

Schriftenreihe des Energie-Forschungszentrums Niedersachsen

**efzn**

Energie-Forschungszentrum  
Niedersachsen



TU Clausthal

# Maßnahmen zur Dekarbonisierung des Hochofenprozesses durch Einsatz von Wasserstoff

Can Yilmaz

Promotion an der Technischen Universität Clausthal

Band 54



Cuvillier Verlag Göttingen



Schriftenreihe des Energie-Forschungszentrums Niedersachsen (EFZN)

Band 54

Das EFZN ist eine wissenschaftliche  
Einrichtung der



in Kooperation mit den Universitäten





**Maßnahmen zur  
Dekarbonisierung des Hochofenprozesses  
durch Einsatz von Wasserstoff**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von  
Can Yilmaz  
aus Clausthal-Zellerfeld

genehmigt von der Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
02.03.2018

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliographische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2018  
Zugl.: (TU) Clausthal, Univ., Diss., 2018

D 104

Dekan  
Prof. Dr.-Ing. Volker Wesling

Betreuer  
Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Gutachter  
PD Dr. rer. nat. habil. Jens Wendelstorf

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2018  
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen  
Telefon: 0551-54724-0  
Telefax: 0551-54724-21  
[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung  
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile  
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)  
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2018

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier  
aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9777-6  
eISBN 978-3-7369-8777-7





# Kurzfassung

Der Übergang zu einem nachhaltigen Energiesystem und die damit einhergehende Reduktion der anthropogenen Treibhausgasemissionen ist eine der zentralen Aufgaben der Weltgemeinschaft im 21. Jahrhundert. Dazu ist es nicht allein ausreichend, die Strom- und Wärmeerzeugung zu dekarbonisieren, eine Minderung der Emissionen in anderen Bereichen, wie industriellen Prozessen, ist ebenso erforderlich. Die Eisen- und Stahlindustrie ist dabei ein großer industrieller CO<sub>2</sub>-Emittent; ungefähr zwei Drittel des Stahls werden heute auf der Hochofen/Konverterroute produziert.

Eine aussichtsreiche Möglichkeit, die CO<sub>2</sub>-Emissionen in diesem Sektor zu senken, ist der Einsatz von Wasserstoff zur Reduktion von Eisenoxiden. Auf diese Weise kann das Reduktionsmittel Kohlenstoffmonoxid teilweise oder komplett ersetzt werden. Durch eine Elektrolyse kann der benötigte Wasserstoff dabei nahezu emissionslos produziert werden, wenn regenerativ erzeugter Strom zur Verfügung steht.

In der vorliegenden Arbeit werden diesbezüglich zwei Konzepte zum Wasserstoff-einsatz bei der Roheisenerzeugung im Hochofen anhand von Simulationen analysiert. Zum einen wird das Einblasen von Wasserstoff als Ersatzreduktionsmittel in die Formenebene und den Schacht des Hochofens untersucht. Zum anderen wird die Nutzung von direkt reduziertem Eisen (DRI) als Möllerbestandteil im Hochofen betrachtet, welches zum Großteil mit Wasserstoff hergestellt wird. Den Kern der Arbeit stellt dabei die Ermittlung hinsichtlich des Wasserstoffbedarfs effizienter Betriebsfälle zur Minderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen dar. Ebenso werden andere Auswirkungen der auf diese Weise veränderten Betriebsbedingungen auf den Prozess analysiert.

Für diesen Zweck wird ein geeignetes Prozessmodell des Hochofens mit der Software Aspen Plus in Kombination mit FactSage und ChemApp erstellt und anhand von Betriebsdaten parametrisiert und validiert. Auf dieser Basis werden zahlreiche

Betriebsfälle sowohl für das Einblasen von Wasserstoff in den Hochofen unter verschiedenen Betriebsbedingungen als auch für die Nutzung von DRI als Eisenträger im Hochofen simuliert.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Roheisenerzeugung durch Anwendung der vorgeschlagenen Maßnahmen wesentlich gemindert werden. In den optimalen Betriebsfällen können, je nach Betriebsbedingungen, 27,5-35,0 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff eingeblasen werden, wodurch die Emissionen pro Tonne Roheisen (t<sub>RE</sub>) um 21,4-28,5 % im Verhältnis zu einem Referenzfall mit einer heute üblichen Betriebsweise reduziert werden können. Durch die Nutzung von mit Wasserstoff produziertem DRI im Hochofen können die Emissionen im am besten geeigneten Betriebsfall unter Einsatz von 400 kg/t<sub>RE</sub> DRI um bis zu 26,7 % relativ zum Referenzfall gemindert werden.

