air“, kälter werden. Dieser Effekt ist den geringeren Mengen an „Flue gas“ und somit dem geringeren Angebot an übertragbarer Wärmemenge geschuldet (siehe Kapitel 6.2.2). Die Temperatur der „Main air“ steigt, weil die benötigte Menge „Main air“ stärker fällt als die produzierte Menge „Flue gas“.

Der Wärmeübertrager („HeatEX“) stellt auch die Grenze bis zu der die Simulation mit diesem Modell funktioniert dar. Wie in Kapitel 5.2.5 erwähnt wurden die Werte für $k \cdot A$ für die Simulation konstant gehalten. Sie ergeben mit den Temperaturdifferenzen die übertragenen Wärmemengen (siehe **Gleichung 5-1**). Durch die verringerte Menge des „Flue gas“ und der somit geringeren enthaltenen Wärmemenge, sinkt seine Temperatur jedoch stärker ab. In der Folge erreicht das „Flue gas“ in einer Zwischenstufe, bei einem Wasserstoffeinsatz von über 78 %, beinahe Raumtemperatur. In den Diagrammen sind diese Berechnungen nicht mehr dargestellt. Dadurch ist ab dieser Zugabemenge der 2. Hauptsatz der Thermodynamik nicht mehr erfüllt und das Modell somit an seine Grenzen gestoßen. Weiters müsste der Logarithmus in **Gleichung 5-1** von einer negativen Zahl berechnet werden, womit auch eine mathematischen Grenzen erreicht ist.

6.2.4 Scrubber

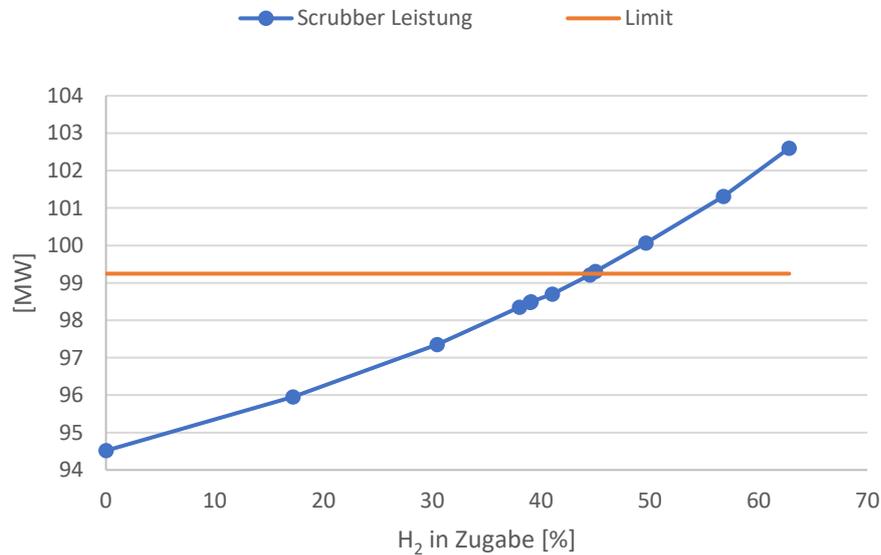


Abbildung 6-6: Einfluss auf die Leistung des Scrubbers

Abbildung 6-6 stellt die Scrubber-Leistung mit der maximalen Leistung dar, die benötigte Leistung zur Gaskühlung im Standardfall wurde als Basisleistung angenommen und als Maximum ein um 5 % höherer Wert. Das Limit ist ab ca. 45 % H₂ in der Zugabe erreicht. Die Kühlleistung steigt, um die höheren Mengen an Wasser im „Top gas“ abscheiden zu können.

6.2.5 Kompressor

Die benötigte Leistung des Kompressors im Basisfall, also bei 0 % H₂ in der Zugabe, beträgt 8,95 MW. Als Ergebnis der Simulationen zeigt dieser Wert bei höherem Wasserstoffeinsatz lediglich eine geringe Änderung und liegt bei ca. 75 % H₂ in der Zugabe bei 8,47 MW. Es ist daher nicht zu erwarten, dass der Kompressor beim Einsatz von Wasserstoff an seine Leistungsgrenzen stoßen wird.

6.2.6 CO₂-Emissionen

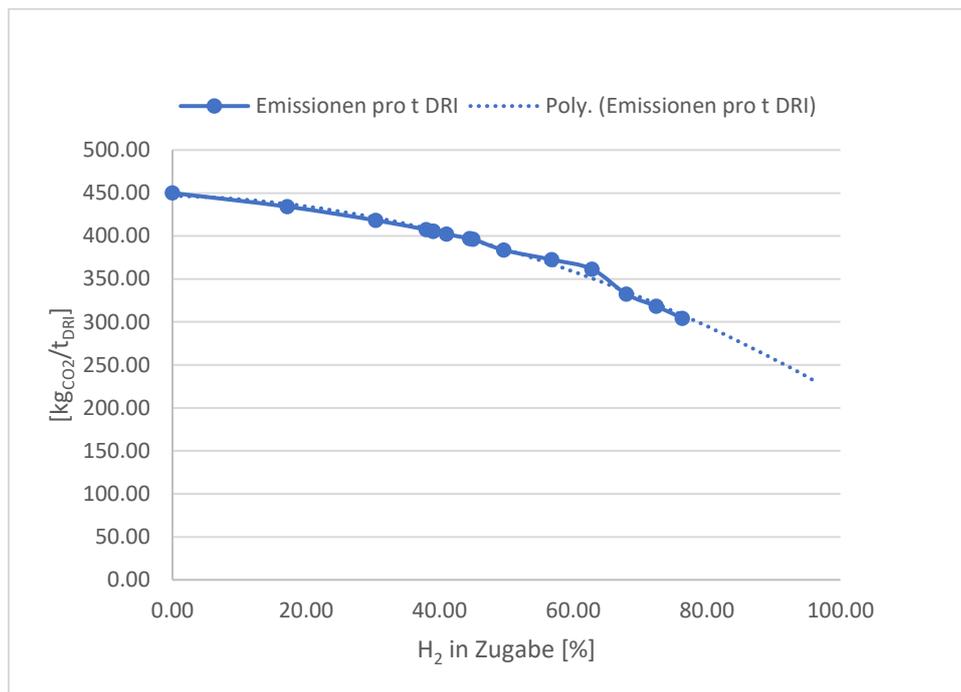


Abbildung 6-7: Entwicklung der CO₂ Emissionen bei H₂ Einsatz

Schließlich sind in **Abbildung 6-7** die resultierenden CO₂-Emissionen pro produzierter Tonne DRI und die Kurve nach einer Extrapolation bis zur vollständigen Umstellung auf Wasserstoff in der Zugabe dargestellt. Die CO₂-Emissionen im Fall keiner Wasserstoffzugabe betragen 450,02 kg_{CO2}/t_{DRI}. Bei Erreichen des Limits des „Reformers“ bei 39 % H₂ in der Zugabe sind die CO₂-Emissionen auf 405,60 kg_{CO2}/t_{DRI}, also um 9,9 %, gefallen. Wenn das Limit des „Scrubbers“ bei 45 % H₂ in der Zugabe erreicht ist, betragen die CO₂-Emissionen 396,50 kg_{CO2}/t_{DRI} und sind somit um 11,9 % gefallen. Wie in Kapitel 6.2.1 dargelegt, ersetzen vier mol H₂ lediglich ein mol CO, ein Verhältnis von 4:1 zwischen Wasserstoffzugabe und Reduktion der CO₂-Emissionen ist daher nachvollziehbar.

Aus der extrapolierten Kurve ist für einen vollständigen Wasserstoffeinsatz in der Zugabe ein Wert von ca. 225 kg_{CO2}/t_{DRI} ablesbar und würde somit eine Halbierung der CO₂-Emissionen bedeuten. Aufgrund des Einsatzes von Erdgas zur Aufkohlung und als Zugabe zum „Reformed gas“ im „Sublevel 2“ ist ein gewisser Rest an Kohlendioxid nachvollziehbar. Lediglich eine Halbierung der Emissionen ist jedoch zweifelhaft. Es muss daher von Ungenauigkeiten der Simulation bei hohen Wasserstoffzugaben im „Sublevel 1“ ausgegangen werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem vorliegenden, selbst-entwickelten Modell konnten die technologischen Grenzen des Wasserstoffeinsatzes an einer MIDREX® Anlage ermittelt werden. Bei einem Anteil von 39 % Wasserstoff in der Zugabe zum Gaskreislauf ist die angenommene Grenze für den Reformer erreicht, ab 45 % Wasserstoff in der Zugabe ist jene des Gaswäschers überschritten. Ebenfalls ab 45 % Wasserstoff in der Zugabe wird es notwendig einen Teil des „Top gas fuel“ über die Fackel abzuführen. Auch wenn durch diese Maßnahme keine technologischen Probleme entstehen, muss ein nutzloses Verbrennen von Wasserstoff an der Fackel von einem wirtschaftlichen Standpunkt aus als zweifelhaft bezeichnet werden.

