

Juli 2012
84. Jahrgang
CITAH 84 (7)
941-1144 (2012)
ISSN 0009-286 X

www.CIT-journal.com

Chemie Ingenieur Technik

Verfahrenstechnik • Technische Chemie • Apparatewesen • Biotechnologie

7 | 2012

Themenheft:

SuPER – Sustainable
Production, Energy
and Resources

Gastherausgeber:

Thomas Hirth

Reprint

Herausgeber:

DECHEMA
GDCh
VDI-GVC

 WILEY-VCH



D 2048

Forschungsarbeit

Effizienzsteigerung des Reduktionsmitteleinsatzes im Hochofen zur CO₂-Minderung und Kostenersparnis

Robin Schott*, Christian Malek und Hans-Klaus Schott

DOI: 10.1002/cite.201100224

Das Hochofenverfahren ist das wichtigste Verfahren zur Roheisenerzeugung. Dabei wird die Prozessenergie hauptsächlich über Koks gedeckt. Die Koks-Herstellung ist jedoch mit CO₂-Frachten und hohen Kosten verbunden. Eine wichtige Maßnahme zur Reduzierung des Koksatzes und damit der CO₂-Emissionen sowie Kosten ist das Einblasen von Kohlenstaub über die Blasformen in den Hochofen. Weitere Verbesserungen können durch die Oxycoal+ Technologie erreicht werden. Anhand vereinfachter Energiebilanzen werden die Wirtschaftlichkeit sowie die Minderung der CO₂-Emissionen für den Nur-Koks-Betrieb des Hochofens, den Betrieb beim Einblasen von Kohlenstaub und den Betrieb bei Anwendung der Oxycoal+ Technologie einander gegenüber gestellt und bewertet.

Schlagwörter: CO₂-Emissionsminderung, Einblasen von Kohlenstaub, Hochofen, Oxycoal+ Technologie, Wirbelzone

Eingegangen: 08. November 2011; *revidiert:* 19. März 2012; *akzeptiert:* 27. März 2012

Efficiency Enhancement of Reductants Use in the Blast Furnace to Reduce CO₂ Emissions and Costs

The blast furnace process is the most important process to produce crude iron. The process energy is mainly covered by coke. However, the production of coke is connected with CO₂ emissions and high costs. A significant measure to reduce the coke rate and with it the CO₂ emissions plus costs is pulverized coal injection (PCI) through the tuyeres into the blast furnace. Further improvements can be achieved by using the Oxycoal+ technology. This article compares and shows the cost effectiveness and the decrease of CO₂ emissions with the help of simplified energy balances for the only coke operation of the blast furnace, the operation using PCI and the operation using the Oxycoal+ technology.

Keywords: Blast furnace, Oxycoal+ technology, Pulverized coal injection, Raceway, Reduction of CO₂ emission

1 Einleitung

Der weltweite Energiebedarf betrug im Jahr 2010 ca. 12 Mrd. Tonnen Öläquivalent [1]. Dies entspricht ca. 140 Mrd. MWh a⁻¹. Der enorme Energieverbrauch ist u. a. auf die zunehmende Industrialisierung sowie das Wirtschaftswachstum vieler Entwicklungs- und Schwellenländer in den vergangenen Jahren zurückzuführen. Der Energiehunger der Welt verteilt sich im Wesentlichen auf Industrie, Gewerbe

und Dienstleistung, Haushalte sowie Verkehr. Unmittelbar nach der chemischen Industrie hat die Eisenhüttenindustrie den größten industriellen Energiebedarf [2].

2010 wurden weltweit ca. 1,42 Mrd. Tonnen Stahl hergestellt. Dieser Wert stellt nahezu eine Verdoppelung der Stahlproduktion von 1990 bis 2010 dar [3]. Die Erzeugung von Stahl kann über verschiedene Produktionswege erfolgen. Im Jahr 2010 wurden 69 % des produzierten Stahls über Hochofenanlagen und Oxygenstahlwerke, 29 % über den Herstellungspfad des Elektrolichtofenbogens und nur noch 2 % über den traditionellen, historischen Siemens-Martinofen hergestellt. Rückblickend auf das Jahr 1990 ist der prozentuale Anteil an Elektrolichtbogenöfen konstant geblieben und der Rückgang der Siemens-Martinöfen hat sich zugunsten der Hochofenhütten verschoben. Unter der Annahme eines mittleren spezifischen Energieaufwandes

Dr.-Ing. Robin Schott (r.schott@kuettner.com), Dr.-Ing. Christian Malek, Dr.-Ing. Hans-Klaus Schott, Küttner GmbH & Co. KG, Alfredstraße 28, 45130 Essen, Deutschland.

für eine integrierte Stahlerzeugung auf Basis von Erz über den Produktionsweg Hochofen und Oxygenstahlwerk von ca. 30 GJ t^{-1} Stahl [4] und in einem Elektrolichtbogenofen von ca. 15 GJ t^{-1} Stahl [4] lässt sich ein jährlicher Gesamtenergieaufwand von ca. 10 Mrd. MWh a^{-1} abschätzen. Diese grobe Abschätzung zeigt, dass in der Stahlindustrie ungefähr 7 % des gesamten Weltenergiebedarfs verbraucht wird und unterstreicht damit die Bedeutung des Energieeinsatzes in der Stahlindustrie. Da in der Stahlindustrie überwiegend fossile Energieträger eingesetzt werden, sind damit unmittelbar die emittierten CO_2 -Mengen verbunden. Heutzutage beruht die Stahlproduktion zu ca. 30 % auf Schrottbasis und zu ca. 70 % auf Basis von Erz.

Betrachtet man in Abhängigkeit der vergangenen Jahrzehnte die Entwicklung des spezifischen Verbrauches von Reduktionsmitteln im Hochofen so wurden noch 1950 bis zu 1000 kg Kohlenstoffträger pro Tonne Eisen benötigt [5]. Durch unterschiedlichste Optimierungsverfahren des Hochofens wird heutzutage ein Reduktionsmittelbedarf von unter 500 kg Kohlenstoffträger pro Tonne Eisen erzielt. Energetisch bewertet bedeutet dies einen Energieeinsatz in den Hochofen von Reduktionsmitteln in einer Höhe von ca. 15 500 kJ pro Kilogramm erzeugtem Roheisen (RE).

Die international durchgeführten Forschungsvorhaben beschäftigen sich einerseits mit der weiteren energetischen Optimierung der Produktionsabläufe und andererseits mit der Verminderung der CO_2 -Emissionen bei der Stahlerzeugung. Einen Überblick über diverse Aktivitäten gibt [6]. Neuste Forschungsergebnisse wurden auf der *1st International Conference on Energy Efficiency and CO_2 Reduction in the Steel Industry* (EECR Steel 2011, Düsseldorf) berichtet.

