



Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie

Masterarbeit

Parameterevaluierung für den  
kontinuierlichen Chargiervorgang von  
Eisenerzen und Zuschlägen im  
Wasserstoff-Plasma-  
Schmelzreduktionsprozess

Julian Felix Cejka, BSc

September 2021



**EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig 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 07.09.2021

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Julian Cejka', written over a horizontal line.

Unterschrift Verfasser/in  
Julian Felix Cejka

## Kurzfassung

Die Brisanz des Klimawandels macht auch vor der Eisen- und Stahlmetallurgie nicht halt. Der anthropogene CO<sub>2</sub>-Ausstoß beträgt jährlich etwa 36,4 Milliarden Tonnen, wovon etwa 10 % auf die EU entfallen. Mit 221 Millionen Tonnen CO<sub>2</sub> ist die Eisen- und Stahlindustrie für 5,7 % der europäischen Emissionen verantwortlich. Als eine der aussichtsreichsten Technologien für eine CO<sub>2</sub>-freie Stahlproduktion gilt die Wasserstoffplasma-schmelzreduktion (Hydrogen Plasma Smelting Reduction HPSR), an welcher der Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie der Montanuniversität Leoben seit drei Jahrzehnten mit einem eigenem Versuchsreaktor forscht. Bei dieser wird Feinstorz über eine Hohlelektrode eingebracht und mittels Wasserstoff-Argon-Plasmas reduziert, welches sowohl durch den zumindest teilweise ionisierten Zustand des Wasserstoffes als auch durch die hohen Temperaturen die Reaktion begünstigt. Das Ziel dieser Arbeit ist die Ermittlung optimaler Prozessparameter für einen kontinuierlichen Prozess.

Eine Literaturrecherche im ersten Teil dieser Arbeit stellt verschiedene Einflüsse auf die Kinetik der Reduktion mit Wasserstoffplasma dar. Hierbei werden sowohl Prozessparameter wie der Wasserstoffgehalt im zugeführten Gas als auch die chemische Analyse und die Basizität des eingesetzten Eisenerzes behandelt.

Der experimentelle Teil beinhaltet drei Versuchsreihen mit kontinuierlicher Chargierung. Dabei wurden die beiden Prozessparameter Chargiergeschwindigkeit und Wasserstoffanteil betrachtet und die daraus folgenden Auswirkungen auf Prozessdauer und spezifischen Wasserstoffverbrauch ermittelt. Es zeigt sich, dass vor allem hohe Erzzufuhrdaten bei niedrigen Wasserstoffgehalten während der Chargierung die besten Ergebnisse erzielen. Weiters wird auch ein in der Literatur genutzter Wert für die Reduktionskonstante bestätigt.

Abschließend wird ein Ausblick auf weitere zu beachtende Aspekte gegeben. Dabei steht das Upscaling eines Pilotreaktors im Vordergrund.

## Abstract

The unpredictable nature of climate change does not stop at iron and steel metallurgy. Anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions amount to around 36.4 billion tons per year, of which the EU accounts for around 10%. With 221 million tons of CO<sub>2</sub>, the iron and steel industry is responsible for 5.7% of European emissions. Hydrogen Plasma Smelting Reduction (HPSR) is one of the most promising technologies for CO<sub>2</sub>-free steel production. The Chair of Iron and Steel Metallurgy at the Montanuniversitaet Leoben has researched this technology for three decades with its own experimental reactor. In this process, fine ore is introduced via a hollow electrode and reduced by means of hydrogen-argon plasma, which favors the reaction both due to the at least partially ionized state of the hydrogen and due to the high temperatures involved. This work aims to determine optimal process parameters for a continuous process.

A literature review in the first part of this thesis presents various influences on reduction kinetics with hydrogen plasma. Here, process parameters such as the hydrogen content in the supplied gas as well as the chemical analysis and the basicity of the iron ore used are discussed.

The experimental part includes three test series with continuous charging. The two process parameters charging rate and hydrogen content were considered and the effects on process duration and specific hydrogen consumption were determined. It is shown that high ore feed rates with low hydrogen contents during charging achieve the best results. Furthermore, a value for a reduction constant used in the literature is also confirmed.

Finally, an outlook on further aspects to be considered is given. Thereby, the upscaling of a pilot reactor is predominant.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>I</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>II</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>IV</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>VII</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>8</b>
<b>2 Reduktionskinetik von Wasserstoff im HPSR-Prozess .....</b>	<b>11</b>
2.1 Wasserstoffplasma-schmelzreduktion .....	11
2.2 Grundlagen.....	12
2.3 Chemische Reaktionen.....	16
2.4 Einflüsse auf die Reduktionsrate.....	29
2.4.1 Einfluss des Gasstroms .....	29
2.4.2 Einfluss der Wasserstoffkonzentration .....	30
2.4.3 Einfluss der eingesetzten Masse .....	31
2.4.4 Einfluss des Reduktionsgrades .....	32
2.4.5 Einfluss des Elektrodenwerkstoffes.....	34
2.4.6 Einfluss der Reaktionstemperatur .....	35
2.4.7 Einfluss von CO <sub>2</sub> -Zumischung.....	36
2.4.8 Einfluss der Stromstärke .....	36
2.4.9 Einfluss der Position der Wasserstoffzufuhrposition .....	37
2.4.10 Einfluss weiterer Oxide .....	37

---

2.4.11	Einfluss der SiO <sub>2</sub> -Konzentration .....	38
2.4.12	Einfluss der Basizität .....	39
2.4.13	Verhalten von Phosphor .....	40
2.4.14	Reduktionsverhalten weiterer Elemente .....	41
<b>3</b>	<b>Durchgeführte Untersuchungen.....</b>	<b>44</b>
3.1	Versuchsprogramm .....	44
3.2	Versuchsaufbau.....	46
3.2.1	Einsatzstoffe .....	51
3.3	Versuchsdurchführung.....	52
3.4	Auswertungsmethodik .....	56
3.5	Abreißen des Lichtbogens .....	61
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>64</b>
4.1	Vorversuche und Parameterdefinition für die Hauptversuche .....	64
4.2	Hauptversuche .....	71
4.2.1	Vorreduktionsgrad .....	71
4.2.2	Reduktionsgrad.....	71
4.2.3	Gasausnutzungsgrad .....	78
4.2.4	Spezifischer Wasserstoffverbrauch und Prozessdauer.....	81
4.3	Reduktionskonstante .....	86
4.4	Fehleranfälligkeit der Chargiergeschwindigkeit .....	88
<b>5</b>	<b>Conclusio .....</b>	<b>90</b>
5.1	Ausblick .....	91
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>93</b>

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1-1:</b> Reduktionspfade zur Erzeugung von flüssigem Stahl [8].....	10
<b>Abbildung 2-1:</b> Schema eines diskontinuierlichen Prozesses [10].....	12
<b>Abbildung 2-2:</b> Transportvorgänge der Wasserstoffreduktion [9].....	14
<b>Abbildung 2-3:</b> Reaktionsmodell eines aufgeschmolzenen Eisenoxidpartikels [12] .....	15
<b>Abbildung 2-4:</b> Vorherrschende Spezies in einem Ar-H <sub>2</sub> -Gemisch [30] .....	19
<b>Abbildung 2-5:</b> Ellingham-Richardson-Diagramm [32].....	20
<b>Abbildung 2-6:</b> Baur-Glässner-Diagramm [32] .....	21
<b>Abbildung 2-7:</b> Berechnete Temperaturzonen eines Plasmabogens [39] .....	23
<b>Abbildung 2-8:</b> Modell eines außermittigen Lichtbogens [41] .....	24
<b>Abbildung 2-9:</b> Wandernder Plasmabogen [41].....	24
<b>Abbildung 2-10:</b> Metallgehalt und Verhältnis der Eisenionen bei Reduktion mit Wasserstoffplasma [10] .....	28
<b>Abbildung 2-11:</b> Einfluss des Gasstroms auf den Reduktionsgrad abhängig von der Reduktionszeit [11] .....	29
<b>Abbildung 2-12:</b> Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf den Ausnutzungsgrad $\eta$ [10]31	
<b>Abbildung 2-13:</b> Masseneinfluss auf die Reduktionsrate [11] .....	32
<b>Abbildung 2-14:</b> Einfluss des Reduktionsfortschrittes auf den Umsatz [46] .....	33
<b>Abbildung 2-15:</b> Reduktionsfortschritt im Schliffbild [7].....	33
<b>Abbildung 2-16:</b> Reduktionsfortschritt durch die vorliegenden Phasen über der Zeit [7]..	34
<b>Abbildung 2-17:</b> Temperaturabhängigkeit der Reduktionsrate unterschiedlicher Reaktanden [43] .....	35
<b>Abbildung 2-18:</b> Reduktionsgrad abhängig von der Stromstärke nach 15 Minuten [43]...36	
<b>Abbildung 2-19:</b> Einfluss der Wasserstoffzufuhrposition auf den Reduktionsgrad [48] ....37	
<b>Abbildung 2-20:</b> Einfluss von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO und TiO <sub>2</sub> auf die Reduktionsrate [15] .....	38



<b>Abbildung 2-21:</b> Einfluss von SiO <sub>2</sub> auf die Reduktionsrate [15] .....	39
<b>Abbildung 2-22:</b> Einfluss der Basizität auf den Reduktionsgrad [11].....	40
<b>Abbildung 2-23:</b> Phosphorverdampfung bei Wasserstoffschmelzreduktion [10] .....	41
<b>Abbildung 2-24:</b> Verhalten der einzelnen Elemente [7] .....	42
<b>Abbildung 3-1:</b> HSPR-Reaktor des Lehrstuhls für Eisen- und Stahlmetallurgie [51] .....	46
<b>Abbildung 3-2:</b> Schema des Reaktors der Montanuniversität Leoben [52] .....	48
<b>Abbildung 3-3:</b> Doser 0.2L, Pulverzufuhrsystem .....	49
<b>Abbildung 3-4:</b> Aufbau des Innenraumes des Plasmareaktors des Lehrstuhles [32] .....	50
<b>Abbildung 3-5:</b> Kamerasystem Axis-Q1775 (links) und Montageposition (rechts) [41].....	51
<b>Abbildung 3-6:</b> Feuerfestring (grau) und Stahltiegel mit 25 g Erz im Reaktor [51] .....	53
<b>Abbildung 3-7:</b> Schema eines typischen Versuches [51].....	54
<b>Abbildung 3-8:</b> Tiegel im Reaktor nach Versuchsdurchführung.....	55
<b>Abbildung 3-9:</b> Kamerabild während Chargierung, Erz ist markiert .....	56
<b>Abbildung 3-10:</b> Versuch mit abgerissenem Lichtbogen.....	62
<b>Abbildung 3-11:</b> Angepasste Gaskonzentrationen mittels Polynomfunktion .....	63
<b>Abbildung 4-1:</b> Verlauf des Reduktionsgrades des Versuchs Ex. 1-3.....	65
<b>Abbildung 4-2:</b> Zufuhr- und Abbaurate sowie Reduktionsgrade während der Chargierperiode abhängig von Wasserstoffkonzentration und Chargiertrate.....	66
<b>Abbildung 4-3:</b> Angestrebte Zufuhr- und Abbauraten der Hauptversuche in der Chargierperiode.....	68
<b>Abbildung 4-4:</b> Angestrebter Verlauf eines Hauptversuches .....	69
<b>Abbildung 4-5:</b> Vorreduktionsverläufe der Vorversuche .....	70
<b>Abbildung 4-6:</b> Treffgenauigkeit der angezielten Zufuhr- und Abbauraten sowie Reduktionsgrade .....	72
<b>Abbildung 4-7:</b> Reduktionsgrad von vier Hauptversuchen im Verlauf der Zeit.....	73
<b>Abbildung 4-8:</b> Reduktionsgrad dreier Hauptversuche im Verlauf der Zeit .....	74
<b>Abbildung 4-9:</b> Reduktionsgrad abhängig von Chargiergeschwindigkeit und Wasserstoffkonzentration.....	76

<b>Abbildung 4-10:</b> Reduktionsgrad der Nachreduktionsphase.....	77
<b>Abbildung 4-11:</b> Knick im Reduktionsgrad bei RED ~ 80 % .....	78
<b>Abbildung 4-12:</b> Gasausnutzung während der Vorreduktion .....	79
<b>Abbildung 4-13:</b> Gasausnutzung während der Chargierung.....	80
<b>Abbildung 4-14:</b> Gasausnutzung in der Nachreduktionsphase .....	81
<b>Abbildung 4-15:</b> Zusammenhang der Dauer von Chargier- und Nachreduktionsperiode .	83
<b>Abbildung 4-16:</b> Wasserstoffverbrauch und Prozessdauer der Hauptversuche .....	85
<b>Abbildung 4-17:</b> Vermessung der Reaktionsfläche.....	87
<b>Abbildung 4-18:</b> Sauerstoffzufuhr abhängig von der Einstellung der Chargiereinrichtung	89

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 2-I:</b> Anregung, Ionisation und Rekombination von Wasserstoff [28] .....	18
<b>Tabelle 3-I:</b> Vorversuchsprogramm .....	44
<b>Tabelle 3-II:</b> Hauptversuchsprogramm .....	45
<b>Tabelle 3-III:</b> Gasflussregelsystem [41] .....	47
<b>Tabelle 3-IV:</b> Erzzusammensetzung.....	51
<b>Tabelle 3-V:</b> Korngrößenverteilung .....	52
<b>Tabelle 3-VI:</b> Gasqualitäten.....	52
<b>Tabelle 4-I:</b> Ergebnisse der Vorversuche .....	66
<b>Tabelle 4-II:</b> Vorreduktionsdauer .....	70
<b>Tabelle 4-III:</b> Reduktionsgrade der Hauptversuche .....	74
<b>Tabelle 4-IV:</b> Sauerstoffzufuhrdaten während der Chargierphase.....	75
<b>Tabelle 4-V:</b> Dauer der Hauptversuche bis 85 % Reduktionsgrad.....	82
<b>Tabelle 4-VI:</b> Gemittelte Wasserstoffausnutzungsgrade.....	83
<b>Tabelle 4-VII:</b> Spezifischer Wasserstoffverbrauch nach Phasenphasen.....	84
<b>Tabelle 4-VIII:</b> Ergebnisse des Hauptversuche bis RED=85 % .....	86

# 1 Einleitung

Stahl ist ein essenzieller Faktor für eine moderne Gesellschaft und ihren Wohlstand. Neben der Vielzahl an Produkten, wie Fahrzeugen, Brücken, Gebäuden und Konsumartikeln, sind die Eisen- und Stahlmetallurgie und die mit ihr verbundenen Industrien wichtige Arbeitgeber. Neben diesen wirtschaftlichen Aspekten sind jedoch auch die Auswirkungen auf die Umwelt beachtlich. Die weltweite Rohstahlerzeugung betrug 2020 1.878 Millionen Tonnen. Europa ist mit etwa 140 Millionen Tonnen nach Asien der zweitgrößte Stahlproduzent und emittiert dabei jährlich 221 Megatonnen CO<sub>2</sub>. Das entspricht 5,7 % des europäischen Gesamtausstoßes. [1]

Der „Green Deal“ der Europäischen Kommission zielt auf eine vollkommen CO<sub>2</sub>-freie Stahlindustrie bei gleichzeitiger Erhaltung der Konkurrenzfähigkeit ab. [2] Der Verband der europäischen Eisen- und Stahlindustrie Eurofer hat dazu in seiner Publikation „Low carbon roadmap – Pathways for a CO<sub>2</sub>-neutral european steel industry“ mehrere Möglichkeiten, um diese Ziele zu erreichen, vorgestellt. Diese sind in zwei Gruppen unterteilt, nämlich intelligente Kohlenstoffnutzung (Smart Carbon Usage, kurz SCU) sowie die direkte Vermeidung von Kohlenstoff (Carbon Direct Avoidance, kurz CDA). Eine Möglichkeit der ersten Gruppe ist der reduzierte Einsatz von fossilen Reduktionsträgern, wobei die verbleibenden CO<sub>2</sub>-Emissionen mittels Carbon Capture and Storage dauerhaft unterirdisch eingelagert werden sollen. [3] Weiters ist auch die Carbon Valorisation beziehungsweise Carbon Capture and Usage Teil des ersten Pfades. Hierbei folgt nach einer Trennung der Hüttenabgase nach Spezies die Synthese von Chemikalien wie Methanol oder Harnstoff. Diese können in weiterer Folge an die chemische Industrie verkauft oder direkt als Treibstoffe eingesetzt werden. [4] Bei der direkten Vermeidung von Kohlenstoff wird einerseits an der Produktion von Stahl mittels Elektrizität via Elektrolyse und andererseits von einer Vielzahl europäischer Stahlhersteller an der Reduktion von Eisenerz durch Wasserstoff geforscht. Um jedoch bei diesen Technologien

die Treibhausgasemissionen nicht nur in einen anderen Sektor zu verschieben, ist die Verwendung von erneuerbarem oder zumindest nuklearem Strom beziehungsweise daraus gewonnenem Wasserstoff notwendig. Eurofer errechnet dazu, dass 2050 in der europäischen Stahlindustrie 400 TWh jährlich benötigt wird. Das ist mehr als die siebenfache der elektrischen Energieerzeugung in Europa im Jahr 2015. Der Preis pro Tonne Stahl steigt daher in diesem Zeitraum voraussichtlich um 35-100 %. [5]

Forschungen zur Reduktion von Eisenoxiden mittels Wasserstoffplasmas existieren schon seit über 50 Jahren. 1970 ist hierzu ein In-Flight Reaktor vorgestellt worden, bei dem ein Argon-Wasserstoff-Gemisch in einem Plasmabogen ionisiert wird und das über eine Düse eingeblasene Erz reduziert. Dabei konnten Reduktionsgrade von 70 % erreicht werden bei einer maximalen eingesetzten Masse von 15 g. [6]

Der Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie der Montanuniversität Leoben forscht schon seit 1992 an der Wasserstoffplasmaschmelzreduktion (**H**ydrogen **P**lasma **S**melting **R**eduction, kurz **HPSR**). Das Ziel hierbei ist die Erzeugung einer Stahlschmelze aus Feinsterz in einem einstufigen Prozess. Im Gegensatz zum klassischen Hochofenprozess ist weder eine Agglomeration mittels Pelletierens oder Sinterns noch die Verkokung von Kohle notwendig. [7] Der HPSR-Prozess befindet sich derzeit auf dem Technologie-Reifegrad (TRL) 5 von 9. Dabei ist das Upscaling von einer Kleinanlage mit 100 g auf eine Pilotanlage mit 100 kg Erzmasse bereits durchgeführt worden.

**Abbildung 1-1** zeigt schematisch Prozesspfade unterschiedlicher Stahlherstellungsverfahren. Außer bei der Erschmelzung aus Schrott beinhaltet jeder zurzeit genutzte Prozess zwei oder mehr Schritte, um Rohstahl zu erzeugen. Bei der Reduktion von Eisenerz im Hochofen oder per Direktreduktion entstehen Vorstoffe, welche einen Kohlenstoffgehalt bis 5 % enthalten. Dieser muss zur Stahlerzeugung, um die gewünschten Eigenschaften zu erreichen, in nachfolgenden Prozessen abgebaut werden, wobei wiederum CO<sub>2</sub>-Emissionen anfallen. [8]

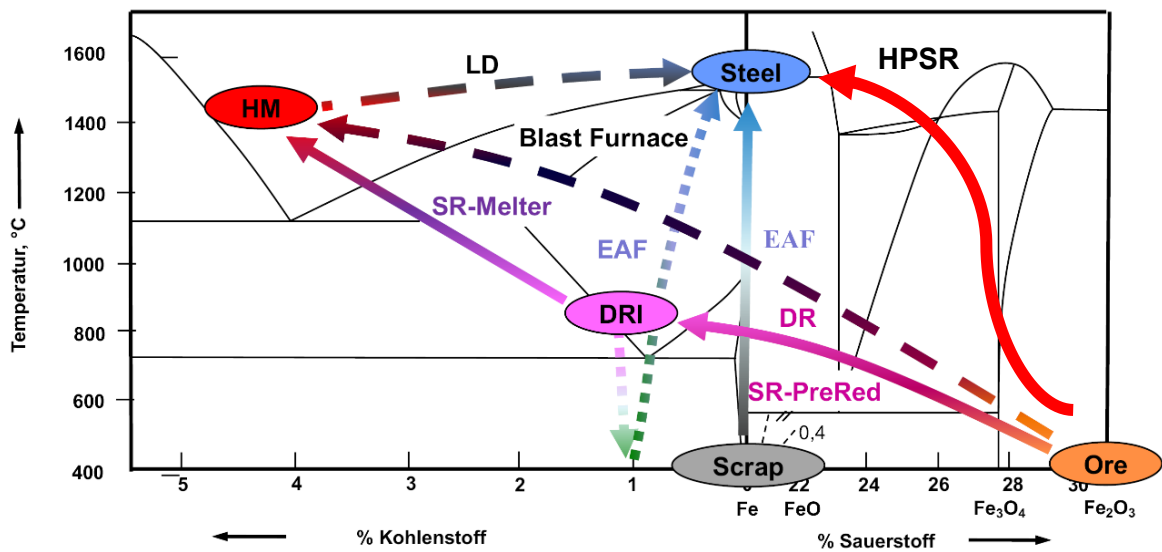


Abbildung 1-1: Reduktionspfade zur Erzeugung von flüssigem Stahl [8]

In dieser Arbeit werden die Einflüsse der Chargierate und Wasserstoffkonzentration auf den HPSR-Prozess untersucht. Die Experimente dazu erfolgen am Versuchsreaktor des Lehrstuhls für Eisen- und Stahlmetallurgie der Montanuniversität Leoben. Die Vorversuche zeigen die Sauerstoffeintrags- und Sauerstoffabbaurate bei Variation dieser Parameter. Zur Optimierung des HPSR-Prozesses stehen in der Hauptversuchsreihe der spezifische Wasserstoffverbrauch sowie die Prozessdauer im Fokus. Weiters enthält diese Arbeit auch eine Übersicht über unterschiedliche Einflüsse auf die Reduktionskinetik wie die chemische Analyse des Einsatzmaterials oder den Reduktionsfortschritt.

## 2 Reduktionskinetik von Wasserstoff im HPSR-Prozess

### 2.1 Wasserstoffplasmaschmelzreduktion

Die Schmelzreduktion ist ein Prozess, bei dem simultan die Reduktion und das Aufschmelzen des Erzes erfolgt. Damit werden vor allem alternative Wege zur klassischen Hochofenroute bezeichnet, wobei durch den Wegfall der Verkokung von Steinkohle zu Hochofenkoks ein kapital- und energieintensives Aggregat nicht mehr nötig ist. [9] Die Wasserstoffplasmaschmelzreduktion stellt dabei einen alternativen, weitgehend kohlenstofffreien Weg zur Reduktion von Eisenerzen zu metallischen Eisen dar. Ein gezündeter Gleichstromlichtbogen zwischen einer Grafit- oder Wolframelektrode und dem Eisenerz dient sowohl zur Wärmezufuhr als auch zur Ionisation des Wasserstoffes, welcher das Reduktionsmittel in diesem Prozess darstellt. Argon fungiert dabei meist als Trägergas, welches wegen seiner niedrigeren Ionisationsenergie sowie seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit den Lichtbogen stabilisiert. [9] **Abbildung 2-1** zeigt schematisch den Versuchsaufbau für einen diskontinuierlichen Prozess. [10] Weiters ist auch mittels Zuführung des Erzes durch eine Hohlelektrode oder über eine zusätzliche seitliche Reaktoröffnung eine kontinuierliche Chargierung möglich. Der Fortschritt der Reduktion kann laufend durch die Bilanz des über das Erz eingebrachten und mittels Wasserdampfes ausgetragenen Sauerstoffes ermittelt werden. Alternativ ist auch die chemische Analyse vor und nach Versuchsdurchführung möglich.

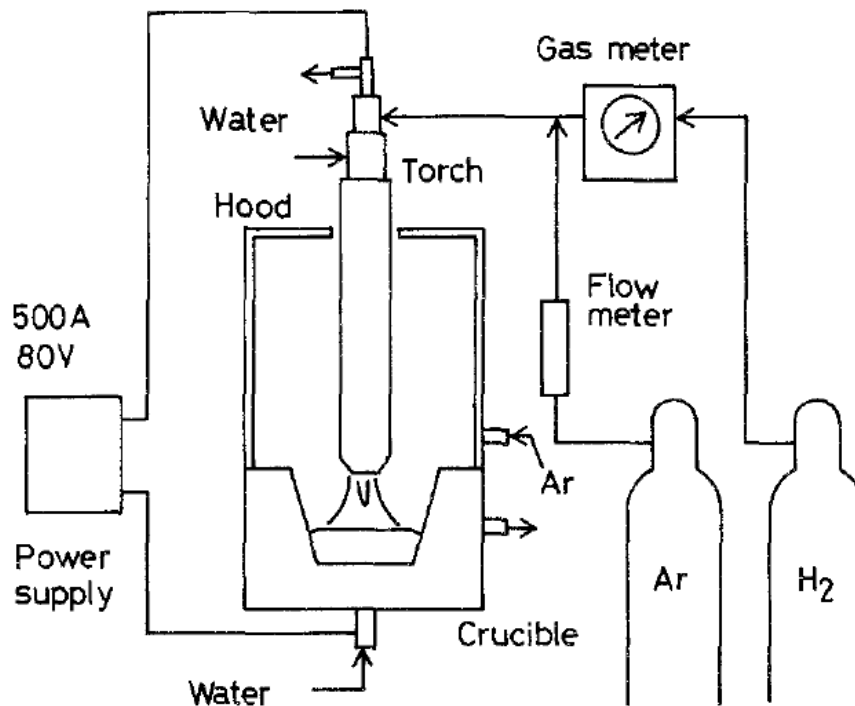


Abbildung 2-1: Schema eines diskontinuierlichen Prozesses [10]

## 2.2 Grundlagen

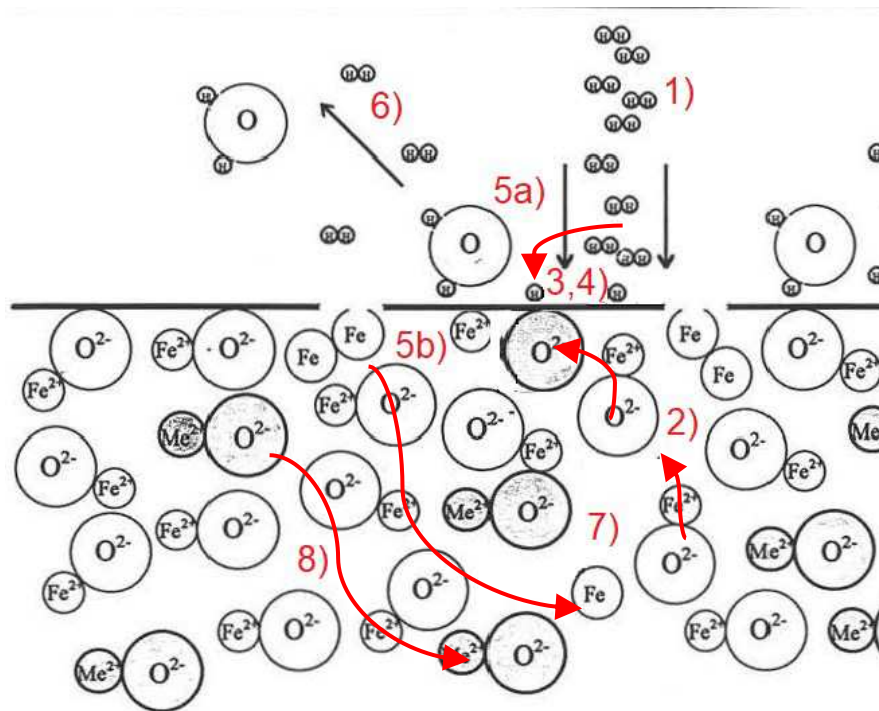
Die Wasserstoffplasmaschmelzreduktion ist ein mehrphasiger Prozess, demnach ist ein Großteil der auftretenden Reaktion heterogen. Hierbei finden Reaktionen an den Grenzflächen zwischen Gas, Metallschmelze, Oxidschmelze und festen Stoffen statt. Bäck [9] und Kamiya et al. [11] beschreiben diesen Vorgang für die Reduktion einer flüssigen Oxidschmelze mit molekularem Wasserstoff in folgenden, teilweise parallel laufenden Schritten:

1. Antransport des Wasserstoffes zur Oxidschmelze: Diffundieren des Reduktionsmittels aus der Gasphase durch die Grenzschicht, die teilweise auch aus Inertgasen und Reaktionsprodukten besteht, hin zu der flüssigen Eisenoxidphase.
2. Antransport der Sauerstoff- und Eisenionen durch die Grenzschicht der Oxidschmelze hin zur Reaktionsfront: Diese Grenzschicht kann aus reduziertem Eisen und Begleitoxiden bestehen. Durch Reduktion der Eisenoxide kommt es zu einer Erhöhung der Liquidustemperatur im Mehrphasengebiet der Schlacke, wodurch sich feste Ausscheidungen bilden können. Dies kann den Antransport innerhalb der Schlackenphase behindern.



3. Adsorption des Wasserstoffes und der Sauerstoffionen aus den Grenzschichten an die Reaktionsfront
4. Chemische Reaktionen an der Reaktionsfront
5. Desorption von Wasserdampf (5a) und metallischem Eisen (5b) in die Grenzschicht
6. Abtransport des gebildeten Wasserdampfes durch die Grenzschicht in die Gasphase: Dieser kann durch hohe Gasgeschwindigkeiten ausreichend schnell entfernt werden.
7. Abtransport des metallischen Eisens durch Grenzschicht, welches aufgrund seiner Oberflächenspannung Tröpfchen bildet. Diese sinken wegen der höheren Dichte ab.
8. Abtransport von Begleitoxiden: Ausgelöst durch Strömungen werden hochschmelzende Oxide wie  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abtransportiert. Mit fortschreitendem Reduktionsverlauf reichern sich diese in der Oxidschmelze an und können fest ausgeschieden werden. Das kann den An- und Abtransport innerhalb der Schlackenphase behindern.
9. Wärmeübergang, der parallel zu den zuvor genannten Schritten abläuft: Dieser findet mittels des Plasmabogens beziehungsweise des darin erhitzten und zumindest teilweise ionisierten Wasserstoffes und Argons statt. Auch die Joule'sche Wärme durch den Widerstand des stromdurchflossenen Schmelzbades ist an der Erwärmung beteiligt.

Diese Vorgänge sind schematisch in **Abbildung 2-2** dargestellt. Dabei entsprechen die Ziffern den zuvor genannten Teilschritten der Reduktion. In diesem Schema wird ausschließlich molekularer Wasserstoff gezeigt, der erst an der Reaktionsoberfläche dissoziiert. Bei der Wasserstoffplasmaschmelzreduktion ist der auf das Schmelzbad auftreffende Wasserstoff zumindest teilweise dissoziiert und ionisiert.



**Abbildung 2-2:** Transportvorgänge der Wasserstoffreduktion [9]

Im Falle kontinuierlicher Chargierung durch eine Hohlelektrode kann, wie Hayashi et al. [12] aufzeigen, weiters ein Reaktionsmodell für flüssige Wüstittropfen herangezogen werden. Diese werden durch den Stickstoff-Wasserstoff-Gasstrom transportiert, aufgeschmolzen und zumindest teilweise reduziert. Dabei bildet sich im Modell in der Mitte des Partikels eine wachsende Kugel aus metallischem Eisen. Dieser Vorgang wurde von ihnen auch experimentell nachgewiesen. **Abbildung 2-3** zeigt dieses Modell in einem Gasstrom aus Stickstoff und molekularem Wasserstoff.