Wie schon erwähnt sind die Korrekturwerte für die Reformierungsreaktionen nach dem „Reformer“ und im Schacht sowie für die homogene Wassergasreaktion im Schacht als Konstanten angenommen. Es ist anzunehmen, dass diese Größen eine Abhängigkeit von den Gaszusammensetzungen bzw. von den Gasgeschwindigkeiten zeigen, weswegen auch hier eine Untersuchung und Anpassung der Werte eine Verbesserung des Modells bewirken kann. Im Speziellen könnte durch einen mathematischen Zusammenhang zwischen Gasmengen bzw. -geschwindigkeiten und Korrektur der Reformierungsreaktion die Grenzen des Reformers neu bewertet werden und somit eine neue, höhere Grenze gefunden werden. Auch der Wärmeübertrag könnte sich durch die höhere Gasgeschwindigkeit ändern, da jedoch der Wärmebedarf des Reformers insgesamt abnimmt (vgl. **Abbildung 6-3**), sollte eine schlechtere Wärmeübertragung in diesem Anlagenteil kein Problem darstellen.

Auch das Erreichen des Limits durch den „Scrubber“ könnte sich durch verschiedene Maßnahmen zu höheren Wasserstoffzugaben verschieben. Im einfachsten Fall könnte dies durch eine Erhöhung der angestrebten Temperatur für das „Top gas fuel“ und somit zu einer geringeren, notwendigen Kühlleistung, erreicht werden. Wie in Kapitel 6.2.2 erläutert ist ein

hoher Heizwert des „Top gas fuel“ bei höheren Wasserstoffzugaben nicht mehr erforderlich und ab 45 % Wasserstoffzugabe muss „Top gas fuel“ an der Fackel verbrannt werden, dadurch erscheint eine solche Maßnahme auch in Hinblick auf niedrigere Heizwerte durch höhere Wassergehalte sinnvoll. Ein Erhöhen der Temperatur des „Feed gas“ ist hingegen kontraproduktiv, da dadurch mehr Wasser im Kreislauf verbleibt und dieses sich somit anreichern würde. Bei einer Erhöhung der Kapazität des „Scrubbers“ könnte sogar eine höhere Wasserabscheidung aus dem „Feed gas“ erfolgen, da weniger Wasser zur Reformierung benötigt wird. Eine andere Möglichkeit bietet sich durch ein Verändern der Gasaufteilung im „Scrubber“. Eine Verwendung des ansonsten an der Fackel verbrannten Anteil des „Top gas fuel“ im „Feed gas“ entlastet den „Scrubber“ und vermeidet das als fraglich zu bewertende Abfackeln von teurem Wasserstoff.

Wie in Kapitel 6.2.2 dargestellt sinkt aufgrund des geringeren Wärmebedarfs im Reformier die Menge des „Flue gas“ und somit das Wärmeangebot für den Wärmeübertrager („HeatEX“). Die Temperaturen der austretenden Gase nehmen daher ab. Lediglich für die „Main air“ wurde ein höherer Wert ermittelt. Es empfiehlt sich daher zu überprüfen, ob die höhere Temperatur der „Main air“ zu Problemen bzw. Schäden an der Anlage führen kann. Als einfachste Gegenmaßnahme könnte der Brenner im Reformier mit mehr Luft (also höhere Luftzahl) betrieben werden. Dadurch würden die Mengen der „Main air“ und des „Flue gas“ zunehmen und somit die Auswirkungen des erhöhten Wasserstoffeinsatzes auf den Wärmeübertrager („HeatEX“) rückgängig gemacht werden. Um die Temperaturen des „Flue gas“ und des „Reformed gas“ bei dieser Betriebsvariante zu halten, müsste allerdings mehr „Top gas fuel“ bzw. Erdgas am Brenner zum Einsatz kommen. Ein weiterer Nebeneffekt dieser Maßnahme wäre ein höherer Sauerstoffgehalt im „Seal gas“. Dieses dient der Abdichtung des Schachtes gegen die Atmosphäre. Ein überstöchiometrischer Brenner im Reformier würde daher zu einem gesteigerten Sauerstoffeintrag in den Schacht bzw. ins Chargierungssystem und ins Austragssystem für das DRI führen. Einerseits könnte so die Gleichgewichtslage der Reaktionen im Schacht beeinflusst werden andererseits könnte es zu einer Oxidation und Erhitzung des DRI kommen. Diese Maßnahme sollte also vor ihrer Anwendung genau durchdacht werden.

Mit den höheren Mengen an „Feed gas“ bzw. den ev. verringerten Mengen des „Flue gas“ verändern sich auch im Wärmeübertrager („HeatEX“) die Gasgeschwindigkeiten. Es ist daher zu beachten, dass die Werte für $k \cdot A$ in **Formel 5-1** nicht über den gesamten Bereich der Simulation mit Wasserstoff als konstant betrachtet werden können. Für eine genaue Berechnung bei hohem Wasserstoffeinsatz ist daher eine nähere Betrachtung des Wärmeübergangs notwendig. Diese Notwendigkeit wird vor allem an den Grenzen des Modells

ersichtlich, da ein errechneter Wert im Bereich der Raumtemperatur für das „Flue gas“ als unrealistisch erachtet werden kann. Bei einer verbesserten Ermittlung des Wärmeübergangs könnten sich auch die Berechnungsgrenzen des Modells erweitern.

In zukünftigen Arbeiten sollten noch weitere Betriebsbedingungen untersucht werden. Da das FactSage®-Equilib Modul lediglich in der Lage ist Gleichgewichtsberechnungen anzustellen, kann das vorliegende Modell keine Auswirkungen auf die Druckverhältnisse beleuchten. Im Speziellen ist die Änderung des Systemdrucks aufgrund geänderter Gasmengen bei gleichbleibenden Volumina (gleiche Rohrdurchmesser bzw. Anlagenabmessungen) und die Änderung des Druckverlusts aufgrund höherer Gasgeschwindigkeiten bzw. einer niedrigeren Dichte des Gases (infolge der niedrigen Dichte von Wasserstoff) zu berücksichtigen. Für den Gaskreislauf ist das für das „Feed gas“ ab der Zugabe im „Sublevel 1“ bis nach dem „Reformer“ nötig da hier die Gasmenge mit höherem Wasserstoffgehalt deutlich zunimmt. Des Weiteren ist eine Druckverlust-Rechnung für den Schacht nötig, da durch die höheren Wasserstoffgehalte die Gasdichte sinkt (vgl. Kapitel 4.3.2).

Ein weiterer zu überprüfender Aspekt ist ob die Brenner des Reformers bei den sich stark verringernden Gasmengen noch zuverlässig funktionieren. Auch für die mögliche Betriebsweise mit einem überstöchiometrischen Brenner ist die zuverlässige Funktion zu überprüfen.

Wie in Kapitel 6.2.6 erwähnt, wirken die erzielten CO₂-Einsparungen bei hohem Wasserstoffeinsatz niedrig. Der hohe Wert der CO₂-Emissionen ist zum Teil auf den geforderten hohen Methangehalt im „Bustle gas“ zurückzuführen. Der Methangehalt ist im Betrieb ohne Wasserstoffzugabe notwendig, um das Gleichgewicht der Reformierungsreaktion zu erhalten und somit eine Rückreaktion zu unterdrücken, weiters trägt das Methan im Schacht zur Aufkohlung bei. Mit höherem Wasserstoffgehalt im „Feed gas“ und somit auch im „Reformed gas“ könnte der geforderte Methananteil im „Bustle gas“ auf einen noch zu bestimmenden Wert sinken. Auch die sich damit ergebende Auswirkung auf die Aufkohlung im Schacht ist zu untersuchen. Eine andere Ursache für die geringe Reduktion der CO₂-Emissionen könnte in der Wahl der Startbedingungen für die Simulation liegen. Da die Berechnung im „Sublevel 1“ mit dem „Top gas“ beginnt wurde für konstante Startbedingungen sein Zustand mit jenem im Standardfall festgelegt. Der Einfluss, der relativ hohen CO- und CO₂-Mengen dieser Startbedingung könnte nach drei Berechnungsdurchgängen noch spürbar sein und daher zu erhöhten CO₂-Emissionen führen. Eine Lösung für dieses Problem könnte durch mehr Berechnungsdurchgänge erreicht werden. Allerdings ist das bestehende Model auf drei Durchgänge optimiert, für eine zuverlässig funktionierende Änderung müssten daher diverse Einstellungen und Korrekturparameter angepasst werden.