Bei den Untersuchungen wird deutlich, dass die genannten Maßnahmen u. a. eine wesentlich veränderte Gichtgaszusammensetzung, -menge und -temperatur bewirken, deren Einfluss auf den Energiehaushalt des jeweiligen integrierten Hüttenwerks sorgfältig zu analysieren ist. Vor einer Realisierung der Konzepte sind außerdem das Erhitzen von reinem Wasserstoff auf hohe Temperaturen auf Basis von Prozessgasen (Gichtgas) sowie ein geeignetes Verfahren zum Einblasen des Wasserstoffs über die Blasformen des Hochofens zu untersuchen, wozu jeweils bereits Vorarbeiten existieren.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die betrachteten Prozessrouten aussichtsreiche Möglichkeiten bieten, die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Produktion von Roheisen substanziell zu mindern, und dass dazu lediglich technische Neuerungen mit verhältnismäßig geringem Aufwand erforderlich sind.





---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Stand der Technik der Eisen- und Stahlherstellung . . . . .	7
2.2	Der Hochofenprozess . . . . .	10
2.2.1	Prozessbeschreibung und Stand der Technik . . . . .	10
2.2.2	Schüttgutstruktur und Wärmeübertragung . . . . .	14
2.2.3	Reduktion der Eisenoxide . . . . .	18
2.2.4	Weitere Vorgänge im Hochofen . . . . .	23
2.2.5	Eingesetzte Reduktionsmittel . . . . .	27
2.2.6	Prozessmodelle des Hochofens . . . . .	30
2.3	Direktreduktionsprozesse . . . . .	37
2.3.1	Stand der Technik . . . . .	37
2.3.2	Einsatz von direkt reduziertem Eisen bei der Eisen- und Stahlherstellung . . . . .	40
2.4	Die Wasserelektrolyse . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Methoden der Modellierung und Simulation</b>	<b>47</b>
3.1	Prozessmodellierung . . . . .	47
3.1.1	Verwendete Software . . . . .	47
3.1.2	Berechnung chemischer Gleichgewichte . . . . .	48
3.1.3	Modellbeschreibung . . . . .	52
3.2	Parametrierung und Validierung . . . . .	59
3.2.1	Validierung anhand von Betriebsdaten . . . . .	62
3.2.2	Vergleich mit Literaturdaten: Adiabate Flammentemperatur . . . . .	67
3.3	Simulation . . . . .	68
3.3.1	Vorgehensweise und Annahmen . . . . .	68
3.3.2	Sensitivitätsanalyse . . . . .	72

3.3.3	Vergleich mit Betriebsdaten aus der Literatur . . . . .	78
3.3.4	Betrachtete Arten von direkt reduziertem Eisen . . . . .	81
3.3.5	Bewertung der Ergebnisse . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Simulation und Analyse des Einsatzes von Wasserstoff als Ersatzreduktionsmittel</b>	<b>91</b>
4.1	Einsatz in der Formenebene des Hochofens . . . . .	91
4.1.1	Betrieb mit Wasserstoff und Koks . . . . .	91
4.1.2	Einfluss der adiabaten Flammentemperatur . . . . .	99
4.1.3	Betrieb mit Wasserstoff, Koks und Blaskohle . . . . .	102
4.2	Einsatz in der Formenebene unter angepassten Betriebsbedingungen	105
4.3	Einsatz im Schacht des Hochofens . . . . .	111
4.4	Integrierte energetische Betrachtungen im Hüttenverbund . . . . .	115
4.4.1	Wasserstoff in der Formenebene . . . . .	115
4.4.2	Wasserstoff in der Formenebene unter angepassten Betriebsbedingungen . . . . .	117
<b>5</b>	<b>Simulation und Analyse des Einsatzes von direkt reduziertem Eisen im Hochofen</b>	<b>121</b>
5.1	CO <sub>2</sub> -Emissionen der Produktion von direkt reduziertem Eisen . . . . .	121
5.2	Vergleich von Simulationsergebnissen mit Literaturdaten . . . . .	123
5.3	Einsatz im Hochofen mit variabler Blaskohlemenge . . . . .	129
5.4	Integrierte energetische Betrachtungen im Hüttenverbund . . . . .	136
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick</b>	<b>141</b>
<b>A</b>	<b>Modellierung und Simulation</b>	<b>149</b>
A.1	Modellbeschreibung . . . . .	149
A.2	Parametrierung, Validierung und Simulation . . . . .	150
	<b>Abkürzungen und Symbole</b>	<b>I</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>X</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XII</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XIII</b>