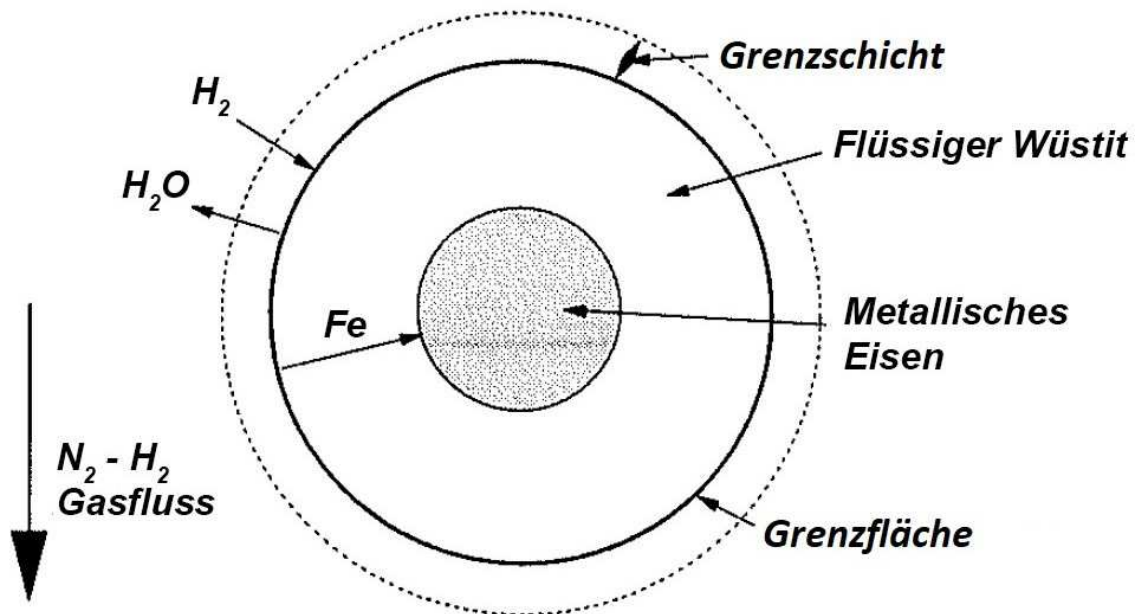


Abbildung 2-3: Reaktionsmodell eines aufgeschmolzenen Eisenoxidpartikels [12]

In weiterer Folge ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu ermitteln. Die Kontrolltypen benennen dabei den langsamsten Teilschritt, der damit die Geschwindigkeit der gesamten Reaktion festlegt. Zu beachten ist weiters, dass mit Fortlauf der Reaktion ein anderer Vorgang zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden kann. [13]

- Reaktions- oder grenzflächengesteuerte Vorgänge, bei denen der An- und Abtransport deutlich schneller ist als der Stoffumsatz.
- Phasen- oder transportgesteuerte Vorgänge, bei denen die Reaktionen erheblich schneller als der An- oder Abtransport stattfinden. Hierbei kann weiters nach der begrenzenden Phase unterschieden werden (zum Beispiel oxidschmelzengesteuert, gasphasengesteuert, etc.).
- Mischgesteuerte Vorgänge, bei denen Reaktions- und Transportgeschwindigkeit in derselben Größenordnung auftreten.

Durch Erhöhung der Temperatur steigen sowohl die Transport- als auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei verdoppelt bis verdreifacht sich nach der van-'t-Hoff'sche Regel letztere bei einer Differenz von +10 K. Der Einfluss auf die Transportgeschwindigkeit ist jedoch deutlich geringer. [14]

Bei hohem Wasserstoffangebot und generell hohem Gasdurchsatz können die Transportvorgänge in der Gasphase als ausreichend schnell angesehen werden. Reine Eisenoxidschmelzen ermöglichen das Vernachlässigen der Transportgeschwindigkeit in der Oxidphase. Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird daher oft die chemische Reaktion

an der Phasengrenzfläche angenommen. Bei hohen Anteilen an Begleitoxiden kann jedoch bei weitem Reaktionsfortschritt durch die Anreicherung hochschmelzender Phasen und Absinken der FeO-Aktivität die Transportgeschwindigkeit geringer und zum bestimmenden Schritt werden. [15,16] Eisenoxide besitzen zwar eine geringere Dichte, der Unterschied zwischen Wüstit und Eisen ist jedoch nicht hoch genug, um eine dadurch ausgelöste Strömung im Schmelzbad zu ermöglichen. Dadurch gelangen die Oxide bei absinkender Menge mit geringerer Wahrscheinlichkeit in den für die Reduktion idealen Bereich, was sich negativ auf die Umsatzgeschwindigkeit auswirkt. Weiters führt die höhere elektrische Leitfähigkeit der Eisen- gegenüber der Oxidschmelze zu einem bevorzugten Kontakt mit dem Plasmabogen. [7]

## 2.3 Chemische Reaktionen

Plasma, auch bekannt als der vierte Aggregatzustand von Materie, ist ein Zustand hoher Energie, bei dem die Teilchen darin teilweise oder vollständig ionisiert vorliegen. Hierbei werden zwei verschiedene Arten von Plasmen unterschieden. Bei nichtthermischen Plasmen, auch als kalte Plasmen bekannt, liegt die Temperatur der schweren Spezies, wie Wasserstoffkerne, molekularer Wasserstoff oder Argon, deutlich unter der von den leichten Elektronen. Ionen und nicht ionisierte Bestandteile sind dabei etwa auf Raumtemperatur [17] Dieses liegt bei niedrigen Drücken, sodass kaum Kollisionen zwischen heißen und kalten Teilchen vorkommen, oder bei besonders kurzen Aufenthaltszeiten von wenigen Mikrosekunden im Plasma vor. Dabei übertragen die heißen Elektronen den Großteil der Energie. [18]

Thermische Plasmen liegen zum Beispiel in dauerhaft brennenden Lichtbögen bei Drücken über 1 atm vor, können aber auch durch Mikrowellen und elektromagnetische Felder erzeugt werden. Ausgelöst durch die höhere Wahrscheinlichkeit der Kollision der einzelnen Teilchen erreichen diese schnell eine Gleichgewichtstemperatur. Dabei liegen die einzelnen Elemente molekular, atomar, angeregt oder ionisiert vor. Als angeregt wird jener Zustand bezeichnet, in welchem die Energie eines Atoms oder Moleküls höher als am niedrigst möglichen Niveau ist. Dabei ist die eingebrachte Energie diskret und führt zum Beispiel zur Änderung des Spins eines Elektrons oder hebt es auf ein höheres Energieniveau. [19,20] Durch diese Anregung kommt es zu einer Bewegung innerhalb des Teilchens. Man unterscheidet dabei eine vibrierende und rotierende Anregung. Höhere Niveaus führen zu einem roto-vibrierenden Zustand, welcher beide Formen kombiniert. Bei ausreichend Energiezufuhr kommt es in weiterer Folge zur Dissoziation des Wasserstoffes. [21,22] Dabei befindet sich das erste

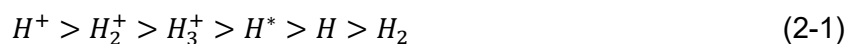
Niveau der Anregung von Wasserstoff bei 0,015 eV, während die Dissoziation 5,42 eV benötigt. Die Temperatur eines thermischen Plasmas liegt typischerweise im Bereich zwischen 5.000 und 25.000 K. Die Elektronendichte liegt bei vollständiger Ionisation und atmosphärischem Druck bei etwa  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ . [18]

Zusätzlich ist noch zu unterscheiden, ob ein übertragenes oder nichtübertragenes Plasma vorliegt. Beim nichtübertragenen Lichtbogen befinden sich sowohl Kathode als auch Anode in der Brenneinheit, wobei durch einen Ringspalt das zu ionisierende Gas strömt. Diese Fackel wird in weiterer Folge auf das zu erschmelzende Gut gerichtet. Bei einem übertragenen Plasma dienen die Oberfläche des zu erschmelzenden Gutes sowie die Gasdüse als Elektroden. Da an der Anode 10 bis 30 % mehr Energie durch den Beschuss mittels Elektronen abgeführt wird, eignet sich das Schmelzgut dafür. Es können dabei Wirkungsgrade bis 90 % gemessen werden. [13]

Lichtbögen finden in der Metallurgie umfangreiche Verwendung. Sogenannte „Mini Mills“ produzieren Rohstahl mittels Elektrolichtbogenöfen aus Schrott. In der Sekundärmetallurgie von Stahlwerken wird an Pfannenöfen elektrisch mittels Lichtbogens geheizt. Auch in der Produktion hochlegierter Stahlgüten werden sie in Elektrolichtbogenöfen sowie in Umschmelzvorgängen genutzt. Weiters finden Plasmen auch bei unterschiedlichen Beschichtungs- und Schweißvorgängen Anwendung. Zur Herstellung von gleichmäßig sphärischen Pulvern für die additive Fertigung von Metallen sind sie ebenfalls nötig. [23,24] Eine der Wasserstoffplasmaschmelzreduktion ähnliche Anwendung ist die Tiefdesoxidation einer Eisenschmelze mittels Wasserstoffplasmas. Hierbei wird als Produkt hochreines Eisen angestrebt, welches in der Elektronikindustrie benötigt wird. Innerhalb von vier Minuten sinkt dabei bei einem Plasma mit 40 % Wasserstoff und 60 % Argon der Sauerstoffgehalt von 100 auf 1 ppm. [25]

Rajput et al. [26] zeigen die Möglichkeit der Reduktion von Eisenerz in einem nichtthermischen Plasma, welches durch Mikrowellen erzeugt wurde. Dabei konnten ab einer Temperatur von 1073 K Reduktionsvorgänge festgestellt werden.

Bei der Wasserstoffplasmaschmelzreduktion liegt thermisches Plasma vor, welches zwischen Kathode und Schmelzbad brennt. Ausgelöst durch Kollisionen, strahlenaktivierte Vorgänge und Rekombinationen bilden sich dabei mehrere Zwischenstufen wie atomarer oder angeregter Wasserstoff. Diese können nach ihrer freien Enthalpie gereiht werden: [19]



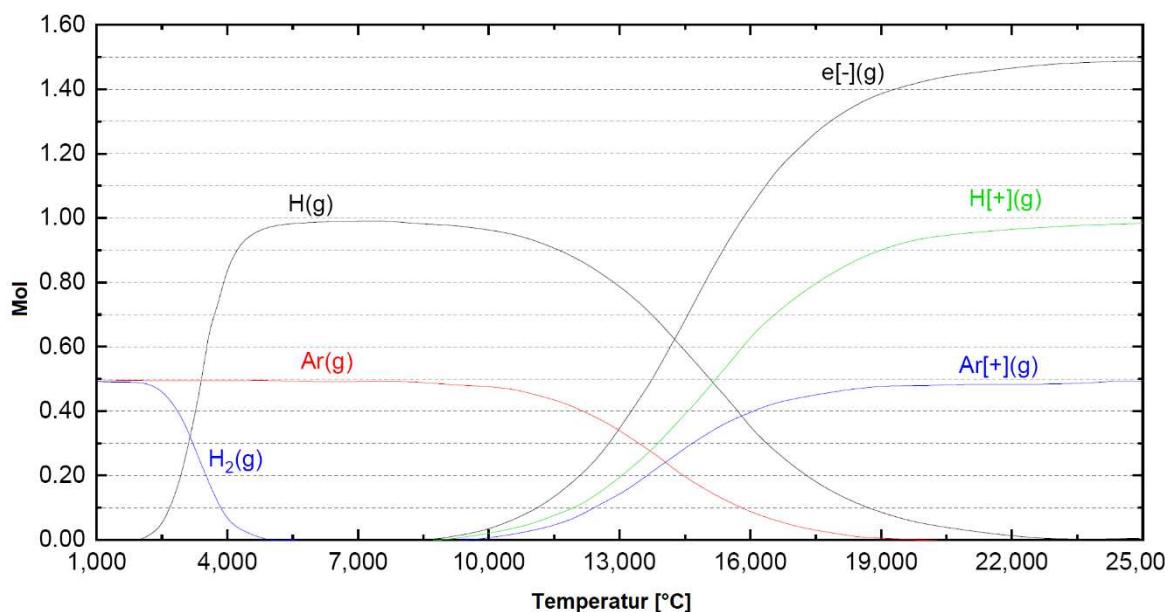
Im Plasma sind neben der Zahl der negativen und positiven Ladungen auch Ionisation und Rekombination im Gleichgewicht. Die dazu wichtigsten chemischen und physikalischen Vorgänge sind in **Tabelle 2-I** angeführt. [27,28]

**Tabelle 2-I:** Anregung, Ionisation und Rekombination von Wasserstoff [28]

Vorgang	Reaktion
Dissoziation durch Kollision	$e^- + H_2 \rightarrow 2H + e^-$
Ionisation durch Kollision	$e^- + H \rightarrow H^+ + 2e^-$
Ionisation durch Kollision	$e^- + H_2 \rightarrow H_2^+ + 2e^-$
Ionisation durch Kollision	$H^+ + 2H_2 \rightarrow H_3^+ + H_2$
Anregung durch Kollision	$e^- + H_2 \rightarrow H_2^* + e^-$
Photoionisation	$h\nu + H \rightarrow H^+ + e^-$
Rekombination	$H^+ + 2e^- \rightarrow H + e^-$
Rekombination	$H^+ + e^- \rightarrow H$
Rekombination an Wand	$H^+ + Wand + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$
Rekombination an Wand	$H + Wand \rightarrow \frac{1}{2}H_2$

Hier dominieren die Ionisation durch Kollision von Wasserstoff und Argon mit von der Elektrode emittierten Elektronen. Rekombinationen finden im Plasma, an den Reaktorwänden sowie an der Anode statt. Die dabei stattfindenden Vorgänge sind hochkomplex, da Wasserstoff eine Vielzahl an angeregten Zuständen einnehmen kann. [29]

Die an der Reduktion teilnehmenden Spezies sind Wasserstoff in unterschiedlichen Zuständen sowie verschiedene Eisenoxide. Der Lichtbogen regt, die durch die Hohlelektrode zugeführten Gase, Wasserstoff und Argon an und ionisiert sie zumindest teilweise. Seftjani et al. [30] berechneten, wie in **Abbildung 2-4** zu sehen ist, die vorherrschenden Spezies im Gleichgewicht eines Gasgemisches mit je einem halben Mol molekularen Wasserstoff und Argon bei 100 kPa abhängig von der Temperatur mittels FactSage™ 7.2 (Database FactPS). Ersichtlich ist daraus, dass die Dissoziation und die Ionisation zwei getrennte Prozesse sind.



**Abbildung 2-4:** Vorherrschende Spezies in einem Ar-H<sub>2</sub>-Gemisch [30]

Die hohe Reaktivität der Wasserstoffradikale sowie deren Energieinhalt führen dazu, dass der Prozess exotherm ist, während bei der Reaktion mit molekularem Wasserstoff wegen des endothermen Charakters zusätzliche Wärme zugeführt werden muss. [7] Bullard et al. [31] ermittelten für die Reduktion bei 1000 K mit molekularem Wasserstoff eine freie Enthalpie von 12,3 kJ/mol H<sub>2</sub>O, bei Nutzung von atomarem Wasserstoff -287,4 kJ/mol H<sub>2</sub>O. Im Ellingham-Richardson-Diagramm in **Abbildung 2-5** sind die freien Enthalpien der Oxidation dieser Wasserstoffspezies eingetragen. Ersichtlich ist, dass der ionisierte Wasserstoff ein negatives Potential hat, aber auch schon der atomare Wasserstoff in der Lage ist, sämtliche ausgewiesenen Metalle zu reduzieren. Hingegen ist die freie Enthalpie der Oxidation von molekularem Wasserstoff und der Oxidation von Eisen zu Wüstit über den dargestellten Temperaturbereich fast deckungsgleich. Daher kann aus thermodynamischen Gründen bei diesen Bedingungen keine vollständige Reduktion stattfinden. [13]

Diese vorteilhaften Zustände sind, wie zuvor bereits erwähnt, nur bei besonders hohen Temperaturen wie in Lichtbögen erreichbar. [32] Es wird jedoch angenommen, dass das hier verwendete Plasma nicht vollständig im Gleichgewichtszustand vorliegt. Das bedeutet, dass nicht sämtliche Wasserstoffmoleküle dissoziiert oder ionisiert sind. Aus diesem Grund muss das tatsächliche Reduktionspotential aus den freien Enthalpien der einzelnen Spezies linear nach ihrem Anteil berechnet werden. [33]

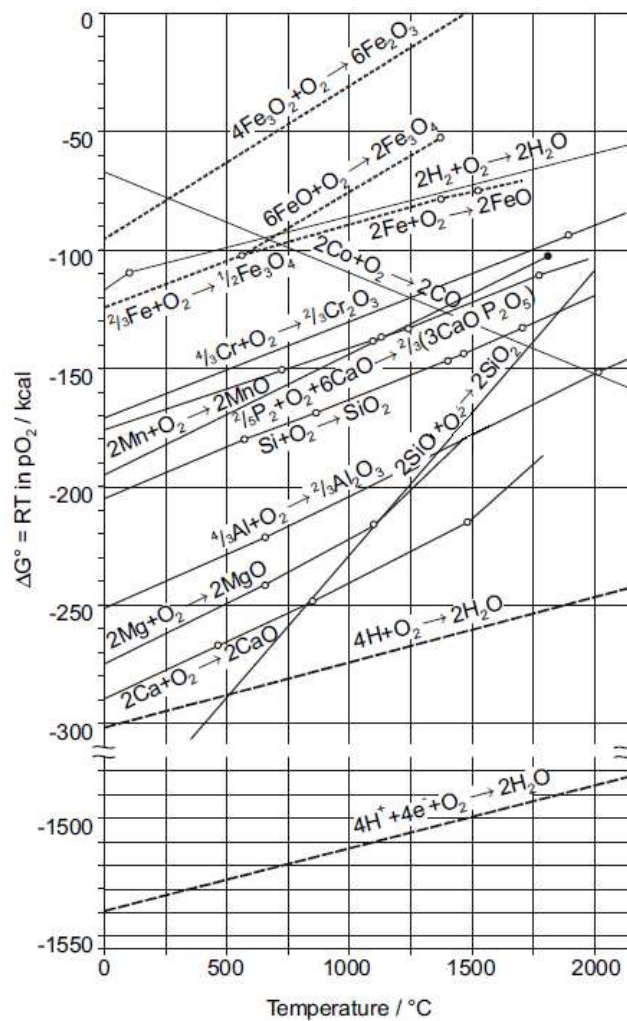


Abbildung 2-5: Ellingham-Richardson-Diagramm [32]

Das bestätigt sich auch im Baur-Glässner-Diagramm, gezeigt in **Abbildung 2-6**. Die von Hiebler et al. [32] berechneten Gleichgewichtslinien zeigen, dass bei stark erhöhten Temperaturen und der damit verbundenen Anregung sowie Ionisation des Wasserstoffes selbst mit Wasserdampfanteilen von 80 % und mehr im Gas noch ausreichend Potential besteht, um Erz zu metallischem Eisen reduzieren zu können.



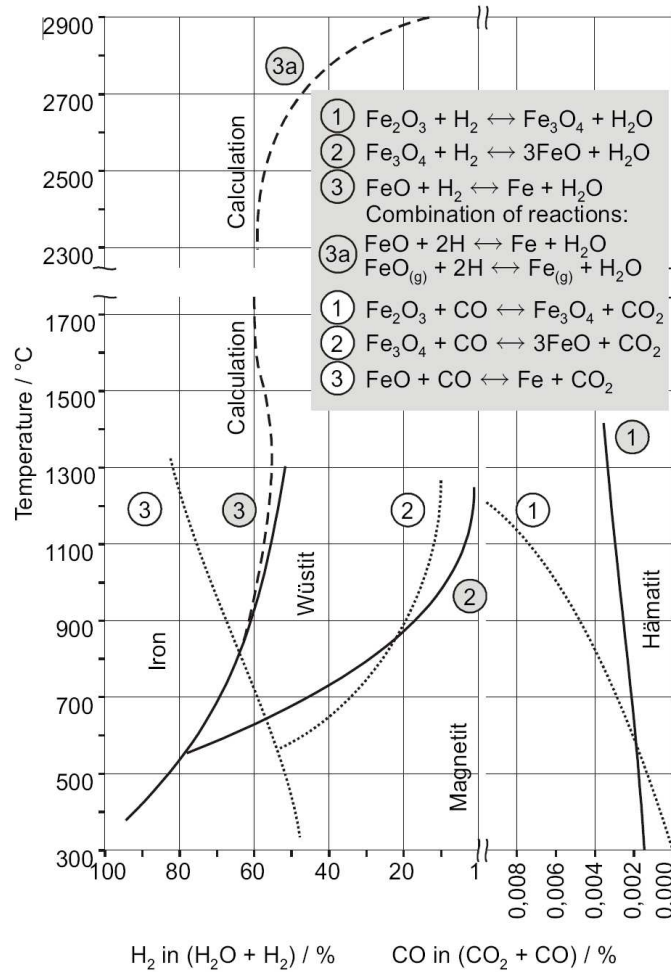


Abbildung 2-6: Baur-Glässner-Diagramm [32]

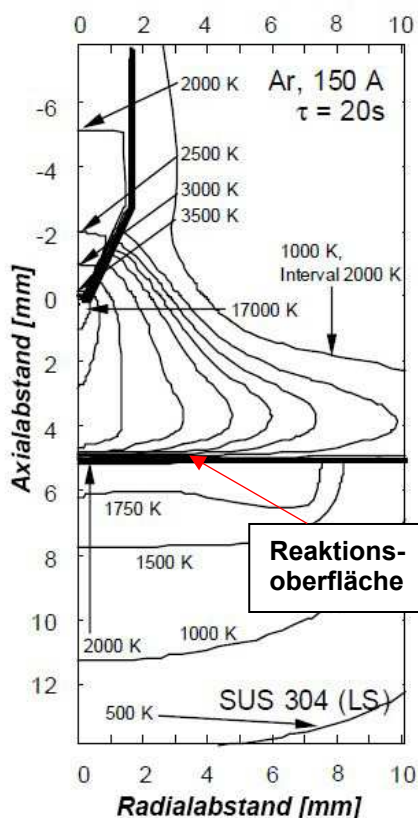
An der Reduktion anderer Metalloxide mittels Wasserstoffplasmas wird ebenfalls geforscht. Hierbei werden unter anderem Kupfer [34], Wolfram und Molybdän [35] oder Aluminium [36] genannt. Für Kupfer besteht damit eine Alternative zur kohlenstoffgebundenen Pyrometallurgie, bei Aluminium ist auf diesem Wege eine Reduktion ohne die aufwendige Aufbereitung mittels Bayerverfahrens möglich.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion lässt sich mit ihrer Kinetik beschreiben. Um diese in Gang zu setzen, müssen zwei oder mehr Reaktionspartner mit ausreichend hoher Energie miteinander kollidieren. Diese Energie ist statistisch über die Gesamtheit der Partikel verteilt und kann über deren Temperatur beschrieben werden. Die Aktivierungsenergie beträgt für die Reduktion von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit molekularem Wasserstoff 45 kJ/mol. Bei Verwendung von Wasserstoffplasma wird diese auf 20 kJ/mol abgesenkt. [37,38] Mit steigender Temperatur erreichen demnach mehr Edukte diese Aktivierungsenergie. [35]

In der Wasserstoffplasmaschmelzreduktion sind hohe Temperaturen erreichbar, die sowohl die Kinetik beschleunigen als auch die thermodynamisch vorteilhaften Wasserstoffionen erzeugen. Der dafür nötige Wärmeeintrag findet jedoch nur innerhalb des Lichtbogenes statt. Tanaka et al. [39] berechneten zwischen einer Wolframkathode und einem Schmelzbad mit einem Abstand von 5 mm die vorherrschenden Temperaturen, welche in **Abbildung 2-7** zu sehen sind. Dabei liegt bei reinem Argonplasma und einer Stromstärke von 150 Ampere nach 20 Sekunden eine maximale Temperatur von 17.000 K vor. Hieraus geht hervor, dass der thermodynamisch und kinetisch vorteilhafte Bereich lokal sehr begrenzt ist. [40]

Sefteljani [16] misst für ein Plasma mit 50 % Wasserstoff und 50 % Argon, einem Gasfluss von 5 Nl/min, einer Stromstärke von 90 – 100 A und einer Spannung, die zwischen 50 und 80 V schwankte, eine Temperatur von 13.406 K. Dazu ist Stahl in einem Argon-Wasserstoff-Gemisch erschmolzen und zehn Minuten lang mittels optischer Spektroskopie untersucht worden. Es ist jedoch anzumerken, dass dabei kein einzelner Punkt im Brennekegel sondern der gesamte Lichtbogen gemessen wurde. Es ist daher davon auszugehen, dass die Temperaturen im Zentrum des Plasmas deutlich höher sind.

Auch die Strömungen im Schmelzbad beeinflussen die Reduktion. Die radiale Geschwindigkeit des Schmelzbades beträgt maximal 43 cm/s, ausgelöst vor allem durch den Impuls des Gastrahls sowie die Marangonikraft. Diese beschreibt die Konvektion ausgelöst durch den Unterschied der Oberflächenspannung, bei der eine Strömung zu Regionen höherer Spannung stattfindet. Zusätzlich sind auch die Auftriebskraft sowie die Lorentzkraft zu beachten, welche in geringerem Ausmaß wirken. Aus diesen, der Leistung des Lichtbogens sowie der chemischen Zusammensetzung des Schmelzgutes ergibt sich der resultierende Vektor der Strömung sowie die Form des Schmelzbades. [40]



**Abbildung 2-7:** Berechnete Temperaturzonen eines Plasmabogens [39]

Untersuchungen zeigten jedoch, dass der Plasmabogen meist nicht direkt senkrecht auf die Oberfläche des Schmelzbades brennt. Zarl et al. [41] stellen für eine Hohlelektrode aus Grafit ein Temperaturfeld dar, welches außermittig auf das Schlacken- beziehungsweise Stahlbad trifft, wie in **Abbildung 2-8** zu sehen ist. Diese Abweichung vom Zentrum der Elektrode führen sie auf die ungleiche Temperaturverteilung, die Topografie des Schmelzbades sowie elektromagnetische Kräfte zurück. Durch diesen Umstand gelangen das frisch chargierte Erz sowie die zugeführten Gase nicht immer in die heißeste Zone des Bogens. Bei den niedrigeren Temperaturen im Zentrum durch den außermittigen Lichtbogen erreicht nur ein geringerer Anteil des Wasserstoffes die für die Ionisation notwendige Temperatur. Auch das chargierte Erz kann dadurch nicht vollständig bis zum Auftreffen erschmolzen werden. Diese beiden Aspekte wirken sich negativ auf die Reduktionsleistung des Prozesses aus. Das Modell ist von ihren Beobachtungen eines teils chaotisch wandernden Lichtbogens abgeleitet, diese sind in **Abbildung 2-9** zu sehen. Bei ihren Untersuchungen ist ein Elektrodenabstand von 20 mm eingehalten und der Wasserstoffgehalt des zugeführten Gasgemisches zwischen 0 und 50 % variiert worden. Steigende Wasserstoffkonzentrationen und Begrenzung der Leistung der Gleichspannungsquelle mittels Thyristors führen dabei zu schlechterer Lichtbogenstabilität.

Auch die kontinuierliche Zufuhr von Eisenerz führt zu Instabilitäten. Das Abdrehen der Spitze sowie das Auftragen einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Schicht auf die Elektrode führt zu einem fokussierteren Lichtbogen und bringt dadurch eine Verbesserung dessen Stabilität.

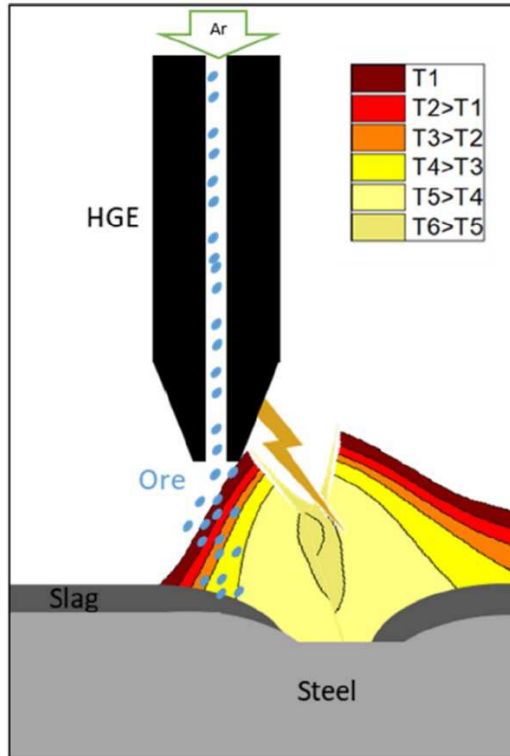


Abbildung 2-8: Modell eines außermittigen Lichtbogens [41]

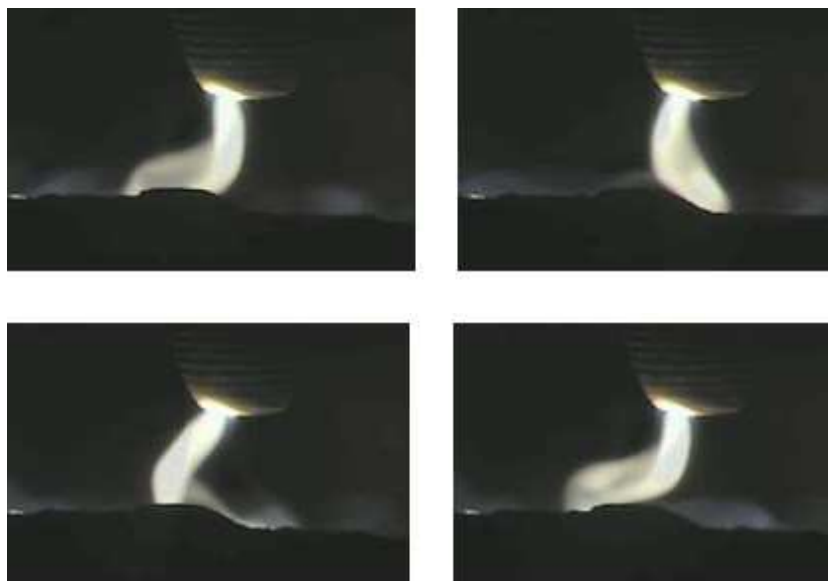


Abbildung 2-9: Wandernder Plasmabogen [41]

Allgemein lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Gleichung auf folgende Weise anschreiben:



$$v_R = -\frac{1}{a} * \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} * \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{c} * \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{d} * \frac{dc_D}{dt} \quad (2-3)$$

$v_R$  ..... Reaktionsgeschwindigkeit [mol/l\*s]

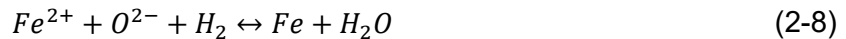
$c_X$  ..... Konzentration der Spezies X [mol/l]

$x$  ..... Stöchiometrischer Koeffizient [1]

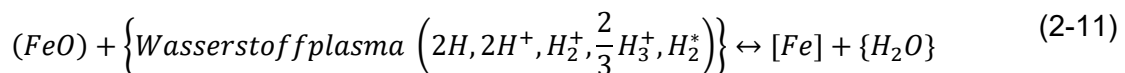
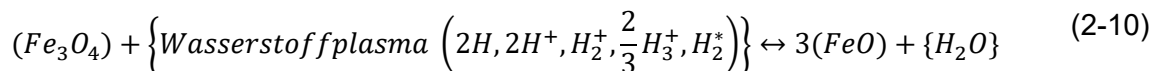
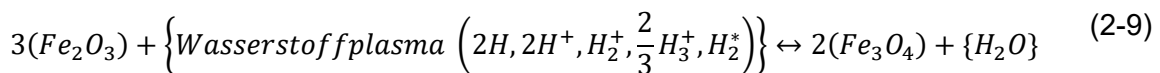
Sormann et al. [42] beschreiben die Reaktionen der Eisenreduktion im ionischen Zustand in folgenden Gleichungen:



Daraus lässt sich diese ionische Summengleichung formulieren:



Diese können für die in der Wasserstoffplasmaschmelzreduktion auftretenden Wasserstoffspezies und Eisenoxide als folgende stöchiometrische Summengleichungen angeschrieben werden: [43]



Die Reaktionsgeschwindigkeit kann daher als differentieller Stoffumsatz dieser drei Reaktionen ausgedrückt werden. Beispielhaft ist hier die Reaktion auf Basis molekularen Wasserstoffes genannt. Alternativ ist die Anwendung nach Anpassen der Faktoren auch für weitere Wasserstoffspezies möglich. [44]

$$\frac{dn_h}{dt} = -\frac{1}{3}n_h S_h k_0^h \exp\left(-\frac{E_h}{RT}\right)\left(c_{H_2} - \frac{c_{H_2O}}{K_h}\right) \quad (2-12)$$

$$\frac{dn_m}{dt} = -n_m S_m k_0^m \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)\left(c_{H_2} - \frac{c_{H_2O}}{K_m}\right) \quad (2-13)$$

$$\frac{dn_w}{dt} = -n_w S_w k_0^w \exp\left(-\frac{E_w}{RT}\right)\left(c_{H_2} - \frac{c_{H_2O}}{K_w}\right) \quad (2-14)$$

$n_h, n_m, n_w$ .....	Stoffmenge von Hämatit, Magnetit, Wüstit [mol Oxid]
$S_h, S_m, S_w$ .....	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /mol Oxid]
$k_0^h, k_0^m, k_0^w$ .....	Präexponentieller Faktor [m/s]
$E_h, E_m, E_w$ .....	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
$R$ .....	Ideale Gaskonstante [J/mol*K]
$T$ .....	Reaktionstemperatur [K]
$c_{H_2}, c_{H_2O}$ .....	Konzentration von Wasserstoff, Wasserdampf [mol/m <sup>3</sup> ]
$K_h, K_m, K_w$ .....	Gleichgewichtskonstanten [1]

Diese Berechnungen gelten für Temperaturen über 570 °C, da erst ab dieser Temperatur Wüstit stabil ist, für folgende Reaktionen:



In weiterer Folge kann dies auf die zeit- und oberflächenabhängige Reaktionsgeschwindigkeit umgeschrieben werden. Nagasaka et al. [15] formulieren für die Reduktion einer reinen Wüstitschmelze mit molekularem Wasserstoff folgenden Zusammenhang und geben für die Konstante bei 1673 K an:

$$r = k_a[H_2] \left( P_{H_2} - \frac{P_{H_2O}}{K'_H} \right) = 1,6 * 10^{-6} \left( P_{H_2} - \frac{P_{H_2O}}{K'_H} \right) \quad (2-18)$$

$r$ .....	Reaktionsgeschwindigkeit [kg-Sauerstoff/m <sup>2</sup> s]
$k_a[H_2]$ .....	Geschwindigkeitskonstante Wüstit/H <sub>2</sub> [kg-Sauerstoff/m <sup>2</sup> s Pa]

$P_{H_2}, P_{H_2O}$  ..... Partialdruck von Wasserstoff, Wasserdampf [Pa]

$K'_H$  ..... Partialdruckverhältnis ( $P_{H_2O}/P_{H_2}$ ) im Gleichgewicht [1]

Der empirisch ermittelte Wert  $1,6 \cdot 10^{-6}$  ist dabei über eine Variation der Wasserstoffrate im Bereich 0,4 bis 28 l/min und den daraus erzielten Partialdrücken bestimmt worden.