8 Literatur

- [1] Carrington, D., 'Our leaders are like children,' school strike founder tells climate summit, The Guardian 2018, 4 December 2018, <https://www.theguardian.com/environment/2018/dec/04/leaders-like-children-school-strike-founder-greta-thunberg-tells-un-climate-summit>.
- [2] Vereinte Nationen, Übereinkommen von Paris, [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:22016A1019\(01\)](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:22016A1019(01)), Abgerufen am: 07.11.2018.
- [3] EUROPEAN COMMISSION, CO2-arme Wirtschaft bis 2050, https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_de.
- [4] Eder, W. und G. Moffat, A steel roadmap for a low carbon europe 2050, <http://www.eurofer.org/News%26Events/PublicationsLinksList/2013-Roadmap.pdf>, Abgerufen am: 01.10.2018.
- [5] worldsteel Association, Addressing climate change through technology transfer and research, https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:0191b72f-987c-4057-a104-6c06af8fbc2b/fact_technology+transfer_2016_vf.pdf, Abgerufen am: 11.01.2018.
- [6] Riis, T., E.F. Hagen, P.J.S. Vie und O. Ulleberg, Hydrogen production and storage: R&D Priorities and Gaps, Frankreich, Paris, 2006.
- [7] worldsteel Association, Steel's contribution to a low carbon future and climate resilient societies, https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:66fed386-fd0b-485e-aa23-b8a5e7533435/Position_paper_climate_2017.pdf, Abgerufen am: 11.01.2018.
- [8] D. Rosetti, The Future of European Steel: Innovation and sustainability in a competitive world and EU circular economy, Publications Office of the European Union, Luxemburg, 2017.
- [9] Fishedick, M., J. Marzinkowski, P. Winzer und M. Weigel, Techno-economic evaluation of innovative steel production technologies, Journal of Cleaner Production 84 (2014), 563–580.
- [10] Tacke, K.-H. und R. Steffen, Hydrogen for the reduction of iron ores - state of the art and future aspects.

-
- [11] EUROPEAN COMMISSION, Hydrogen Energy and Fuel Cells: A vision of our future, Brüssel, 2003.
- [12] Simbolotti, G., Hydrogen production & distribution, 2007.
- [13] Fraile, D., Market outlook for green hydrogen.
- [14] Abbas, H.F. und W.M.A. Wan Daud, Hydrogen production by methane decomposition: A review, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), 3, 1160–1190.
- [15] Catherine E. Grégoire Padró & Francis Lau (eds.), *Advances in Hydrogen Energy*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.
- [16] IEA, *TECHNOLOGY ROADMAP: Hydrogen and fuel cells*, Paris, 2015.
- [17] Sandstede, G., Möglichkeiten zur Wasserstoff-Erzeugung mit verminderter Kohlendioxid-Emission für zukünftige Energiesysteme, *Chemie Ingenieur Technik* 63 (1991), 6, 575–592.
- [18] Saur, G. und C. Ainscough, *U.S. Geographic Analysis of the Cost of Hydrogen from Electrolysis*, 2011.
- [19] Schenk, J., *Skriptum zu Eisen- und Stahlmetallurgie I*, Leoben, 2013.
- [20] Geerdes, M., H. Toxopeus und C. van der Vliet, *Modern Blast Furnace Ironmaking, an introduction*, IOS Press, Amsterdam, 2009.
- [21] Babich, A. und D. Senk, Recent developments in blast furnace iron-making technology, in: *Iron Ore*, Elsevier, 2015, 505–547.
- [22] MIDREX Process-Brochure.
- [23] Skorianz, M., H. Mali, A. Pichler, F. Plaul, J. Schenk und B. Weiss, Reduction Behavior and Structural Evolution of Iron Ores in Fluidized Bed Technologies. Part 1: Method for the Determination, *steel research int.* 87 (2016), 5, 633–641.
- [24] Zuo, H.-b., C. Wang, J.-j. Dong, K.-x. Jiao und R.-s. Xu, Reduction kinetics of iron oxide pellets with H₂ and CO mixtures, *Int J Miner Metall Mater* 22 (2015), 7, 688–696.
- [25] Lyu, Q., Y. Qie, X. Liu, C. Lan, J. Li und S. Liu, Effect of hydrogen addition on reduction behavior of iron oxides in gas-injection blast furnace, *Thermochimica Acta* 648 (2017), 79–90.

-
- [26] Bernasowski, M., Theoretical Study of the Hydrogen Influence on Iron Oxides Reduction at the Blast Furnace Process, *steel research int.* 85 (2014), 4, 670–678.
- [27] Li, J., P. Wang, L. Zhou und M. Cheng, The Reduction of Wustite with High Oxygen Enrichment and High Injection of Hydrogenous Fuel, *ISIJ Int.* 47 (2007), 8, 1097–1101.
- [28] Wang, P., S. Yu, H. Long, R. Wei, Q. Meng und Y. Zhang, Microskopische study on the interior and exterior reactions of coke with CO₂ and H₂O, *Ironmaking & Steelmaking* (2017).
- [29] Bahgat, M., K.S.A. Halim, H.A. El-Kelesh und M.I. Nasr, Enhancement of wüstite reducibility in blast furnace: Reaction kinetics and morphological changes, *Ironmaking & Steelmaking* 39 (2013), 5, 327–335.
- [30] Ono-Nakazato, H., T. Yonezawa und T. Usui, Effect of Water-Gas Shift Reaction on Reduction of Iron Oxide Powder Packed Bed with H₂-CO Mixtures, *ISIJ International* 43 (2003), 10, 1502–1511.
- [31] Yilmaz, C., J. Wendelstorf und T. Turek, Modeling and simulation of hydrogen injection into a blast furnace to reduce carbon dioxide emissions, *Journal of Cleaner Production* 154 (2017), 488–501.
- [32] Oh, J. und D. Noh, The reduction kinetics of hematite particles in H₂ and CO atmospheres, *Fuel* 196 (2017), 144–153.
- [33] Wang, D., J. Xu, K. Ma, Y. Xu, J. Dang, M. Kou, X. Lv und L. Wen, Innovative evaluation of CO–H₂ interaction during gaseous wustite reduction controlled by external gas diffusion, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017), 20, 14047–14057.
- [34] PIOTROWSKI, K., K. MONDAL, H. LORETHOVA, L. STONAWSKI, T. SZYMANSKI und T. WILTOWSKI, Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005), 15, 1543–1554.
- [35] Haken, H. und H.C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [36] Dr. Peter Schmoele, *Stahl 2015-DPS*.
- [37] Nogami, H. und Kashiwaya, Y.: Yamada, D., Simulation of blast furnace operation with intensive hydrogen injection, *ISIJ International* (2012), 52, 1523–1527.

-
- [38] A.I. Babich, H.W Gudenau, K.T. Mavrommatis, C. Froehling, A. Formoso und A. Cores and L. García, Choice of technological regimes of a blast furnace operation with injection of hot reducing gases (2002).
- [39] Hölling, M., M. Weng und S. Gellert, Bewertung der Herstellung von Eisenschwamm unter Verwendung von Wasserstoff.
- [40] Stahl Fibel, Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2002.
- [41] Chatterjee, A., Sponge Iron Production by Direct Reduction of Iron Oxide, PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2012.
- [42] Nuber, D., H. Eichberger und B. Rollinger, Circored fine ore direct reduction: The future of modern electric steelmaking, stahl und eisen (2006), 3.
- [43] Elmquist, S.A., P. Weber und H. Eichberger, Operational results of the Circored fine ore direct reduction plant in Trinidad, stahl und eisen (2002), 2.
- [44] Bäck, E., J. Schenk, K. Badr, A. Sormann und J.F. Plaul, Wasserstoff als Reduktionsmittel für die Eisen- und Rohstahlerzeugung – Ist-Situation, Potentiale und Herausforderungen, Berg Huettenmaenn Monatsh 160 (2015), 3, 96–102.
- [45] Hölling, M. und S. Gellert, Direct reduction: transition from natural gas to hydrogen? (2018).
- [46] Yi, L., Z. Huang und T. Jiang, Sticking of iron ore pellets during reduction with hydrogen and carbon monoxide mixtures: Behavior and mechanism, Powder Technology 235 (2013), 1001–1007.
- [47] Komatina, M. und H.-W. Gudenau, The sticking problem during direct reduction of fine iron ore in the fluidized bed (2004).
- [48] Zhang, T., C. Lei und Q. Zhu, Reduction of fine iron ore via a two-step fluidized bed direct reduction process, Powder Technology 254 (2014), 1–11.
- [49] Wang, Z.-c., M.-s. Chu, Z.-g. Liu, Z.-y. Chen und X.-x. Xue, Effects of Temperature and Atmosphere on Pellets Reduction Swelling Index, J. Iron Steel Res. Int. 19 (2012), 10, 7–12.
- [50] Yi, L., Z. Huang, T. Jiang, L. Wang und T. Qi, Swelling behavior of iron ore pellet reduced by H₂–CO mixtures, Powder Technology 269 (2015), 290–295.
- [51] Barde, A.A., J.F. Klausner und R. Mei, Solid state reaction kinetics of iron oxide reduction using hydrogen as a reducing agent, International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016), 24, 10103–10119.