Die weltweiten Forschungsaktivitäten können grob in folgende Ansätze unterteilt werden:

- Verwendung von C-ärmeren Brennstoffen als Reduktionsmittel wie beispielweise Wasserstoff und Erdgas,
- Prozessoptimierung zur Steigerung der Reduktionsmittelnutzungsgrade, z. B. durch das ULCOS *Top Gas Recycling Technology* Programm [7] oder Wärmerückgewinnung aus Nebenanlagen und Nebenprodukten der Stahlerzeugung sowie Einsatz der CCS-Technologie (Carbon Capture and Storage),
- Entwicklung einer Schmelzflusselektrolyse um langfristig unabhängiger von fossilen Brennstoffen zu werden.

Viele der Lösungsansätze der amerikanischen, europäischen oder auch japanischen Forschungsplattformen befinden sich derzeit noch im Labor- oder Pilotmaßstab. Es kann davon ausgegangen werden, dass bis zur kommerziellen Umsetzung 20–30 Jahre mitunter noch vergehen.

Ein Ansatz der mittlerweile großtechnisch realisiert worden ist, ist das Einblasen von Kohlenstoffträgern über die Blasform des Hochofens. Dabei ist das Einblasen von Öl, Gas oder feinem Kohlenstaub etablierte Technik. Wegen des niedrigen Ölpreises in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde überwiegend Schweröl in den Hochofen eingeblasen. Aufgrund der zweiten Ölkrise zu Beginn der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts setzte sich anschließend

das Einblasen von Kohlenstaub in den Hochofen durch [8]. Durch die Substitution von teurem Koks können einerseits Kosten durch die preislich günstigeren Brennstoffe gespart werden. Andererseits kann durch den Einsatz von C-ärmeren Brennstoffen sowie durch die Koksminimierung die CO_2 -Bilanz des Hochofens bzw. der Kokerei verbessert werden.

Im Folgenden wird auf die Kohlenstaubeinblastechnologie selbst sowie deren Effekt auf die CO_2 -Minderung und Kostensenkung bei der Stahlherstellung eingegangen.

2 Das Einblasen von Kohlenstaub in den Hochofen

In Abb. 1 ist eine Kohlenstaubeinblasanlage mit Oxycoal-Technologie schematisch dargestellt. Hierbei wird der Kohlenstaub pneumatisch im Dichtstrom mit Stickstoff als Trägergas aus einem unter Druck stehenden Einblasgefäß über längere Distanzen zu einem Verteiler in der Nähe des Hochofens gefördert. Die Fördermenge wird über eine Mengenstrommessung detektiert und über ein keramisches Regelventil eingestellt. Im Verteiler wird der Kohlenstaub gleichmäßig auf mehrere Einzelleitungen gleicher Länge aufgeteilt, die zu jeder einzelnen Blasform führen. Dort wird der Kohlenstaub mittels Lanzen durch die Blasform in die Wirbelzone des Hochofens eingeblasen. Die Reduktion des Eisenoxides erfolgt im Hochofen im Wesentlichen mithilfe der Reduktionsgase CO und H_2 über heterogene Gas/Feststoff-Reaktionen. Beim Einblasen von Kohlenstaub in den Hochofen muss möglichst der gesamte Kohlenstaub in der Flugphase umgesetzt werden. Dazu stehen ca. 10–20 ms zur Verfügung [9]. Dies ist der Zeitraum vom Eintritt der Kohlenstoffpartikel in den Heißgasstrom bis zum Ende der Wirbelzone bzw. in den Randbereich der Koksschüttung.

In dieser kurzen Zeitspanne laufen folgende Reaktionsschritte ab: Zuerst werden die eingeblasenen Kohlenstaubkörner auf Zündtemperatur aufgeheizt. Dies erfolgt durch konvektiven Wärmeübergang vom heißen Wind und durch Strahlungswärmeübergang von der Blasformwand sowie durch Einstrahlung aus der Wirbelzone. Dabei werden zuerst die Randbereiche des eingeblasenen Kohlenstaubstrahls aufgeheizt, da hier noch keine Vermischung mit dem Wind stattgefunden hat und die äußeren Kohlenstaubkörner die Inneren gegen Strahlung abschirmen. In Abhängigkeit der erreichten Temperatur wird zunächst die Restoberflächenfeuchte des Kohlenstaubkorns verdampft. Anschließend setzt die Pyrolyse der aufgeheizten Kohlenstaubkörner ein, wobei die Pyrolysegase wegen der hohen Geschwindigkeit der Gas/Gas-Reaktionen mit dem Sauerstoff des Windes zu CO_2 und H_2O verbrannt werden. Die hierdurch entstehenden Reaktionswärmen helfen weitere Aufheißvorgänge schneller ablaufen zu lassen. Der noch vorhandene Sauerstoff und Wasserdampf des Windes sowie die Verbrennungsprodukte CO_2 und H_2O stellen Verga-

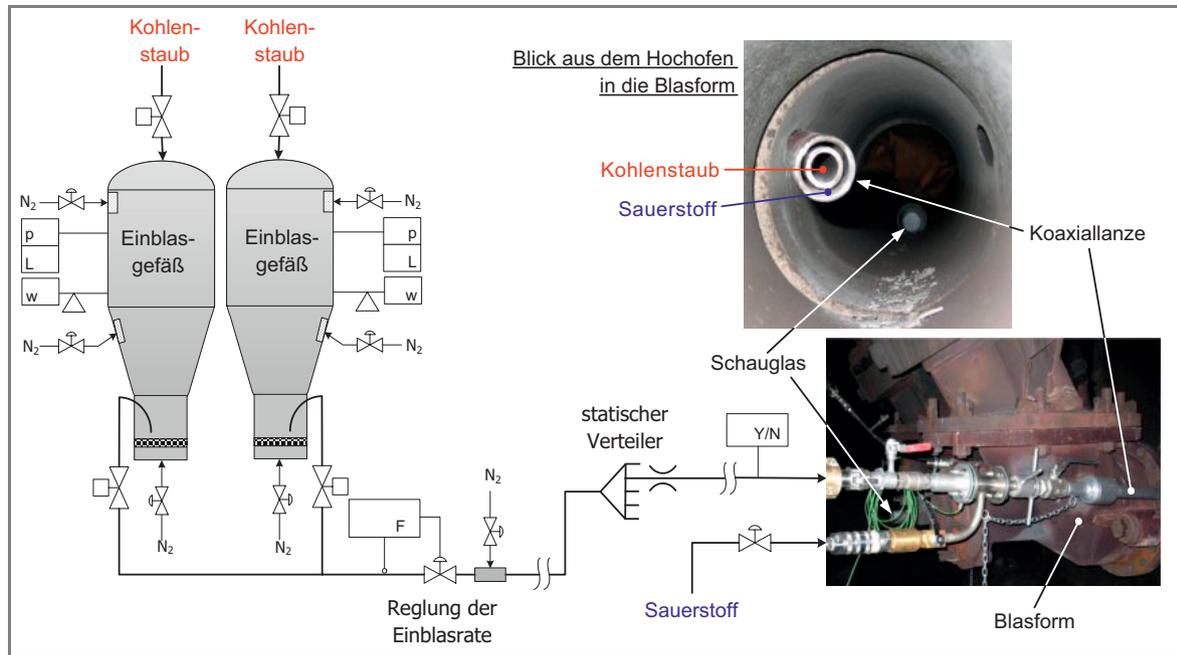


Abbildung 1. Kohlenstaubeinblasanlage mit Oxycoal+ Technologie.