Bei Verwendung einer Grafit Elektrode nimmt auch der darin enthaltene Kohlenstoff an der Reaktion teil. Die Kohlenstoffoxide entstehen einerseits durch Oxidspritzer, die an der Elektrode zu haften kommen, andererseits durch die Reaktion von Wasserdampf mit der Elektrode. Für die folgende Gleichung wurde bei 1673 K ermittelt: [15]



$$r = k_a[CO] \left( P_{CO} - \frac{P_{CO_2}}{K'_C} \right) = 1,91 \cdot 10^{-8} \left( P_{CO} - \frac{P_{CO_2}}{K'_C} \right) \quad (2-20)$$

$r$  ..... Reaktionsgeschwindigkeit [kg-Sauerstoff/m<sup>2</sup>s]

$k_a[CO]$  ..... Geschwindigkeitskonstante Wüstite/CO [kg-Sauerstoff/m<sup>2</sup> s Pa]

$P_{CO}, P_{CO_2}$  ..... Partialdruck von CO, CO<sub>2</sub> [Pa]

$K'_C$  ..... Partialdruckverhältnis ( $P_{CO_2}/P_{CO}$ ) im Gleichgewicht [1]

Weitere wichtige Reaktionen mit Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen sind:



Eine häufig genutzte Größe zur Definition der Reaktionsgeschwindigkeit ist der Reduktionsgrad abhängig von der Zeit. Da das Gleichgewicht weit auf der Produktseite liegt, ist dieser auch als Indiz für die Kinetik nutzbar. Dieser berechnet sich aus dem im Eisenerz vorhandenen Sauerstoff sowie dem mittels Abgasstromes ausgetragenen Sauerstoff: [10]

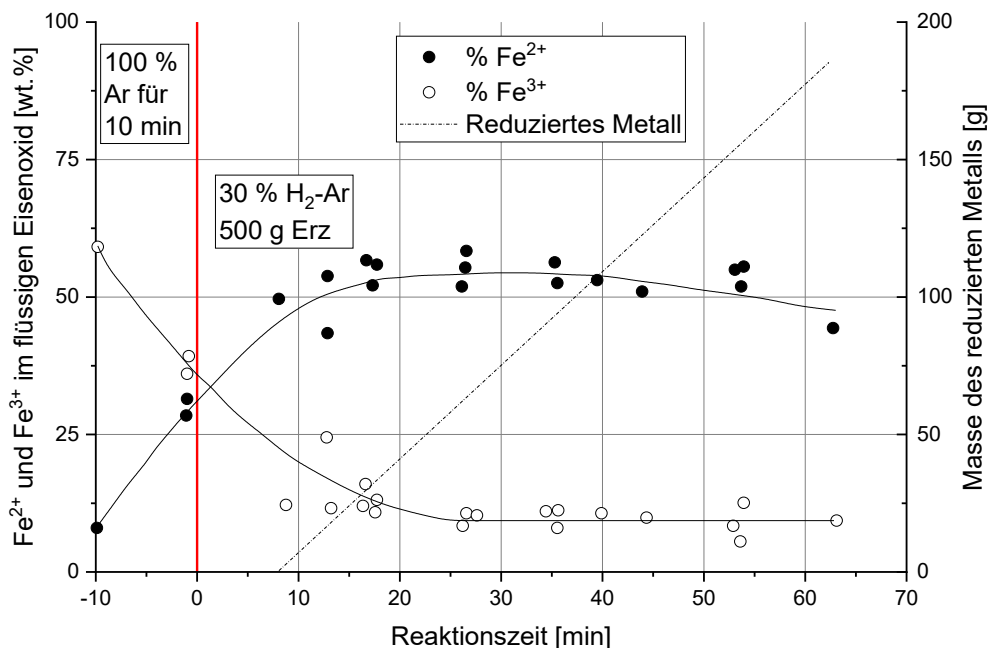
$$RED = \frac{O_{entf}}{O_{start}} * 100 \quad (2-25)$$

$RED$  ..... Reduktionsgrad [%]

$O_{entf}$  ..... Durch Reduktion entfernter Sauerstoff [mol]

$O_{start}$  ..... Sauerstoff im Erz vor Reduktionsbeginn [mol]

Nakamura et al. [10] zeigen, wie im linken Bereich bis zum roten Strich von **Abbildung 2-10** dargestellt, dass die Reduktion eines Eisenerzpellets schon in der Schmelzphase bei reinem Argon beginnt. Nach der zehnmütigen Schmelzperiode liegen 30 %  $Fe^{2+}$  sowie 35 %  $Fe^{3+}$  vor. Bei Verlängerung der Schmelzperiode auf zwei Stunden zeigt die Analyse jedoch dieselben Werte. Demnach ist nach zehn Minuten die Zersetzung unter reinem Argon bereits abgeschlossen. Metallisches Eisen kann nach der Schmelzperiode noch nicht festgestellt werden. Nach einer Schmelzphase mit reinem Argon folgt die Reduktion mittels Wasserstoff-Argon-Plasmas. Nach zehn Minuten tritt erstes metallisches Eisen auf, dessen Anteil in diesen Versuchen kontinuierlich ansteigt. Bis zur zwanzigsten Minute der Reduktionsphase hat der Anteil des dreiwertigen Eisens zugunsten des zweiwertigen abgenommen, in weiterer Folge ist eine gleichbleibende Verteilung wahrzunehmen. Dabei wurden Erzpellets mit einer Gesamtmasse von 500 g, die etwa 8 % zweiwertiges und 59 % dreiwertiges Eisen enthalten, eingesetzt. [10]



**Abbildung 2-10:** Metallgehalt und Verhältnis der Eisenionen bei Reduktion mit Wasserstoffplasma [10]

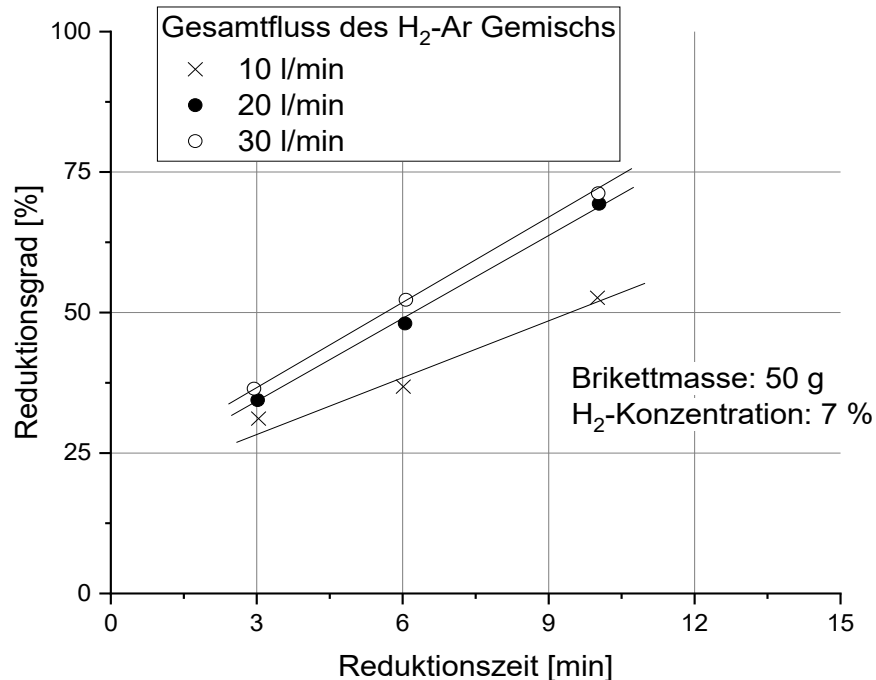


## 2.4 Einflüsse auf die Reduktionsrate

Eine Vielzahl an Publikationen hat sich mittlerweile mit unterschiedlichsten Einflüssen auf die Reduktionsrate sowie das Verhalten weiterer Elemente beschäftigt. Hierbei sind diverse Prozessparameter wie Wasserstoffkonzentration und Gasfluss, aber auch die chemische Zusammensetzung des Einsatzmaterials zu beachten.

### 2.4.1 Einfluss des Gasstroms

Die naheliegendste Einflussgröße ist der Gasfluss bei gleichbleibendem Wasserstoffanteil. Für einen Versuchsaufbau mit einer Erzmasse von 50 g, einer Leistung von 8,3 kW und 7 % Wasserstoff im Gasfluss zeigen Kamiya et al. [11], dass bei ihrem Versuchsaufbau die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Gasfluss von 20 l/min ansteigt, über diesem können jedoch nur noch marginale Veränderungen festgestellt werden. Die dabei analysierten Volumenströme betragen 10, 20 und 30 l/min des Argon-Wasserstoffgemisches bei konstanter Gaszusammensetzung. In **Abbildung 2-11** sind diese Ergebnisse zu sehen.



**Abbildung 2-11:** Einfluss des Gasstroms auf den Reduktionsgrad abhängig von der Reduktionszeit [11]

## 2.4.2 Einfluss der Wasserstoffkonzentration

Als weiterer Parameter lässt sich der Wasserstoffgehalt in dem Gasgemisch bei gleichbleibendem Gasfluss analysieren. Nakamura et al. [10] ermittelten, dass bei geringen Wasserstoffkonzentrationen hohe Ausnutzungsgrade des Gases, das heißt, dass hohe Gehalte von Wasserdampf im Abgas vorhanden sind (Gleichung 2-26), erzielt werden können. **Abbildung 2-12** zeigt, dass bei besonders niedrigen H<sub>2</sub>-Konzentrationen von 10 % Wasserstoffausnutzungsgrade bis 70 % erreichbar sind. Der Gasfluss von 10 NI/min sowie die Erzmasse von 500 g ist bei den Versuchen konstant gehalten worden. Ein Absenken der Wasserstoffkonzentration über den gesamten Prozess wirkt sich jedoch wieder negativ auf dessen Dauer und damit auch die industrielle Nutzbarkeit aus. [11]

$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{V}_{H_2O,aus}}{\dot{V}_{H_2,ein}} * 100 \quad (2-26)$$

$\eta_{H_2}$ .....	Wasserstoffausnutzungsgrad [%]
$\dot{V}_{H_2O,aus}$ .....	Volumenstrom von Wasserdampf im Abgas [NI/min]
$\dot{V}_{H_2,ein}$ .....	Volumenstrom des einströmenden Wasserstoffes [NI/min]

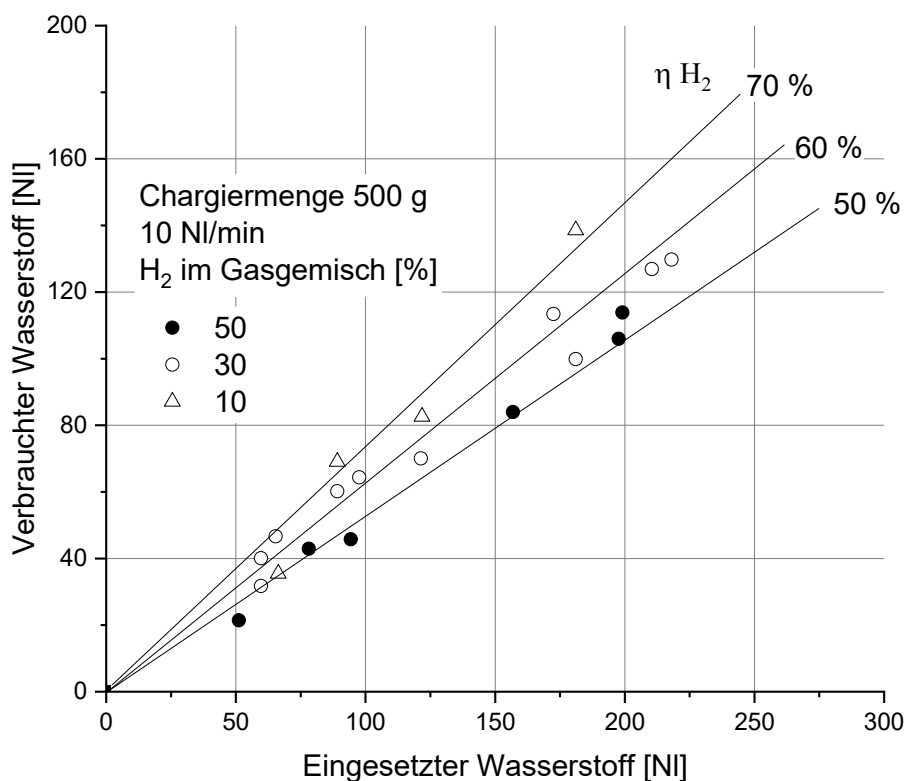


Abbildung 2-12: Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf den Ausnutzungsgrad  $\eta$  [10]

### 2.4.3 Einfluss der eingesetzten Masse

Kamiya et al. [11] analysierten den Einfluss der Masse des eingesetzten Erzes. Wie **Abbildung 2-13** zeigt, weicht bei der Reduktion von je 25, 50 und 75 g Hämatit und Wüstit die Reduktionsrate kaum ab. Vom dreiwertigen Eisen bis hin zu einer Wüstitschmelze mit einem Reduktionsgrad von 70 % sinkt dabei die Reduktionsgeschwindigkeit ab. Aber auch das Ausmaß dieses Rückgangs ist unabhängig von der Masse des eingesetzten Erzes.

Souza Filho et al. [7] berichten hingegen, dass bei besonders geringen eingesetzten Massen an Hämatit eine Abweichung feststellbar ist. Bei 9 g liegt die Reduktionsrate bei 1,08 g/min. Nach einer Erhöhung auf 15 g Erz liegt sie nahezu verdoppelt bei 1,8 g/min. Kamiya et al. [11] schreiben von 1,2 g/min für ihren Versuchsaufbau. Das Zusammenspiel der diversen strömungsmechanischen, elektromagnetischen, kapillaren und Auftriebskräfte stellt einen sehr komplexen Sachverhalt dar, der noch weitere Forschung verlangt. [7]

Behera et al. [45] berichten dazu einen deutlichen Einfluss des Verhältnisses der Tiefe des Schmelzbades zum Durchmesser des Reaktors und führen dabei dimensionslose Kennzahlen

an. Bis zu einem Verhältnis von 0,19 steigt der erreichte Reduktionsgrad auf 100 % an und ist dann konstant. Bei geringeren Tiefen des Schmelzbades ist der Transport der Oxidschmelze in die Mitte des Reaktors deutlich behindert, sodass bei einem Verhältnis von 0,05 der erreichbare Reduktionsgrad bei nur 60 % liegt. Dem liegen Versuche mit einer Erzmasse von 176 bis 910 g zu Grunde. Dieses Modell ist zusätzlich durch zwei umfangreichere Versuche mit 5 beziehungsweise 7 kg Erz bestätigt worden.

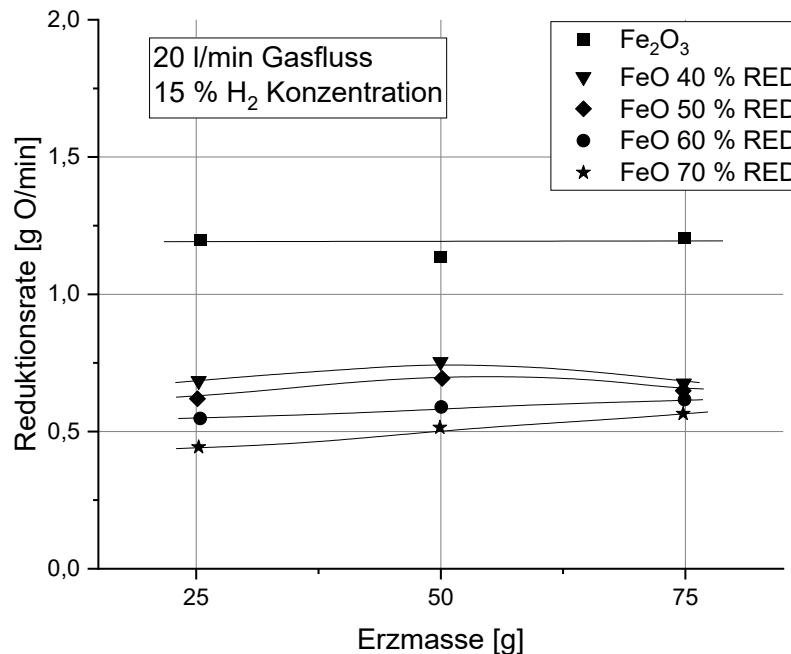


Abbildung 2-13: Masseneinfluss auf die Reduktionsrate [11]

#### 2.4.4 Einfluss des Reduktionsgrades

Seftejani [16] zeigt die Reduktionsrate abhängig vom Fortschreiten der Reaktion. Wie in **Abbildung 2-14** zu sehen ist, ist der Umsatz pro Zeiteinheit anfangs auf sehr hohem Niveau, sinkt dann aber kontinuierlich auf etwa ein Drittel des anfänglichen Wertes ab. Dieses Verhalten bei steigendem Reduktionsfortschritt bestätigen auch Kamiya et al. [11], wie der zuvor gezeigten **Abbildung 2-13** zu entnehmen ist.

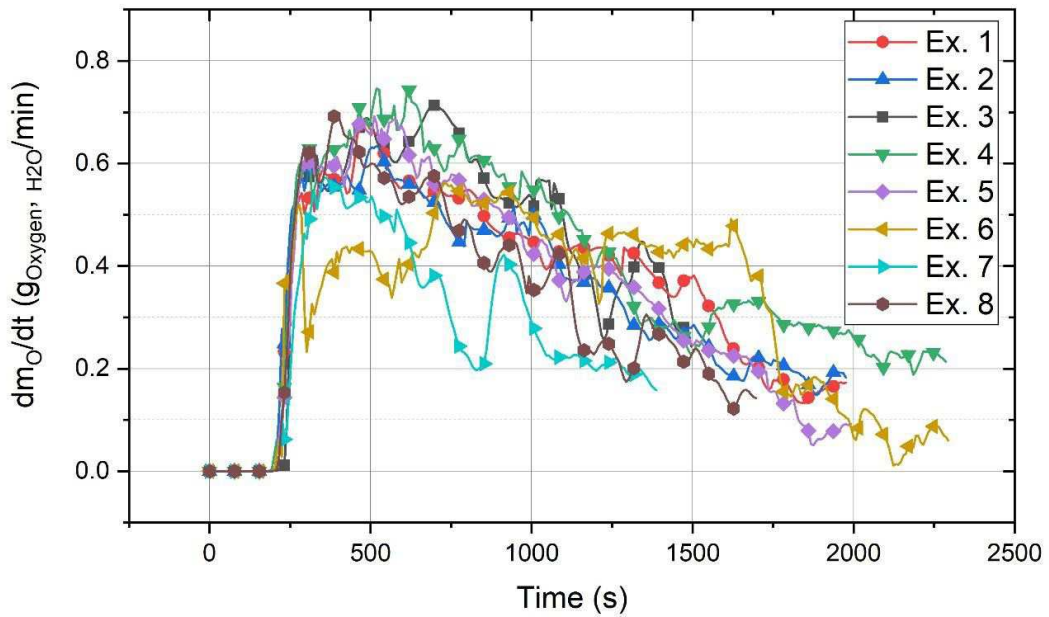


Abbildung 2-14: Einfluss des Reduktionsfortschrittes auf den Umsatz [46]

Souza Filho et al. [7] zeigen den Fortschritt der Reduktion mittels Schliffbilds eines Pellets. In **Abbildung 2-15** sind steigende Eisengehalte ersichtlich. Die Eisenanteile erscheinen dabei heller als die verbleibenden Oxide. Auch die Porosität sinkt und ist nach 30 Minuten an der ausreduzierten Probe nicht mehr vorhanden. Die letzten 25 % der Reduktion dauern mit 15 Minuten gleich lang wie die ersten 75 %. Auch hier manifestiert sich, dass die Kinetik mit fortlaufender Dauer beziehungsweise bei hohen Reduktionsgraden gehemmt wird.

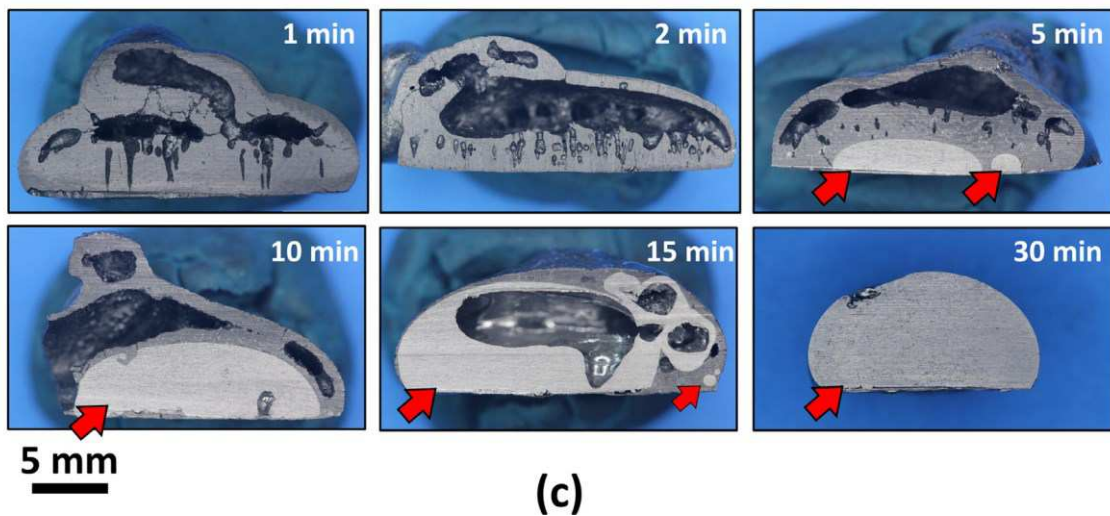
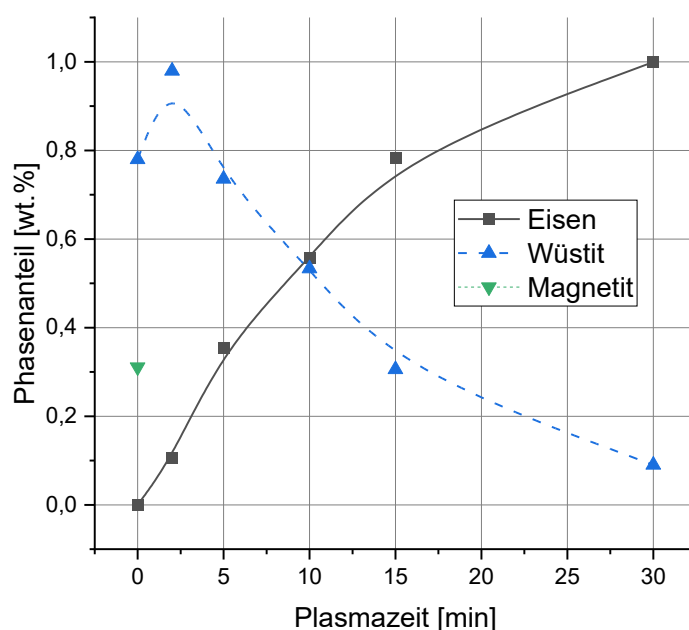


Abbildung 2-15: Reduktionsfortschritt im Schliffbild [7]

Das zeigen Souza Filho et al. [7] auch in **Abbildung 2-16** für eine Probe mit 9 g Erz. Magnetit ist bereits nach einer Minute Reduktion vollständig zu Wüstit umgewandelt. Die Umwandlung dessen zu metallischem Eisen dauert hingegen mit 29 Minuten deutlich länger. Wüstit mit einer Dichte von etwa  $6 \text{ g/cm}^3$  ist nur in geringem Ausmaß leichter als Eisen. Dementsprechend ist der Transport des Wüstits in die ideale Zone des Lichtbogens wegen dessen geringer werdenden Anteils bei weit vorangeschrittenem Reduktionsgrad gehemmt. Weiters präferiert der Lichtbogen den Kontakt mit metallischem Eisen wegen des geringeren elektrischen Widerstandes. Daher werden unter anderem eine Optimierung des Lichtbogens über die Elektrodengeometrie oder externe magnetische Felder diskutiert.



**Abbildung 2-16:** Reduktionsfortschritt durch die vorliegenden Phasen über der Zeit [7]

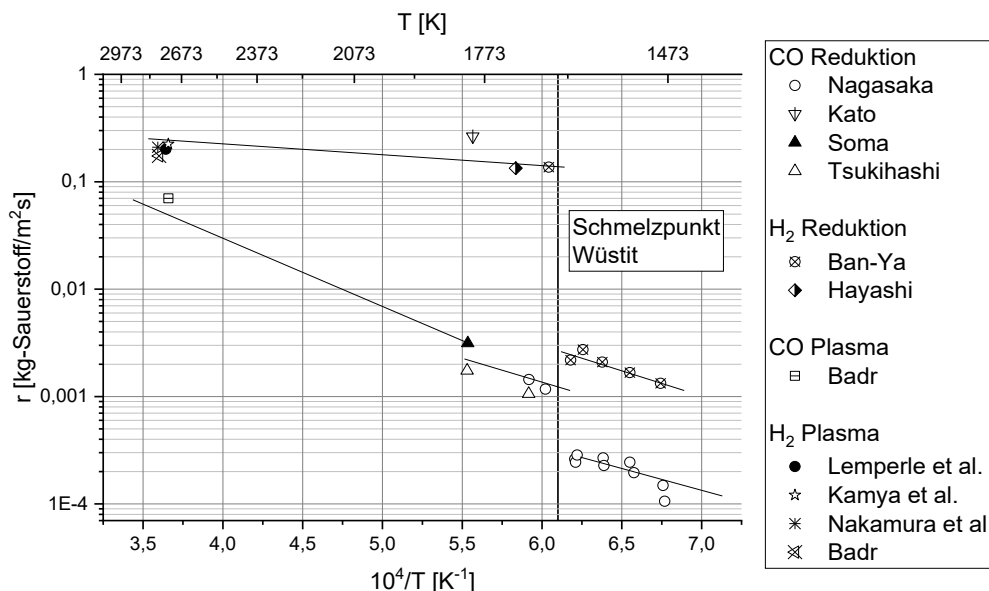
#### 2.4.5 Einfluss des Elektrodenwerkstoffes

Während der Reduktion kommt es bei Nutzung einer Graphitelektrode auch zur Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung 2-23). Bei dieser reagieren Wasserdampf und Kohlenstoff zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Der Kohlenstoff sowie der nach dieser Reaktion wieder zu Verfügung stehende Wasserstoff können dabei zusätzlich zur Reaktion beitragen. Badr [47] hat daher die Nutzung einer Graphitelektrode sowie einer lanthanisierten (1 %  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) Wolframelektrode bei Beibehaltung sämtlicher weiterer Prozessparameter untersucht. Bei Wasserstoffanteilen von 30, 40 und 50 % im zugeführten Gas zeigt sich eine um den Faktor 1,25 höhere Reduktionsrate bei Verwendung der Graphithohlelektrode. Bezogen auf den Bedarf

an elektrischer Energie zeigt sich keine Änderung, der Lichtbogen der Wolframelektrode ist jedoch deutlich instabiler. Er brennt dabei vorzugsweise zwischen Elektrode und Tiegelwand aus Stahl statt der Oxidschmelze, wodurch es auch teilweise zur Wiedererstarrung dieser kommt.

### 2.4.6 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die bei der Wasserstoffplasmaschmelzreduktion vorherrschenden Temperaturen lassen davon ausgehen, dass die Reaktionen ausschließlich mit flüssigen Eisenoxiden stattfinden. Viele Publikationen zeigen einen erheblichen Anstieg von fast zwei Größenordnungen des Umsatzes bei Reduktionstemperaturen über dem Schmelzpunkt von Wüstit. **Abbildung 2-17** gibt hierzu einen Überblick über die Reduktionsrate abhängig von der Temperatur, ermittelt von einer Vielzahl an Autoren. Dabei stehen die ermittelten Daten in gutem Einklang. [10–12,15,43,47,48] Lediglich der Wert von Kato et al. [49] weicht deutlich ab. Auch bei der Reduktion mittels Kohlenmonoxids zeigt sich eine deutliche Erhöhung der Reduktionsrate ab dem Schmelzpunkt von Wüstit. Direkt am Schmelzpunkt ist jedoch Wasserstoff um den Faktor 3,4 schneller. Dieser Vorteil nimmt mit steigender Temperatur wieder ab, da dadurch auch die Diffusionsgeschwindigkeit höher wird und die molekulare Masse des Reduktionsmittels weniger ins Gewicht fällt. [47]



**Abbildung 2-17:** Temperaturabhängigkeit der Reduktionsrate unterschiedlicher Reaktanden [43]

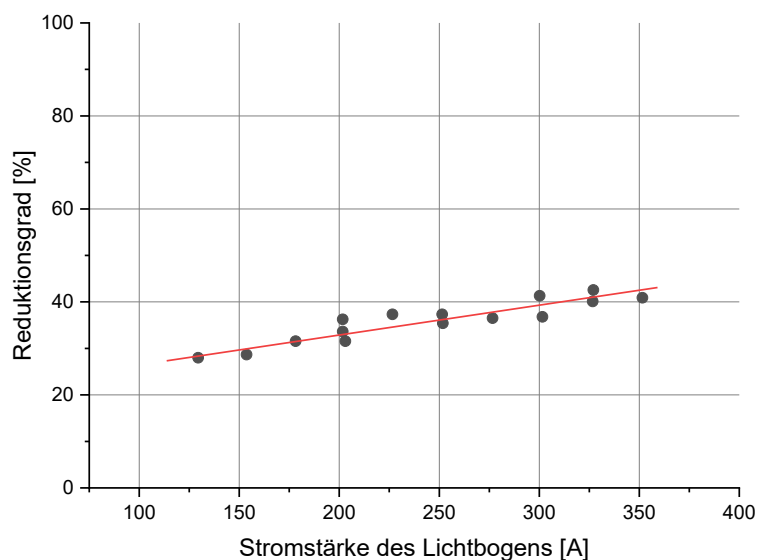
## 2.4.7 Einfluss von CO<sub>2</sub>-Zumischung

Steigende CO<sub>2</sub>-Anteile im Gas behindern den Umsatz. Das hängt mit der Wassergas-Shift-Reaktion zusammen, welche in Formel (2-26) gezeigt ist. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier führt dabei eine zusätzliche Zufuhr von CO<sub>2</sub> zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Eduktseite von CO und H<sub>2</sub>O, wodurch weniger Wasserstoff für die Reduktion zu Verfügung steht. [47]



## 2.4.8 Einfluss der Stromstärke

Lemperle et al. [48] untersuchten den Einfluss der Stromstärke auf die Reduktionsgeschwindigkeit. Hierzu wurde der Reduktionsgrad nach 15 Minuten gemessen bei Variation der Lichtbogenstromstärke im Bereich 100 – 350 A. Wie **Abbildung 2-18** zeigt, ist zwar eine geringfügige Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit messbar, der Einfluss wird aber als technisch nicht relevant eingestuft. Die höhere Leistung führt jedoch durch Joule'sche Wärme zu einer merklichen Verkürzung der Schmelzperiode.