# 1 Einleitung

Um dem Klimawandel entgegen zu wirken, ist der Übergang zu einem nachhaltigen Energiesystem unvermeidlich. Ein wesentliches Ziel dieses Übergangs, auch Energiewende genannt, ist es, das konventionelle Energiesystem einschließlich Sektoren wie Industrie und Mobilität zu dekarbonisieren. Im Speziellen ist es die Absicht der Europäischen Union (EU), die Treibhausgasemissionen in Europa bis 2030 um mindestens 40 % und bis 2050 um 80 bis 95 % gegenüber dem Stand von 1990 zu senken [1]. Diese Emissionsreduktion wird vor allem durch die Minderung des Energiebedarfs und die Umstellung der Stromerzeugung auf erneuerbare Energiequellen erreicht. Da dieser Wandel der Energieerzeugung hauptsächlich durch den Bau von Photovoltaik- und Windenergieanlagen geschieht, wird Strom in zunehmendem Maße direkt und nicht aus fossilen oder nuklearen Brennstoffen erzeugt. Auf diese Weise wird Strom im Zuge der Energiewende sukzessive konventionelle Primärenergieträger wie Kohle, Erdgas und Erdöl ersetzen.

Die Eisen- und Stahlindustrie hängt in hohem Maße von eben diesen fossilen Energieträgern ab, weil Eisenoxide üblicherweise durch Kohlenstoffmonoxid (CO) aus einer Kohlenstoffquelle zu Eisen reduziert werden. Das CO wird dabei oxidiert und Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) entsteht als unerwünschtes Nebenprodukt. Auf die Stahlproduktion entfallen in der EU jährliche Treibhausgasemissionen von 223 Mt CO<sub>2</sub> – eq/a (EU-27 im Jahr 2010 [2]). Dies entspricht etwa 5 % der gesamten Treibhausgasemissionen der EU-27 in diesem Jahr [3]. Der größte Teil des Rohstahls (61 % im Jahr 2015 in der EU) wird heutzutage über die Hochofen/Konverterroute hergestellt, während die Produktion mit Lichtbogenöfen, hauptsächlich auf der Basis von Stahlschrott, bei 39 % der Produktionsmenge lag [4]. Vor allem die Herstellung von Primäreisen und -stahl führt zu hohen spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen pro Tonne Endprodukt ( $t_{EP}$ ): Für die Hochofen/Konverterroute werden 1816 kgCO<sub>2</sub>/t<sub>EP</sub> angegeben [5]. Durch das Recycling von Schrott im Lichtbogenofen werden hingegen lediglich 531 kgCO<sub>2</sub>/t<sub>EP</sub> emittiert [5].

Eine umweltfreundlichere Alternative zur Herstellung von Primärstahl sind Direktreduktionsprozesse in Kombination mit Lichtbogenöfen, in denen das direkt reduzierte Eisen (engl.: direct reduced iron, DRI), auch Eisenschwamm genannt, zu Stahl verarbeitet wird. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen können hierbei im Vergleich zur Hochofen/Konverterroute laut Arens et al. [5] um 18 % auf 1487 kgCO<sub>2</sub>/t<sub>EP</sub> reduziert werden. Jedoch sind diese Prozesse heute noch von untergeordneter Bedeutung: Weltweit wurden im Jahr 2015 nur 73 Mt DRI produziert. Diese Menge entspricht etwa 5 % der gesamten Rohstahlproduktion in diesem Jahr [4]. Die heutzutage am meisten verbreiteten Direktreduktionsprozesse, der Midrex- und der Energiron-Prozess [6], sind mit Erdgas betriebene Schachtöfen, in denen eine Mischung aus CO und Wasserstoff als Reduktionsgas eingesetzt wird. Es ist jedoch ebenso möglich, diese Prozesse ausschließlich mit Wasserstoff zu betreiben [7, 8]. Fishedick et al. [9] geben an, dass auf diese Weise eine Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen pro Tonne Rohstahl (RS) auf 180 kgCO<sub>2</sub>/t<sub>RS</sub> möglich ist<sup>1</sup>.