sungsmittel für den gebildeten Semikoks (nach Pyrolyse übrigbleibendes Kohlenstoffskelett) dar, der nun in Abhängigkeit von der Temperatur vergast wird. Als Reaktionsprodukte werden CO_2 , H_2O , CO und H_2 gebildet, wobei CO_2 und H_2O in Abhängigkeit von der Temperatur dissoziieren. Da der eingeblasene Kohlenstaub nicht ideal im Wind verteilt, sondern eher als kompakter Strahl vorliegt, laufen alle Vorgänge parallel ab, sobald die Zündung der ersten Pyrolysegase eingesetzt hat. Das Austreten der Pyrolysegase aus dem Kohlekorn überträgt einen Impuls auf das Kohlekorn, wodurch sich seine Bewegungsrichtung ändern kann und es insgesamt zu einer Vermischung des eingeblasenen Kohlenstaubs mit dem Hochofenwind kommt. Ein Teil des gebildeten Semikoks tritt jedoch in die Koksschüttung des Hochofens ein und wird erst hier umgesetzt. Dieser Anteil sollte möglichst klein sein.

Das Einblasen von Kohlenstaub über die Blasformen in die Wirbelzone des Hochofens erfordert eine Sauerstoffanreicherung im Wind in Abhängigkeit vom Anteil an flüchtigen der Kohle zur Einstellung der Formgastemperatur (RAFT) in der Wirbelzone auf das gewünschte Niveau. Ohne Zugabe von Anreicherungssauerstoff würde die Formgastemperatur wegen der zur Spaltung nötigen Energien einbrechen. Normalerweise wird der gesamte Anreicherungssauerstoff dem kalten Wind vor den Winderhitzern zugegeben. Dabei wird die Windmenge um die Menge reduziert, deren Sauerstoffanteil der Menge des Anreicherungssauerstoffs entspricht. Bei Beibehaltung der Windmenge würde bei Zugabe von Anreicherungssauerstoff ansonsten eine Leistungssteigerung des Hochofens erfolgen.

Die Grenze für das Einblasen von Kohlenstaub ist der beginnende unvollständige Umsatz des Kohlestaubs im Unterofen. Dieser macht sich bemerkbar wenn Semikoks aus nicht umgesetztem Kohlenstaub im Gichtstaub auftritt und/oder sich sogenannte *Birdnetzonen* bilden – Feinkohleablagerungen in den Randzonen des toten Mannes. Wenn diese *Birdnetzonen* infolge des hier geringeren Partialdrucks der Vergasungsmittel nicht schnell genug vergast werden können, kann sich daraus eine Störung der Durchgasungsfähigkeit der Schüttsäule im Hochofen ergeben. Ein zu hoher Druckverlust, der von den Windgebläsen nicht mehr kompensiert werden kann und eine Ablenkung des Formgases in die Randzonen des Hochofens oberhalb der Blasformen sind die Folge. Gleichzeitig wird die Flüssigkeitsdrainage von abtropfendem Eisen und Schlacke gestört.

Ziel beim Einblasen von Kohlenstaub in die Wirbelzone des Hochofens ist möglichst viel teuren Koks durch den preiswerteren Ersatzbrennstoff Kohle bei gleichbleibendem Gesamtenergieaufwand des Hochofens zu ersetzen. Einblasraten von $160\text{--}180\text{ kg t}_{\text{RE}}^{-1}$ bei einem Gesamtbrennstoffverbrauch unter $500\text{ kg t}_{\text{RE}}^{-1}$ können heute als Stand der Technik angesehen werden.

3 Optimierter Einsatz des Ersatzbrennstoffes Kohle im Hochofenprozess

Eine Weiterentwicklung der oben beschriebenen Kohlenstaubeinblastechnologie stellt die Oxycoal+ Technologie dar. Hierbei wird ein Teil des zur Anreicherung des Windes notwendigen Sauerstoffs über Koaxiallanzen direkt zusammen

mit dem Kohlenstaub in die Blasformen des Hochofens ein-geblasen. Eine Koaxiallanze besteht im Wesentlichen aus zwei ineinander gesteckten geraden Rohren, wobei durch das innere Rohr der Kohlenstaub mithilfe von Stickstoff als Trä-gergas und im koaxialen Spalt zwischen Innen- und Außenrohr der Sauerstoff gefördert wird. Wichtig ist, dass der Sauerstoff erst unmittelbar nach Verlassen der Koaxial- lanze im Heißwindstrom in der Blasform mit dem im In- nenrohr geförderten Kohlenstaub in Berührung kommt (vgl. Abb. 1).

Unmittelbar nach Austritt des kalten Sauerstoffs aus der Koaxiallanze stellt sich keine spontane Vermischung des heißen Hochofenwindes mit dem kalten Sauerstoff ein, da die von der Temperatur abhängenden Viskositäten (Wind: $5,36 \cdot 10^{-5}$ Pas, Sauerstoff: $2,66 \cdot 10^{-5}$ Pas) sich signifikant unterscheiden. Auf diese Weise ist der Kohlenstaubstrahl quasi mit einem Sauerstoffmantel umgeben. Daraus folgt, dass der Sauerstoffpartialdruck in unmittelbarer Nähe der Kohlenstaubkörner im für die Zündung wichtigen Randbe- reich des Kohlenstaubstrahls hoch ist. Als Folge ergibt sich eine beschleunigte Umsatzgeschwindigkeit des eingeblasenen Kohlenstaubes. Darüber hinaus bewirkt die Ummante- lung der Kohlenstaubkörner mit Sauerstoff eine Absenkung der Zündtemperatur der Einblaskohlen, also eine Verbesse- rung der lokalen Zündbedingungen, wodurch der Startzeit- punkt der Kohlenstabumsetzung verkürzt wird [10]. Die Umsetzung der Einblaskohle beginnt nach der Zündung bereits innerhalb der Blasform. Damit einhergehend ist eine Temperatursteigerung in den Blasformen zu erwarten.