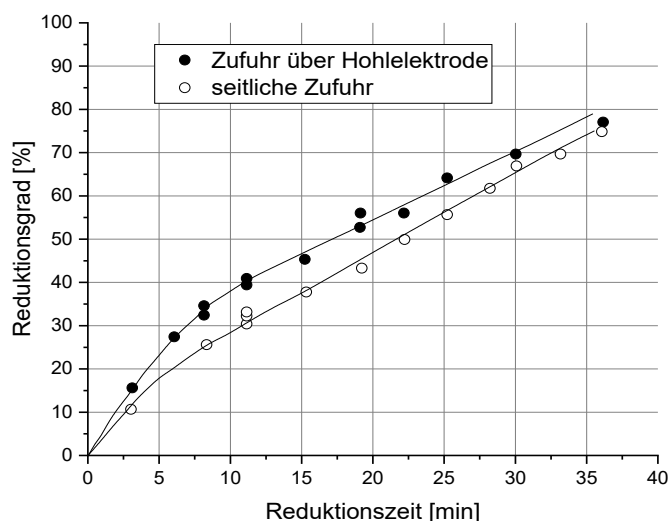


**Abbildung 2-18:** Reduktionsgrad abhängig von der Stromstärke nach 15 Minuten [43]



### 2.4.9 Einfluss der Position der Wasserstoffzufuhrposition

Die Zufuhrposition des Wasserstoffes zeigt anfänglich einen Einfluss auf die Reduktion. Dabei kann dieser entweder als Argon-Wasserstoffgemisch über die Hohlelektrode zugeführt oder reiner Wasserstoff durch eine seitliche wassergekühlte Lanze eingeleitet werden, während die Plasmafackel mit reinem Argon brennt. Die Nutzung der Hohlelektrode zeigt einen anfänglich höheren Umsatz. Ab der elften Minute sinkt dieses Defizit jedoch wieder, sodass nach 35 Minuten keine Differenz feststellbar ist. **Abbildung 2-19** zeigt die Ergebnisse hierzu von Lemperle et al. [48] Andere Untersuchungen hierzu stellen ebenfalls keinen Einfluss auf die Reduktionsrate fest, es wird aber bei seitlicher Zufuhr von einem deutlich instabileren Lichtbogen inklusive Abrissen berichtet. [47]



**Abbildung 2-19:** Einfluss der Wasserstoffzufuhrposition auf den Reduktionsgrad [48]

### 2.4.10 Einfluss weiterer Oxide

Der Großteil der zuvor zitierten Publikationen behandelt reine Wüstite-Schmelzen. Die für industrielle Prozesse genutzten Erze oder Konzentrate haben zusätzlich eine Vielzahl an weiteren Elementen inne, meist in ihrer oxidischen Form. Nagasaka et al. [15] untersuchten den Einfluss von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  sowie  $\text{TiO}_2$  bei einer Reduktion mittels Wasserstoff-Argon-Gasgemisches mit einem Wasserstoffpartialdruck von 0,01 atm. Aluminiumoxid hat dabei mit 9 mol% keinen signifikanten Einfluss. Auch die beiden weiteren Oxide  $\text{CaO}$  und  $\text{TiO}_2$  senken den Umsatz nur in geringem Ausmaß. Wie **Abbildung 2-20** zeigt, wird dieser Faktor aber mit steigendem Gasfluss relevanter.

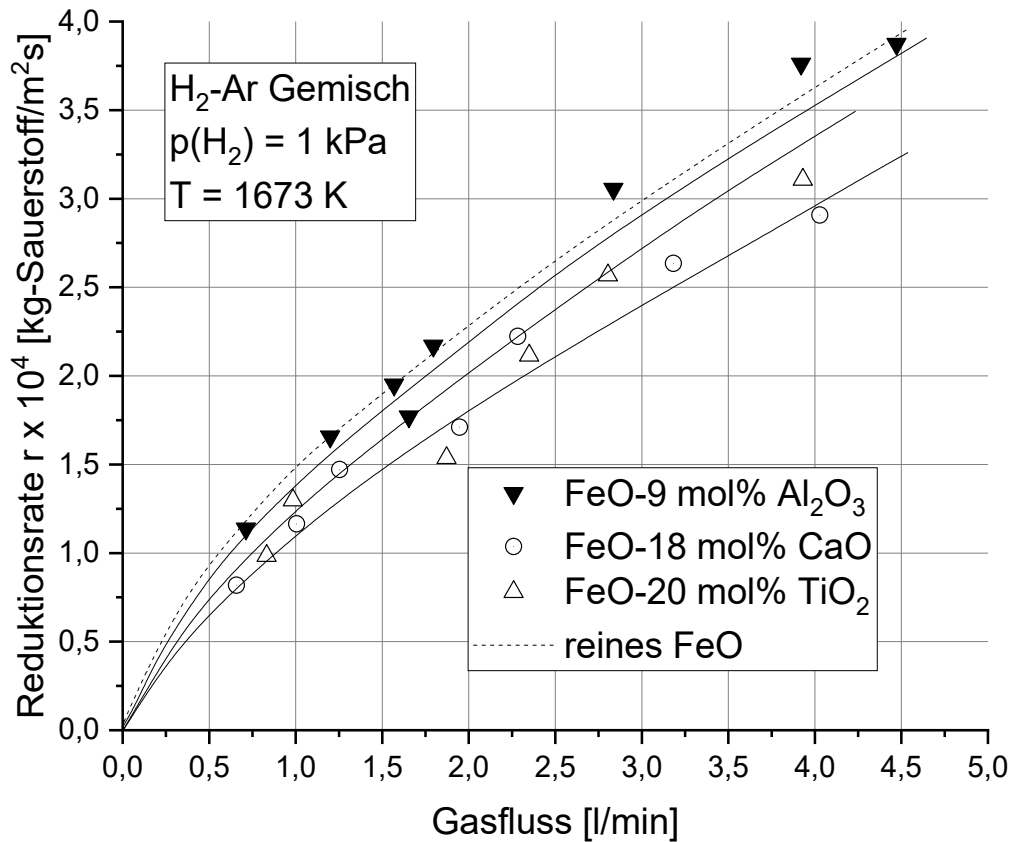


Abbildung 2-20: Einfluss von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO und TiO<sub>2</sub> auf die Reduktionsrate [15]

#### 2.4.11 Einfluss der SiO<sub>2</sub>-Konzentration

Hingegen zeigen erhöhte SiO<sub>2</sub>-Werte in einer binären Schmelze mit FeO einen deutlich merkbaren Einfluss auf die Reduktionsrate. Bei 36 mol% SiO<sub>2</sub>, nahe der Sättigung der Wüstitschmelze, liegt die Reduktionsrate annähernd unabhängig vom Gasfluss unter der Reduktionsrate von reinem FeO. Diesen Zusammenhang stellt **Abbildung 2-21** dar. In diesem Bereich gilt die Reaktion als schlackenphasengesteuert. Die Reduktionsrate der gesättigten Schmelze ist außerdem unabhängig vom Wasserstoffpartialdruck. [15]

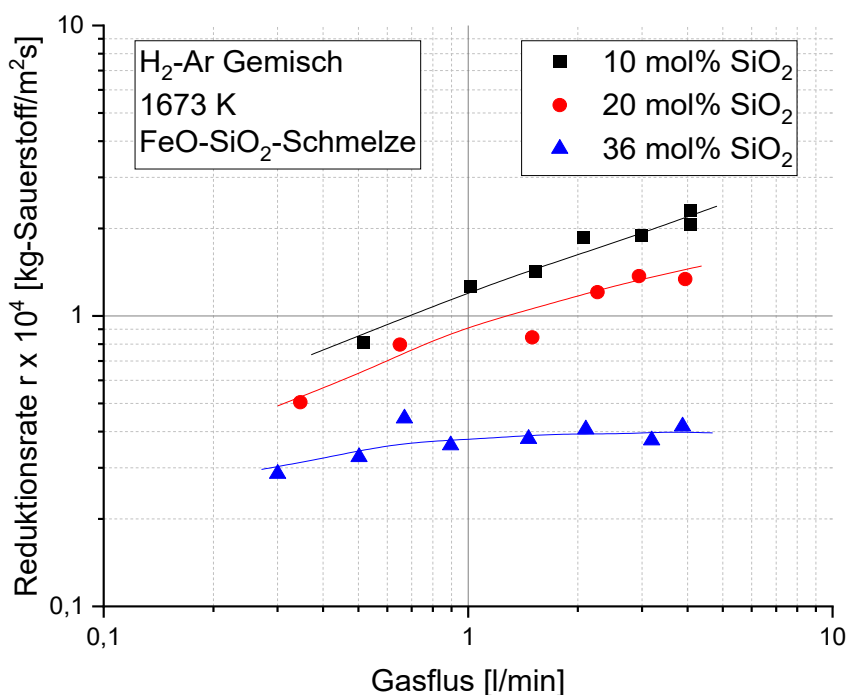


Abbildung 2-21: Einfluss von SiO<sub>2</sub> auf die Reduktionsrate [15]

#### 2.4.12 Einfluss der Basizität

Diese Ergebnisse decken sich auch mit den Ergebnissen von Kamiya et al. [11], wie in **Abbildung 2-22** zu sehen ist. Dabei wurden Oxidschmelzen mit 80 % FeO und unterschiedlichen Basizitäten  $B_2$  zwischen 0 und 2 herangezogen. Ihre Ergebnisse zeigen für basische Schlacken keinen wahrnehmbaren Einfluss auf die Reduktionsrate. Lediglich die Reduktionsrate für eine FeO-SiO<sub>2</sub>-Schmelze mit einer Basizität  $B_2=0$  erzielt abweichend niedrigere Werte. Während der Reduktion haben sich mit Fortlauf die Basizitäten der Versuche nicht verändert. Lediglich die FeO-Konzentration hat kontinuierlich abgenommen.

$$B_2 = \frac{(CaO)}{(SiO_2)} \quad (2-28)$$

Dem widersprechen jedoch Untersuchungen, die sinkende Wasserstoffausnutzungsgrade und damit geringeren Umsatz bei steigender Basizität zeigen. Dabei ist die Schlacke teilweise erstarrt und hat den Antransport der Reaktionspartner behindert. Bei diesen Versuchen wird aber von geringer Stabilität des Prozesses berichtet. [47]

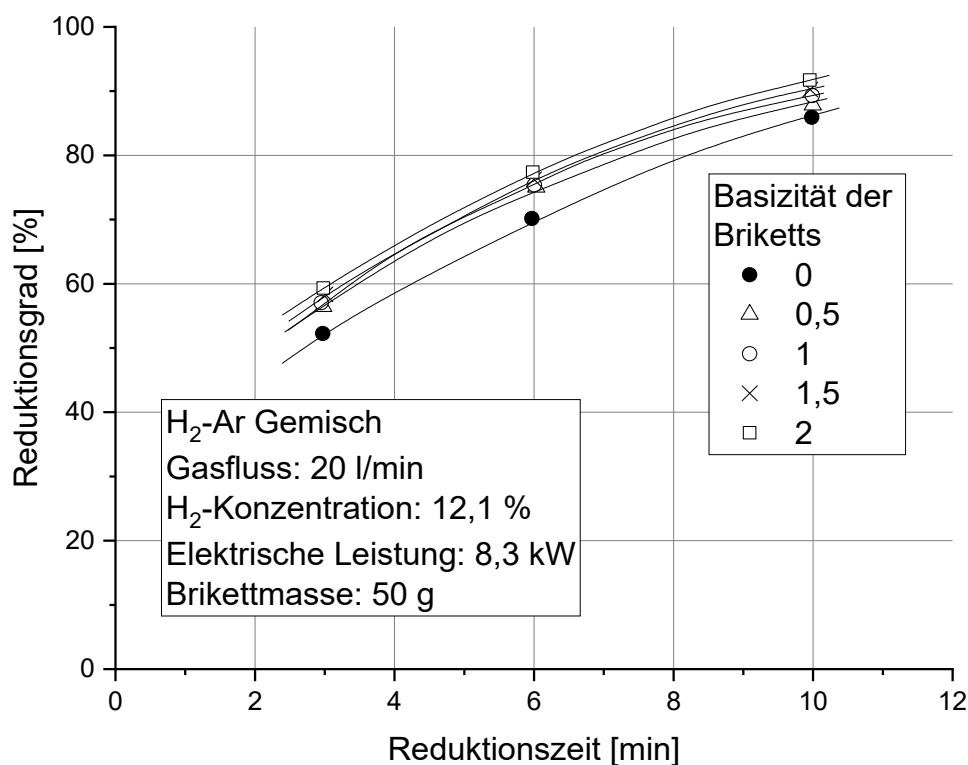
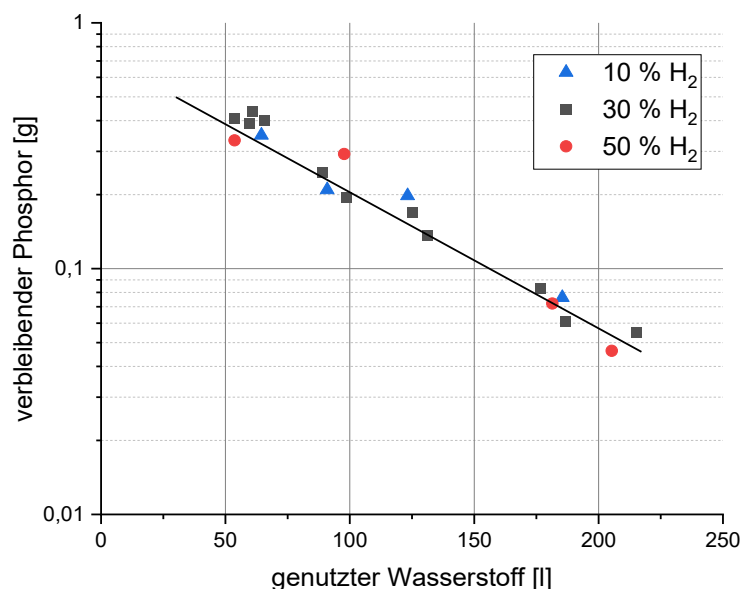


Abbildung 2-22: Einfluss der Basizität auf den Reduktionsgrad [11]

#### 2.4.13 Verhalten von Phosphor

Ein weitere relevante, wenn auch in deutlich geringeren Konzentrationen vorhandene, Verunreinigung ist Phosphor. Die Mengen davon sind zwar für die Reduktion von Eisen selbst von geringer Bedeutung, haben aber große Einflüsse auf das Produkt beziehungsweise auf die Weiterverarbeitung der Eisenschmelze. Nakamura et al. [10] zeigen, dass der Großteil des Phosphors durch den Wasserstoff reduziert wird, vor allem aber dann in die Gasphase gelangt und nicht im Eisen gelöst vorliegt. Bei einem Reduktionsgrad von 70 % sind 90 % des Phosphors verdampft. Wie **Abbildung 2-23** darstellt, ist der Abbau linear zum verbrauchten Wasserstoff ohne Einflüsse des Wasserstoffgehaltes im Gasstrom. Dabei konnten 3 – 5 % des Phosphors im metallischen Eisen ermittelt werden ( $[\% \text{ P}] = 0,02 - 0,03 \%$ ).



**Abbildung 2-23:** Phosphorverdampfung bei Wasserstoffschmelzreduktion [10]

Mit steigender Basizität verdampft jedoch deutlich weniger Phosphor. Bei einer Zugabe von 10 % CaO zum Erz werden bei gleichem Reduktionsfortschritt von 70 % lediglich 12,3 % des Phosphors in die Gasphase übergeführt. Der Großteil ist in diesem Fall in der Schlacke zu finden, der Verteilungskoeffizient beträgt 0,5 % ( $[\% P] = 0,0026 \%$ ). [10]

Badr [47] berichtet von 70,05 % des eingebrachten Phosphors in der Gasphase beziehungsweise dem Staub und 29,44 % im Metall bei einer Basizität  $B_2=0,06$ . Höhere Kalkgehalte bei  $B_2=2,5$  führen zu 6,17 % im Metall, 40,23 % in der Schlacke sowie 53,60 % in der Gasphase oder im Staub. Bei einer Analyse des Staubes sind etwa 10 % des verdampften Phosphors darin als  $P_2O_5$  gefunden worden.

#### 2.4.14 Reduktionsverhalten weiterer Elemente

Souza Filho et al. [7] untersuchten das Verhalten unterschiedlicher chemischer Elemente während der Reduktion. Die Werte für Kalzium, Magnesium sowie Kohlenstoff sind über den Verlauf, abgesehen von einem Ausreißer, konstant. Wegen der Abnutzung der Wolframkathode steigt der Anteil an Wolfram im Metall. Durch die Verwendung eines wassergekühlten Kupfertiegels können auch hiervon Anteile in die Schmelze gelangen.

**Abbildung 2-24** zeigt diese Verläufe.

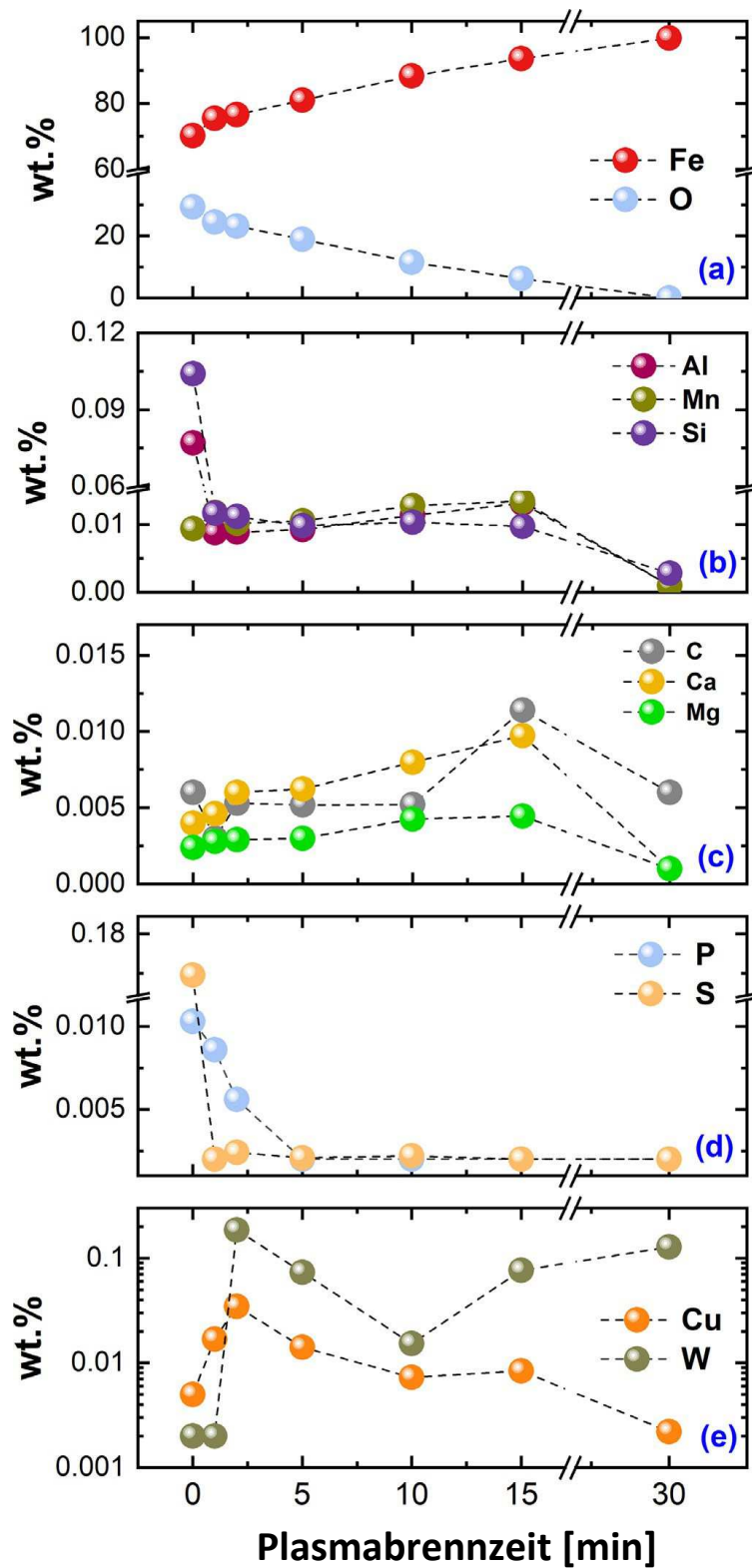


Abbildung 2-24: Verhalten der einzelnen Elemente [7]

Die Anteile an Aluminium, Mangan und Silizium sind deutlich gesunken, was auf den Sputtereffekt des Plasmas zurückzuführen ist. Bei diesem Effekt werden Atome durch

Auftreffen von energiereichen Ionen zerstäubt und ausgetragen. Außerdem kann Siliziumoxid in der Schlacke mittels Wasserstoffes über den Zwischenschritt des Suboxides SiO reduziert werden. Die Bindungsenergie Si-O wird als höher als von O-SiO angenommen, daher ist das erste Sauerstoffatom leichter zu entfernen. [50] Verdampfungsverluste von Eisen konnten nicht nachgewiesen werden. [48] Der mit dem Staub ausgetragene Anteil an Eisen beträgt jedoch bis zu 10 %. [10]

Plaul [13] schlägt hingegen eine Beimengung von Mangan- oder Chromerzen zum Eisenerz vor. Dadurch kann bereits im Reduktionsschritt ein Vorlegieren durchgeführt werden.

## 3 Durchgeführte Untersuchungen

### 3.1 Versuchsprogramm

Im Zuge dieser Arbeit wurden drei Versuchsreihen (2x Vorversuche und Hauptversuche) durchgeführt. In den Vorversuchen wurden einerseits die Sauerstoffzufuhr rate über die Chargiergeschwindigkeit, andererseits die Sauerstoffabbaurate über den Wasserstoffgehalt variiert. Daraus abgeleitet wurden in den Hauptversuchen einige Vorreduktionsgrade rekonstruiert und weiters versucht, diese während der Chargierperiode konstant zu halten. Daraus sollen ideale Parameter für hohe Wasserstoffausnutzung und kurze Prozesszeiten definiert werden. **Tabelle 3-I** und **Tabelle 3-II** zeigen das vollständige Versuchsprogramm.

**Tabelle 3-I:** Vorversuchsprogramm

Bezeichnung	Einstellung des Chargiersystems	Gasfluss [Nl/min]	Wasserstoffanteil [%]
Ex. 1-1	15	5	40
Ex. 1-2	25	5	40
Ex. 1-3	35	5	40
Ex. 1-4	45	5	40
Ex. 1-5	55	5	40
Ex. 1-6	65	5	40
Ex. 2-1	45	5	10



**Tabelle 3-I:** Vorversuchsprogramm

Bezeichnung	Einstellung des Chargiersystems	Gasfluss [NI/min]	Wasserstoffanteil [%]
Ex. 2-2	45	5	20
Ex. 2-3	45	5	30
Ex. 2-4	45	5	40

Bei den Vorversuchen, abgesehen von der Vorschmelzperiode mit reinem Argon, liegt eine über den gesamten Prozess konstante Wasserstoffkonzentration vor, während sie bei den Hauptversuchen während der Chargierphase teilweise abgesenkt ist. Die angestrebten Reduktionsgrade während der Chargierung werden bereits in der Vorreduktionsperiode durch Anpassung dessen Dauer eingestellt. Die Ermittlung der dafür benötigten Zeitspannen findet ebenfalls aus den Ergebnissen der Vorversuche statt.

**Tabelle 3-II:** Hauptversuchsprogramm

Bezeichnung	Einstellung Chargier- systems	H <sub>2</sub> -Anteil Vor/Nachreduktion [%]	H <sub>2</sub> -Anteil Chargieren [%]	Angestrebter Vorreduktionsgrad [%]
Ex. 3-1	45	40	10	20
Ex. 3-2	25	40	20	50
Ex. 3-3	45	40	20	30
Ex. 3-4	45	40	30	40
Ex. 3-5	15	40	40	90
Ex. 3-6	45	40	40	55
Ex. 3-7	65	40	40	30

Alle weiteren Parameter wurden bei sämtlichen Versuchen gleichgehalten. Die Vorschmelzperiode dauerte immer 5 Minuten und die Nachreduktion bis keine signifikante Änderung in der Abgasanalyse erkennbar war. Von 100 g genutztem Eisenerz wurden 25 g im Tiegel vorgelegt und dann 75 g kontinuierlich chargiert. Der Gasfluss war mit 5 NI/min konstant, als Trägergas kam Argon zum Einsatz.

## 3.2 Versuchsaufbau

Die Versuche wurden mit dem Reaktor im Labormaßstab des Lehrstuhls für Eisen- und Stahlmetallurgie auf der Montanuniversität Leoben durchgeführt. **Abbildung 3-1** zeigt diesen und **Abbildung 3-2** das Flussdiagramm des Aufbaus. Das Reduktionsgefäß ist seit drei Jahrzehnten in Besitz des Lehrstuhls und erfuhr seitdem einige Umbauten. Dazu zählen unter anderem eine Erhöhung der elektrischen Leistung, Modifikation des Untergefäßes zur optischen Spektrometrie oder Änderung der Reinigung des Abgases.



**Abbildung 3-1:** HSPR-Reaktor des Lehrstuhls für Eisen- und Stahlmetallurgie [51]

Neben dem eigentlichen Reaktorgefäß beinhaltet der Aufbau die Gaszufuhr inklusive Regelsystem von Bronkhorst High-Tech B.V. der Typen EL-FLOW PRESTIGE FG, welche elektronisch via Computersteuerung den Durchfluss in Normliter pro Minute regelt. Dabei

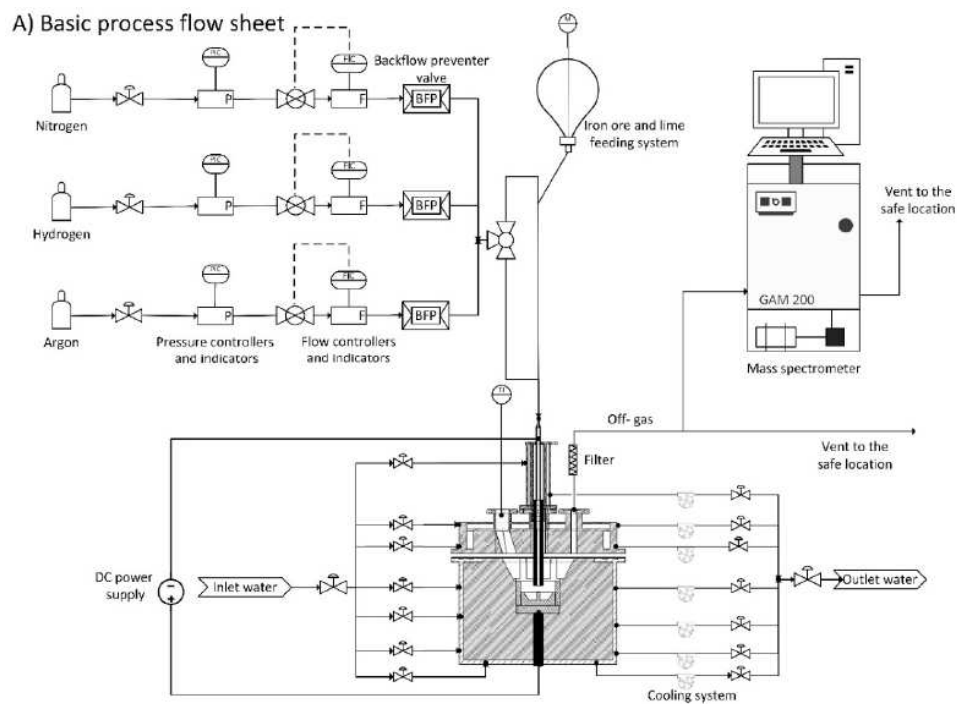
werden die Gase Wasserstoff, Argon und Stickstoff genutzt. Auch die Zufuhr von Methan oder Kohlenmonoxid ist möglich. **Tabelle 3-III** zeigt die genauen Bezeichnungen der Regeleinrichtungen und deren Regelbereich. [41]

**Tabelle 3-III:** Gasflussregelsystem [41]

Gas	Typ	Regelbereich [NI/min]
H <sub>2</sub>	F201C-FAC-22-E	0-10
Ar	F201CV-10K-AAD-33-V	0-10
N <sub>2</sub>	F201CV-20K-AAD-33-V	0-20

Das Abgas wird mittels Heißgasfilter, Gaswaschflaschen, Silikagel und Molekularsieb von Stäuben und Wasserdampf befreit. Die beiden Gaswaschflaschen sind mit einem Gemisch aus Wasser und Gummi Arabicum befüllt. Dieses dient zur Senkung des Benetzungswinkels von Kohlenstoffpartikel und Waschflüssigkeit. Ein Teilvolumen des Abgases wird daraufhin über eine beheizte Glaskapillare mittels eines Gasmassenspektrometers vom Typ GAM 200 des Herstellers Pfeiffer Vacuum Technologies analysiert, wobei ein Zeitschritt 6,67 s beträgt. Ein PC dient zur Prozesssteuerung- und -überwachung. Ein zweiter Computer sammelt unter anderem die Daten der Massenspektrometrie, welche in weiterer Folge zur Auswertung der Versuche herangezogen werden. [41]

Den Gleichstrom für den Plasmabogen erzeugt eine „PC-Plasmette“ der Firma Messer Griesheim. Die Hauptbestandteile dieser sind ein Transformator und ein Gleichrichter mit Regelmöglichkeit über einen Thyristor. Diese Gleichstromquelle besitzt eine maximale Leistung von 16 kVA, welche einen Strom bis 160 A bei einer maximalen Spannung von 100 V zu Verfügung stellen kann. Die Plasmette ist mit Thermowächtern ausgestattet, um eine Überhitzung zu vermeiden. [41]



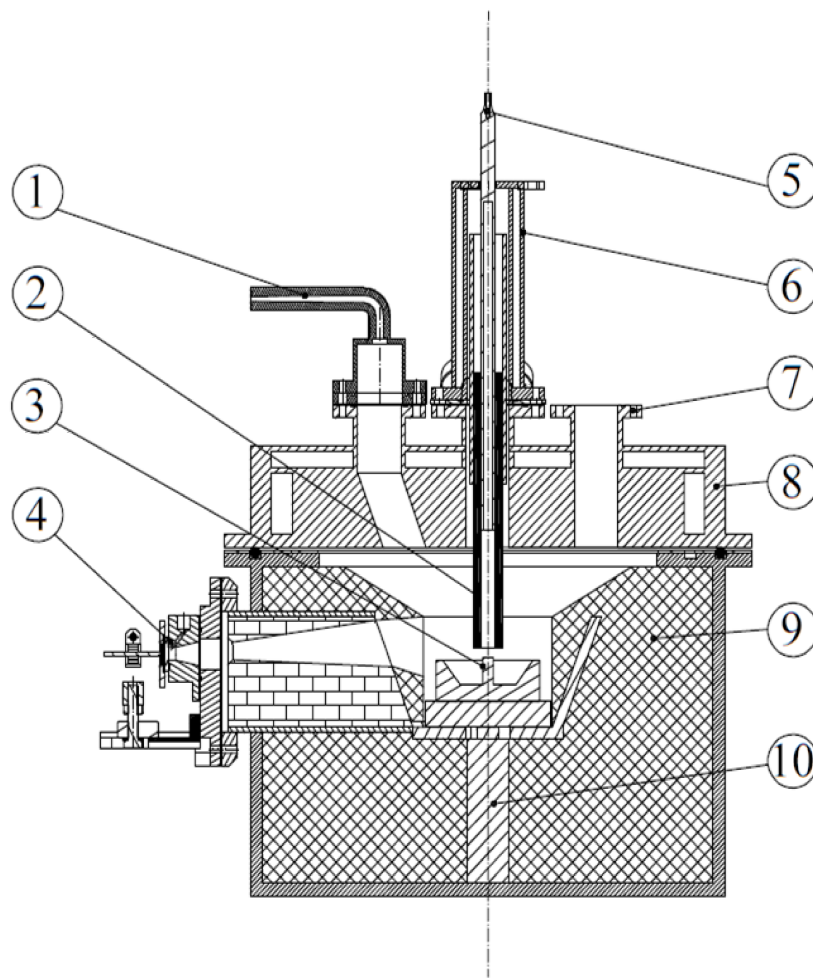
**Abbildung 3-2:** Schema des Reaktors der Montanuniversität Leoben [52]

Die kontinuierliche Chargierung erfolgt mittels eines Pulverzufuhrsystems, mit welchem stufenweise die Geschwindigkeit der Chargierschnecke einstellbar ist. **Abbildung 3-3** zeigt den dafür genutzten Doser 0.2L des Herstellers Lambda Laboratory Instruments. Über eine vertikale Rohrleitung und die Hohlelektrode gelangt das Feinsterz in den Reaktor. Zu erwähnen gilt hierzu, dass die Einstellung der Dosiergeschwindigkeit auf keine bekannte technische Größe bezogen ist. Der Hersteller gibt jedoch einen linearen Zusammenhang der eingestellten Größe und der tatsächlich zugeführten Menge an. Hierzu sei auf die Analyse der Chargiergeschwindigkeit in Kapitel 4.4 verwiesen.