DRI kann jedoch nicht nur im Lichtbogenofen zu Stahl verarbeitet, sondern auch als vorreduzierter Einsatzstoff im Hochofen eingesetzt werden, um andere Eisenträger zu ersetzen [11]. Auf diese Weise wird der Brennstoffbedarf des Prozesses verringert und die Produktivität des Hochofens kann mit zunehmendem Anteil an metallischem Eisen im Möller erhöht werden, wie bereits durch Untersuchungen an verschiedenen Hochöfen gezeigt wurde [12]. Während die genannten Auswirkungen auf den Prozess ausgiebig untersucht wurden [11–14], ist dem Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Emissionen und die Gesamtenergiebilanz des Prozesses nur geringfügig Beachtung geschenkt worden [15–17]. Außerdem wurde bisher keine vergleichende Untersuchung verschiedener DRI-Arten durchgeführt. Die beschriebene Prozessroute ist in Abbildung 1.1 b) dargestellt. Unter Berücksichtigung einer Wasserelektrolyse, welche mit regenerativ erzeugtem Strom betrieben wird, ist dabei eine deutliche Emissionsreduktion zu erwarten. Nach Fishedick et al. [9] wird eine direkte Reduktion auf Basis von Wasserstoff allerdings nicht vor dem Jahr 2030 marktfähig sein, sodass das vorgeschlagene Konzept eher als mittel- bis langfristige Option angesehen werden kann.

Eine weitere Möglichkeit, die Emissionen der Eisen- und Stahlproduktion zu reduzieren, besteht darin, reinen Wasserstoff als Ersatzreduktionsmittel (ERM) im Hochofen zu verwenden (vgl. Abbildung 1.1 a)). Auf diese Weise kann das durch die

---

<sup>1</sup> Die CO<sub>2</sub>-Emissionen pro Tonne Rohstahl für die Direktreduktion/Lichtbogenofenroute mit Erdgas betragen unter der Annahme, dass etwa 10 % der Primärenergie für das Gießen und Walzen des Rohstahls aufgewendet wird [10], heute 1338 kgCO<sub>2</sub>/t<sub>RS</sub>.