Abb. 2 zeigt vier Fotos, die durch das Schauglas der Blas- form Nr. 8 des Hochofens 5 der Dillin- ger Hütte gemacht wurden, welche die Firma Küttner mit der Dichtstrom- und Oxycoal+ Technologie ausgerüstet hat. Dieses Schauglas ist so angeordnet, dass sich durch die Blasform quasi mit dem Hochofenwind in die Wirbelzone des Hochofens blicken lässt. Die Fotos auf der linken Seite zeigen den in die Blas- form eingeblasenen Kohlenstaub bei einer Einblasrate von 800 kg h^{-1} (links oben) und bei einer Einblasrate von 2000 kg h^{-1} (links unten). Auf beiden Fotos ist gut eine schwarze Kohlenstaub- wolke zu sehen, die noch nicht in der Blasform gezündet hat. Auf der rechten Seite sind zwei Fotos gezeigt, die die gleiche Blasform bei gleicher Einblasrate zeigen und bei denen zusätzlich $280 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ Sauerstoff mithilfe der Oxy- coal+ Technologie eingeblasen werden. Deutlich zu erkennen ist die Verbren- nung der aus der Einblaskohle ausgetre- tenen Flüchtigen direkt an der Lanzenspit- ze nach Eintritt in den Heißwindstrom. Das bedeutet, dass der eingeblasene Koh-

lenstaub bereits in der Blasform zündet und die Kohlen- stoffumsetzung einsetzt. Aus Kundenmessungen und eige- nen Berechnungen geht hervor, dass bei Anwendung der Oxycoal+ Technologie in der Blasform Temperaturen über 2400 °C auftreten können [9]. Im Dichtstrombetrieb und bei Sauerstoffanreicherung des Windes zündet der eingebla- sene Kohlenstaub in der Blasform nicht, sondern ver- brennt/vergast erst in der Wirbelzone. Wie Abb. 2 auf den linken Fotos zeigt, wird die Zündtemperatur des Kohle- strahles auch in Randbereichen auf dem ca. 300 mm langen Weg innerhalb der Blasform von der Lanzenspitze bis in die Wirbelzone nicht erreicht.

Insgesamt wird bei der Oxycoal+ Technologie wegen der früher einsetzenden Zündung des Kohlenstaubs weniger Zeit zur Kohlenstoffumsetzung benötigt. Somit kann eine weitere Steigerung der Einblasrate mit einhergehender Sub- stitution von Koks durch den zusätzlich eingeblasenen Koh- lenstaub erreicht werden. Erfahrungen des Kunden und eige- ne Berechnungen zeigen, dass sich die Einblasmenge mithilfe der Oxycoal+ Technologie um ca. 10 % gegenüber der herkömmlichen Einblastechologie bei sonst gleichen Bedingungen steigern lässt.

4 Vereinfachte Bilanzierung des Hochofen- prozesses für verschiedene Betriebsarten

Nachfolgend soll die Effizienzsteigerung des Reduktions- mittelensatzes im Hochofenbetrieb in Bezug auf Min- derung der CO_2 -Emission und Kostenersparnis anhand

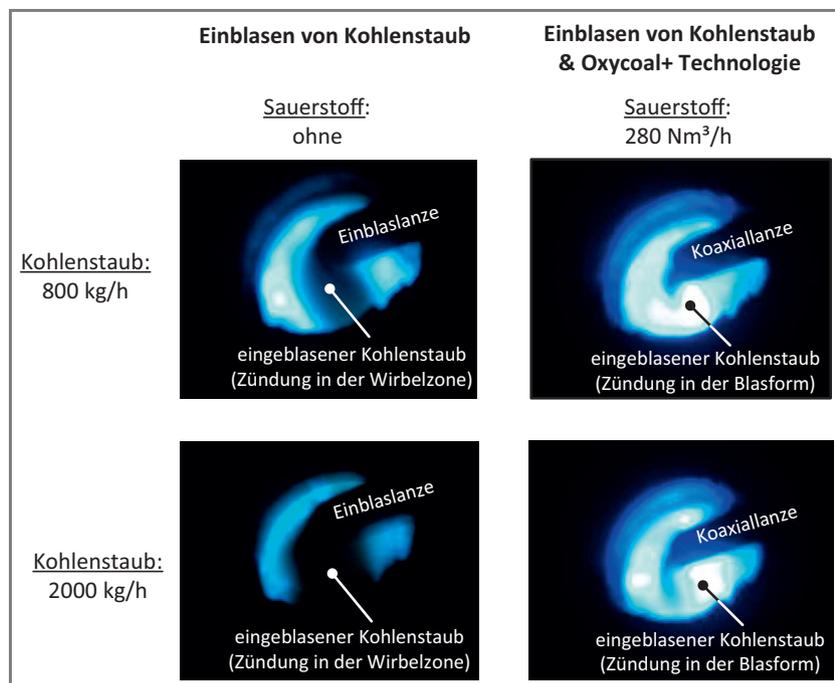


Abbildung 2. Einfluss der Oxycoal+ Technologie auf die Umsetzung des eingeblasenen Kohlenstaubs.

vereinfachter, energetischer Betrachtungen des Hochofenprozesses für den Nur-Koks-Betrieb, den Betrieb beim Einblasen von Kohlenstaub und den Betrieb bei Anwendung der Oxycoal-Technologie verdeutlicht werden. Für diese energetischen Bilanzierungen wird ein statisches Hochofenmodell benutzt, das die Erhaltungsgleichungen für Masse und Energie für vier unterschiedliche Bilanzkreise im und um den Hochofen für jeweils einen Betriebspunkt simultan löst.

Abb. 3 zeigt schematisch die vier verschiedenen Bilanzkreise des Hochofenmodells sowie die dem Hochofen zu- und abgeführten Stoffströme. Alle für das Hochofenmodell notwendigen thermodynamischen Daten, Stoffwerte und Reaktionsenthalpien wurden aus [11–13] entnommen. Für die Modellierung des Hochofenprozesses werden folgende Prämissen getroffen:

- Der gesamte Sauerstoff, der dem Hochofen über die Blasformen zugeführt wird, wird in CO umgewandelt.
- Das gesamte CO₂ und H₂O im Gichtgas wird in indirekter Reduktion über CO und H₂ gebildet. Ausgenommen hierbei sind das verdampfte Wasser aus dem Möller, das abgespaltene Hydratwasser und das CO₂ aus den Carbonaten.
- An der Wüstitecke existiert eine Reservezone [14, 15]. Das Gleichgewicht an der Wüstitecke wird nur zu ca. 90 % erreicht. Die Gastemperatur an der Wüstitecke ist um ca. 20 °C höher als die Feststofftemperatur. Die Mindesttemperatur der Reservezone wird durch eine Wärmebilanz um den Oberofen ermittelt.
- Die Boudouard-Reaktion und die heterogene Wassergasreaktion frieren bei 1000 °C ein.
- Die homogene Wassergasreaktion friert bei 800 °C ein, bei tieferen Temperaturen wird das Gleichgewicht nicht mehr erreicht.
- Die Schwefelverteilung (% S in der Schlacke)/[% S im Roheisen] beträgt ca. 50–100 [16]. Ungefähr 50 ppm Schwefel gehen ins Gichtgas.