**Abbildung 3-3:** Doser 0.2L, Pulverzufuhrsystem

Der Innenraum des Reaktors ist schematisch in **Abbildung 3-4** dargestellt. Als Kathode dient die Hohlelektrode aus Grafit (2). Diese wird mittels Strom-, Gas- und Materialversorgung (5) gespeist. Zwischen dieser und einem Stahlpin, welcher mit dem Stahlriegel (3) verschweißt ist, wird der Lichtbogen gezündet, um das im Tiegel vorgelegte Erz zu erschmelzen und die zugeführten Gase zu ionisieren. Der Stromkreis wird mittels der Bodenelektrode (10) geschlossen, welche mit dem anodischen Anschluss der Gleichstromquelle verbunden ist. Ein Ring aus feuerfestem Material wird als Verschleißfutter genutzt, um das wassergekühlte Untergefäß (9) vor Metall- und Oxidspritzern sowie den hohen Temperaturen und den Abgasen, welche während des Prozesses entstehen, zu schützen. Einige Flansche (7) sind am wassergekühlten feuerfesten Deckel (8) angebracht, welche für den Anschluss des Abgassystems (1), zur Überwachung des Lichtbogens mittels Schauglases und Kamera sowie zur Innendrucküberwachung durch ein Manometer genutzt werden. Auch die Elektrodenführung (6) ist mit einer Wasserkühlung ausgestattet. Weiters ist ein Tunnel für die Analyse des Lichtbogens mittels Emissionsspektroskopie (4) in das Untergefäß eingebaut. In diesem Prozess entsteht durch den Lichtbogen eine hohe Strahlenleistung. Das führt einerseits zu Wärmeverlusten, andererseits zu Belastung der bestrahlten Baugruppen.



**Abbildung 3-4:** Aufbau des Innenraumes des Plasmareaktors des Lehrstuhles [32]

Die Hohlelektrode hat einen Außendurchmesser von 26 mm, einen Innendurchmesser von 5 mm, wobei die Spitze auf einer Länge von 20 mm auf einen Durchmesser von 10 mm abgedreht ist. Zur Stabilisierung des Lichtbogens ist dieser Teil mit Ausnahme der unteren Planfläche mit einer aluminiumoxidhaltigen Schichte beschichtet.

Die Stabilität des Lichtbogens sowie die Oberfläche des Schmelzbades wird mittels eines Kamerasystems Axis-Q1775 von Pieper GmbH beobachtet und gefilmt. Die Kamera ist mit zwei Filtern ausgestattet. Der erste Filter ist ein IR Filter des Typs FRO7012 mit einer Dicke von 2 mm. Der zweite Filter ist eine goldbeschichtete Scheibe mit 30 % Permeabilität und einer Dicke von 2,5 mm. Beide Filter stammen ebenfalls von Pieper GmbH. **Abbildung 3-5** zeigt die Kamera sowie eine Zeichnung der Montageposition. [41]



Abbildung 3-5: Kamerasytem Axis-Q1775 (links) und Montageposition (rechts) [41]

### 3.2.1 Einsatzstoffe

Das für alle Versuche herangezogene Eisenerz stammt vom brasilianischen Tagebau Carajas und ist von der voestalpine Stahl Donawitz GmbH bereitgestellt worden. **Tabelle 3-IV** zeigt die chemische Analyse dieses vorwiegend hämatitischen Erzes.

**Tabelle 3-IV:** Erzzusammensetzung

Spezies	[wt. %]
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>1</sup>	92,83
FeO	1,07
Fe <sub>total</sub>	65,81
SiO <sub>2</sub>	1,694
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,01
Mg	0,17
P	0,057
S	0,014
LOI <sup>2</sup>	2,79

<sup>1</sup> Wert errechnet nach der Analyse  
<sup>2</sup> Loss of ignition, Glühverlust

Vor den Versuchen fand eine Siebung des Feinsterzes statt. Wie **Tabelle 3-V** zeigt, setzt sich das genutzte Kornband aus zwei Fraktionen zusammen, von denen jeweils gleiche Anteile

genutzt wurden. Um eine Brückenbildung des Erzes im Chargiersystem zu vermeiden, wurde dieses vor Versuchsstart in einem Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und noch heiß eingefüllt.

**Tabelle 3-V:** Korngrößenverteilung

Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	Anteil [wt.%]	Kumulativer Anteil [wt.%]
63-125	50	50
25-63	50	100

Die genutzten Gase sind Wasserstoff, Argon sowie Stickstoff. Letzterer wurde lediglich zur Spülung des Sichtfensters sowie in wenigen Fällen für das Freispülen des Reaktors nach Versuchsbeendigung genutzt. Die verwendeten Gasqualitäten sind aus **Tabelle 3-VI** zu entnehmen.

**Tabelle 3-VI:** Gasqualitäten

Gas	Reinheit	Anmerkungen
H <sub>2</sub>	5.0	-
Ar	5.0	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O $\leq$ 5 ppm
N <sub>2</sub>	5.0	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O $\leq$ 5 ppm

### 3.3 Versuchsdurchführung

Vor jedem Versuchsbeginn wurde der Reaktorinnenraum von Stäuben gereinigt, das Abgassystem, wenn notwendig, erneuert sowie die Kontaktflächen von Bodenelektrode und Stahlriegel abgeschliffen, um hier einen möglichst geringen elektrischen Widerstand zu erhalten. Anschließend folgte das Einbringen des Tiegels sowie des Feuerfestings. In dem Stahlriegel lagen 25 g Feinsterz vor, welches kegelförmig eingefüllt wurde, um ein gleichmäßiges Aufschmelzen zu begünstigen. Der Aufbau im Reaktorinnenraum ist in **Abbildung 3-6** dargestellt. [51]. Nach dem Schließen des Deckels und der Montage der Elektrodenhalterung, des Sichtfensters und des Abgassystems folgte das Freispülen des Reaktors mit reinem Argon, um sämtliche reaktiven Gase wie Sauerstoff zu entfernen. Anschließend folgte eine Überprüfung der Dichtheit des Aufbaus. Eine geringe Wasserstoffkonzentration verdünnt in Argon diente dabei als Prüfgas. Dies ist wichtig, da Wasserstoff bereits ab einer Konzentration von 4 % an Luft explosionsfähig ist. [53] Um den



Reaktor versuchsbereit zu machen, erfolgte ein erneutes Freispülen mit Argon zur Entfernung des Wasserstoffes der Dichtheitsprüfung aus dem Innenraum.

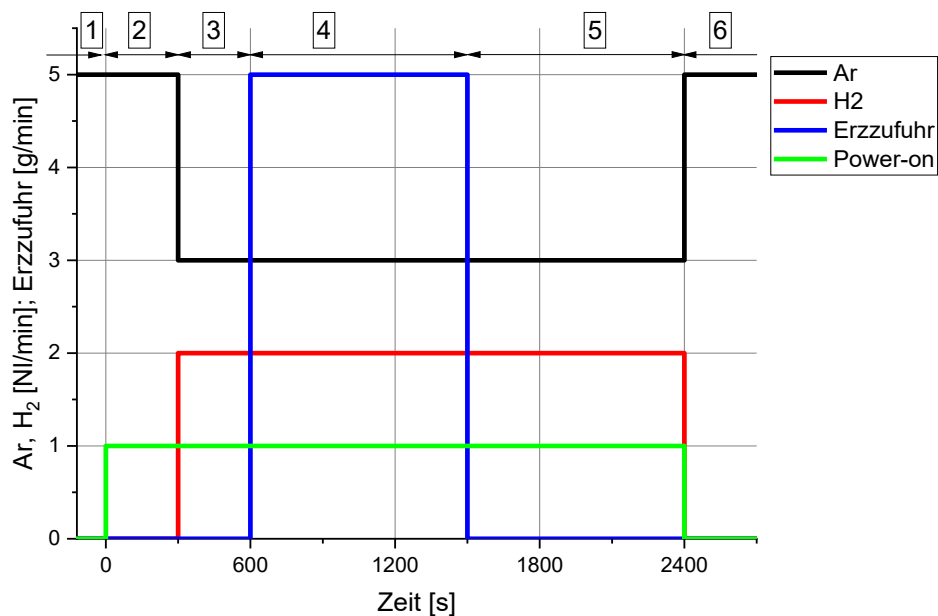


**Abbildung 3-6:** Feuerfestring (grau) und Stahltiegel mit 25 g Erz im Reaktor [51]

Jeder der Versuche für einen Wasserstoffplasma-schmelzprozess mit kontinuierlicher Chargierung besteht aus sechs Phasen. Diese sind in **Abbildung 3-7** schematisch dargestellt und nachfolgend angeführt:

- 1. Freispülen des Reaktors:** Dies findet mit reinem Argon bei einem Gasfluss von 5 NI/min statt, bis sämtliche reaktive Gase entfernt sind. Diese Phase ist mit Erreichen einer Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffkonzentration von jeweils unter 1 % beendet.
- 2. Vorschmelzen:** Dies passiert durch Zündung des Lichtbogens mittels Kontakts der Grafitielektrode mit dem Stahlpin und Hochziehens der Elektrode auf eine Bogenlänge von etwa 20 mm. Hierbei kommt es durch das Plasma und den elektrischen Strom im eingesetzten Material zur Erhitzung und zumindest teilweisem Aufschmelzen des vorgelegten Eisenerzes. Bedingt durch den Lichtbogen können hierbei Erzspritzer auftreten. Diese treffen teilweise auf die heiße Grafitielektrode, an der sie durch den Kohlenstoff reduziert werden. Dadurch sind in dieser Periode bereits Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in der Abgasanalyse enthalten. Diese Periode dauert bei jedem Versuch 5 Minuten.

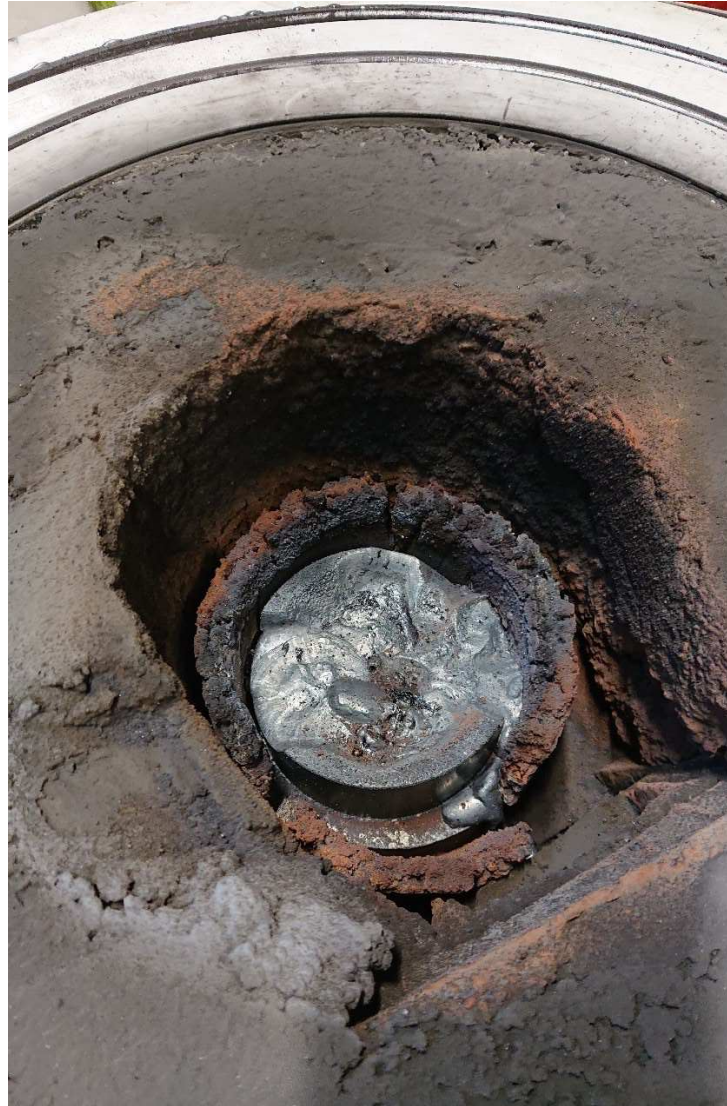
3. **Vorreduktion:** Das im Stahltiegel vorgelegte und zumindest teilweise erschmolzene Eisenerz wird vorreduziert. Die Zufuhr rate von Wasserstoff beträgt dabei je nach Versuch 0,5 bis 2 NI/min. Der Argonfluss ist dabei so eingestellt, dass der gesamte Gasfluss 5 NI/min beträgt. Diese Periode dauert bei den Vorversuchen immer 5 Minuten. Bei den Hauptversuchen ist der angestrebte Vorreduktionsgrad über die Dauer bei 2 NI/min Wasserstoff eingestellt.
4. **Chargierperiode:** Nach der Öffnung des Kugelventils und dem Aktivieren der Chargiereinrichtung gelangt kontinuierlich Eisenerz bis zur Restentleerung des Behälters, der mit 75 g Feinsterz befüllt ist, in den Reaktorinnenraum.
5. **Ausreduzieren:** Nach Beendigung des Chargiervorganges folgt das Ausreduzieren durch Wasserstoff, bis in der Analyse der Gasmassenspektrometrie keine Veränderung des Wasserstoffgehaltes im Abgas mehr erkennbar ist. Damit folgt die Beendigung des eigentlichen Versuches.
6. **Freispülen und Kühlen:** Nach Beendigung des Versuches folgt die Unterbrechung der Wasserstoffzufuhr sowie das Freispülen des Reaktors mit Argon, um einerseits den Innenraum zu kühlen und um andererseits Wasserstoff zu entfernen. Teilweise findet dieser Prozessabschnitt auch mit kostengünstigerem Stickstoff statt.



**Abbildung 3-7:** Schema eines typischen Versuches [51]

Die Spülphase endet bei einer gemessenen Wasserstoffkonzentration von unter 1 % im Abgas mit der Unterbrechung der Gaszufuhr. Nach der darauffolgenden Öffnung des

Reaktordeckels kühlt der Innenraum weiter an der Luft ab. Anschließend folgt die Entfernung von Tiegel und Feuerfestung aus dem Reaktor. In **Abbildung 3-8** ist der Stahltiegel nach Durchführung des Versuches und Öffnung des Deckels zu sehen.



**Abbildung 3-8:** Tiegel im Reaktor nach Versuchsdurchführung

Mithilfe der zuvor erwähnten Kamera wird der Prozess laufend überwacht und aufgezeichnet. Diese filmt mit 15 Bildern pro Sekunde bei einer Auflösung von 1024x768 Pixel. **Abbildung 3-9** zeigt das Kamerabild des Reaktorinnenraumes während der Chargierung. Der Lichtbogen brennt hier aufgrund dessen Wanderung außermittig auf die Oberfläche des Schmelzbades, wodurch Bereiche mit wiedererstarteter Schmelze entstehen. Teilweise ist auch eine hohe Porosität festzustellen. Die farbige Markierung, siehe Abbildung, zeigt frisches chargiertes Erz, welches über die Hohlelektrode in den Reaktorinnenraum gelangt.



Abbildung 3-9: Kamerabild während Chargierung, Erz ist markiert

### 3.4 Auswertungsmethodik

Zur Auswertung der Versuche wurden die Daten des Gasmassenspektrometers herangezogen. Dieses misst die Ionenströme der einzelnen Spezies und wandelt diese über kalibrierte Faktoren in Volumprozent des Abgases um. Die gemessenen Gase sind dabei Argon, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Argon und Wasserstoff sind die Prozessgase, welche über die Hohlelektrode zugeführt werden. Die gemessenen Mengen an Sauerstoff und Stickstoff stellen Restmengen im Reaktor dar oder gelangen durch Leckagen in das System. Kohlenmonoxid sowie -dioxid entstehen durch folgende Reaktionen von Eisenspritzern oder Wasserdampf mit der Grafitelektrode:





Da der Volumenstrom des Argons im zugeführten Gasgemisch vorgegeben ist und dieses, außer an der eigenen Ionisation und Rekombination, an keiner Reaktion teilnimmt, entspricht dieser Strom auch jenem im Abgas. Mittels dieses bekannten Wertes können daher über die Volumprozentage der einzelnen Spezies auf deren Flüsse geschlossen werden.

$$\dot{V}_{CO} = c_{V,CO} \frac{\dot{V}_{Ar}}{c_{V,Ar}} \quad (3-6)$$

$$\dot{V}_{CO_2} = c_{V,CO_2} \frac{\dot{V}_{Ar}}{c_{V,Ar}} \quad (3-7)$$

$$\dot{V}_{H_2,aus} = c_{V,H_2,aus} \frac{\dot{V}_{Ar}}{c_{V,Ar}} \quad (3-8)$$

- $\dot{V}_{CO}, \dot{V}_{CO_2}, \dot{V}_{H_2,aus} \dots\dots\dots$  Volumenstrom von CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> im Abgas [NI/min]
- $c_{V,CO}, c_{V,CO_2}, c_{V,H_2,aus} \dots$  Gaskonzentration von CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> im Abgas [vol.%]
- $\dot{V}_{Ar} \dots\dots\dots$  Volumenstrom von Ar [NI/min]
- $c_{V,Ar} \dots\dots\dots$  Gaskonzentration von Ar im Abgas [vol.%]

Der zugeführte Wasserstoff reagiert teilweise mit dem Sauerstoff im Erz. Daher kann über die Bilanz des zu- und abgeführten Wasserstoffes die Konzentration sowie der Volumenstrom des Wasserdampfes vor der Trocknung des Abgases errechnet werden. Dieser berechnete Wert ist für die weitere Auswertung von hoher Relevanz, da daraus die Gasausnutzung und der Reduktionsgrad berechnet wird.

$$\dot{V}_{H_2O} = \dot{V}_{H_2,ein} - \dot{V}_{H_2,aus} \quad (3-9)$$

$$c_{V,H_2O} = \dot{V}_{H_2O} \frac{c_{V,Ar}}{\dot{V}_{Ar}} \quad (3-10)$$

- $\dot{V}_{H_2O} \dots\dots\dots$  Volumenstrom von H<sub>2</sub>O [NI/min]
- $\dot{V}_{H_2,ein}, \dot{V}_{H_2,aus}$  Volumenstrom von H<sub>2</sub> am Ein- bzw. Austritt [NI/min]
- $c_{V,H_2O} \dots\dots\dots$  Gaskonzentration von H<sub>2</sub>O [%]

Bei Annahme eines idealen Gases lässt sich daraus mit dem molaren Volumen sowie der Molmasse des Sauerstoffes die über die einzelnen Abgasspezies ausgetragene

Sauerstoffmasse berechnen. Da Kohlendioxid zwei Atome Sauerstoff bindet, muss hierbei mit dem Faktor 2 multipliziert werden.

$$\Delta m_{O,H_2O} = M_O \frac{\dot{V}_{H_2O} * \Delta T}{V_m} \quad (3-11)$$

$$\Delta m_{O,CO} = M_O \frac{\dot{V}_{CO} * \Delta T}{V_m} \quad (3-12)$$

$$\Delta m_{O,CO_2} = M_O \frac{\dot{V}_{CO_2} * \Delta T}{V_m} * 2 \quad (3-13)$$

$\Delta m_{O,H_2O}, \Delta m_{O,CO}, \Delta m_{O,CO_2}$	Abtransportierte Sauerstoffmasse durch Spezies je Zeitschritt T
$M_O = 16 \text{ g/mol}$ .....	Molare Masse von Sauerstoff [g/mol]
$\dot{V}_{H_2O}, \dot{V}_{CO}, \dot{V}_{CO_2}$ .....	Volumenstrom von H <sub>2</sub> O, CO, CO <sub>2</sub> [l/min]
$V_m = 22,41 \text{ l/mol}$ .....	Molares Volumen nach Standardbedingungen [l/mol]
$T$ .....	Gesamtdauer des betrachteten Zeitraumes [min]

Die Sauerstoffabbaurate ist der Quotient der Masse des abgebauten Sauerstoffes und der dafür benötigten Zeit. Dabei kann für jede Spezies ein eigener Wert oder eine Gesamtsauerstoffabbaurate ermittelt werden. Je nach Anforderung erfolgt die Ermittlung dieses Wertes für den gesamten Prozess oder auch nur für einzelne Perioden der Reduktion.

$$r_{O,H_2O} = \frac{\Delta m_{O,H_2O}}{\Delta t} \quad (3-14)$$

$$r_{O,red} = \frac{\Delta m_{O,CO} + \Delta m_{O,CO_2} + \Delta m_{O,H_2O}}{\Delta t} \quad (3-15)$$

$r_{O,H_2O}$ .....	Sauerstoffabbaurate durch H <sub>2</sub> O [g/s]
$r_{O,red}$ .....	Sauerstoffabbaurate des betrachteten Zeitraumes [g/s]
$\Delta m_{O,H_2O}, \Delta m_{O,CO}, \Delta m_{O,CO_2}$	Masse an abtransportiertem Sauerstoff durch Spezies X [g]
$\Delta t$ .....	Dauer des betrachteten Zeitabschnittes [s]

Zur Bestimmung des Gasausnutzungsgrades wird der Quotient zwischen zu Wasserdampf reagiertem und zugeführtem Wasserstoff berechnet. Bei Annahme von idealen Gasen können hierfür die Volumenströme herangezogen werden, wobei für Kohlendioxid ein Faktor 2 miteinberechnet werden muss, da hier zwei Sauerstoffatome gebunden sind:

$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{V}_{H_2O}}{\dot{V}_{H_2,ein}} * 100 \quad (3-16)$$

$$\eta_{ges} = \frac{\dot{V}_{H_2O} + \dot{V}_{CO} + 2\dot{V}_{CO_2}}{\dot{V}_{H_2,ein}} * 100 \quad (3-17)$$

$\eta_{H_2}$ .....	Ausnutzungsgrad für Wasserdampf [%]
$\eta_{ges}$ .....	Ausnutzungsgrad für sämtliche Sauerstoffträger [%]
$\dot{V}_{H_2O}, \dot{V}_{CO}, \dot{V}_{CO_2}$ .....	Volumenstrom der Spezies X im Abgas [NI/min]
$\dot{V}_{H_2,ein}$ .....	Volumenstrom des einströmenden Wasserstoffes [NI/min]

In dieser Auswertungsmethodik wird kein eingetragener beziehungsweise an der Grafitelektrode abgebauter Kohlenstoff miteinbezogen. Prozessbedingt ist ein Gegenwiegen der Grafitelektrode nicht möglich. Dies hat den Hintergrund, dass einerseits festanhaftende Eisenspritzer an der Elektrode, andererseits Abrieb des Grafits das Ergebnis verfälschen würden. Aus diesem Grund kann der Gasausnutzungsgrad in der Auswertung auch kurzzeitig über 100 % liegen.

In den durchgeführten Versuchsreihen kam immer kontinuierliche Chargierung zum Einsatz. Dadurch verändert sich auch der Bezugspunkt von Sauerstoff im Fortlauf des Prozesses. Bei Annahme einer kontinuierlichen Erzzufuhr kann daher sowohl für das Erz als auch für den darin enthaltenen Sauerstoff ein linearer Zusammenhang aufgestellt werden.

$$m_{Fe,t} = m_{Fe,Start} + \frac{m_{Fe,Charg} * t}{T_{charg}} \quad (3-18)$$

$$m_{O,t} = m_{O,Start} + \frac{m_{O,Charg} * t}{T_{charg}} \quad (3-19)$$

$m_{Fe,t}, m_{O,t}$ .....	Masse an Fe bzw. O im Erz nach Chargierzeit t[g]
$m_{Fe,Start}, m_{O,Start}$ .....	Vorgelegte Masse an Fe bzw. O im Erz [g]
$t$ .....	Beobachteter Zeitpunkt [s]
$T_{charg}$ .....	Gesamtdauer der Chargierperiode [s]

Der Reduktionsgrad errechnet sich aus dem Verhältnis des Sauerstoffabbaus zum Sauerstoffeintrages. Hierbei ist jedoch nur die tatsächlich im Reaktor vorgelegte und bereits

chargierte Erzmasse wie zuvor berechnet einzubeziehen. Der Sauerstoffabbau wird dabei additiv über alle Zeitschritte berechnet.

$$RED_{H_2O,t} = \frac{\sum_{i=0}^t m_{O,H_2O,i}}{m_{O,t}} * 100 \quad (3-20)$$

$$RED_{CO,t} = \frac{\sum_{i=0}^t m_{O,CO,i}}{m_{O,t}} * 100 \quad (3-21)$$

$$RED_{CO_2,t} = \frac{\sum_{i=0}^t m_{O,CO_2,i}}{m_{O,t}} * 100 \quad (3-22)$$

$$RED_{ges} = RED_{H_2O} + RED_{CO} + RED_{CO_2} \quad (3-23)$$

- $RED_{X,t}$  ..... Reduktionsgrad der Spezies X zu Zeitpunkt t [%]  
 $m_{O,X,i}$  ..... Masse an abtransportiertem O durch Spezies X in Periode i [g]  
 $m_{O,t}$  ..... O in vorgelegtem und bis Zeitpunkt t chargiertem Erz [g]  
 $RED_{ges}$  ..... Gesamtreduktionsgrad als Summe der RED [%]

Aus dem im Erz enthaltenen und an Eisen gebundenen Sauerstoff ist der theoretische Wasserstoffverbrauch ermittelbar. Dieser entspricht als spezifischer Wert dem Volumen, welches pro Masseneinheit Erz bei hundertprozentigem Umsatz des Wasserstoffes zu Wasserdampf und einer vollständigen Reduktion des Eisens notwendig ist.

$$c_{O,Fe} = \left( \frac{c_{Fe_2O_3} * 3 * 16}{2 * 55,8 + 3 * 16} + \frac{c_{FeO} * 16}{55,8 + 16} \right) * \frac{100 - LOI}{100} \quad (3-24)$$

$$c_{O,Fe} = \left( \frac{92,83 * 3 * 16}{2 * 55,8 + 3 * 16} + \frac{1,07 * 16}{55,8 + 16} \right) * \frac{100 - 2,79}{100} = 27,37 \text{ wt. \%} \quad (3-25)$$

$$V_{H_2} = \frac{c_{O,Fe}}{M_O} * \frac{n_O}{n_{H_2}} * V_m \quad (3-26)$$

$$V_{H_2} = \frac{27,37}{16} * \frac{1}{1} * 22,41 = 38,34 \frac{Nl H_2}{100g \text{ Erz}} \quad (3-27)$$

- $c_{O,Fe}$  ..... Sauerstoff im Erz [wt.%]  
 $c_{Fe_2O_3}, c_{FeO}$  ..... Konzentration von Hämatit und Wüstit aus chem. Analyse [wt.%]  
 $LOI$  ..... Loss of ignition



---

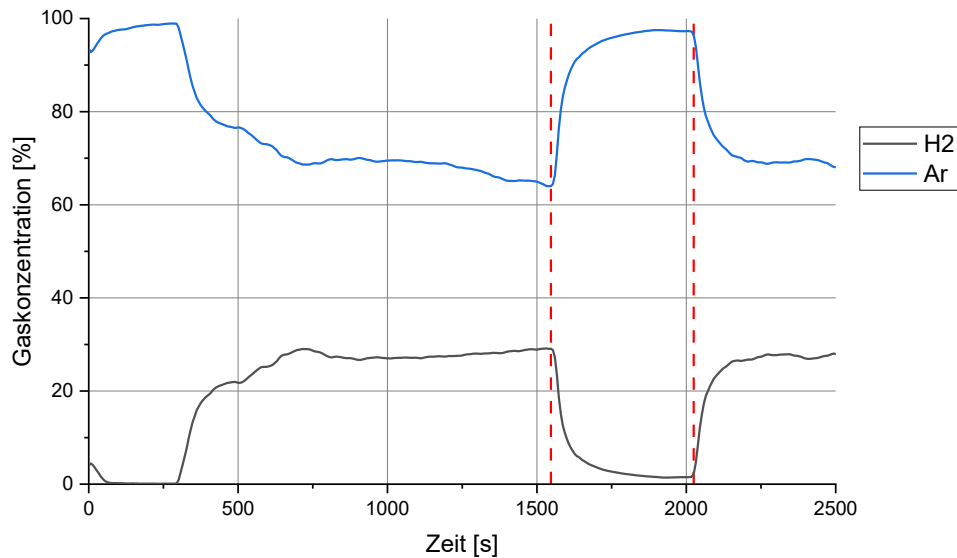
$V_{H_2}$ .....	Theoretischer Wasserstoffbedarf [NI H <sub>2</sub> /100g Erz]
$M_O = 16 \text{ g/mol}$ .....	Molare Masse von Sauerstoff [g/mol]
$n_O, n_{H_2}$ .....	An Reaktion teilnehmende Mole O und H <sub>2</sub> [mol]
$V_m = 22,41 \text{ l/mol}$ .....	Molares Volumen nach Standardbedingungen [l/mol]

Dieser Wert kann auch für den spezifischen Wasserstoffverbrauch je Masseneinheit Eisen angegeben werden. In 100 g des eingebrachten Erzes sind 63,97 g Eisen vor LOI enthalten. Bei vollständigem Umsatz des Wasserstoffes und einem Reduktionsgrad von 100 % beträgt daher der spezifische Wasserstoffverbrauch 59,93 NI/100 g Fe beziehungsweise 599,3 m<sup>3</sup>/t Fe für das bei diesen Versuchen genutzte Erz.