---

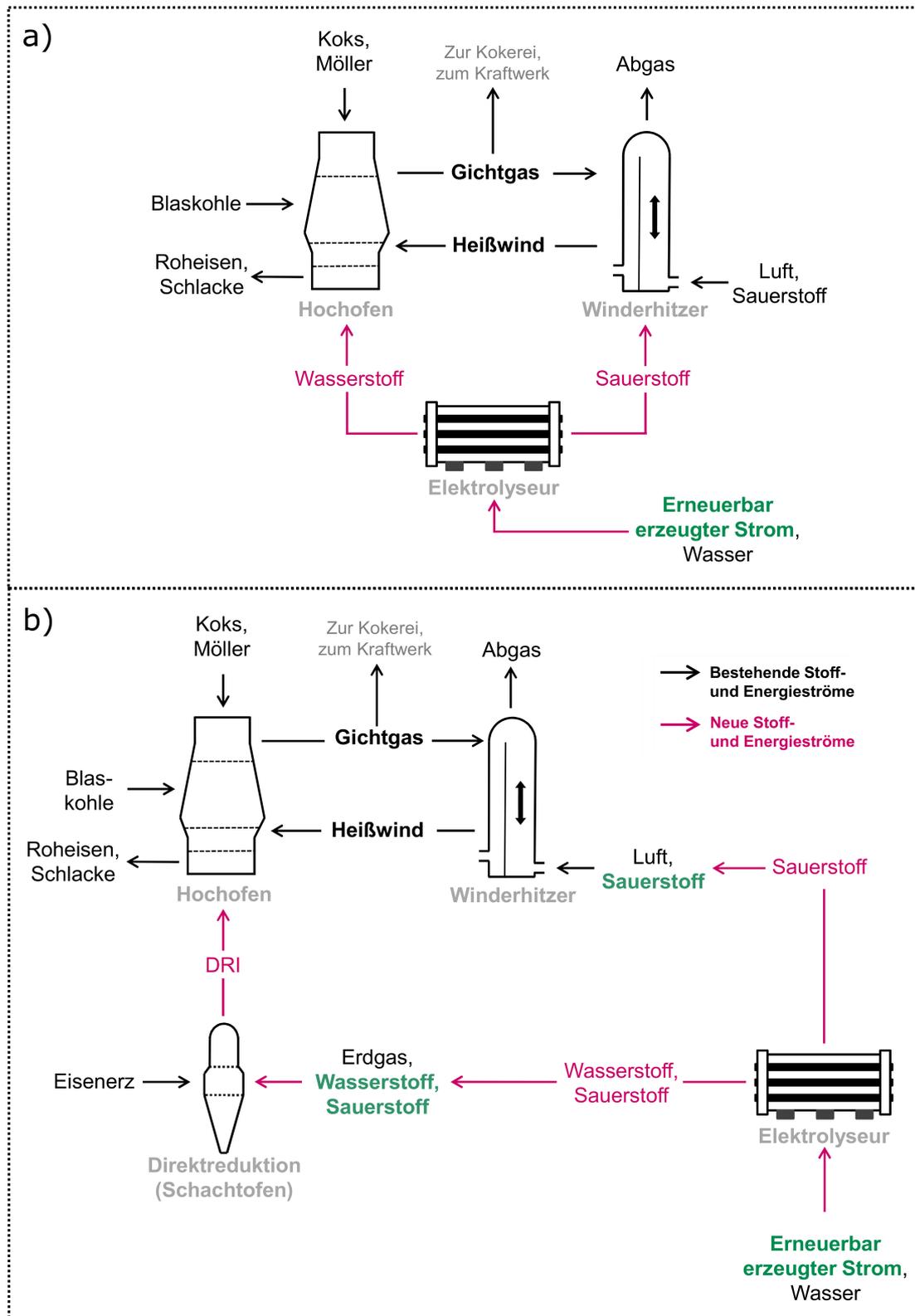
Verbrennung von Blaskohle, Koks und anderen Brennstoffen generierte CO teilweise ersetzt werden. Ein solches Einblasen von Wasserstoff als ERM wurde bereits in unterschiedlichen Arbeiten theoretisch betrachtet [17–20], jedoch wurden meist nur wenige Betriebsfälle untersucht und die vorherrschenden Randbedingungen nicht ausführlich dargestellt. Außerdem wurden der Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Emissionen und die Gesamtenergiebilanz des Hochofens nicht oder nur sehr kurz betrachtet.

Auch für dieses Konzept ist bei Nutzung einer Wasserelektrolyse, welche mit erneuerbar erzeugtem Strom betrieben wird, eine deutliche Emissionsminderung zu erwarten. Ein weiterer Aspekt dieser Prozessroute, der bisher nur untergeordnet adressiert wurde, ist der Einfluss der Einblastemperatur des Wasserstoffs auf den Brennstoffbedarf des Hochofens. Sauerstoff als Nebenprodukt der Wasserelektrolyse könnte in beiden Konzepten ebenfalls in den Prozess integriert werden, und zwar als Oxidationsmittel im Heißwind des Hochofens oder im Schachtofen.

In der vorliegenden Arbeit werden also die beiden in Abbildung 1.1 dargestellten Konzepte mit dem Ziel untersucht, hinsichtlich des Wasserstoffbedarfs effiziente Betriebsfälle zur Minderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen zu ermitteln. Dabei werden außerdem weitere bisher nicht oder nur wenig betrachtete Aspekte untersucht.

Zuerst werden dazu in Kapitel 2 die erforderlichen Grundlagen dargestellt. Darin wird nach einer allgemeinen Einführung in die heutigen Technologien der Eisen- und Stahlherstellung insbesondere der Hochofenprozess sowie die vorhandene Prozessmodellierung dieses Verfahrens detailliert erläutert. Danach wird auf Direktreduktionsprozesse zur Herstellung von DRI sowie die Wasserelektrolyse als Technologie zur Wasserstoffproduktion eingegangen.

Es folgt die Erläuterung der durchgeführten Modellierung des Hochofenprozesses sowie ihre Parametrierung und Validierung in Kapitel 3. Die Vorgehensweise und Annahmen der Simulationen aus den Kapiteln 4 und 5 sind anschließend beschrieben, bevor schließlich der Einfluss einiger grundlegender Annahmen mit Hilfe einer Sensitivitätsanalyse untersucht wird. Zusätzlich werden u. a. die Methoden zur Bewertung der Simulationsergebnisse und die betrachteten Bilanzräume dargestellt. Bei dem eingesetzten Prozessmodell handelt es sich um ein mit Aspen Plus erstelltes Energie- und Stoffbilanzmodell, welches mit den Stoffdatenbanken und Gleichgewichtsberechnungen von FactSage und ChemApp verknüpft wird.