Das Hochofenmodell definiert vier Bilanzkreise (vgl. Abb. 3). Bilanzkreis 1 umfasst die Blasform und die Wirbelzone des Hochofens. Hierbei wird eine fiktive Temperatur an der Volumenoberfläche des Bilanzkreises im Hochofen errechnet, die entsteht, wenn der gesamte der Wirbelzone über die Blasformen und dem Koks zugeführte Sauerstoff in Kohlenmonoxid umgewandelt wird. Es treten nur die gasförmigen Reaktionsprodukte CO, H₂, COS sowie N₂ aus dem Bilanzkreis aus und in den Unterofen ein. Bilanzkreis 2 umfasst den Unterofen einschließlich der Reservezone. Hier spielt sich die direkte und indirekte Reduktion von FeO_{1,05} und den Eisenbegleiter (MnO, MgO, P₂O₅, TiO₂, SiO₂, V₂O₅) sowie die Entsäuerung der Carbonate (FeCO₃, MgCO₃, MnCO₃, CaCO₃) ab. Bilanzkreis 3 umfasst den gesamten Oberofen, der durch die indirekte Reduktion von

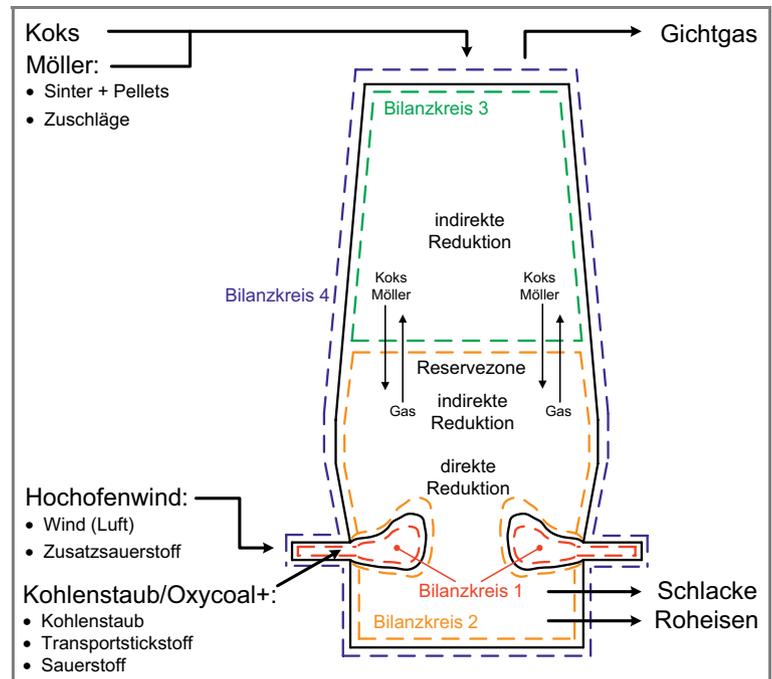


Abbildung 3. Schematische Darstellung des Hochofenmodells.

Fe₂O₃ und Fe₃O₄ sowie der Abspaltung von Hydratwasser, dem Austreiben von Glühverlusten und der Wasserverdampfung gekennzeichnet ist. Bilanzkreis 4 umfasst den gesamten Hochofen.

Das Hochofenmodell berücksichtigt folgende Gleichgewichtsreaktionen und deren Wärmetönungen (Fe₂O₃ wird bereits bei geringen Reduktionsgasgehalten zu Fe₃O₄ reduziert):

- Fe₃O₄/CO-Gleichgewicht
- Fe₃O₄/H₂-Gleichgewicht
- FeO/CO-Gleichgewicht
- FeO/H₂-Gleichgewicht
- Boudouard-Gleichgewicht
- heterogenes Wassergasgleichgewicht
- homogenes Wassergasgleichgewicht

Für den korrekten Vergleich der drei oben genannten Betriebsarten des Hochofens werden für alle Simulationsrechnungen die in Tab. 1 aufgeführten Werte konstant gehalten. Für die Simulationsrechnungen wird von einem Hochofen mit einer Tagesleistung von 10 000 t Roheisen ausgegangen. Dabei kommt der Formgastemperatur und der Gasausnutzung an der Gicht als wichtige Kenngrößen des Hochofenbetreibers eine besondere Bedeutung zu. Die Gasausnutzung von Kohlenmonoxid an der Gicht ist als Menge an Reduktionsgas Kohlendioxid bezogen auf die Summe von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid an der Gicht definiert $\eta_{CO} = CO_2 / (CO + CO_2)$ und beschreibt die Güte des operativen Hochofenbetriebes.

Die Gasausnutzung von Kohlenmonoxid an der Gicht wird durch das Verhältnis von direkter Reduktion unter Verbrauch von festem Kohlenstoff über die Boudouard-Reak-

Tabelle 1. Konstant gehaltene Werte der Hochofensimulationsrechnungen.

Parameter	Wert	Einheit
Schmelzleistung Hochofen	10 000	[t _{RE} d ⁻¹]
Erzmenge bestehend aus Sinter und Pellets	1571,2	[kg t _{RE} ⁻¹]
Menge der Zuschläge	10	[kg t _{RE} ⁻¹]
Formgastemperatur	2150	[°C]
Gichtgastemperatur	110	[°C]
Roheisentemperatur	1500	[°C]
Schlackentemperatur	1510	[°C]
Gasausnutzung η_{CO} an der Gicht [CO ₂ /(CO+CO ₂)]	0,5	[-]
Feuchtigkeit Hochofenwind	16	[g Nm ⁻³]
Wärmeverluste Hochofen	550	[MJ t _{RE} ⁻¹]

tion und indirekter Reduktion unter Umwandlung von CO (H₂) in CO₂ (H₂O) und der erreichten Nähe zum Gleichgewicht an der Wüstitecke bestimmt [14, 15]. Die Linien der *Heugabelkurve* des Bauer-Glaessner-Diagramms kennzeichnen das Gleichgewicht [17]. Hier stehen die jeweiligen Anteile an CO₂ (H₂O) der Summen aus CO₂ und CO (H₂O und H₂) mit zwei Phasen der Oxidationsstufen des Eisens im Gleichgewicht. Die direkte Reduktion spielt sich in einem Temperaturbereich von Formgastemperatur bis ca. 1000 °C in der Rast und des Kohlensacks im Unterofen ab. Unterhalb von ca. 1000 °C friert die Boudouard-Reaktion ein und kennzeichnet das Ende der direkten Reduktion. Bei fallender Temperatur wird FeO mit CO (H₂) unter Anstieg des CO₂ (H₂O) weiter indirekt reduziert bis die Gleichgewichtskurve erreicht ist. Im Temperaturbereich von ca. 800–850 °C ist das homogene Wassergasgleichgewicht bestimmend für die Umwandlung von CO in CO₂ (bzw. H₂ in H₂O). Unter 800 °C verlaufen die Reaktionen zunehmend langsamer. Die indirekte Reduktion spielt sich in einem Temperaturbereich von 400–950 °C größtenteils im Oberofen ab [9]. Die Oxidationsstufen des Eisens Fe₂O₃ und Fe₃O₄ werden bei Temperaturen kleiner 850 °C bereits vollständig reduziert. Hierzu genügen bereits geringere Gehalte an den Reduktionsgasen CO und H₂, die immer vorhanden sind.