- [52] Centre for Research in Computational Thermochemistry (CRCT), FactSage Publications and Posters, http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_publications.php, Abgerufen am: 19.12.2018.
- [53] Sarkar, S., R. Bhattacharya, G.G. Roy und P.K. Sen, Modeling MIDREX Based Process Configurations for Energy and Emission Analysis, *steel research int.* 89 (2018), 2, 1700248.
- [54] Schultmann, F., B. Engels und O. Rentz, Flowsheeting-based simulation of recycling concepts in the metal industry, *Journal of Cleaner Production* 12 (2004), 7, 737–751.
- [55] VDI e.V. (Ed.), VDI Wärmeatlas 2013, 11. Auflage, Springer-Vieweg, Berlin, 2013.

Anhang A

Darstellung der Programmteile des Berechnungsmodells

A.1 Verfahrensfliessbilder des Programms in MS Excel®

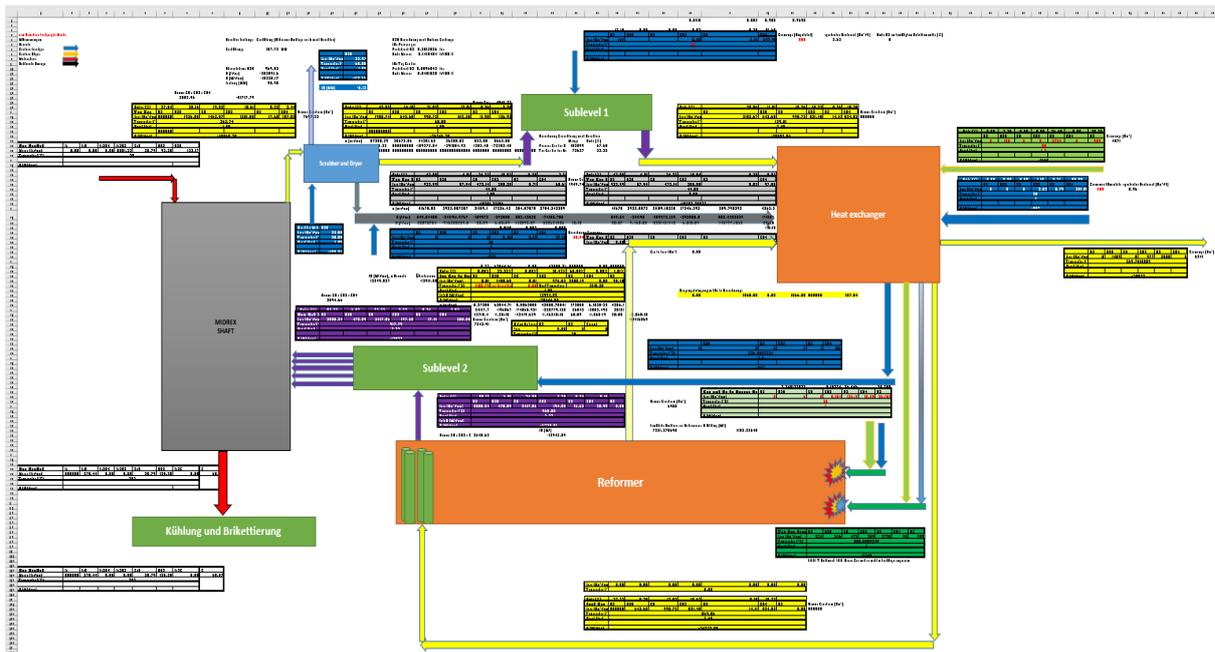


Abbildung 0-1: Hauptflussbild in MS Excel®

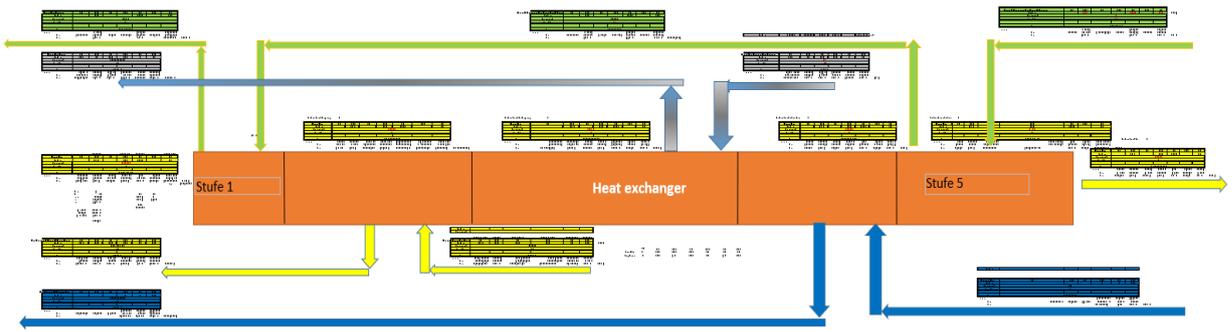


Abbildung 0-2: Fließbild für den Wärmeübertrager ("HeatEx") in MS Excel®

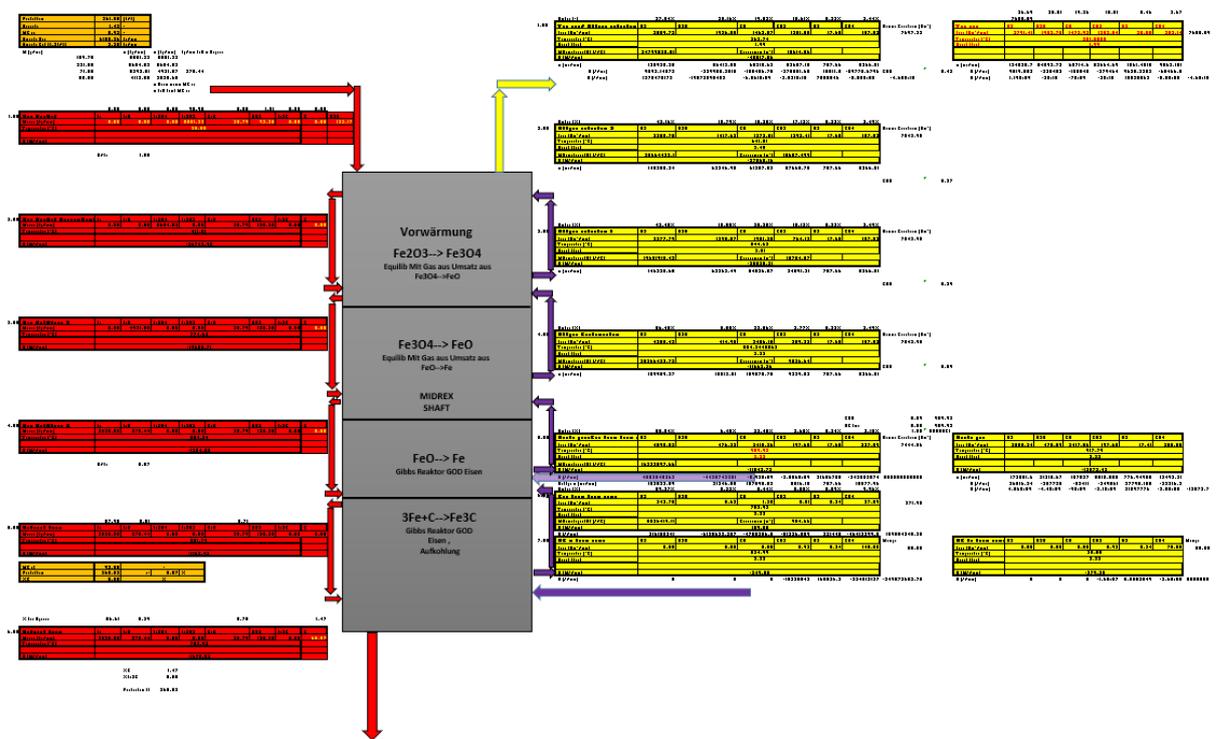


Abbildung 0-3: Fließbild für den Reduktionsschicht in MS Excel®

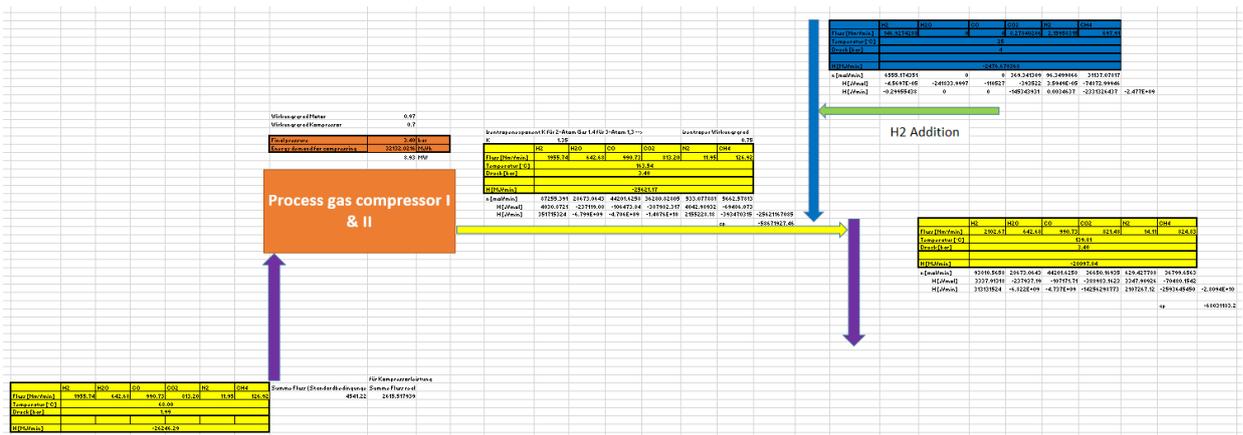


Abbildung 0-4: Fließbild für das "Sublevel 1" in MS Excel®

```

795 //Reduktionsschacht
796 //Start
797
798 //Aufkohlung in der Transition Zone
799 //Start
960
961
962 //Lese- & Umrechn- Block (entlasten des Berechnungsteils von lese und schreibarbeit)
963
964 //Start
1095
1096
1097 // Equilib-Berechnungsdatei Reduction Shaft
1098 //Rechnung beginnt bei BustleGas Eintritt
1099 %dep 1 TO 3
1100
1101 //In jeder Stufe finden 3 Berechnung statt:
1102 //1. Reduktion des Erzes, 2. Temperatur-Anpassung des Erzes auf die Gasttemperatur, 3. Korrektur der Wassergas-Shift Reaktion
1103
1104