### 3.5 Abreißen des Lichtbogens

Bei einigen Versuchen ist der Lichtbogen abgerissen. Dafür kommt eine Vielzahl an Gründen in Frage. Beispielsweise sei hier die Instabilität des Bogens aufgrund der Lichtbogenlänge und der Gaszusammensetzung zu nennen. Weiters können auch die bereits bei der Anlagenbeschreibung erwähnten Thermowächter der Gleichstromquelle die Stromzufuhr unterbrechen. Weitere Details zur Lichtbogenstabilität in dieser Anlage haben Zarl et al. [41] untersucht.

**Abbildung 3-10** zeigt die Abgasanalyse eines solchen Falles bei einem abgerissenen Lichtbogen. In solchen Fällen wird der Reaktorinnenraum durch reines Argon gespült und gekühlt. Der Zeitraum ohne Lichtbogen ist mittels rot strichlierter Linie gekennzeichnet.



**Abbildung 3-10:** Versuch mit abgerissemem Lichtbogen

Bei der erneuten Zündung beinhaltet der Reaktor bis auf kleine Spuren anderer Gase ausschließlich Argon. Aufgrund der Trägheit der Durchmischung und des Gasmassenspektrometers ist etwa eine Minute erforderlich, um nach Wiederaufnahme der Wasserstoffzufuhr wieder ein stabiles Niveau dessen Konzentration zu erreichen. Daraus folgt, dass der Gasausnutzungsgrad in diesem Zeitraum viel höher errechnet wird als dies tatsächlich der Fall ist. Die Anpassung dieses Umstandes passiert über eine Angleichung der Wasserstoffkonzentration, wobei die Datenpunkte bei erloschenem Lichtbogen ausgenommen werden. Für den Bereich, in dem dieser zwar brennt, aber die Wasserstoffkonzentration noch nicht auf stabilem Niveau liegt erfolgt eine Annäherung mittels drei- oder mehrfachen Polynoms. Derselbe Vorgang ist ebenso für Argon notwendig. Dieses Vorgehen zeigt **Abbildung 3-11** für einen Versuch mit 40 % zugeführtem Wasserstoff. Die tatsächlich gemessenen Konzentrationen sind zusätzlich angeführt. Die beiden Polynomfunktionen dritten Grades sowie das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  sind ebenfalls im Diagramm angegeben. Dieses gibt an, wie qualitativ die Funktion die ihr zugrundeliegenden Daten abbildet. Die herangezogenen Messwerte entsprechen jeweils mindestens einer Minute vor und nach dem regressierten Zeitraum.

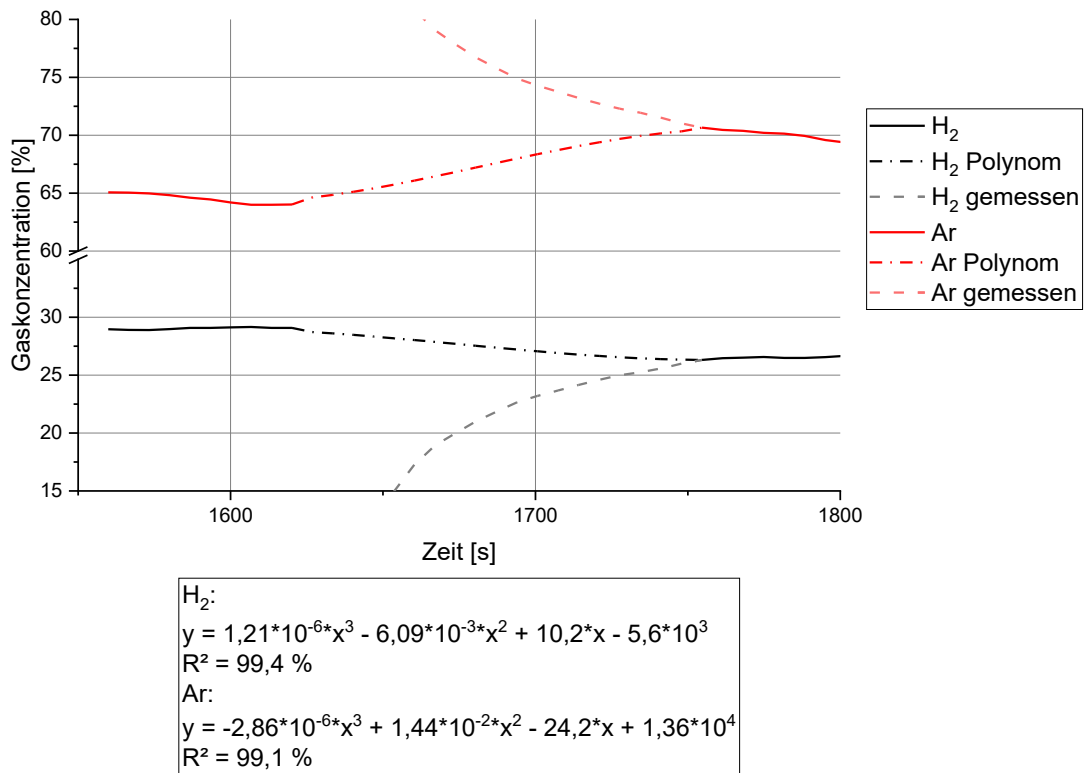


Abbildung 3-11: Angepasste Gaskonzentrationen mittels Polynomfunktion

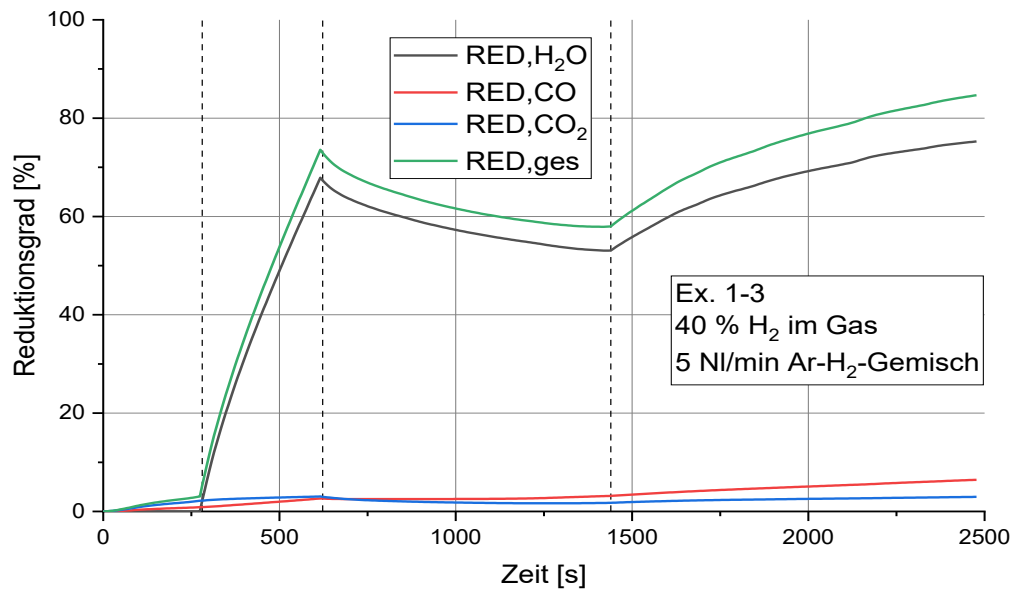
## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Vorversuche und Parameterdefinition für die Hauptversuche

Die Vorversuche dienen der Ermittlung von Sauerstoffeintrag über das chargierte Erz und Sauerstoffaustrag über den zu Wasserdampf reagiertem Wasserstoff. Hierbei liegt das Hauptaugenmerk einerseits auf dem Reduktionsgrad während der Chargierperiode, andererseits auf dem Verlauf des Vorreduktionsgrades. Dazu wird in einer ersten Versuchsreihe die Chargierrate bei gleichbleibender Wasserstoffkonzentration variiert. Anschließend folgt bei gleichbleibender Erzzufuhr die Veränderung des Wasserstoffgehaltes im zugeführten Gas. Die genauen Parameter dazu sind bereits zuvor in **Tabelle 3-I** angeführt.

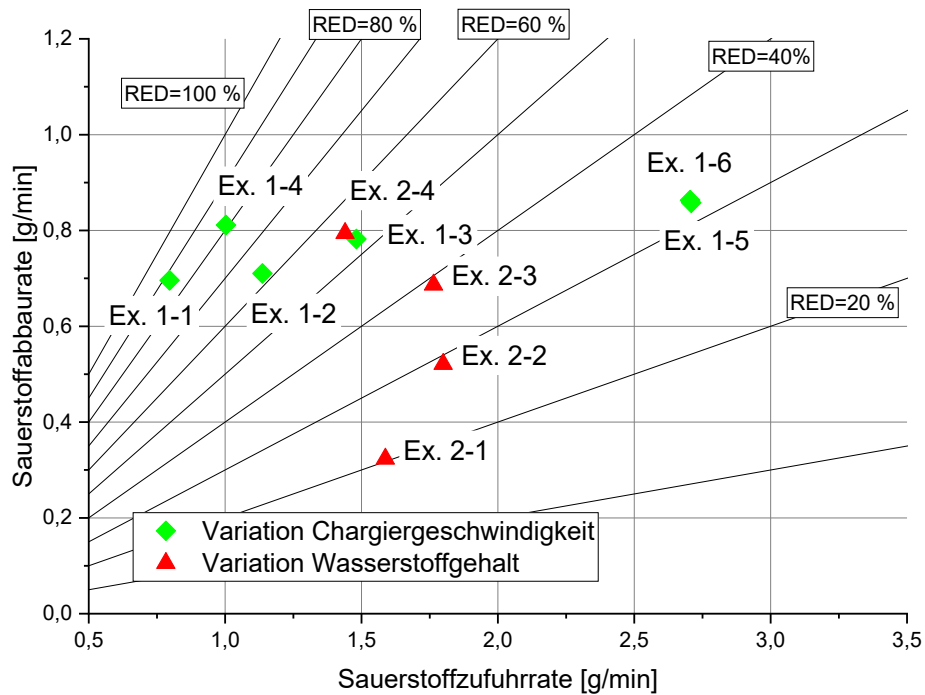
Beispielsweise zeigt **Abbildung 4-1** den Verlauf des Versuches Ex. 1-3 der ersten Vorversuchsreihe. Dabei sind die einzelnen Phasenübergänge durch strichlierte Linien dargestellt. In der Vorschmelzperiode kommt es bereits zur Reduktion bis zu einem Gesamtreduktionsgrad von 3,0 % des vorgelegten Erzes mittels Kohlenstoffs sowie durch die Umwandlung des Hämatits zu Magnetit und Wüstit. In der Vorreduktionsperiode führt die Reduktion mittels Wasserstoffes innerhalb von fünf Minuten zu einem Reduktionsgrad von 67,9 %. In dieser Phase ist auch erkennbar, dass der Anteil an Kohlenmonoxid langsam jenen von Kohlendioxid übersteigt. Das ist auf die Verschiebung des Boudouardgleichwichts bei steigender Temperatur Richtung Kohlenmonoxid zurückzuführen. Die Chargierperiode führt wieder zu einem Absinken des Reduktionsgrades. Hier wird mehr Sauerstoff über das Erz zugeführt als zur Beibehaltung dieses Wertes über den Wasserdampf ausgetragen wird. Am Ende dieser Periode liegt der Wert bei 53,1 % für die Reduktion mittels Wasserstoffes beziehungsweise 57,8 % inklusive der Kohlenstoffoxide. Mit Beendigung der Phase und

Übergang zur Nachreduktion steigt der Reduktionsgrad wieder an, verliert aber mit Fortlauf an Steigung. Bei gleichem Reduktionsgrad ist die Steigung während der Nachreduktion deutlich geringer, da nach Beendigung der Chargierphase die vierfache Bezugsmasse an Erz im Reaktor vorliegt. Der gezeigte Versuch erzielt einen finalen Reduktionsgrad von 84,7 % für sämtliche sauerstoffbindenden Gase und 75,3 % durch Wasserstoff.



**Abbildung 4-1:** Verlauf des Reduktionsgrades des Versuchs Ex. 1-3

Das analoge Vorgehen bei den weiteren Vorversuchen und die Berechnung des eingebrachten und ausgetragenen Sauerstoffes führt zu **Abbildung 4-2** sowie **Tabelle 4-I**. Hier sind die Sauerstoffzufuhraten und Sauerstoffabbauraten während der Chargierphase eingetragen, wobei der gesamte ausgetragene Sauerstoff durch Wasserdampf, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gezeigt ist. Zusätzlich sind neben den Punkten der einzelnen Versuche auch Linien konstanter Reduktionsgrade eingetragen. Es zeigt sich, dass der Prozess über die Sauerstoffabbaurate mittels Variation der Wasserstoffkonzentration im zugeführten Gasgemisch besser steuerbar ist, die Veränderung der Sauerstoffzufuhrate mittels Erzzufuhr streut hingegen deutlich stärker. So sind zum Beispiel die Werte für Ex. 1-5 und Ex. 1-6 deckungsgleich trotz unterschiedlicher Einstellung der Dosiereinrichtung. Auch die Ergebnisse der Reihe Ex. 2-x zeigen eine Streuung trotz derselben Einstellung der Dosiereinrichtung.



**Abbildung 4-2:** Zufuhr- und Abbaureate sowie Reduktionsgrade während der Chargierperiode abhängig von Wasserstoffkonzentration und Chargierrate

**Tabelle 4-I:** Ergebnisse der Vorversuche

Bezeichnung	Einstellung des Chargiersystems	Wasserstoffrate [%]	Sauerstoffzufuhr rate [g/min]	Sauerstoffabbaureate [g/min]
Ex. 1-1	15	40	0,80	0,70
Ex. 1-2	25	40	1,14	0,71
Ex. 1-3	35	40	1,48	0,78
Ex. 1-4	45	40	1,00	0,81
Ex. 1-5	55	40	2,70	0,86
Ex. 1-6	65	40	2,71	0,86
Ex. 2-1	45	10	1,59	0,32
Ex. 2-2	45	20	1,80	0,52

**Tabelle 4-I:** Ergebnisse der Vorversuche

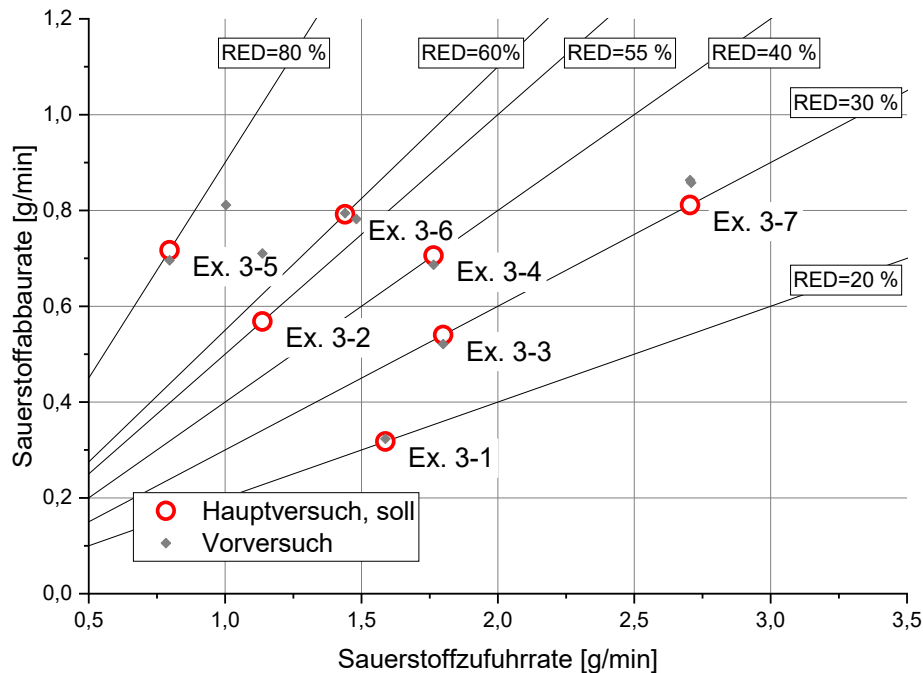
Bezeichnung	Einstellung des Chargiersystems	Wasserstoffrate [%]	Sauerstoffzufuhr rate [g/min]	Sauerstoffabbaurate [g/min]
Ex. 2-3	45	30	1,76	0,69
Ex. 2-4	45	40	1,44	0,79

Im zuvor in **Abbildung 4-1** gezeigten Versuch Ex. 1-3 liegen die Raten bei 1,48 g/min Sauerstoffzufuhr und 0,78 g/min Sauerstoffabbau. Hieraus berechnet sich über diese beiden Werte ein nur für die Chargierperiode gültiger Reduktionsgrad von 52,8 %. Dieser liegt niedriger als der zuvor erwähnte Wert von 57,8 %. Ausgehend von dem Vorreduktionsgrad von 72,9 % ergibt sich über die Massen folgender Zusammenhang:

$$RED = \frac{RED_{Vorred} * m_{Vorgelegt} + RED_{Charg} * m_{Charg}}{m_{ges}} \quad (4-1)$$

$$RED = \frac{72,9 \% * 25 \text{ g} + 52,8 \% * 75 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 57,8 \% \quad (4-2)$$

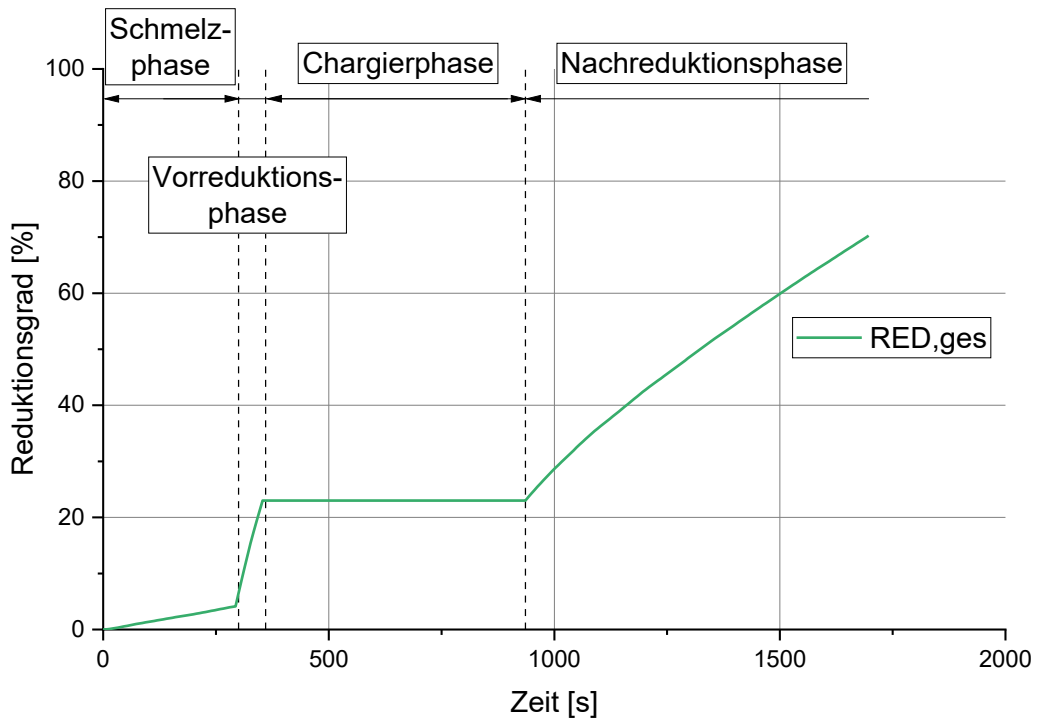
Aus den Ergebnissen der Vorversuche wurden einige Reduktionsgrade ausgewählt, welche in der Hauptversuchsreihe während der Vorreduktion erreicht und in der Chargierperiode konstant gehalten werden sollen. Diese Werte liegen, wie **Abbildung 4-3** zeigt, möglichst nah an Bedingungen von Vorversuchen. Lediglich ein Hauptversuch, Ex. 3-2, versteht sich als Kombination zweier Vorversuche. Bei diesem ist ein Reduktionsgrad von 50 % bei einer Wasserstoffkonzentration von 20 % während der Chargierphase angestrebt. Die genauen Parameter der einzelnen Hauptversuche sind bereits in **Tabelle 3-II** aufgelistet.



**Abbildung 4-3:** Angestrebte Zufuhr- und Abbauraten der Hauptversuche in der Chargierperiode

**Abbildung 4-4** zeigt den angestrebten Verlauf des Reduktionsgrades in den einzelnen Prozessphasen eines Hauptversuchs. Hierbei ist zu erkennen, dass in der auf die Vorschmelzperiode folgenden Vorreduktion bereits der für die Chargierphase angestrebte Reduktionsgrad erreicht werden soll. Dies passiert mittels Anpassens der Dauer dieser Periode, wobei bei allen Hauptversuchen hierfür eine konstante Gaszusammensetzung von 2 NI/min Wasserstoff und 3 NI/min Argon genutzt wurde. In weiterer Folge ist der Gesamtreduktionsgrad während der kontinuierlichen Chargierung konstant, um dann in der Nachreduktion wieder anzusteigen. Dies ist angestrebt, um einen möglichst stabilen Reduktionsverlauf zu erzielen.





**Abbildung 4-4:** Angestrebter Verlauf eines Hauptversuches

Um die geforderten Vorreduktionsgrade einstellen zu können, wurden hierzu diese Phasen von allen Vorversuchen mit 40 % Wasserstoff analysiert und wegen ihrer Vergleichbarkeit gemittelt, wie **Abbildung 4-5** zeigt. Für höhere angestrebte Reduktionsgrade fand hierzu eine Extrapolation der benötigten Phasendauer statt. Die Reduktion während des Vorschmelzens durch Umwandlung zu Wüstit und Reduktion durch den Kohlenstoff der Elektrode hat bei den zehn herangezogenen Versuchen einen Mittelwert von 6,00 % mit einer Standardabweichung von 1,44 %.

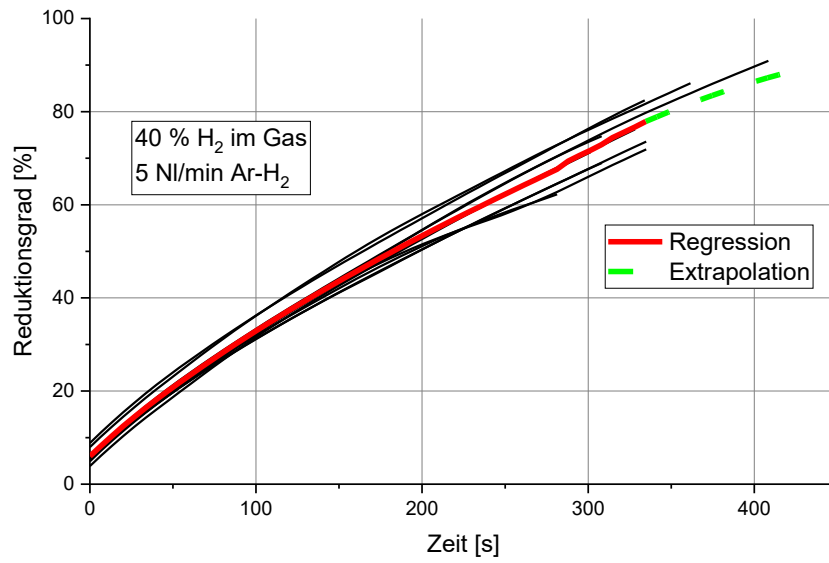


Abbildung 4-5: Vorreduktionsverläufe der Vorversuche

Tabelle 4-II: Vorreduktionsdauer

Bezeichnung	Einstellung des Chargiersystems	Wasserstoffgehalt [%]	Geplanter RED [%]	Vorreduktionsdauer [s]
Ex. 3-1	45	10	20	55
Ex. 3-2	25	20	50	220
Ex. 3-3	45	20	30	90
Ex. 3-4	45	30	40	127
Ex. 3-5	15	40	90	447 (regr.)
Ex. 3-6	45	40	55	223
Ex. 3-7	65	40	30	90

## 4.2 Hauptversuche

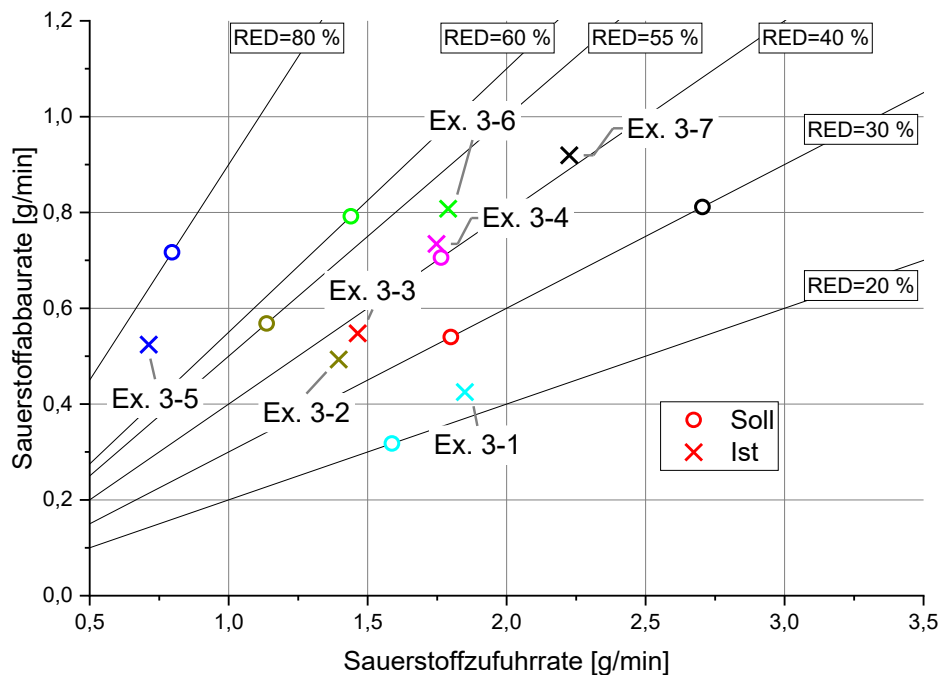
### 4.2.1 Vorreduktionsgrad

Bei den Hauptversuchen weicht der Verlauf des Reduktionsgrades merklich mit niedrigerer Steigung von der in den Vorversuchen ermittelten Regressionskurve ab. Aus diesem Grund ist nach etwa der Hälfte der Hauptversuche eine weitere Anpassung dieser Kurve vorgenommen worden. Dies hat vor allem Einfluss auf die lange Vorreduktionsdauer des Versuches, der auf RED=90 % abzielt. Hier ist dieser Wert von 447 s auf 522 s verlängert worden. Der Grund für diese Abweichung ist nicht bekannt.

### 4.2.2 Reduktionsgrad

Vielfach konnten die angestrebten Werte der Sauerstoffzufuhr rate und -abbaurate nicht erreicht werden. Die berechneten Ergebnisse der Hauptversuche sind in **Abbildung 4-6** zu sehen. Es ist, wie bereits zuvor erwähnt, die Treffgenauigkeit bei Variation der Wasserstoffmenge deutlich höher als bei Veränderung der Chargiergeschwindigkeit. Diese Abweichungen entstammen daher häufiger einer ungleichmäßigen und streuenden Erzzufuhr rate und weniger den Einflüssen des wandernden Lichtbogens, welcher den Sauerstoffabbau beeinflusst.

Eine systematische Einordnung der Fehler ist jedoch nicht möglich. Die Zufuhr geschwindigkeit liegt teilweise um 0,5 g/min niedriger als angestrebt (Ex 3-7), bei anderen Versuchen um 0,25 g/min höher (Ex. 3-2). Ebenso weicht die Sauerstoffabbaurate zwischen -0,2 g/min (Ex. 3-5) und +0,15 g/min (Ex. 3-1) ab. Hingegen erreicht der Versuch Ex. 3-4 den geplanten Wert.



**Abbildung 4-6:** Treffgenauigkeit der angezielten Zufuhr- und Abbauraten sowie Reduktionsgrade

Diese starken Abweichungen der Reduktionsgrade der Hauptversuche sind auch in **Abbildung 4-8** und **Abbildung 4-7** zu sehen. Diese Ergebnisse sind auch in **Tabelle 4-III** aufgelistet. Hier ist auch der gemittelte Reduktionsgrad, der sich aus der Sauerstoffzufuhr und dem Sauerstoffabbau während der Chargierung berechnet, eingetragen.

Die Vorreduktionsgrade weichen von dem Zielwert zwischen -6,3 % und +2,4 % ab. Der Mittelwert beträgt hier -0,97 %. Der Versuch mit einem angestrebtem Reduktionsgrad von 55 % entspricht mit 55,6 % am besten den Vorgaben.

Der Reduktionsgrad innerhalb der Chargierphase hat sich in den meisten Fällen stabilisiert, was an den Verläufen in den Diagrammen zu erkennen ist. Die stabilen Niveaus weichen aber bis zu 13 Prozentpunkte von den angestrebten Werten ab. Wie bereits zuvor geschildert entstammen diese Fehler vor allem den tatsächlich erreichten Chargieraten, aber auch der stark wandernde Lichtbogen bedingt Abweichungen der Sauerstoffabbaurate.

Vor allem hervorzuheben ist der Versuch mit hoher Wasserstoffkonzentration und niedriger Erzzufuhr Ex. 3-5. Es zeigen sich im Fortlauf mehrere konstante Bereiche, denen aber wiederum ein erkennbares Absinken folgt. Bei diesem Versuch liegt die Abweichung vom angestrebten Wert bei 13 Prozentpunkten. Dabei zeigt sich eine niedrige Sauerstoffabbaurate,

welche auf die gehemmte Kinetik bei hohen Reduktionsgraden und schlechter Flotation des verbleibenden Wüstits rückführbar ist.

Den gleichmäßigsten Verlauf zeigt der Versuch Ex. 3-2. Es stellt sich dabei ein Gleichgewicht bei einem Reduktionsgrad von etwa 40 % ein, welches für etwa zehn Minuten beibehalten wird. Der aus den Vorversuchen zu erwartende Vorreduktionsgrad von 50 % kann mit 51 % auch gut erreicht werden. Es zeigt sich jedoch im Hauptversuch eine etwas geringere Sauerstoffabbaurate und eine höhere Sauerstoffzufuhrrate, weshalb der Reduktionsgrad während der Chargierperiode wieder abgesunken ist.

Während sich der Reduktionsgrad in den Vorversuchen innerhalb der Chargierperiode um bis zu 35 Prozentpunkte ändert, kann bei den Hauptversuchen von einigermaßen gleichmäßigen Bedingungen während der Chargierperiode ausgegangen werden.