Bei den Hochofensimulationsrechnungen werden die Koks menge, die Windmenge, die Windtemperatur, die Sauerstoffanreicherung im Wind, die Menge an eingeblasenen Kohlenstaub und die Menge des Sauerstoffs bei Anwendung der Oxycoal+ Technologie in der Art variiert, dass sich der Hochofenprozess für den jeweiligen Betriebspunkt der betrachteten Hochofenbetriebsart im Gleichgewicht befindet. Gleichzeitig wird durch die Vorgabe der konstant gehaltenen Werte aus Tab. 1 eine Vergleichbarkeit aller simulierten Betriebspunkte gewährleistet. Die Produktqualität des Roheisens wird durch das Einblasen von Kohlenstaub in den Hochofen im Vergleich zum Nur-Koks-Betrieb in erster Näherung

nicht beeinflusst. Aus Sicht der Stoffbilanz wird hierbei lediglich Koks durch Einblaskohle ersetzt wird, wobei sich Koks und Einblaskohle abgesehen von dem Gehalt an Flüchtigen stofflich nicht gravierend unterscheiden. In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Simulationsrechnungen für die drei zu vergleichenden Hochofenbetriebsarten aufgeführt.

4.1 Der Nur-Koks-Betrieb

Für den Nur-Koks-Betrieb werden bei einer Hochofenleistung von 10 000 t Roheisen pro Tag 490,5 kg t_{RE}⁻¹ trockener Koks und eine Windmenge von 1200 m³(i.N.) t_{RE}⁻¹ bei einer Windtemperatur von 947 °C benötigt. Insgesamt werden dem Hochofen damit eine Energiemenge bestehend aus fühlbarer und chemischer Energie von 14 776,2 MJ t_{RE}⁻¹ über den Möller und 1596,6 MJ t_{RE}⁻¹ über den Heißwind zugeführt. Die Simulationsrechnung ergibt die abgeführten, fühlbaren und chemischen Energiemengen von –5111,6 MJ t_{RE}⁻¹ im Gichtgas, –444,1 MJ t_{RE}⁻¹ in der Schlacke und –1294,2 MJ t_{RE}⁻¹ im Roheisen. Die Differenz der zu- und abgeführten Energiemengen beschreibt die für alle im Hochofen ablaufenden inneren Reaktionsprozesse notwendige Energiemenge. Für den im Nur-Koks-Betrieb ergibt sich insgesamt eine Energiemenge der inneren Reaktionsprozesse von –8945,9 MJ t_{RE}⁻¹.

4.2 Das Einblasen von Kohlenstaub

Beim Einblasen von Kohlenstaub über die Blasformen in die Wirbelzone des Hochofens wird nun ein Teil des Kokses im Möller durch Einblaskohle ersetzt. Dem Hochofen werden nun 296,2 kg t_{RE}⁻¹ Koks über den Möller und 178,2 kg t_{RE}⁻¹ Einblaskohle über die Blasformen zugeführt. Zusätzlich werden über die Blasformen 4,5 m³(i.N.) t_{RE}⁻¹ Stickstoff als Transportgas in den Hochofen eingeblasen. Das zusätzliche Brennstoffangebot in der Blasform erfordert zur Aufrechterhaltung der Formgastemperatur eine Sauerstoffanreicherung im Wind von 46,3 m³(i.N.) t_{RE}⁻¹. Die Erhöhung der Windtemperatur auf 1200 °C reicht in diesem Fall alleine nicht aus. Die benötigte Windmenge ergibt sich zu 900 m³(i.N.) t_{RE}⁻¹. Insgesamt werden dem Hochofen damit die in der Tab. 2 aufgeführten fühlbaren und chemischen Energien zu- und abgeführt.

Eine Erhöhung der Windtemperatur kann nur bis zur Leistungsgrenze der Winderhitzer erfolgen. Mit einer höheren Windtemperatur wird mehr Wärme in den Hochofen eingebracht. Dies bewirkt eine höhere Formgastemperatur. Reicht diese höhere Formgastemperatur noch nicht aus wird eine Anreicherung des Windes mit Sauerstoff erforderlich. Durch den dann höheren Sauerstoffgehalt des Windes wird mehr Koks verbrannt und eine Anhebung der Schmelzleistung erreicht. Soll keine Steigerung der Schmelzleistung erfolgen wird die mit Sauerstoff angeereicherte Windmenge pro Tonne Roheisen zurückgenommen.

Tabelle 2. Ergebnisse der Hochofensimulationsrechnungen (Hochofen 10 000 t_{RE} d⁻¹).

	Nur-Koks-Betrieb			Einblasen von Kohlenstaub			Oxycoal + Technologie					
	Mengenstrom		T	Energie	Mengenstrom		T	Energie	Mengenstrom		T	Energie
	[kg t _{RE} ⁻¹]	[m ³ (i.N.) t _{RE} ⁻¹]	[°C]	[MJ t _{RE} ⁻¹]	[kg t _{RE} ⁻¹]	[m ³ (i.N.) t _{RE} ⁻¹]	[°C]	[MJ t _{RE} ⁻¹]	[kg t _{RE} ⁻¹]	[m ³ (i.N.) t _{RE} ⁻¹]	[°C]	[MJ t _{RE} ⁻¹]
<i>Zufuhr</i>												
Koks	490,5	–	15		296,2	–	15		282,5	–	15	
Möller:				14 776,2				8930,5				8517,6
– Sinter + Pellets	1571,2	–	15		1571,2	–	15		1571,2	–	15	
– Zuschläge	10	–	15		10	–	15		10	–	15	
<i>Hochofenwind:</i>												
– Wind (Luft)	–	1200	947	1569,6	–	900	1200	1602,4	–	823	1200	1423,4
– Zusatzsauerstoff	–	–	–	–	–	46,3	1200	–	–	43,8	1200	–
<i>Kohlenstaub/ Oxycoal+:</i>												
– Kohlenstaub	–	–	–	–	178,2	–	30	5840	195	–	30	6391
– Transport- Stickstoff	–	–	–	–	–	4,5	30	–	–	5,2	30	–
– Sauerstoff	–	–	–	–	–	–	–	–	–	20	30	–
<i>Abfuhr</i>												
Roheisen	1000	–	1500	–1294,2	1000	–	1500	–1294,2	1000	–	1500	–1294,2
Schlacke	243,5	–	1510	–444,1	237,7	–	1510	–433,5	237,4	–	1510	–432,9
Gichtgas	–	1726	110	–5111,6	–	1521,5	110	–5199,7	–	1479,3	110	–5144,6
Wärmeverluste	–	–	–	–550	–	–	–	–550	–	–	–	–550
Hochofen- prozess	–	–	–	–8945,9	–	–	–	–8895,5	–	–	–	–8910,3