1105 // Fe-->Fe Stufe, alle Reaktionen dürfen ablaufen, Reformierung definiert
1106 //Start
1197
1198 // FeO-->Fe Stufe, Keine Reforming Reaktion durch Methan-Bypass
1199 //Start
1322
1323 // Fe3O4-->FeO Stufe, Keine Reforming Reaktion durch Methan-Bypass
1324 //Start
1442
1443 // Fe2O3 --> Fe3O4 Stufe, Keine Reforming Reaktion durch Methan-Bypass, Wassergas-Shift Reaktion Korrigiert
1444 //Start
1568
1569
1570 %dep LOOP
1571
1572
1573 //Auslesen der Daten ins Excel
1574 //Start
1743
1744
1745 //Ende
    
```

Abbildung 0-5: Macro-Programmteil für den Reduktionsschacht

```

243 //T-Rechnung nach Kompressor
244
245 MARK Mozart //Temperatur Berechnung nach Schema 1
246 %cpFG OLE4 Read R37C21 //cp Wert (in Excel berechnet)
247 %TSFG OLE4 Read R30C15 //Temperatur Annahme
248 %TN = $Math((%HFeedGas/%cpFG)-273.15) //falsche, neue Temperatur
249 %TN = $Math(%TSFG-(%TN-%TSFG)) //korrigierte neue Temperatur
250 %dT = $Math((%TSFG)-%TN) //Unterschied zw. alter und neuer Temperatur
251 %dT = $Math((%dT*%dT)^(1/2)) //falls negativ wird sie hier positiv
252 %TN OLE4 Write R30C15 //neue Temperatur in Excel schreiben
253 IF %dT > 1 GOTO Mozart //wenn Unterschied alt-neue < 1 ist Temperatur ausreichend genau
    
```

Abbildung 0-6: Macro-Programmteil "Schema 1"

Anhang B

Ergebnisse der Simulationen

B.1 Baur-Glässner und Rist Diagramme der Simulationen

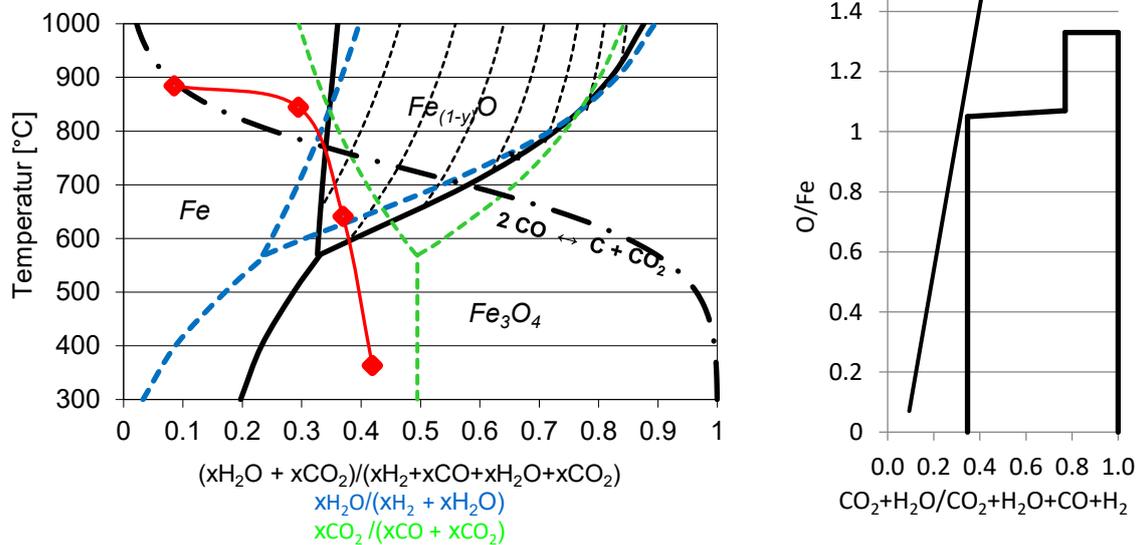


Abbildung 0-1: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 17,2 % H₂ in der Zugabe

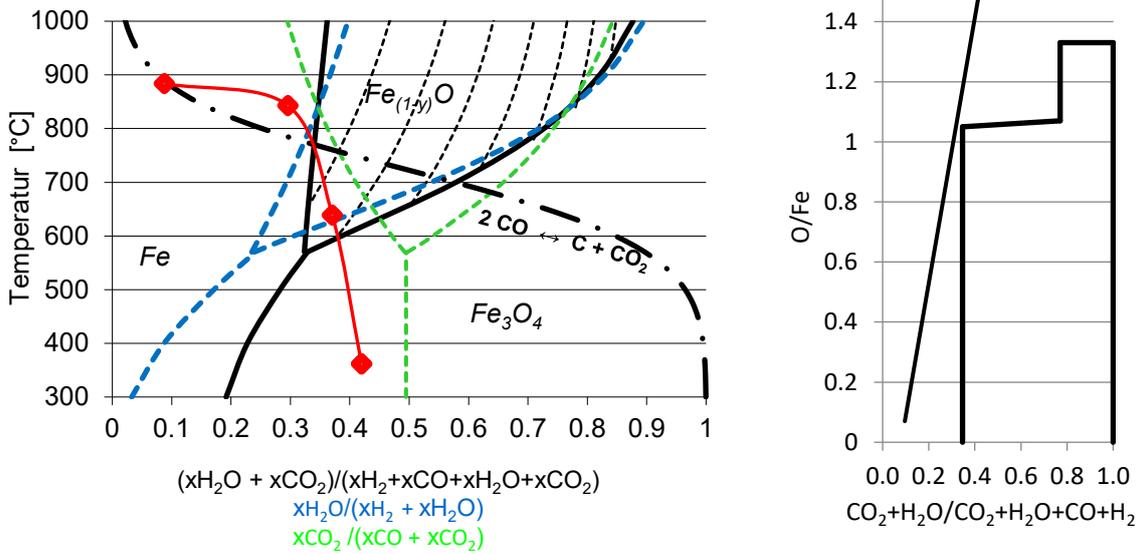


Abbildung 0-2: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 30,5 % H₂ in der Zugabe

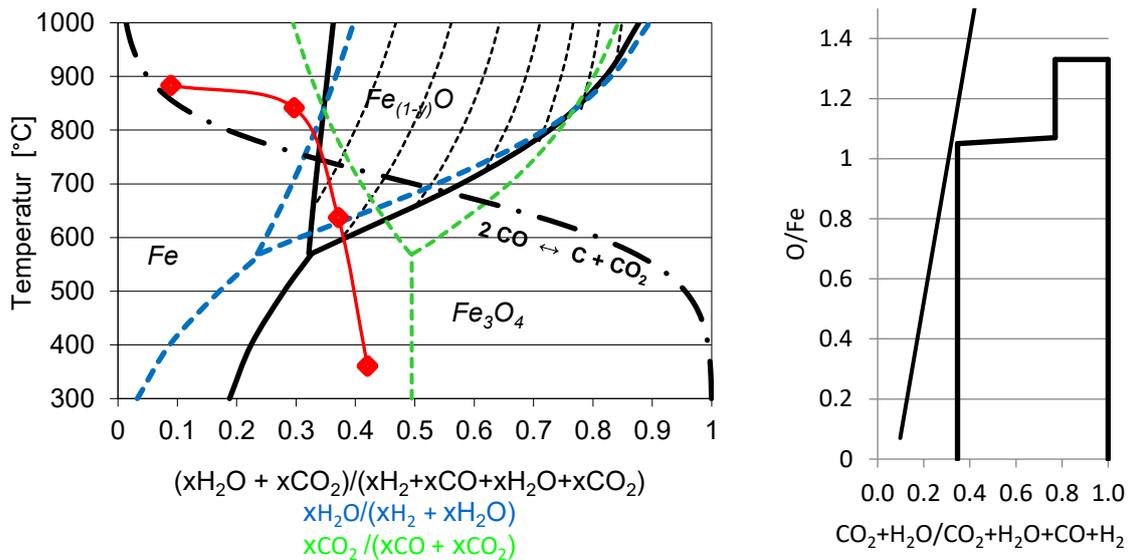


Abbildung 0-3: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 38 % H₂ in der Zugabe