**Abbildung 1.1.:** Schematische Darstellung der betrachteten Konzepte: Durch Wasserelektrolyse erzeugter Wasserstoff als a) Ersatzreduktionsmittel im Hochofen und b) als Reduktionsmittel zur Produktion von direkt reduziertem Eisen (DRI), das als Einsatzstoff im Hochofen genutzt wird [21, 22]

Schließlich wird zunächst das Einblasen von reinem Wasserstoff in den Hochofen unter verschiedenen Betriebsbedingungen anhand von Simulationen mit dem entwickelten Prozessmodell untersucht (Kapitel 4). Dabei ist das wesentliche Ziel, den am besten geeigneten Betrieb im Hinblick auf eine effiziente Minderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen zu ermitteln. Gleichmaßen wird eingehend analysiert, welche weiteren Auswirkungen diese veränderte Betriebsweise auf wichtige Prozessparameter wie z. B. die Gichtgaszusammensetzung hat. Für diese Zwecke wird das Einblasen unterschiedlicher Mengen von Wasserstoff in die Formenebene bei verschiedenen Temperaturen mit und ohne gleichzeitigen Einsatz von Blaskohle simuliert. Genauso wird das Einblasen von Wasserstoff in den Schacht des Hochofens sowie unter angepassten Betriebsbedingungen mit einer niedrigeren minimalen adiabaten Flammentemperatur (AFT) betrachtet. Die jeweils resultierende Reduktion der Emissionen wird mit einem Referenzfall unter Einsatz von ausschließlich Koks und Blaskohle verglichen und dann in Bezug auf den spezifischen Wasserstoffbedarf pro vermiedener Tonne CO<sub>2</sub> ausgewertet. Ergänzend erfolgt eine Untersuchung des Einflusses der vorgegebenen unteren Grenze der AFT, bevor danach eine Diskussion der Auswirkung der verschiedenen veränderten Betriebsbedingungen auf die Gesamtenergiebilanz des Hochofens stattfindet.

Im Anschluss wird die Verwendung von DRI in einem Hochofen ebenfalls mittels Simulationen untersucht (Kapitel 5). Dabei werden unterschiedliche Mengen von vier verschiedenen DRI-Arten eingesetzt, welche teilweise nahezu vollständig mit Wasserstoff produziert werden. Es folgen Simulationen sowohl mit konstanter Menge an Blaskohle und variabler Koksrates sowie umgekehrt. In erster Linie wird die daraus jeweils resultierende Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen mit dem gleichen Referenzfall wie zuvor verglichen und in Bezug auf den spezifischen DRI- sowie den Wasserstoffbedarf pro vermiedener Tonne CO<sub>2</sub> ausgewertet, um effiziente Betriebsfälle zur Minderung der Emissionen zu ermitteln. Ebenso werden weitere aus den veränderten Betriebsbedingungen resultierende Auswirkungen auf den Prozess detailliert analysiert, insbesondere bezüglich der Gichtgaszusammensetzung und der Gichtgastemperatur. Schließlich wird analog zu zuvor der Einfluss der modifizierten Betriebsweisen auf die Gesamtenergiebilanz des Hochofens untersucht. Der Aspekt der integrierten Nutzung des anfallenden Sauerstoffs wird in dieser Arbeit lediglich oberflächlich betrachtet.

Zum Abschluss werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammenfassend dargestellt, Schlussfolgerungen abgeleitet und ein Ausblick gegeben. Die in

Kapitel 3 erläuterten Methoden sowie die in den Kapiteln 4, 5 und 6 beschriebenen Ergebnisse wurden in Teilen bereits in Yilmaz et al. [21] sowie Yilmaz und Turek [22] publiziert.