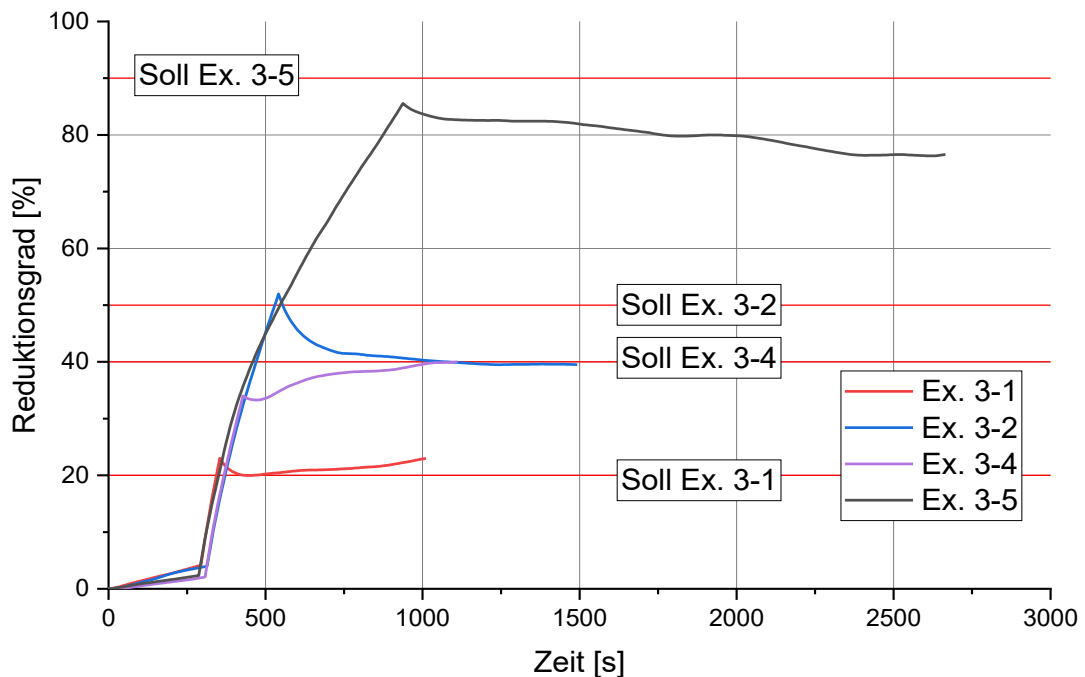


Abbildung 4-7: Reduktionsgrad von vier Hauptversuchen im Verlauf der Zeit

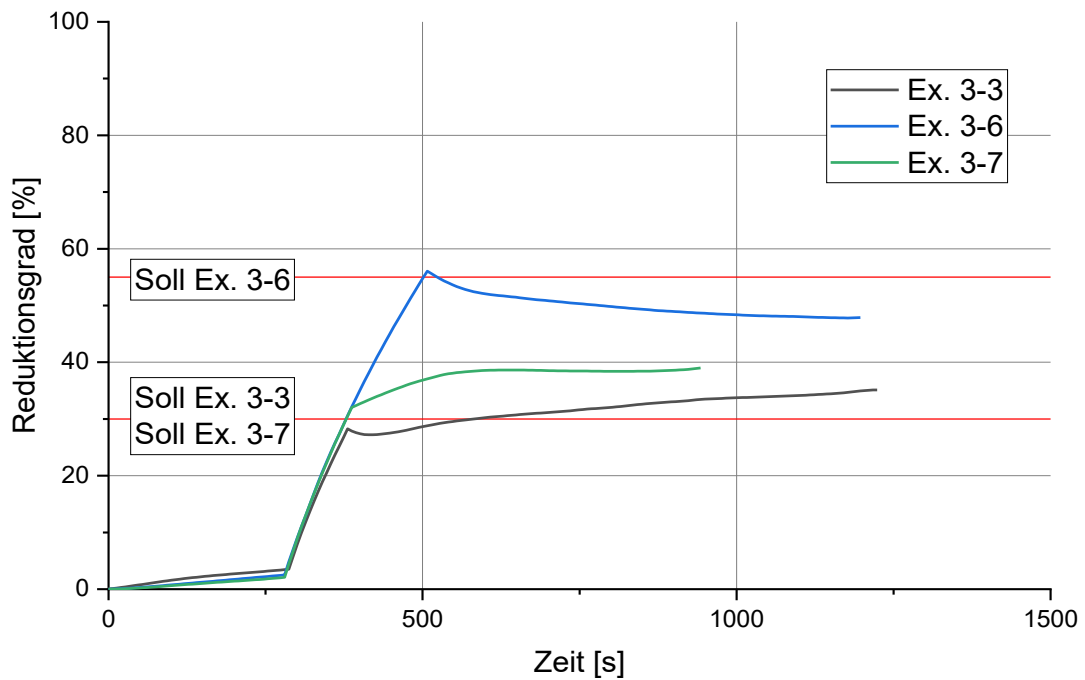


Abbildung 4-8: Reduktionsgrad dreier Hauptversuche im Verlauf der Zeit

Tabelle 4-III: Reduktionsgrade der Hauptversuche

Geplanter RED [%]	RED vor Chargierung [%]	RED nach Chargierung [%]	RED während Chargierung [%]	Änderung RED [%]
30	27,9	35,1	37,4	7,2
30	32,4	39,0	41,3	6,6
55	55,6	47,9	45,1	-7,7
90	85,2	76,6	73,6	-8,6
20	22,4	23,0	23,0	0,6
40	33,7	40,0	42,0	6,3

Tabelle 4-IV stellt den Zusammenhang zwischen eingestelltem Wert und der Sauerstoffzufuhr rate dar.

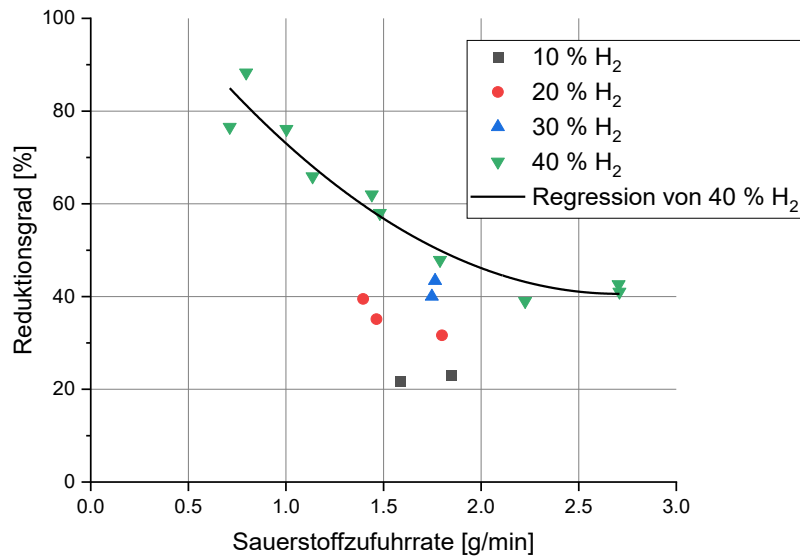
**Tabelle 4-IV:** Sauerstoffzufuhrraten während der Chargierphase

Bezeichnung	Einstellung des Chargiersystems	Sauerstoffzufuhrrate [g/min]
Ex. 3-1	45	1,85
Ex. 3-2	25	1,4
Ex. 3-3	45	1,46
Ex. 3-4	45	1,75
Ex. 3-5	15	0,71
Ex. 3-6	45	1,79
Ex. 3-7	65	2,23

**Abbildung 4-9** stellt den Zusammenhang zwischen Reduktionsgrad am Ende der Chargierphase und der Sauerstoffzufuhrrate abhängig von der Wasserstoffkonzentration für sämtliche durchgeführte Versuche dar. Die Vielzahl an Datensätzen bei 40 % Wasserstoff lässt es dabei zu, eine Regressionskurve einzuführen. Ersichtlich ist, dass sehr niedrige Zufuhrraten eine starke Auswirkung auf den Reduktionsgrad haben, da die damit verbundene geringe Sauerstoffmenge im Reaktor schnell ausreduziert werden können. Hier können annähernd Reduktionsgrade von 90 % erreicht werden.

Bei Absenkung des Wasserstoffes im zugeführten Gas zeigt sich ein ähnlicher Verlauf auch für 20 % dieses Gases. Für die Konzentrationen 10 beziehungsweise 30 % fehlen zwar mangels Anzahl an Versuchen ausreichend Daten, es kann aber von einem gleichartigen Verlauf ausgegangen werden.

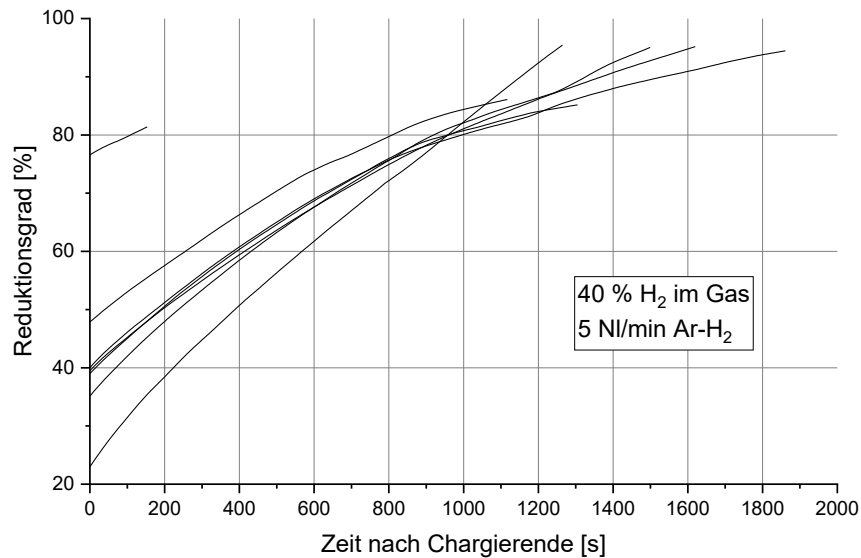
Wie die Regressionsfunktion zeigt, senkt die Verdoppelung der Chargierrate im betrachteten Bereich den Reduktionsgrad etwa um 37 %, der Einfluss einer Halbierung des Wasserstoffgehaltes ist mit einer Herabsetzung des Reduktionsgrades um 34 % vergleichbar.



**Abbildung 4-9:** Reduktionsgrad abhängig von Chargiergeschwindigkeit und Wasserstoffkonzentration

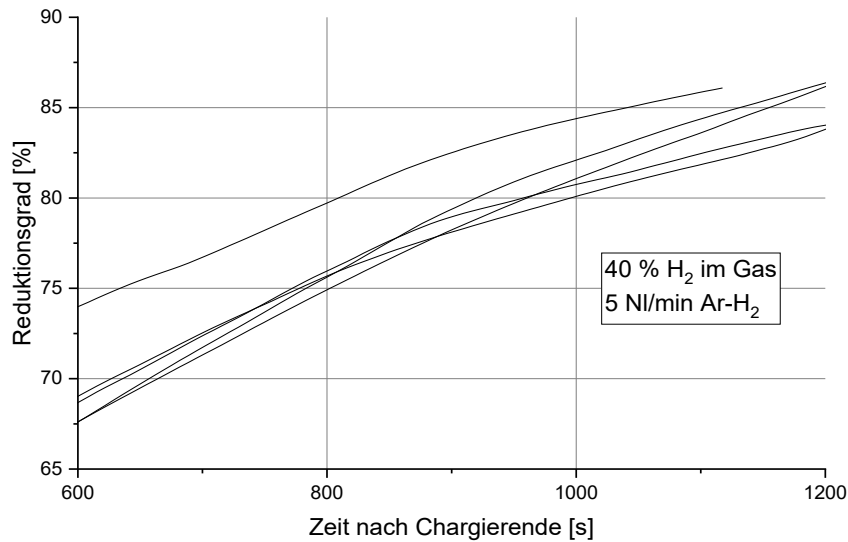
Der erzielte Reduktionsgrad am Ende der Chargierung zeigt großen Einfluss auf den weiteren Reduktionsverlauf. **Abbildung 4-10** zeigt, dass bei der Nachreduktion ein niedriger Ausgangswert zu einer hohen Steigung führt. Nach etwa 16 Minuten Reduktion liegen dadurch die Reduktionsgrade ausgehend von 20 bis 50 % etwa auf selbem Niveau von 80 %. Bei einem sehr hohen Ausgangswert aus der Chargierphase wie 76,6 % ist die Steigung der Nachreduktion sichtbar geringer als bei den Versuchen ausgehend von niedrigeren Werten. Aufgrund des schnellen Erreichens von 80 % ist die Nachreduktion dieses Versuches aber schnell abgeschlossen.





**Abbildung 4-10:** Reduktionsgrad der Nachreduktionsphase

Ein interessanter Aspekt zeigt sich ab einem Reduktionsgrad von etwa 80 %. Wie in **Abbildung 4-11** zu sehen ist, sinkt die Reduktionsgeschwindigkeit merklich ab. Bei diesen hohen Reduktionsgraden ist eine Änderung der Kinetik zu vermuten. Dabei werden Transportvorgänge in der Schmelzphase immer wichtiger und behindern schnelle Reaktionen, wodurch sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ändert. Ebenso hat der stark wandernde Lichtbogen Einfluss darauf, dieser bevorzugt den Kontakt mit Eisen aufgrund dessen höherer Leitfähigkeit. Mit steigendem Eisenanteil im Tiegel erreicht der Plasmakegel daher seltener Bereiche oxidischer Zusammensetzung. Souza Filho et al. [7] schreiben hierzu auch von schlechterer Flotationswirkung von Wüstit bei sinkendem Anteil.



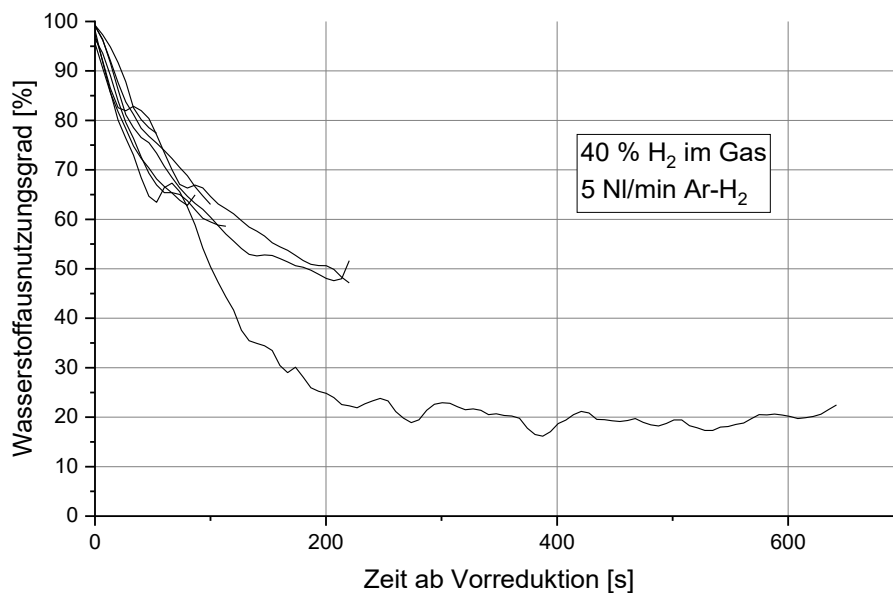
**Abbildung 4-11:** Knick im Reduktionsgrad bei RED ~ 80 %

### 4.2.3 Gasausnutzungsgrad

Der Gasausnutzungsgrad gibt an, welcher Anteil des zugeführten Wasserstoffes, die Oxide reduziert und zu Wasserdampf reagiert. Dadurch ist ein direkter Vergleich des Wasserstoffverbrauches bei Verwendung unterschiedlicher Parameter möglich. Die Gasausnutzungsgrade werden in weiterer Folge für jede Teilperiode gesondert sowie gesammelt über den ganzen Prozess betrachtet.

**Abbildung 4-12** zeigt die Gasausnutzung des Wasserstoffes während der Vorreduktion. Mit Start der Wasserstoffzufuhr liegt in dieser Phase anfangs ein sehr hoher Wert von fast 100 % vor, der aber auf das träge Messsystem zurückzuführen ist. Im Reaktorinnenraum liegt zuvor eine reine Argonatmosphäre vor, in welcher der Wasserstoff anfänglich stark verdünnt wird, wodurch in der Gasmassenspektrometrie eine geringe Konzentration gemessen und daher ein hoher Gasausnutzungsgrad errechnet wird. Dieser sinkt in weiterer Folge aber stark ab. Bei sämtlichen Hauptversuchen liegt während der Vorreduktionsphase eine Wasserstoffkonzentration von 40 % vor. Daher sind deren Verläufe des Gasausnutzungsgrades auch vergleichbar. Die negative Steigung flacht hier in ähnlichem Maße ab. Kleinere Buckel lassen sich auf das Aufschmelzen des noch festen Erzes durch den wandernden Lichtbogen und dessen Reduktion zurückführen. Davon abgesehen zeigen die Gasausnutzungsgrade dieser Phase sehr stabile Verläufe.

Lediglich der Versuch mit besonders langer Vorreduktionszeit, bei welchem in dieser Phase ein hoher Reduktionsgrad von 90 % angestrebt wurde, zeigt ein deutlich abweichendes Verhalten. Bei diesem kommt es erst sehr spät zur Abflachung des Verlaufes, woraus ein sehr niedriger Wasserstoffausnutzungsgrad folgt. Dadurch ist auch die Sauerstoffabbaurate mit 0,53 g/min sehr gering. Dieser Versuch zeigt jedoch weder in den Konzentrationen der weiteren Gase, dem Abbau der Grafitelektrode noch in der Videoaufnahme ein auffallendes Verhalten, daher ist der Grund für die Abweichung unklar.

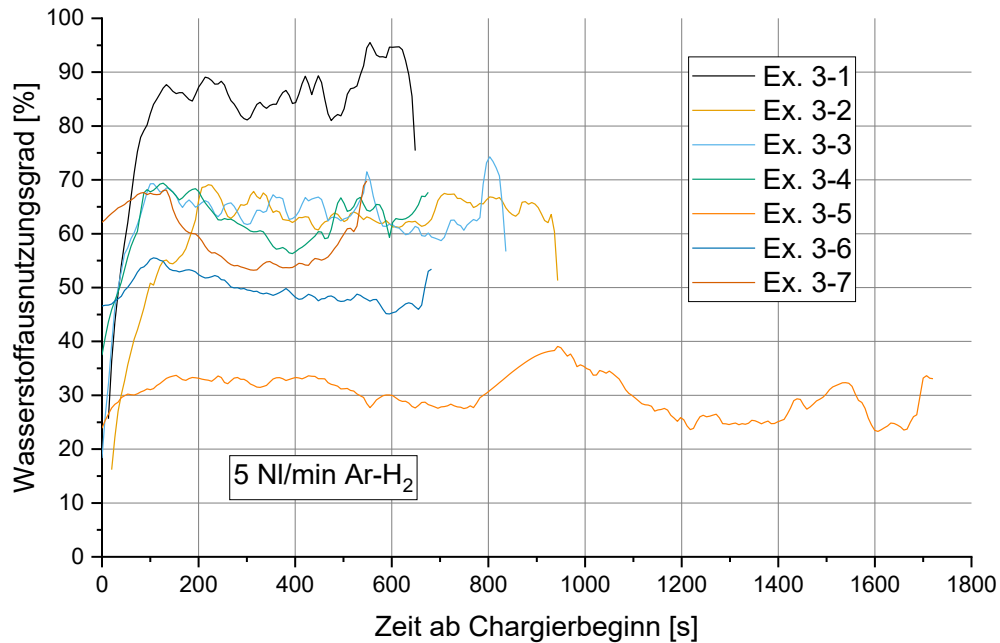


**Abbildung 4-12:** Gasausnutzung während der Vorreduktion

Zu Beginn der Chargierphase fällt der Gasausnutzungsgrad kurzzeitig ab, was auf Verwirbelungen im Reaktor durch das eingebrachte Eisenerz zurückzuführen ist. Bei einigen Hauptversuchen ist für die Chargierperiode eine Änderung der Wasserstoffkonzentration im zugeführten Gas vorgenommen worden. Diese veränderten Konzentrationen, welche zuvor in **Tabelle 4-II** ausgewiesen sind, benötigen ebenfalls einige Sekunden, um im Reaktorinnenraum und Abgassystem die neue Gaszusammensetzung einzustellen. Nach dieser Startphase stellt sich bei jedem Versuch ein gleichbleibendes Niveau ein. Kleinere Abweichungen stammen neben den im vorhergehenden Absatz genannten Gründen auch von zyklisch in den Reaktor chargiertem Erz.

Es zeigen sich beste Ausnutzungsgrade von teilweise über 90 % bei einer Kombination von niedrigem Wasserstoffgehalt und hoher Chargierrate. Hier liegen, wie zuvor gezeigt, sehr niedrige Reduktionsgrade von etwa 20 % während dieser Phase vor. Nach dem Baur-Glässner-Diagramm, siehe zuvor in **Abbildung 2-6**, kann dadurch nur bis zum Wüstit reduziert

werden. Bei besonders langsamer Eisenerzzufuhr und hohem Wasserstoffanteil dauert die Chargierphase etwa 29 Minuten bei geringer Ausnutzung von etwa 30 %.



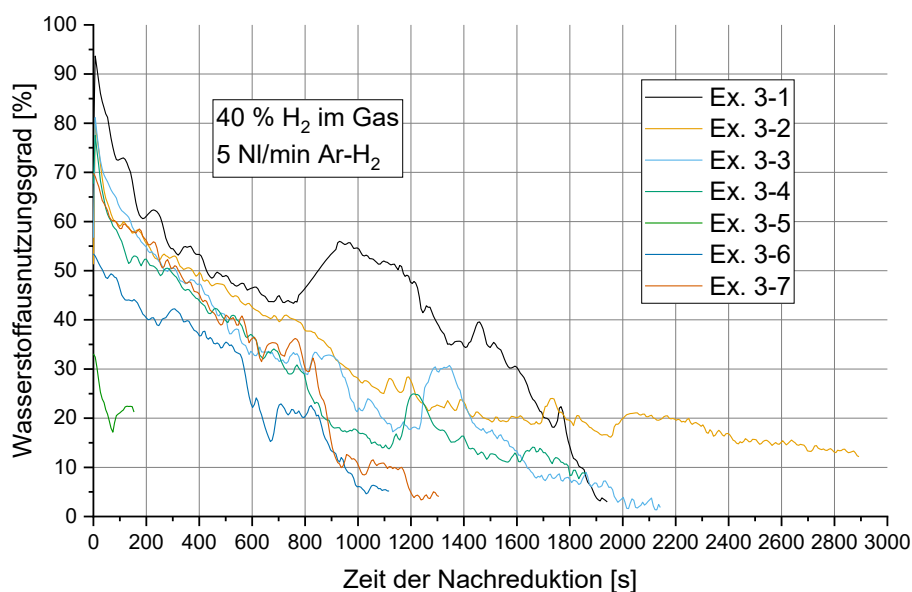
**Abbildung 4-13:** Gasausnutzung während der Chargierung

Das zugeführte Gas ist in der Nachreduktionsphase bei allen Hauptversuchen einheitlich 40 % Wasserstoff bei 5 NI/min Ar-H<sub>2</sub>-Gemisch. Nach Beendigung der Chargierphase zeigt der Gasausnutzungsgrad eine konstante negative Steigung auf. In den ersten zehn bis zwölf Minuten ist die Form der Verläufe sehr vergleichbar und zueinander parallel. Die Versuche mit abgesenkten Wasserstoffkonzentrationen während der Chargierphase führen in der Nachreduktion zu etwas höheren Gasausnutzungsgraden. Im Zeitraum von 800 bis 1000 Sekunden ist bei den meisten Versuchen ein Abfallen der Kurve zu sehen. In diesem Bereich befindet sich wie zuvor gezeigt der Reduktionsgrad um 80 %. Dabei kommt es durch das Absinken des Wüstitanteils zu geringerer Flotation dessen sowie den bevorzugten Kontakt des Lichtbogens mit dem elektrisch besser leitfähigen Eisen zu einer Hemmung der Kinetik und Behinderung von Transportvorgängen in der Schmelzphase. Wie **Abbildung 4-14** zeigt, ist ein hoher Ausnutzungsgrad zu Beginn der Nachreduktion durchschnittlich auch mit einer längeren Dauer verbunden. Diese Phase endet, sobald die Abgasanalyse keine signifikanten Konzentrationsänderungen zeigt. Dabei liegt der gemessene Wasserstoffgehalt im Abgas bei 38 %.

Bei dem Versuch Ex. 3-5 ist der Lichtbogen während dieser Phase abgerissen und wurde nicht mehr gezündet. Der Reduktionsgrad liegt hier am Ende bei 81,4 % wie schon in

**Abbildung 4-10** gezeigt. Der Wasserstoffausnutzungsgrad beträgt dabei etwa 21 %, was noch deutlich höher ist als bei Abschluss der anderen Versuche, welche am Ende Ausnutzungsgrade von 1 bis 8 % zeigen.

Auch bei Versuch Ex. 3-1 ist der Lichtbogen während der Nachreduktion abgerissen. Hier konnte dieser jedoch wieder gezündet werden, der Wasserstoffausnutzungsgrad lag danach aber deutlich höher. Zwischen Abriss und Neuzündung wurde der Reaktor mit Argon gekühlt. Daher wurde, wie bereits oben in Kapitel 3.5 beschrieben, der Bereich zwischen Neuzündung und Einstellung eines konstanten Wasserstoffniveaus regressiert.



**Abbildung 4-14:** Gasausnutzung in der Nachreduktionsphase

#### 4.2.4 Spezifischer Wasserstoffverbrauch und Prozessdauer

Bei industriellen Prozessen spielen Ressourceneffizienz und Produktionsleistung eine wichtige Rolle. Wie bereits zuvor gezeigt, haben Chargierrate und Wasserstoffgehalt während der Chargierphase großen Einfluss auf den Gasausnutzungsgrad sowie die Prozessdauer. Diese Punkte werden hier systematisch behandelt.

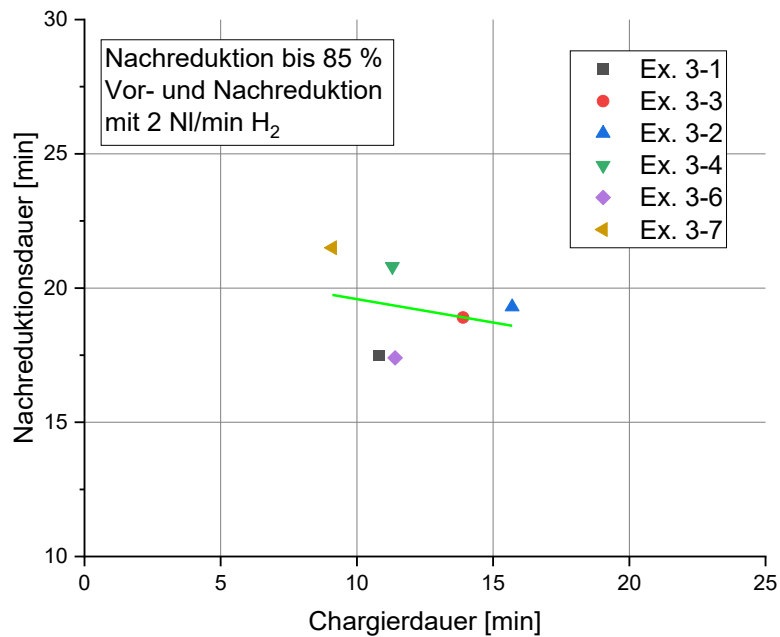
Die einzelnen Versuche erzielen unterschiedliche Reduktionsgrade am Ende des Prozesses. Aus diesem Grund ist als Vergleichspunkt RED=85 % ausgewählt. Dieser ist mit 81,4 % lediglich von dem Versuch Ex. 3-5 aufgrund des abgerissenen Lichtbogens nicht erreicht worden.

Diese Prozesszeiten sind in **Tabelle 4-V** angeführt. Der Mittelwert der gesamten Prozessdauer bis zu einem Reduktionsgrad von 85 % beträgt 38,6 Minuten, wobei die meisten Versuche sehr nahe an diesem liegen. Der Versuch mit der geringsten Wasserstoffkonzentration Ex. 3-1 erzielt das Minimum der Versuchsdauer mit 34,3 Minuten. Ein durch kurze Vorreduktionszeit erreichter niedriger Vorreduktionsgrad verbunden mit hoher Chargierrate und hoher Gasausnutzung in der Nachreduktion ermöglicht dieses Ergebnis. Hingegen resultiert aus den gegenteiligen Parametern niedrige Sauerstoffzufuhr rate und hohes Wasserstoffangebot während der Chargierphase eine besonders lange Prozessdauer.

Die Dauer der Vorreduktionen sind bereits in **Tabelle 4-II** und Kapitel 4.2.1 angeführt. Die Länge der Chargierphase ist über den eingestellten Wert der Dosiereinrichtung bereits im Versuchsprogramm zumindest grob vorgegeben. Die Nachreduktion, abgesehen von dem sehr kurzen Wert von 2,6 Minuten bei einem sehr hohen Reduktionsgrad während der Chargierung, zeigt Werte um 20 Minuten. Dabei ist in **Abbildung 4-15** ein Trend zu erkennen, nach welchem kurze Chargierphasen zu längeren Nachreduktionsphasen neigen. Dabei ist jedoch die Summe dieser beiden bei hoher Sauerstoffzufuhr rate deutlich geringer. Aufgrund des abgebrochenen Versuches Ex. 3-5 und dessen geringeren Reduktionsgrades ist dieser von der Grafik und der Ermittlung des Mittelwertes der Prozessdauer ausgenommen.

**Tabelle 4-V:** Dauer der Hauptversuche bis 85 % Reduktionsgrad

Bezeichnung	Dauer Chargierung [min]	Dauer Nachreduktion [min]	Dauer Prozess [min]
Ex. 3-1	10,8	17,5	34,3
Ex. 3-2	15,7	19,3	44,2
Ex. 3-3	13,9	18,9	39,3
Ex. 3-4	11,3	20,8	39,3
Ex. 3-5	28,7	2,6 (RED=81,4 %)	47,0
Ex. 3-6	11,4	17,4	37,4
Ex. 3-7	9,1	21,5	37,2
MW (ohne Ex. 3.5)	-	-	38,6



**Abbildung 4-15:** Zusammenhang der Dauer von Chargier- und Nachreduktionsperiode

Auch beim gemittelten Gasausnutzungsgrad zeigen sich ähnliche Ergebnisse, welche in **Tabelle 4-VI** angeführt sind. Bei dem ersten angeführten Versuch, bei welchem ein Vorreduktionsgrad von 20 % angestrebt und 22,4 % erreicht wurde, sind die Ausnutzungsgrade am höchsten. Dies lässt sich auf den niedrigen Reduktionsgrad zurückführen, welcher zu einer starken Steigung in der Nachreduktion und damit guter Ausnutzung sowie kurzen Prozesszeiten führt. Mit steigendem Wasserstoffangebot während der Chargierung sinkt auch systematisch dessen Ausnutzungsgrad. Mit steigendem Sauerstoffangebot durch höhere Chargieraten kann dem jedoch wiederum teilweise entgegengewirkt werden.

**Tabelle 4-VI:** Gemittelte Wasserstoffausnutzungsgrade

Bezeichnung	Gasausnutzung Vorreduktion [%]	Gasausnutzung Chargierung [%]	Gasausnutzung Nachreduktion [%]
Ex. 3-1	87,7	82,4	55,1
Ex. 3-2	63,2	60,3	36,8
Ex. 3-3	74,4	62,7	40,7
Ex. 3-4	71,5	61,7	35,4

**Tabelle 4-VI:** Gemittelte Wasserstoffausnutzungsgrade

Bezeichnung	Gasausnutzung Vorreduktion [%]	Gasausnutzung Chargierung [%]	Gasausnutzung Nachreduktion [%]
Ex. 3-5	30,5	30,1	22,9 (RED=81,4%)
Ex. 3-6	65,3	49,6	30,0
Ex. 3-7	78,2	59,4	33,3

Der zuvor in Kapitel 3.4 berechnete theoretische Wasserstoffbedarf beträgt 38,34 NI/100 g Erz für eine vollständige Reduktion. Bei dem Vergleichswert von RED=85 % und den bei diesen Versuchen kohlenstoffbedingten Reduktionsgraden von durchschnittlich 12 % werden 73 % von einer vollständigen Reduktion mittels Wasserstoffes durchgeführt. Daraus errechnet sich ein für diesen Vorgang benötigtes stöchiometrisch Wasserstoffvolumen von 27,98 NI/100 g Erz.