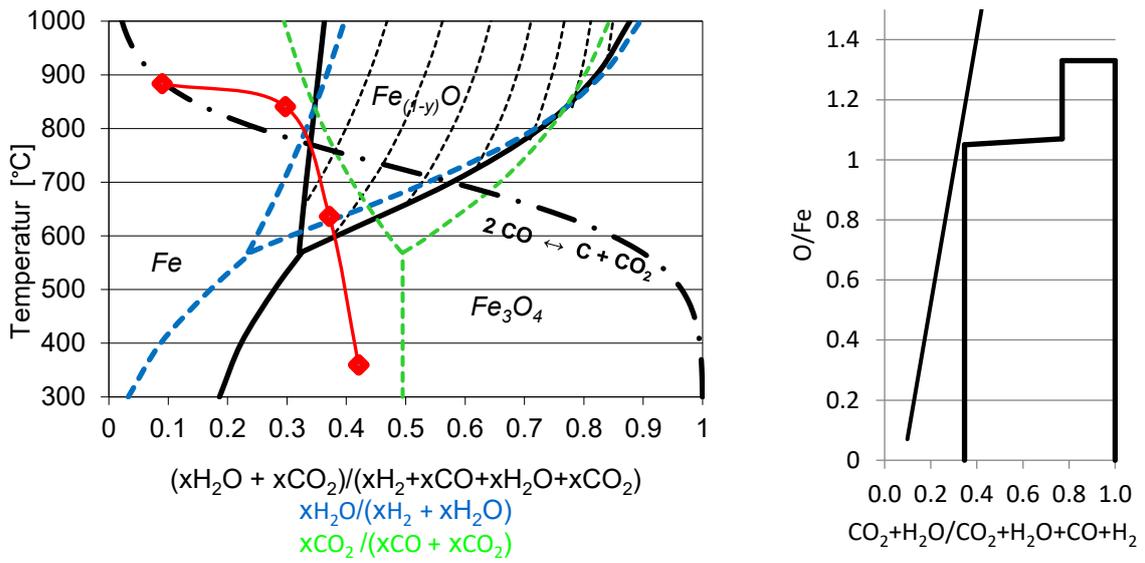


Abbildung 0-4: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 41 % H₂ in der Zugabe

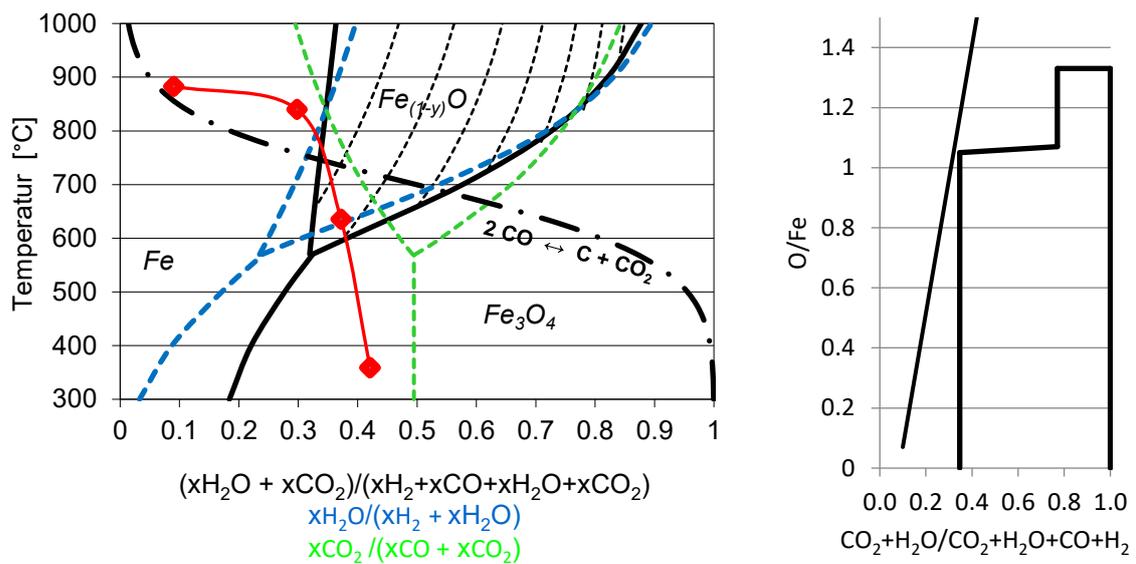


Abbildung 0-5: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 45 % H₂ in der Zugabe

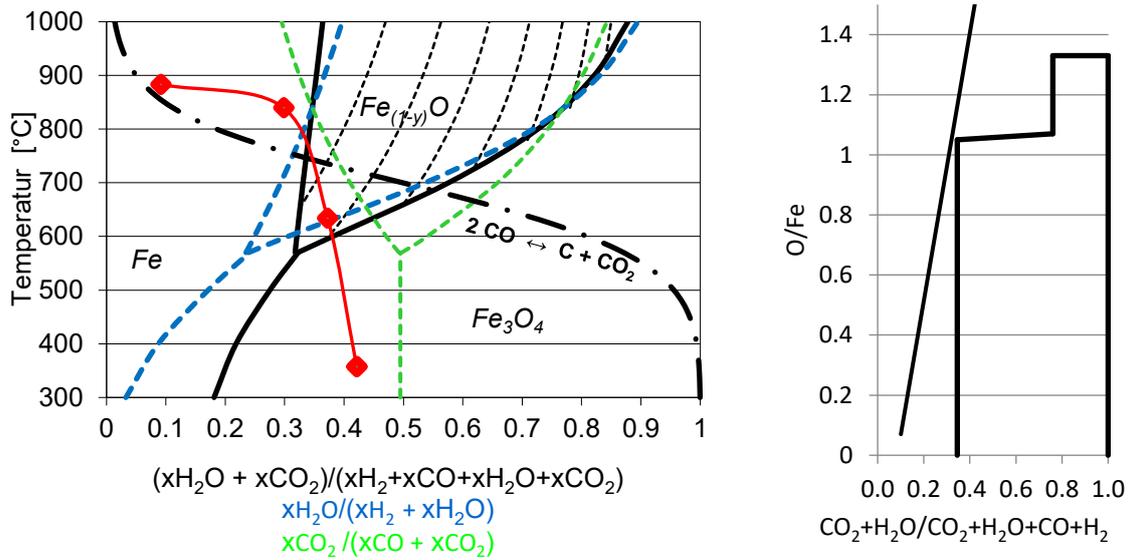


Abbildung 0-6: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 49,6 % H₂ in der Zugabe

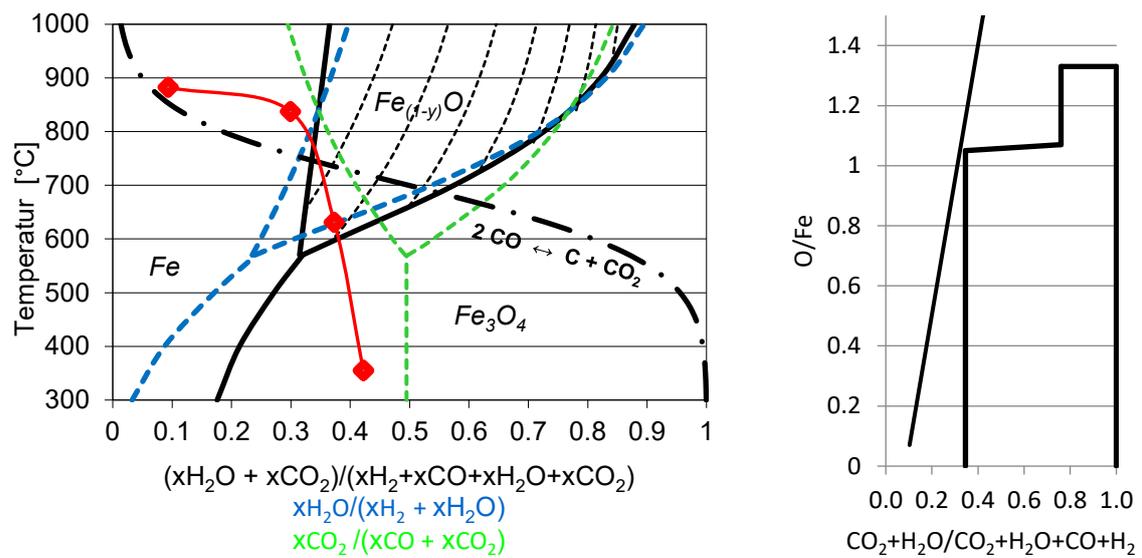


Abbildung 0-7: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 56,8 % H₂ in der Zugabe