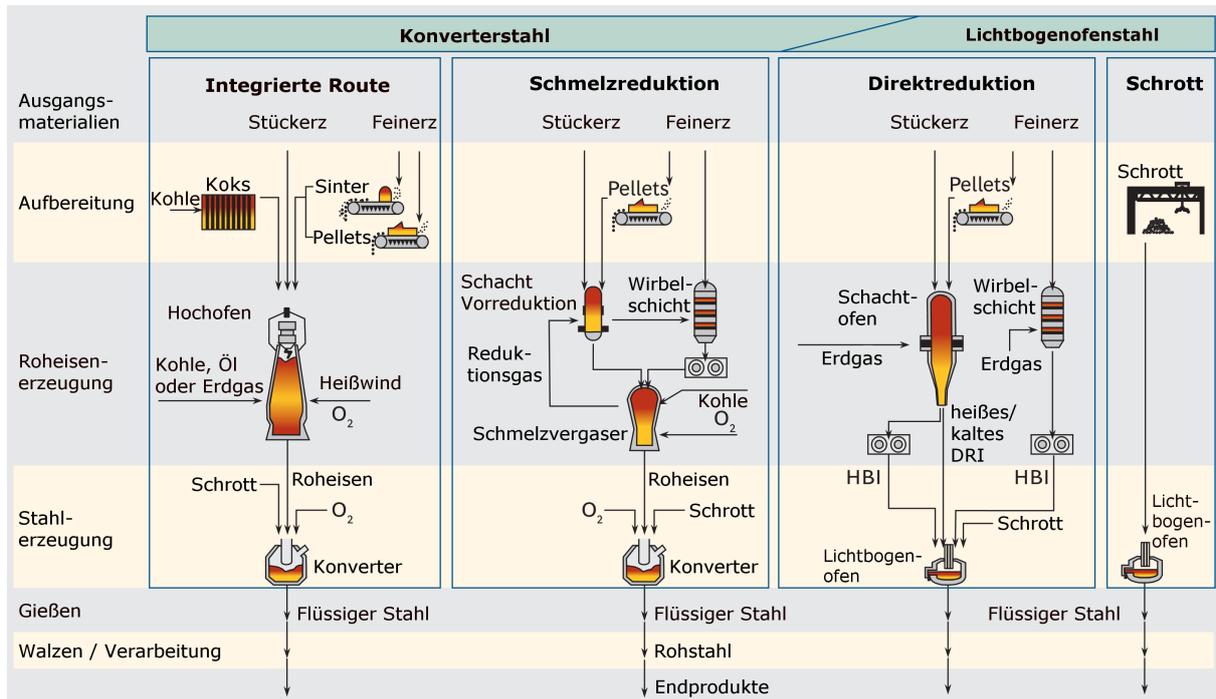
## 2 Grundlagen

Ein detailliertes Verständnis des gesamten Prozesses und aller ablaufenden Vorgänge und Reaktionen bildet die Grundlage der Modellierung des Hochofens. Daher werden der Hochofenprozess, die eingesetzten Reduktionsmittel sowie existierende Prozessmodelle des Hochofens im vorliegenden Kapitel ausführlich beschrieben. Einleitend wird der Stand der Technik der Eisen- und Stahlherstellung dargestellt, während anschließend hinsichtlich der skizzierten Fragestellungen dieser Arbeit auf die Produktion sowie die Nutzung von DRI bei der Eisen- und Stahlherstellung eingegangen wird. Der Fokus liegt dabei auf gasbasierten Direktreduktionsprozessen. Abschließend wird die Wasserelektrolyse als Technologie zur Erzeugung von Wasserstoff mit Strom erläutert. Im Mittelpunkt steht dabei die Produktion großer Mengen an Wasserstoff und somit die alkalische Elektrolyse, welche die heute am meisten verbreitete Elektrolyse-Technologie darstellt.

### 2.1 Stand der Technik der Eisen- und Stahlherstellung

Heutzutage werden zur Eisen- und Stahlherstellung neben der integrierten Route auf Basis des Hochofens und des Blasstahlkonverters (kurz: Konverter) sowie Direktreduktionsprozessen auch Elektrolichtbogenöfen bzw. Lichtbogenöfen (engl.: electric arc furnace, EAF) und Schmelzreduktionsprozesse genutzt [2]. Diese vier Prozessrouten sind vergleichend in Abbildung 2.1 dargestellt.

Im Hochofen werden Stückerze sowie Sinter und Pellets meist mit Hilfe von Koks, Blaskohle und anderen kohlenstoffhaltigen Brennstoffen wie Erdgas und Erdöl zu flüssigem Roheisen reduziert. Das Eisen wird in einem zweiten Schritt in einem Konverter unter Zufuhr von Sauerstoff aufgereinigt und zu Stahl weiterverarbeitet, der in Gieß- und Walzprozessen zu Halbzeugen und Fertigerzeugnissen bzw. Endprodukten wie Blech, Band oder Draht verarbeitet wird [23, 24].