4.3 Die Oxycoal+ Technologie

Bei der Anwendung der Oxycoal+ Technologie kann die Substitution von Koks durch Kohlenstaub weiter gesteigert werden. Betriebserfahrungen zeigen, dass sich durch die Anwendung der Oxycoal+ Technologie die Kohlenstaubeinblasrate um ca. 10 % steigern lässt. Dies belegen auch Berechnungen mit einem eigens hierfür entwickelten, physikalischen Modell, das die Vorgänge beim Einblasen von Kohlenstaub in die Blasform und Wirbelzone des Hochofens bei Anwendung der Oxycoal+ Technologie beschreibt und mithilfe numerischer Strömungssimulationen simuliert. Die Vorstellung und Beschreibung dieses Modells ist Gegenstand einer in Vorbereitung befindlichen Veröffentlichung. In der hier vorliegenden Arbeit soll beispielhaft der Effekt einer Steigerung der Einblasrate durch Anwendung der Oxycoal+ Technologie auf die Effizienzsteigerung des Reduktionsmitteleinsatzes im Hochofen zur Kostensenkung und CO₂-Minderung veranschaulicht werden. Im Folgenden wird daher von einer ca. 10 %igen Steigerung der Kohlenstaubeinblasrate ausgegangen. Hierbei werden dem Hochofen nun 282,5 kg t_{RE}⁻¹ Koks über den Möller und

195 kg t_{RE}⁻¹ Einblaskohle über die Blasformen zugeführt. Zusätzlich werden über Blasformen 5,2 m³(i.N.) t_{RE}⁻¹ Stickstoff als Transportgas und 20 m³(i.N.) t_{RE}⁻¹ Sauerstoff über die Koaxiallanze in den Hochofen eingeblasen. Der Wind muss mit 43,8 m³(i.N.) t_{RE}⁻¹ Sauerstoff angereichert werden. Die im Vergleich zum Einblasen von Kohlenstaub höhere Sauerstoffzufuhr von 63,8 m³(i.N.) t_{RE}⁻¹ zu 46,3 m³(i.N.) t_{RE}⁻¹ begründet sich durch das Aufrechterhalten der rechnerischen Formgastemperatur von 2150 °C bei gesteigerter Kohlenstaubeinblasrate. Die Windmenge ergibt sich zu 823 m³(i.N.) t_{RE}⁻¹ bei einer Windtemperatur von 1200 °C. Insgesamt werden dem Hochofen damit die in Tab. 2 aufgeführten Energiemengen bestehend aus fühlbarer und chemischer Energie zu- und abgeführt.

5 Fazit und Schlussfolgerungen

Zur Darstellung der Effizienzsteigerung des Reduktionsmitteleinsatzes werden die Hochofenbetriebsarten Einblasen von Kohlenstaub und Anwendung der Oxycoal+ Technologie dem Nur-Koks-Betrieb vergleichend gegenüber-

gestellt. Zur Bewertung der Effizienz des Reduktionsmitteleinsatzes werden an dieser Stelle die Kohlendioxidemissionen und die Kosten betrachtet.

Die Reduzierung des Kokssatzes im Hochofen führt zu einer Minderung der Kohlendioxidemissionen hauptsächlich in der Kokerei, da weniger Koks produziert werden muss. Pro Tonne Koks müssen ca. 1,3 t Kokskohle verkokt werden. Zur Quantifizierung der CO₂ Einsparung wird eine Kohlenstoffbilanz um den Hochofen und die Kokerei erstellt, bei der die gesamten zur Herstellung der festgelegten Roheisenmenge benötigten Kohlenstoffträger zu CO₂ umgesetzt werden. Dabei wird nicht berücksichtigt, dass ein Teil der CO₂-Emissionen aus der Verbrennung von Koks-Ofengas und Hochofengas resultieren, die bei Herstellung der festgelegten Roheisenmenge im betrachteten Bilanzraum anfallen, aber außerhalb des Bilanzraums genutzt werden (vgl. [18]). Bei der Berechnung der CO₂-Einsparungen wurden der veränderte Bedarf an elektrischer Energie für die zusätzliche Sauerstofferzeugung und die verminderte Windverdichtung nicht berücksichtigt.

Der wesentliche Hebel zur Kostensenkung besteht in der Substitution von Koks durch Einblaskohle im Vergleich zum Nur-Koks-Betrieb des Hochofens. Grund hierfür ist der signifikante Preisunterschied zwischen Koks und Einblaskohle frei Hochofen. Zu bedenken ist, dass die Kostensituation für jedes Hochofenwerk verschieden und abhängig von der konjunkturellen Lage ist. Beispielhaft soll an dieser Stelle mit den aus [19] entnommenen Kosten für Koks von 350 € t⁻¹, für Einblaskohle von 170 € t⁻¹, für Sauerstoff von 40 €/1000 m³(i.N.), für Winderhitzung von 9 € GJ⁻¹ und für Windverdichtung von 6 €/1000 m³(i.N.) sowie einer Gichtgasgutschrift von 6 € GJ⁻¹ gerechnet werden. Für eingesparte CO₂-Emissionen wird eine Gutschrift von 8 € t⁻¹ angesetzt. Tagesaktuelle Gutschriften für CO₂-Zertifikate sind aus [20] zu entnehmen.

In Tab. 3 sind die Ergebnisse zur Effizienzsteigerung des Reduktionsmitteleinsatzes am Hochofen aufgeführt. In der ersten Spalte wird der Nur-Koks-Betrieb des Hochofens mit dem Hochofenbetrieb beim Einblasen von Kohlenstaub ver-

glichen. Hierzu fällt auf, dass die Kokersparnis höher als die Steigerung der Einblasrate ausfällt. Die Gründe hierfür sind: Neben der Kokersparnis durch den eingeblasenen Kohlenstaub wird ein Mehr an fühlbarer Wärme durch die höhere Windtemperatur in den Ofen eingebracht, die die Verbrennung des sog. Heizkokes zur Erzeugung von Prozesswärme teilweise ersetzt. Mit der Windtemperatur steigt ebenfalls die Formgastemperatur. In der zweiten Spalte wird darauf aufbauend der Hochofenbetrieb beim Einblasen von Kohlenstaub mit dem Hochofenbetrieb bei Anwendung der Oxycoal+ Technologie verglichen.

Die Ergebnisse der Beispielrechnung in Tab. 3 zeigen, dass sich durch die Installation einer Kohlenstaubeinblasanlage für einen 10 000 t_{RE} d⁻¹ Hochofen eine deutliche Minderung der CO₂-Emissionen von 385,88 kg t_{RE}⁻¹ bzw. ca. 17 % der Gesamt-CO₂-Emission von Hochofen und Kokerei, sowie eine deutliche Senkung der Kosten von 40,09 € t_{RE}⁻¹ erzielen lassen. Wird anschließend gemäß dem Beispiel in Tab. 3 die bestehende Kohlenstaubeinblasanlage mit der Oxycoal+ Technologie ausgerüstet, lässt sich die Effizienz des Reduktionsmitteleinsatzes weiter steigern. Für diesen Fall ergibt sich eine weitere Minderung der CO₂-Emissionen von 14,37 kg t_{RE}⁻¹ oder ca. 0,8 % der Gesamt CO₂-Emission von Hochofen und Kokerei sowie eine zusätzliche Kostenersparnis von 3,01 € t_{RE}⁻¹. Es sei an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich auf den beispielhaften Charakter der obigen wirtschaftlichen Betrachtung hingewiesen. Insbesondere erscheint die Preisdifferenz aus [15] zwischen Koks und Einblaskohle von 175 € t⁻¹ recht hoch. Doch selbst bei Halbierung der Preisdifferenz von Koks und Einblaskohle auf 87,50 € t⁻¹ errechnet sich noch eine stattliche Kostensenkung von 23,09 € t_{RE}⁻¹ bei Installation einer Kohlenstaubeinblasanlage und weiteren 1,81 € t_{RE}⁻¹ bei Anwendung der Oxycoal+ Technologie.