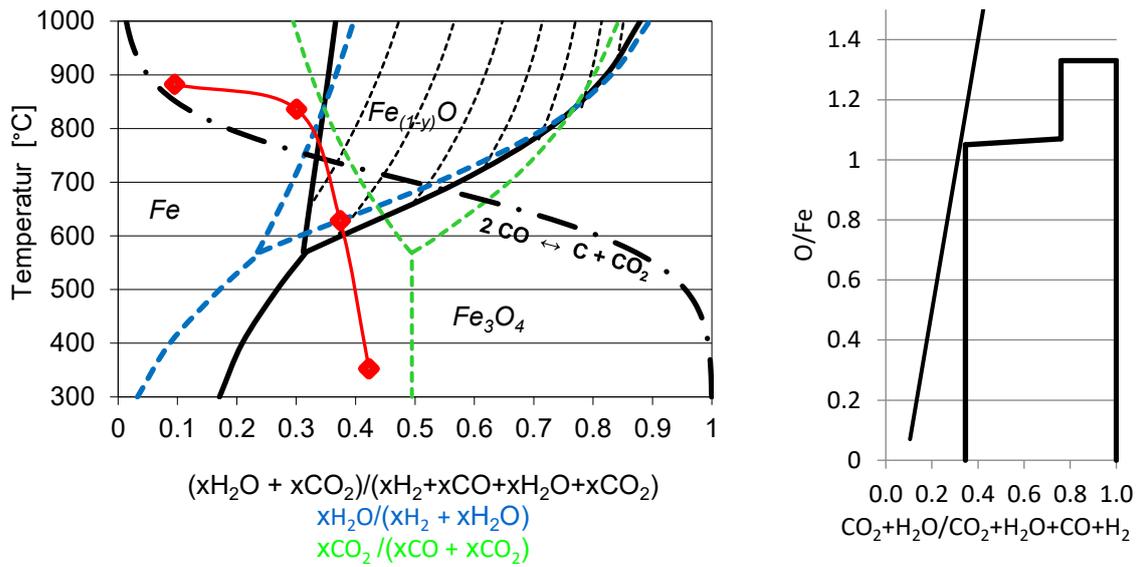


Abbildung 0-8: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 62,8 % H₂ in der Zugabe

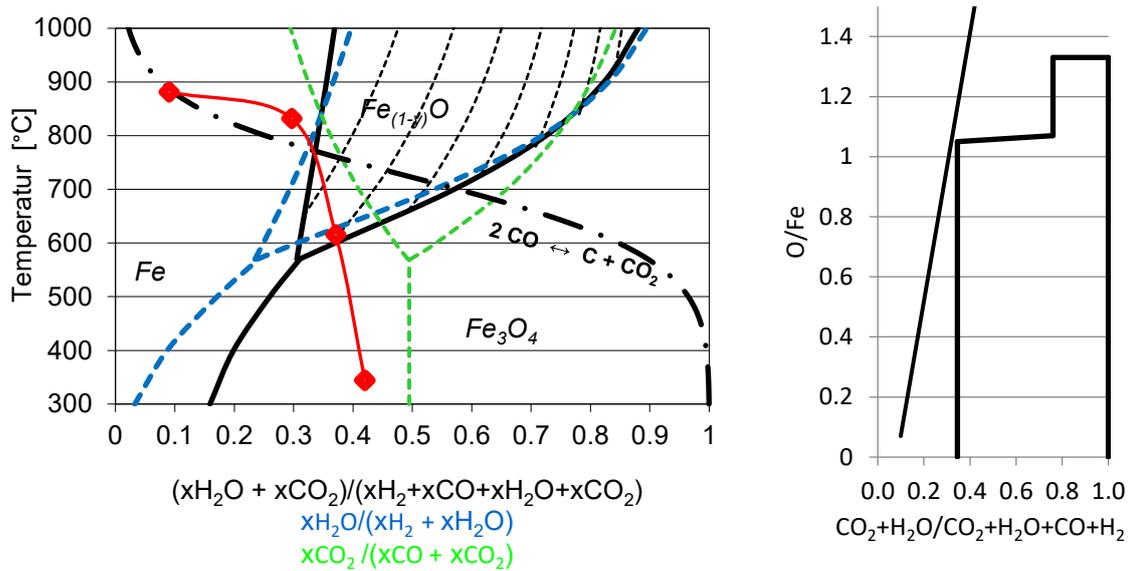


Abbildung 0-9: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 68 % H₂ in der Zugabe

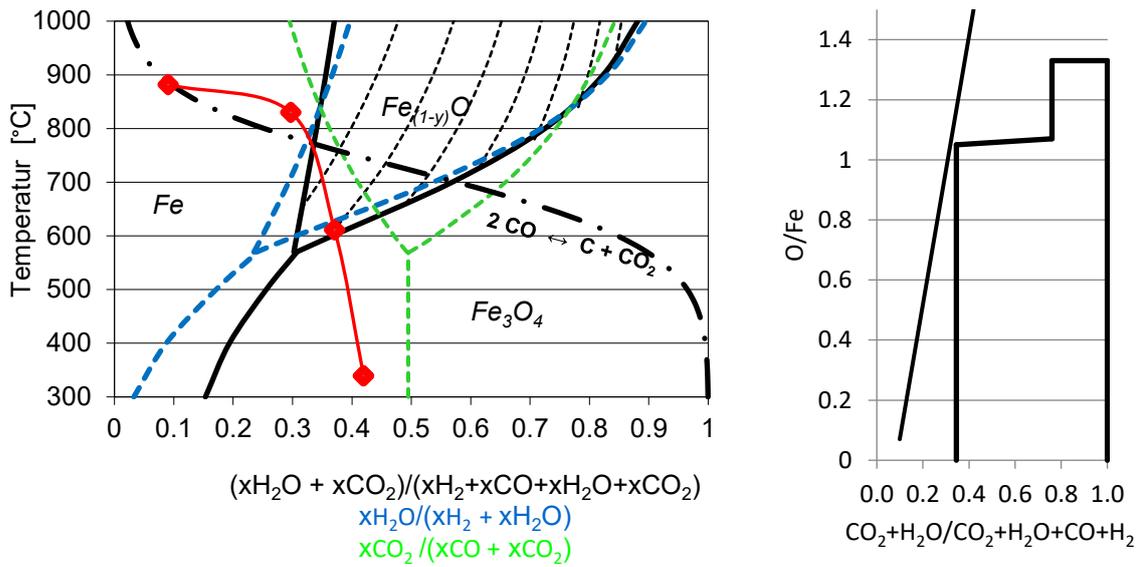


Abbildung 0-10: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 72,4 % H₂ in der Zugabe

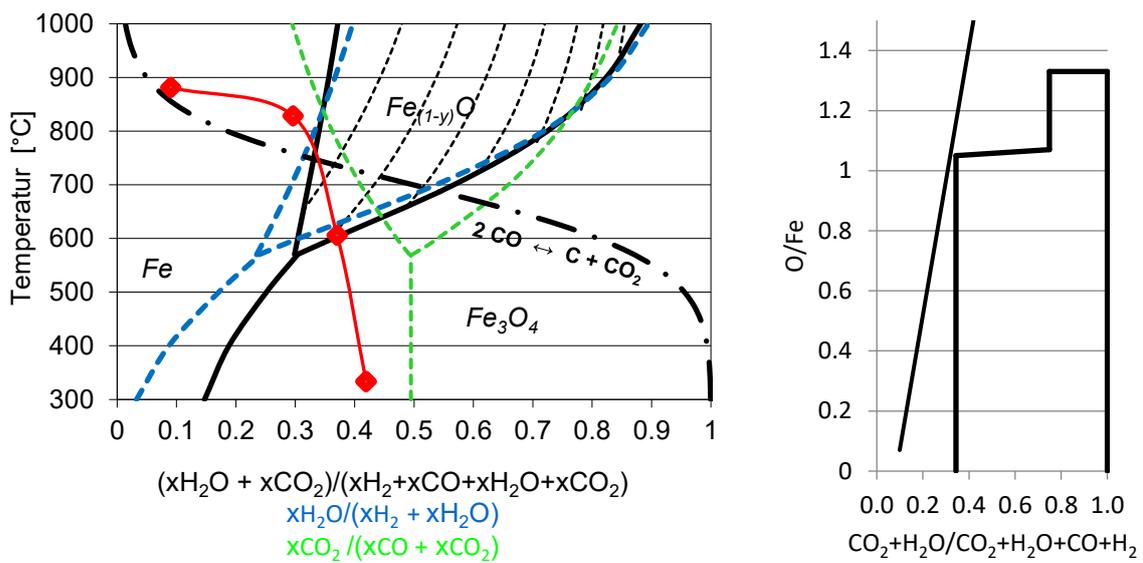


Abbildung 0-11: Baur-Glässner & Rist Diagramm bei 76,3 % H₂ in der Zugabe

B.2 Berechnungsergebnisse der Simulationen

Tabelle 0-1: Berechnungsergebnisse der Simulation mit 17,2 % H₂ in der Zugabe

	T [°C]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	Gasmengen [Nm ³ /t _{DRI}]
Top gas	36374	37,54	25,16	19,02	15,61	0,23	2,44	1742,56
Process gas	68,00	43,07	14,15	21,82	17,91	0,26	2,79	1028,09
Feed gas	569,06	38,96	11,91	18,36	15,22	0,26	15,28	1221,72
Reformed gas	960,00	55,17	6,81	34,59	2,78	0,24	0,41	1582,05
Bustle gas	917,79	53,23	6,57	33,37	2,73	0,24	3,87	1639,74
Top gas fuel	44,00	47,90	4,51	24,27	19,94	0,30	5,02	449,95