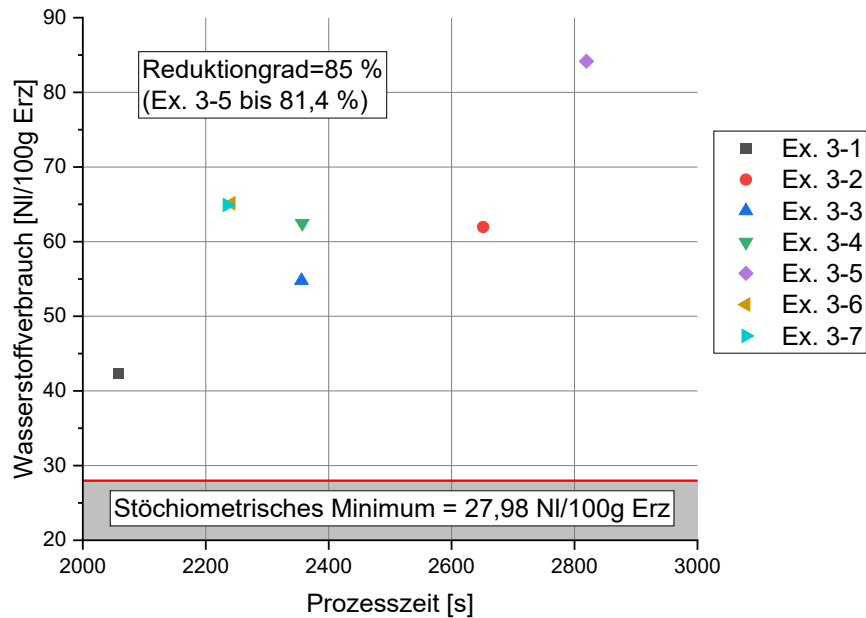
Die verbrauchten Wasserstoffvolumina je 100 g Erz sind in **Tabelle 4-VII** zu sehen. Wie zuvor erwähnt variiert die Dauer der Nachreduktion bei den Hauptversuchen um den Mittelwert von 20 Minuten. Bei kurzer Dauer der Chargierphase mit niedrigen Wasserstoffgehalt zeigen sich daher große Vorteile beim gesamten dem Reaktor zugeführten Wasserstoff. Je länger hingegen die Chargierphase dauert und je höher die Wasserstoffkonzentration dabei ist desto höher ist der gesamte Wasserstoffverbrauch.

**Tabelle 4-VII:** Spezifischer Wasserstoffverbrauch nach Phasenphasen

Bezeichnung	H <sub>2</sub> Vorred [NI/100 g]	H <sub>2</sub> Charg [NI/100 g]	H <sub>2</sub> Nachred [NI/100 g]	H <sub>2</sub> Gesamt [NI/100 g]
Ex. 3-1	2,00	5,41	34,95	42,36
Ex. 3-2	7,58	15,74	38,63	61,95
Ex. 3-3	3,12	13,94	37,73	54,80
Ex. 3-4	4,02	16,91	41,52	62,45
Ex. 3-5	21,94	58,14	5,20	85,28
Ex. 3-6	7,56	22,73	34,83	65,13
Ex. 3-7	3,57	18,26	43,07	64,90



**Abbildung 4-16** fasst die Ergebnisse zu Wasserstoffverbrauch und Prozessdauer zusammen. Diese Grafik zeigt ebenfalls, dass die Kombination einer niedrigen Wasserstoffkonzentration während der Chargierphase mit hohen Zufuhraten optimale Ergebnisse erzielt.



**Abbildung 4-16:** Wasserstoffverbrauch und Prozessdauer der Hauptversuche

Bei Nutzung eines industriellen Prozesses ist es daher wirtschaftlich, den nicht reagierten Wasserstoff wieder in den Prozess zurückzuführen. Dazu muss das Abgas von CO<sub>2</sub>, CO, Wasserdampf sowie Staub befreit werden. Auch Argon oder ein anderes lichtbogenstabilisierendes Gas wie Stickstoff kann im Prozess rückgeführt werden. Im besten Fall sind daher lediglich 33,9 % zurückzuführen, im schlechtesten Fall 67,2 %. Das Kohlenmonoxid kann hierbei nachverbrannt werden.

**Tabelle 4-VIII** stellt die Ergebnisse der Hauptversuche dar. Neben dem in der Charierperiode eingestelltem Wasserstoffgehalt und dem dabei zugeführten Sauerstoff über das Erz sind auch die Gesamtdauer des Prozesses und der spezifischen Wasserstoffverbrauch angeführt.

**Tabelle 4-VIII:** Ergebnisse des Hauptversuche bis RED=85 %

Bezeichnung	Wasserstoffgehalt Chargierperiode [%]	Sauerstoffzufuhr- rate [g/min]	Dauer Prozess [min]	H <sub>2</sub> Verbrauch [NI/100 g]
Ex. 3-1	10	1,85	34,3	42,36
Ex. 3-2	20	1,4	44,2	61,95
Ex. 3-3	20	1,46	39,3	54,80
Ex. 3-4	30	1,75	39,3	62,45
Ex. 3-5	40	0,71	47,0	85,28
(RED=81,4%)				
Ex. 3-6	40	1,79	37,4	65,13
Ex. 3-7	40	2,23	37,2	64,90

### 4.3 Reduktionskonstante

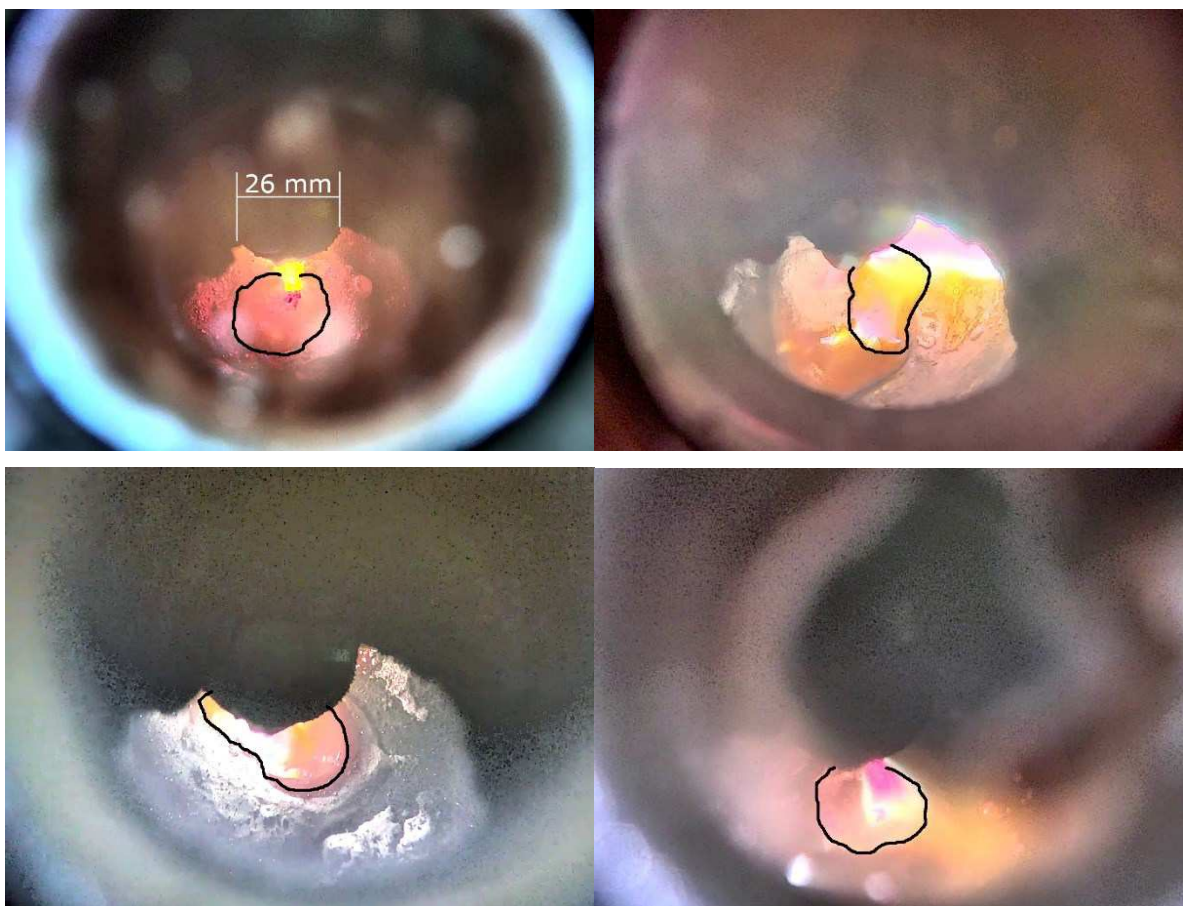
Die Reduktionsgeschwindigkeit beschreibt den Umsatz des Prozesses als zeit- und oberflächenabhängigen Wert. Die darin enthaltene Reduktionskonstante stellt dabei den Zusammenhang mit den Partialdrücken von Wasserstoff und Wasserdampf sowie deren Gleichgewicht dar. Wie bereits zuvor in 2.3 gezeigt geben Nagasaka et al. [15] folgenden Wert für 1673 K an:

$$r = k_a[H_2] \left( P_{H_2} - \frac{P_{H_2O}}{K'_H} \right) = 1,6 * 10^{-6} \left( P_{H_2} - \frac{P_{H_2O}}{K'_H} \right) \quad (4-3)$$

- r ..... Reaktionsgeschwindigkeit [kg-Sauerstoff/m<sup>2</sup>s]
- k<sub>a</sub>[H<sub>2</sub>] ..... Geschwindigkeitskonstante Wüsttit/H<sub>2</sub> [kg-Sauerstoff/m<sup>2</sup> s Pa]
- P<sub>H<sub>2</sub></sub>, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ..... Partialdruck von Wasserstoff, Wasserdampf [Pa]
- K'<sub>H</sub> ..... Partialdruckverhältnis (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>) im Gleichgewicht [1]

Zur Bestätigung der Plausibilität dieses Wertes sind aus den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wegen der konstanten Abgaszusammensetzung während der Chargierphase alle Versuche mit 40 % Wasserstoff herangezogen worden, da hier die größte

Datenbasis verfügbar ist. Der erste zu betrachtende Faktor ist die Reaktionsoberfläche, für welche die schmelzflüssige Oberfläche der Oxidschmelze angenommen wird. Die Hohlelektrode, welche auf den Aufnahmen der Kamera zu sehen ist, hat einen Durchmesser von 26 mm. Dieser Wert dient dabei als Anhaltspunkt zur Abschätzung der Hauptabmessungen des Schmelzbades. Die Berechnung dabei folgt den Formeln für den Flächeninhalt von Kreis beziehungsweise Ellipse über den Durchmesser oder die Hauptachsen. **Abbildung 4-17** zeigt vier der ausgemessenen Versuche. Die daraus berechnete Reduktionsoberfläche beträgt bei diesen Versuchen durchschnittlich 452 mm<sup>2</sup> mit Werten zwischen 377 und 531 mm<sup>2</sup>.



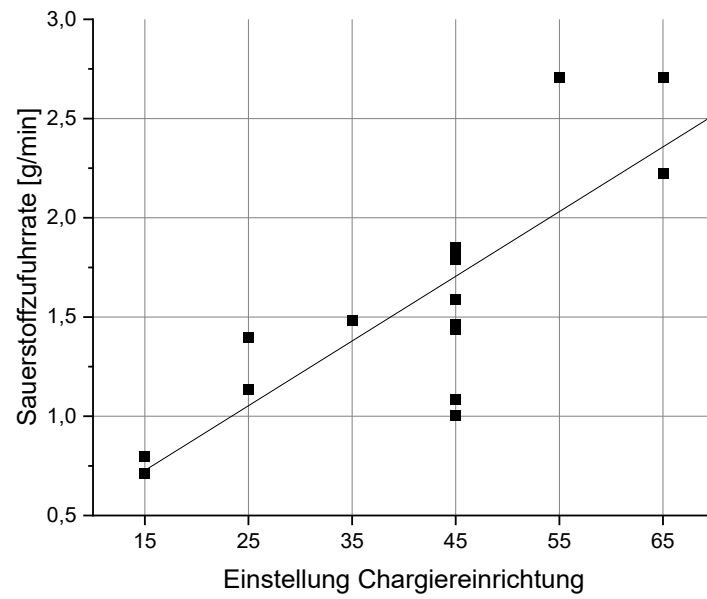
**Abbildung 4-17:** Vermessung der Reaktionsfläche

Gemäß **Abbildung 4-6** beträgt der durchschnittliche Sauerstoffaustrag während der Chargierphase 0,75 g/min bei 40 % Wasserstoffzufuhr. Die im Abgas gemessenen Anteile an Wasserstoff und der berechnete Wasserdampf betragen durchschnittlich 25,1 % H<sub>2</sub> sowie 14,9 % Wasserdampf, die korrespondierenden Partialdrücke bei Normaldruck entsprechen 25,4 kPa beziehungsweise 15,1 kPa. Das Partialdruckverhältnis im Gleichgewicht ist jedoch schwierig zu ermitteln, da die Temperatur nicht bekannt ist. Im Lichtbogen selbst herrschen,

wie von Seftjani [46] gemessen, Temperaturen über 13000 K., hingegen liegt die Temperatur am Rande der angenommenen Reaktionszone nur knapp über dem Schmelzpunkt von Eisen mit 1536°C. Für die Berechnung ist daher eine durchschnittliche Temperatur von 1600 °C herangezogen worden. Nach dem Baur-Glässner-Diagramm, siehe **Abbildung 2-6**, liegt hier das Gleichgewicht bei 58 % Wasserstoff, was mit einem Partialdruckverhältnis von 0,724 korrespondiert. Die hieraus ermittelte Geschwindigkeitskonstante beträgt durchschnittlich  $9,36 \cdot 10^{-6}$  kg-Sauerstoff/m<sup>2</sup> s Pa. Dieser Wert liegt verglichen mit jenem von Nagasaka et al. [15] um etwa eine Größenordnung höher. Die teilweise vorliegenden höheren Temperaturen sowie die mit der Nutzung von Plasma verbundenen angeregten oder ionisierten Wasserstoffatome können hierfür als Grund angenommen werden. Mit einem Maximum von  $1,76 \cdot 10^{-5}$  kg-Sauerstoff/m<sup>2</sup> s Pa bei hoher H<sub>2</sub>-Ausnutzung können diese Werte daher als valide angesehen werden.

#### 4.4 Fehleranfälligkeit der Chargiergeschwindigkeit

Die Problematik der Chargiergeschwindigkeit ist bei sämtlichen Versuchsreihen vorhanden. Die vom Hersteller der Dosiereinrichtung angegebene Linearität ist zwar sichtbar, um die Regressionsgerade selbst liegt aber eine sehr breite Streuung vor. Bei einer Einstellung von 45 resultieren dabei Zufuhrraten zwischen 1,0 und 1,84 g/min. Weiters liegt die Sauerstoffzufuhr bei dem Versuch mit einer Einstellung von 55 deutlich höher als erwartet und deckt sich mit einem Ergebnis bei einem Wert von 65. Das für die Versuche genutzte Erz neigt stark zu Brückenbildung, diese konnte durch Vorheizen im Trockenschrank bei 120 °C zumindest teilweise vermindert werden. Weiters zeigt das Feinsterz auch starke adhäsive Eigenschaften, wodurch dieses an der Dosiereinrichtung haftet, weshalb dieses schlecht förderbar ist. **Abbildung 4-18** stellt diese Problematik mit Werten der Vor- und Hauptversuchsreihe dar. Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgerade R<sup>2</sup> liegt dabei nur bei 66,6 %.



**Abbildung 4-18:** Sauerstoffzufuhr abhängig von der Einstellung der Chargiereinrichtung

## 5 Conclusio

Die vorliegende Arbeit beurteilt aufbauend auf vorhergehende Publikationen und Hochschulschriften zur kontinuierlichen Chargierung von Feinsterz in der Wasserstoffplasmaschmelzreduktion die beiden Parameter Chargierrate und Wasserstoffkonzentration. Das Hauptaugenmerk der Auswertung liegt dabei auf dem spezifischen Wasserstoffverbrauch sowie der Prozessdauer. Aus den Ergebnissen lässt sich dabei folgendes ableiten:

- Sowohl die Chargierrate als auch die Wasserstoffkonzentration während der Chargierung beeinflussen den Reduktionsgrad innerhalb dieser Phase stark. Eine Verdoppelung der Chargierrate zeigt im betrachteten Bereich eine vergleichbare Änderung des in der Chargierperioden erzielten Reduktionsgrades wie die Halbierung der Wasserstoffkonzentration.
- Die bei den Hauptversuchen angepeilten Vorreduktionsgrade konnten nur bedingt erzielt werden. Hier kam es vor allem zu Abweichungen von der erwarteten Sauerstoffabbaurate.
- Bei den Hauptversuchen konnten während der Chargierphase durchaus konstante Reduktionsgrade gehalten werden, während diese in den Vorversuchen Änderungen bis zu 35 Prozentpunkte zeigten.
- Niedrige Wasserstoffkonzentrationen in der Chargierphase verbunden mit hohen Chargiergeschwindigkeiten führen zu guten Gasausnutzungsgraden. Diese Versuche zeigen auch kürzere Prozesszeiten
- Niedrige Erzzufuhrdaten und die damit verbundenen langen Chargierperioden verkürzen durch den dabei erreichten hohen Reduktionsgrad

---

Nachreduktionsphasen, in Summe dauert jedoch Versuche mit langsamer Chargierung länger als bei hohen Erzzufuhrdaten.

- Hohe Chargierdaten und niedrige Wasserstoffkonzentrationen während der Chargierung zeigten dank hohen Gasausnutzungsgrades und kurzer Prozessdauer auch die geringsten Verbräuche. Mit 10 % Wasserstoffgehalt während des Chargierens und hoher Zufuhrdaten wurden mit 42,36 Ni/100 g Erz für eine Reduktionsgrad von 85 % die besten Ergebnisse erzielt. Als Maximum wurden 85,28 Ni/100 g Erz bei niedrigster Chargierdaten und 40 % Wasserstoff gemessen. Das theoretische Minimum bei einem Gasausnutzungsgrad von 100 % und einem Reduktionsgrad von 85 % des bei diesen Versuchen genutzten Erzes beträgt 27,98 Ni/100 g Erz.
- Der nicht reagierte Wasserstoff sowie die lichtbogenstabilisierenden Gase Argon oder Stickstoff können in industriellen Prozessen nach Abscheidung von Stäuben, CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in den Prozess rückgeführt werden. Hierzu können Filter, Kondensatoren und Polymermembranen dienen. Im optimalen Fall wären hier 33,9 % des eingesetzten Wasserstoffes zurückzuführen, im schlechtesten Fall jedoch 67,2 %.
- Die von Nagasaka et al. [15] für Argon-Wasserstoff-Gemische ermittelte Reduktionskonstante von  $1,6 \cdot 10^{-6}$  kg-Sauerstoff/m<sup>2</sup> s Pa bei 1673 K wurde im Zuge dieser Arbeit mit durchschnittlich  $9,36 \cdot 10^{-6}$  kg-Sauerstoff/m<sup>2</sup> s Pa berechnet. Aufgrund der höheren Temperaturen und des zumindest teilweise ionisierten Wasserstoffes kann dies als valide angesehen werden.
- Weiters kann eine Vielzahl weiterer Faktoren Kinetik, Ausbeute und Prozessdauer beeinflussen. Einige davon sind im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben.

## 5.1 Ausblick

Die Wasserstoffplasmaschmelzreduktion HPSR zählt zu den wesentlichen Technologien für eine CO<sub>2</sub>-emissionsfreie Zukunft. Mit dem Projekt SuSteel sowie dem K1-MET Projekt 3.1 (Fundamentals of hydrogen reduction) wurde in weiteren Forschungsprojekten im Zeitraum des Verfassens dieser Arbeit ein Upscaling des Prozesses durch einen Reaktor mit einer Schmelzleistung von 100 kg bei der voestalpine Stahl Donawitz GmbH durchgeführt. Bei diesem sollen weiterhin unter wissenschaftlicher Beteiligung des Lehrstuhls für Eisen- und Stahlmetallurgie die Industrietauglichkeit sowie ideale Parameter ermittelt werden, um diese Reduktionsform zu einer wirtschaftlichen und CO<sub>2</sub>-neutralen Alternative zu entwickeln.

In weiterer Folge muss, um diesen Prozess industriell einsatzfähig zu machen, auch ein kontinuierlicher Betrieb durch Abstechen des Rohstahls ermöglicht werden. Eine Koppelung der Abgasanalyse mit der chemischen Zusammensetzung und der Masse des chargierten Erzes kann hierbei eine on-line Regelung des Prozesses ermöglichen.

Für tiefergehende Versuche zu den in dieser Arbeit behandelten Aspekten an dem Versuchsreaktor des Lehrstuhls ist unter anderem eine konstante und präzisere Zufuhrmöglichkeit für das Feinsterz notwendig. Breitere Versuchsreihe mit Wiederholungsversuchen, um die gezeigten Ergebnisse zu validieren, sind ebenfalls von Vorteil. Dabei ist unter anderem der Zusammenhang zwischen den Zeitspannen der Chargier- und der Nachreduktionsperiode von Interesse.



## Literaturverzeichnis

- [1] World Steel Association, World Steel in Figures. World Steel Association, Brüssel (2021).
- [2] European Commission, 2021\_Euopean Commission\_Towards competitive and clean European steel. European Commission, 2021, Brüssel (2021).
- [3] D. Leeson, N. Mac Dowell, N. Shah, C. Petit and P.S. Fennell, A Techno-economic analysis and systematic review of carbon capture and storage (CCS) applied to the iron and steel, cement, oil refining and pulp and paper industries, as well as other high purity sources. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 61 (2017), pp. 71–84. doi:10.1016/j.ijggc.2017.03.020
- [4] M. Flores-Granobles and M. Saeys, Minimizing CO<sub>2</sub> emissions with renewable energy: a comparative study of emerging technologies in the steel industry. *Energy Environ. Sci.* 13 (2020), 7, pp. 1923–1932. doi:10.1039/D0EE00787K
- [5] Eurofer AISBL, Low Carbon Roadmap: PATHWAYS TO A CO<sub>2</sub>-NEUTRAL EUROPEAN STEEL INDUSTRY, Eurofer AISBL, Brüssel (2019).
- [6] H.L. Gilles and C.W. Clump, Reduction of Iron Ore with Hydrogen in a Direct Current Plasma Jet. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 9 (1970), 2, pp. 194–207. doi:10.1021/i260034a007
- [7] I.R. Souza Filho, Y. Ma, M. Kulse, D. Ponge, B. Gault, H. Springer and D. Raabe, Sustainable steel through hydrogen plasma reduction of iron ore: Process, kinetics, microstructure, chemistry. *Acta Materialia* 213 (2021), pp. 116971. doi:10.1016/j.actamat.2021.116971

- [8] J. Schenk, Special Metallurgical Process Technology. Lecture Special Metallurgical Process Technology, Leoben (2021).
- [9] E. Bäck, Schmelzreduktion von Eisenoxiden mit Argon-Wasserstoff-Plasma. Dissertation, Leoben (1998).
- [10] Y. Nakamura, M. Ito and H. Ishikawa, Reduction and dephosphorization of molten iron oxide with hydrogen-argon plasma. *Plasma Chem Plasma Process* 1 (1981), 2, pp. 149–160.
- [11] K. Kamiya, N. Kitahra, I. MORINAKA, M. OZAWA, K. SAKURAYA and M. TANAKA, Reduction of Molten Iron Oxide and FeO Bearing Slags by H<sub>2</sub>-Ar Plasma. *ISIJ Int.* 24 (1984), 1, pp. 7–16. doi:10.2355/isijinternational1966.24.7
- [12] S. Hayashi and Y. Iguchi, Hydrogen Reduction of Liquid Iron Oxide Fines in Gas-conveyed Systems. *ISIJ Int.* 34 (1994), 7, pp. 555–561.
- [13] J.F. Plaul, Schmelzreduktion von hämatitischen Feinerzen im Wasserstoff-Argon-Plasma. Dissertation, Leoben (2005).
- [14] E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie (2019), Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- [15] T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-Ya, Interfacial kinetics of hydrogen with liquid slag containing iron oxide. *Metall and Materi Trans B* 31 (2000), 5, pp. 945–955.
- [16] M. Seftejani, Reduction of hematite using hydrogen plasma smelting reduction. Dissertation, Leoben (2020).
- [17] P.J. Bruggeman, N. Sadeghi, D.C. Schram and V. Linss, Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: a review. *Plasma Sources Sci. Technol.* 23 (2014), 2, pp. 23001. doi:10.1088/0963-0252/23/2/023001
- [18] K.C. Sabat and A.B. Murphy, Hydrogen Plasma Processing of Iron Ore. *Metall and Materi Trans B* 48 (2017), 3, pp. 1561–1594.
- [19] Y. Zhang, W. Ding, S. Guo and K. Xu, Reduction of metal oxide in nonequilibrium hydrogen plasma. *Shanghai Jinshu(Shanghai Metals)* 26 (2004), 4, pp. 17–20.
- [20] T.R. Carson, The Vibrational and Rotational Excitation of Molecular Hydrogen by Electron Impact. *Proc. Phys. Soc. A* 67 (1954), 10, pp. 909–916. doi:10.1088/0370-1298/67/10/308

- [21] W.M. Shaub, J.W. Nibler and A.B. Harvey, Direct determination of non-Boltzmann vibrational level populations in electric discharges by CARS. *J. Chem. Phys.* 67 (1977), 5, pp. 1883. doi:10.1063/1.435118
- [22] P. Capezzuto, F. Cramarossa, R. D'Agostino and E. Molinari, Dissociation of molecular hydrogen in gas discharges of moderate pressure. Role of vibro-rotational excitation. *J. Phys. Chem.* 79 (1975), 15, pp. 1487–1496. doi:10.1021/j100582a002
- [23] M. Mihovsky, Thermal plasma application in metallurgy. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 45 (2010), 1, pp. 3–18.
- [24] L. Ji, C. Wang, W. Wu, C. Tan, G. Wang and X.-M. Duan, Spheroidization by plasma processing and characterization of stainless steel powder for 3D printing. *Metallurgical and Materials Transactions A* 48 (2017), 10, pp. 4831–4841.
- [25] X. Guo, J. Yu, Y. Zhang, L. Liu, X. Li, H. Liao and Z. Ren, Deep deoxidization from liquid iron by hydrogen plasma arc melting. *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018), 27, pp. 12153–12157.
- [26] P. Rajput, B. Bhoi, S. Sahoo, R.K. Paramguru and B.K. Mishra, Preliminary investigation into direct reduction of iron in low temperature hydrogen plasma. *Ironmaking & Steelmaking* 40 (2013), 1, pp. 61–68.
- [27] A. Piel, *Plasma Physics: An introduction to laboratory, space, and fusion plasmas.* Berlin, Heidelberg (2010), Springer Berlin Heidelberg.
- [28] K. Hassouni, T.A. Grotjohn and A. Gicquel, Self-consistent microwave field and plasma discharge simulations for a moderate pressure hydrogen discharge reactor. *Journal of Applied Physics* 86 (1999), 1, pp. 134–151. doi:10.1063/1.370710
- [29] R.K. Janev, D. Reiter and U. Samm, *Collision processes in low-temperature hydrogen plasmas* (2003), Forschungszentrum, Zentralbibliothek Jülich.
- [30] M. Naseri Seftajani and J. Schenk, Thermodynamic of Liquid Iron Ore Reduction by Hydrogen Thermal Plasma. *Metals* 8 (2018), 12, pp. 1051.
- [31] D.E. Bullard and D.C. Lynch, Reduction of titanium dioxide in a nonequilibrium hydrogen plasma. *Metall and Materi Trans B* 28 (1997), 6, pp. 1069–1080. doi:10.1007/s11663-997-0061-z
- [32] H. Hiebler and J.F. Plaul, Hydrogen Plasma Smelting Reduction - an Option for Steelmaking in the Future. *Metalurgija* 43 (2004), 3, 155-162UR.

- [33] C.V. Robino, Representation of mixed reactive gases on free energy (Ellingharn-Richardson) diagrams. *Metall and Materi Trans B* 27 (1996), 1, pp. 65–69. doi:10.1007/BF02915078
- [34] K.C. Sabat, R.K. Paramguru and B.K. Mishra, Reduction of Copper Oxide by Low-Temperature Hydrogen Plasma. *Plasma Chem Plasma Process* 36 (2016), 4, pp. 1111–1124.
- [35] K.C. Sabat, P. Rajput, R.K. Paramguru, B. Bhoi and B.K. Mishra, Reduction of Oxide Minerals by Hydrogen Plasma: An Overview. *Plasma Chem Plasma Process* 34 (2014), 1, pp. 1–23.
- [36] A. Fridman, *Plasma Chemistry* (2008), Cambridge University Press.
- [37] P. Rajput, K.C. Sabat, R.K. Paramguru, B. Bhoi and B.K. Mishra, Direct reduction of iron in low temperature hydrogen plasma. *Ironmaking & Steelmaking* 41 (2014), 10, pp. 721–731.
- [38] K.C. Sabat, Iron production by hydrogen plasma. *J. Phys.: Conf. Ser.* 1172 (2019), pp. 12043.
- [39] M. Tanaka, M. Ushio and J.J. Lowke, Numerical study of gas tungsten arc plasma with anode melting. *Vacuum* 73 (2004), 3-4, pp. 381–389.
- [40] M. Tanaka and J.J. Lowke, Predictions of weld pool profiles using plasma physics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007), 1, R1-R23. doi:10.1088/0022-3727/40/1/r01
- [41] M.A. Zarl, M.A. Farkas and J. Schenk, A Study on the Stability Fields of Arc Plasma in the HPSR Process. *Metals* 10 (2020), 10, pp. 1394. doi:10.3390/met10101394
- [42] Sormann A., H. Hiebler and H. Presslinger, Smelting reduction of iron oxide by hydrogen (1990), 1
- [43] M. Naseri Seftajani and J. Schenk, Kinetics of molten iron oxides reduction using hydrogen. *La Metallurgia Italiana* 2018, 7/8, pp. 5–14.
- [44] B. HOU, H. ZHANG, H. LI and Q. ZHU, Study on Kinetics of Iron Oxide Reduction by Hydrogen. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 20 (2012), 1, pp. 10–17.
- [45] P.R. Behera, B. Bhoi, R.K. Paramguru, P.S. Mukherjee and B.K. Mishra, Hydrogen Plasma Smelting Reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Metall and Materi Trans B* 50 (2019), 1, pp. 262–270.
- [46] M. Naseri Seftajani, Reduction of hematite using hydrogen plasma smelting reduction. Dissertation, Leoben (2020).

- [47] K. Badr, Smelting of Iron Oxides Using Hydrogen Based Plasmas, Dissertation, Montanuniversität Leoben (2007).
- [48] M. Lemperle and A. Weigel, On the smelting reduction of iron ores with hydrogen-argon plasma. *Steel Research* 56 (1985), 9, pp. 465–469. doi:10.1002/srin.198500667
- [49] K. KATO, Y. SASAKI and T. SŌMA, Reduction of Molten Iron Oxide with CO Gas. *ISIJ Int.* 17 (1977), 9, pp. 532–533. doi:10.2355/isijinternational1966.17.532
- [50] F.K. MCTAGGART, Reduction of Silica in a Hydrogen Discharge. *Nature* 201 (1964), 4926, pp. 1320–1321. doi:10.1038/2011320a0
- [51] J. Cejka, Auswirkung der Zufuhr rate von Eisenerz auf die Reduktionsrate bei Verwendung von Wasserstoffplasmaschmelzreduktion. Bachelorarbeit, Leoben (2020).
- [52] M. Naseri Seftajani, J. Schenk, D. Spreitzer and M. Andreas Zarl, Slag Formation during Reduction of Iron Oxide Using Hydrogen Plasma Smelting Reduction. *Materials (Basel, Switzerland)* 13 (2020), 4, pp. 935.
- [53] Linde Gas GmbH, SICHERHEITSDATENBLATT Wasserstoff, verdichtet. Linde Gas GmbH, Stadl-Paura (2018).

# JULIAN FELIX CEJKA

Trillergasse 4/1/38 · 1210 Wien



## PERSÖNLICHE ANGABEN

---

<b>Familienstand</b>	ledig
<b>Staatsangehörigkeit</b>	Österreich
<b>Geburtsdatum</b>	27.10.1994
<b>Geburtsort</b>	Wien

## AUSBILDUNG

---

<b>2001–2005</b>	Volksschule Wien
<b>2005–2009</b>	Gymnasium Wien
<b>2009-2014</b>	HTL Wien
<b>2015-2020</b>	Bachelorstudium Metallurgie an der Montanuniversität Leoben
<b>2020-2021</b>	Masterstudium Metallurgie an der Montanuniversität Leoben
<b>Seit 2016</b>	Studium Wirtschaftsrecht an der Wirtschaftsuniversität Wien