In Tab. 3 sind nur die wesentlichen Einflussparameter verallgemeinert dargestellt. Jeder Hüttenbetrieb hat andere Randbedingungen, die die Wirtschaftlichkeit beeinflussen. Jedoch zeigt Tab. 3 allgemeine Tendenzen. Darüber hinaus zeigt die Erfahrung der letzten 25 Jahre und bereits 77 ge-

Tabelle 3. Effizienzsteigerung des Reduktionsmitteleinsatzes (Hochofen 10 000 t_{RE} d⁻¹, 1 Jahr wird mit 350 Arbeitstagen angesetzt).

	Nur-Koks-Betrieb vs. Einblasen von Kohlenstaub	Einblasen von Kohlenstaub vs. Oxycoal+ Technologie
Steigerung der Einblasrate	178,2 kg t _{RE} ⁻¹ (=623 700 t a ⁻¹)	16,8 kg t _{RE} ⁻¹ (=58 800 t a ⁻¹)
Kokersparnis	194,3 kg t _{RE} ⁻¹ (=680 050 t a ⁻¹)	13,7 kg t _{RE} ⁻¹ (=47 900 t a ⁻¹)
CO ₂ -Emissionsminderung (hauptsächlich in der Kokerei)	385,88 kg t _{RE} ⁻¹ (=1 350 580 t a ⁻¹)	14,37 kg t _{RE} ⁻¹ (=50 295 t a ⁻¹)
Mehrverbrauch an Sauerstoff	46,3 m ³ (i.N.) t _{RE} ⁻¹ (= 162,05 · 10 ⁶ m ³ (i.N.) a ⁻¹)	17,5 m ³ (i.N.) t _{RE} ⁻¹ (61,25 · 10 ⁶ m ³ (i.N.) a ⁻¹)
Energieeinsparung Hochofenwind	-32,8 MJ t _{RE} ⁻¹ (= -114 800 GJ a ⁻¹)	179,0 MJ t _{RE} ⁻¹ (=626 500 GJ a ⁻¹)
Mengenabnahme Hochofenwind	300 m ³ (i.N.) t _{RE} ⁻¹ (=1,05 · 10 ³ m ³ (i.N.) a ⁻¹)	77,0 m ³ (i.N.) t _{RE} ⁻¹ (=269,5 · 10 ⁶ m ³ (i.N.) a ⁻¹)
Energiegewinn Gichtgas	88,1 MJ t _{RE} ⁻¹ (=308 350 GJ a ⁻¹)	-55,1 MJ t _{RE} ⁻¹ (= -192 850 GJ a ⁻¹)
Kostenersparnis	40,08844 € t _{RE} ⁻¹ (=140 309 540 € a ⁻¹)	3,01236 € t _{RE} ⁻¹ (=10 543 260 € a ⁻¹)

bauter Anlagen, dass das Einblasen von Kohlenstaub in den Hochofen und die Oxycoal+ Technologie sowohl wirtschaftlich als auch unter dem Aspekt der CO₂-Emissionsminderung gewinnbringende Verfahren sein können.

Eine konsequente Weiterentwicklung der Einblastechnologie bezogen auf eine weitere CO₂-Emissionsminderung ist das Einblasen von Ersatzreduktionsmitteln aus nachwachsenden Rohstoffen. Dem Einsatz von erneuerbaren Ersatzbrennstoffen stehen jedoch die Verfügbarkeit ausreichender Mengen, der zu geringe Heizwert sowie die mögliche Beladung mit Schadstoffen entgegen. Ob sich der Einsatz von erneuerbaren Ersatzbrennstoffen ökologisch und ökonomisch lohnen, wird derzeit untersucht.

Die Autoren bedanken sich bei der ROGESA Roheisen-gesellschaft Saar mbH für die freundliche Bereitstellung der Einzelfotos aus Abbildung 2.

Literatur

- [1] *BP Statistical Review of World Energy 2010*, BP, London, Juni 2010.
- [2] *Energieverbrauch bestimmter Produkte in der Industrie*, Statista, Hamburg 2012.
- [3] *World Steel Statistical Yearbook 2011*, Worldsteel Association, Brüssel 2011.
- [4] K. Kaikan, *IISI Climate Change Initiatives, 4th Meeting of the Data Collection Task Force*, Tokyo, September 2008.
- [5] P. Dahlmann, G. Endemann, H. J. Kerkhoff, H. B. Lüngen, *Wege zur Effizienzsteigerung in der Stahlindustrie*, Stahlinstitut VDEh, Düsseldorf 2010.
- [6] T. Smith, *Steel Times Int.* 2011, September, 33–39.
- [7] G. Danloy et al., *Rev. Metall.* 2009, 106, 1–8.
- [8] H. W. Kreutzer, H. B. Lüngen, F. Meißner, *Stahl Eisen* 1986, 106 (18), 43–55.
- [9] R. Schott, H.-K. Schott, C. Malek, *Jubiläumssitzung des VDI-GVC Fachausschusses Hochtemperaturtechnik*, Düsseldorf, Februar 2008.
- [10] M. Joksch, *Dissertation*, RWTH Aachen 1993.
- [11] *FDBR-Handbuch Wärme- und Strömungstechnik*, Fachverband Dampfkessel- Behälter- und Rohrleitungsbau e.V., Düsseldorf 1975.
- [12] I. Barin, O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Heidelberg 1973.
- [13] *Hütte – Taschenbuch für Eisenhüttenleute*, 5th ed., Akademischer Verein Hütte e.V., Berlin 1961.
- [14] E. Schürmann, D. Bülter, *Arch. Eisenhüttenwesen* 1964, 6, 475–486.
- [15] E. Schürmann, D. Bülter, *Stahl Eisen* 1961, 81 (24), 1565–1574.
- [16] T. Rosenqvist, *Principles of Extractive Metallurgy*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York 1983.
- [17] H. W. Gudenau, *Eisenhüttenmännische Verfahrenstechnik – Vom Erz zum Stahl – Materialsammlung zum Praktikum*, 3rd ed., RWTH Aachen 1985.
- [18] R. Petela, W. Hutny, J. T. Price, *Adv. Environ. Res.* 2002, 6, 157–170.
- [19] P. Schmöle, M. Peters, *International STE, Technologies Symposium*, Taiwan, November 2008.
- [20] www.co2-handel.de/