Tabelle 0-2: Berechnungsergebnisse der Simulation mit 30,5 % H₂ in der Zugabe

	T [°C]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	Gasmengen [Nm ³ /t _{DRI}]
Top gas	361,85	38,13	25,72	18,36	15,15	0,23	2,42	1749,62
Process gas	68,00	44,06	14,18	21,21	17,50	0,26	2,79	1024,88
Feed gas	561,28	41,67	11,69	17,48	14,57	0,25	14,34	1243,34
Reformed gas	960,00	56,15	7,09	33,37	2,76	0,23	0,40	1588,58
Bustle gas	917,42	54,18	6,84	32,19	2,70	0,24	3,85	1646,42
Top gas fuel	44,00	49,02	4,52	23,60	19,48	0,29	4,19	444,77

Tabelle 0-3: Berechnungsergebnisse der Simulation mit 38 % H₂ in der Zugabe

	T [°C]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	Gasmengen [Nm ³ /t _{DRI}]
Top gas	360,54	38,53	26,11	17,91	14,82	0,22	2,41	1754,88
Process gas	68,00	44,74	14,20	20,80	17,21	0,26	2,79	1022,87
Feed gas	551,98	43,48	11,54	16,91	14,12	0,25	13,71	1258,50
Reformed gas	960,00	56,82	7,29	32,53	2,73	0,23	0,40	1593,51
Bustle gas	917,07	54,83	7,03	31,39	2,68	0,23	3,84	1651,46
Top gas fuel	44,00	49,48	4,53	23,44	19,45	0,35	3,58	442,61

Tabelle 0-4: Berechnungsergebnisse der Simulation mit 41 % H₂ in der Zugabe

	T [°C]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	Gasmengen [Nm ³ /t _{DRI}]
Top gas	359,67	38,70	26,28	17,72	14,68	0,22	2,40	1756,28
Process gas	68,00	45,04	14,20	20,62	17,08	0,26	2,80	1021,32
Feed gas	548,78	44,27	11,47	16,65	13,93	0,24	13,44	1264,61
Reformed gas	960,00	57,12	7,37	32,17	2,72	0,23	0,39	1594,81
Bustle gas	916,82	55,12	7,11	31,04	2,67	0,23	3,84	1652,80
Top gas fuel	44,00	50,12	4,53	22,94	19,01	0,29	3,37	439,44

Tabelle 0-5: Berechnungsergebnisse der Simulation mit 45 % H₂ in der Zugabe

	T [°C]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	Gasmengen [Nm ³ /t _{DRI}]
Top gas	358,72	38,95	26,53	17,44	14,47	0,22	2,39	1759,46
Process gas	68,00	45,48	14,22	20,36	16,89	0,26	2,79	1019,92
Feed gas	545,96	45,38	11,38	16,30	13,65	0,24	13,05	1274,09
Reformed gas	960,00	57,54	7,49	31,64	2,70	0,23	0,39	1597,72
Bustle gas	916,89	55,53	7,23	30,53	2,65	0,23	3,83	1655,78
Top gas fuel	44,00	50,21	4,53	23,06	19,21	0,35	3,08	439,59

Tabelle 0-6: Berechnungsergebnisse der Simulation mit 49,6 % H₂ in der Zugabe

	T [°C]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	Gasmengen [Nm ³ /t _{DRI}]
Top gas	357,52	39,26	26,85	17,11	14,19	0,22	2,38	1762,95
Process gas	68,00	46,03	14,23	20,06	16,63	0,26	2,79	1017,66
Feed gas	560,55	46,78	11,26	15,88	13,29	0,23	12,56	1285,78
Reformed gas	960,00	58,09	7,64	30,99	2,68	0,23	0,38	1600,81
Bustle gas	917,26	56,05	7,37	29,90	2,63	0,23	3,82	1658,95
Top gas fuel	44,00	48,04	4,29	21,57	17,99	0,33	2,91	415,43

Tabelle 0-7: Berechnungsergebnisse der Simulation mit 56,8 % H₂ in der Zugabe

	T [°C]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	Gasmengen [Nm ³ /t _{DRI}]
Top gas	354,84	39,80	27,42	16,51	13,70	0,21	2,37	1768,86
Process gas	68,00	47,01	14,26	19,50	16,19	0,25	2,80	1013,44
Feed gas	544,10	49,20	11,06	15,13	12,67	0,23	11,72	1306,39
Reformed gas	960,00	59,04	7,90	29,83	2,63	0,22	0,37	1606,36
Bustle gas	916,50	56,98	7,63	28,78	2,58	0,22	3,81	1664,63
Top gas fuel	44,00	48,25	4,24	20,82	17,39	0,32	2,86	408,14

Tabelle 0-8: Berechnungsergebnisse der Simulation mit 62,8 % H₂ in der Zugabe

	T [°C]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	Gasmengen [Nm ³ /t _{DRI}]
Top gas	352,24	40,32	27,99	15,94	13,19	0,21	2,35	1774,86
Process gas	68,00	47,99	14,29	18,97	15,71	0,25	2,79	1009,11
Feed gas	551,02	51,54	10,87	14,43	12,05	0,22	10,90	1326,88
Reformed gas	960,00	59,99	8,17	28,68	2,58	0,22	0,36	1611,79
Bustle gas	916,57	57,89	7,88	27,68	2,53	0,22	3,80	1670,19
Top gas fuel	44,00	46,35	4,00	19,22	16,07	0,30	2,68	383,53

Tabelle 0-9: Berechnungsergebnisse der Simulation mit 68 % H₂ in der Zugabe

	T [°C]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	Gasmengen [Nm ³ /t _{DRI}]
Top gas	344,42	42,06	28,69	14,47	12,23	0,15	2,40	1762,32
Process gas	68,00	50,57	14,25	17,39	14,71	0,18	2,89	991,86
Feed gas	522,79	55,04	10,59	12,93	11,03	0,16	10,25	1334,45
Reformed gas	960,00	62,89	7,96	26,41	2,20	0,15	0,40	1601,20
Bustle gas	915,28	60,69	7,68	25,49	2,17	0,16	3,82	1659,09
Top gas fuel	44,00	48,98	3,97	17,30	14,71	0,20	2,78	374,22

Tabelle 0-10: Berechnungsergebnisse der Simulation mit 72,4 % H₂ in der Zugabe

	T [°C]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	Gasmengen [Nm ³ /t _{DRI}]
Top gas	339,08	42,68	29,34	13,87	11,56	0,15	2,40	1763,75
Process gas	68,00	51,79	14,27	16,83	14,03	0,18	2,91	983,82
Feed gas	525,09	57,40	10,39	12,25	10,30	0,15	9,50	1351,23
Reformed gas	960,00	64,17	8,08	25,13	2,09	0,15	0,40	1602,42
Bustle gas	915,43	61,93	7,80	24,25	2,05	0,15	3,82	1660,34
Top gas fuel	44,00	47,83	3,79	16,02	13,48	0,19	2,66	354,38

Tabelle 0-11: Berechnungsergebnisse der Simulation mit 76,3 % H₂ in der Zugabe

	T [°C]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	Gasmengen [Nm ³ /t _{DRI}]
Top gas	333.16	43.30	29.99	13.29	10.88	0.14	2.40	1764,81
Process gas	68.00	53.01	14.29	16.28	13.32	0.17	2.93	975,54
Feed gas	533.81	59.70	10.19	11.61	9.58	0.14	8.78	1367,78
Reformed gas	960.00	65.46	8.18	23.85	1.97	0.14	0.39	1603,48
Bustle gas	915.03	63.18	7.90	23.02	1.94	0.15	3.82	1661,44
Top gas fuel	44.00	47.68	3.70	15.16	12.56	0.18	2.61	342,61