**Abbildung 2.1.:** Überblick über die Prozessrouten zur Eisen- und Stahlherstellung (entnommen aus Wörtler et al. [2] und übersetzt aus dem Englischen; DRI: direct reduced iron, HBI: hot briquetted iron)

In Abbildung 2.1 ist auch ein zweistufiger Schmelzreduktionsprozess dargestellt. Darin wird das Eisenerz (Stückerz und/oder Pellets) in einem ersten Schritt mit den in einem Einschmelzvergaser erzeugten Reduktionsgasen vorreduziert. Anschließend wird das vorreduzierte Erz in diesem Einschmelzvergaser aufgeschmolzen und mit Hilfe von Kohle weiter zu Roheisen reduziert. Das Roheisen wird dann, wie bei der Hochofenroute, in einem Konverter zu Stahl verarbeitet. Heute befinden sich der Corex- sowie der Finex- Prozess als Verfahren mit Einschmelzvergaser in industrieller Anwendung [25, 26]. Neben diesen Verfahren gibt es auch Schmelzreduktionsprozesse auf Basis eines Eisenbadreaktors (bspw. der Hismelt Prozess [25]), welche allerdings heutzutage nicht kommerziell betrieben werden [26].

In Direktreduktionsverfahren wird das Eisenerz im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Prozessen im festen Zustand zu Eisen reduziert [24]. Hier kommen, je nach Prozess, sowohl Stückerze als auch Feinerze sowie Pellets zum Einsatz. Das Produkt, der sogenannte Eisenschwamm bzw. das DRI, enthält noch Reste von Sauerstoff sowie die gesamte Gangart, sodass das DRI, je nach Art des Prozesses, direkt oder in brikettierter Form (engl.: hot briquetted iron, HBI) im EAF zu Stahl

verarbeitet werden muss [24]. Dabei wird teilweise auch Schrott hinzugegeben, um das Betriebsverhalten des Ofens zu verbessern [2]. Die Direktreduktionsverfahren von größter Bedeutung sind der Midrex- und der Energiron-Prozess [6, 26]. Eine ausführliche Erläuterung von Direktreduktionsverfahren ist in Abschnitt 2.3 zu finden. Das Recycling von Schrott im EAF selbst stellt eine weitere Prozessroute zur Stahlerzeugung dar.

Im Jahr 2015 wurden weltweit 1621 Mt Rohstahl erzeugt, wovon 1201 Mt oder 74,1 % durch die Hochofen/Konverter-Route und 403 Mt oder 24,9 % im EAF produziert wurden [4]. Ungefähr 1 % des Rohstahls wurde durch andere Prozesse erzeugt. Zum Vergleich: Im Jahr 2005 wurden weltweit 1147 Mt Rohstahl erzeugt [27], sodass der jährliche Zuwachs im Mittel 4,1 % betrug. Auf Europa (EU-28) entfielen davon in 2015 166 Mt, wovon 65 Mt oder 39,3 % im EAF produziert wurden [4]. Dort nimmt die Stahlproduktion aus Schrott somit einen deutlich höheren Stellenwert ein als im Rest der Welt. Weltweit wurde dabei in EAFs aus 73 Mt DRI [4] und in Konvertern aus 6 Mt Roheisen aus Schmelzreduktionsprozessen [26] Stahl erzeugt, sodass diese Technologien nur einen sehr kleinen Anteil an der Rohstahlerzeugung einnahmen.

Je nach Prozessroute unterscheidet sich der Energieeinsatz und es werden dementsprechend unterschiedliche Mengen an  $\text{CO}_2$  pro Tonne Endprodukt emittiert (Tabelle 2.1). Die Hochofen/Konverterroute bringt erwartungsgemäß am meisten Emissionen hervor ( $1816 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{EP}}$ ), während diese beim Einsatz von Schrott im EAF am geringsten sind ( $531 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{EP}}$ ).

**Tabelle 2.1.:** Primärenergiebedarf und  $\text{CO}_2$ -Emissionen pro Tonne Endprodukt (EP) verschiedener Prozessrouten zur Stahlerzeugung (entnommen aus Arens et al. [5], zugrunde liegende Daten aus den Jahren 2008 bis 2016)

	Steinkohle	Koks	Öl	Erdgas	Strom	$\text{CO}_2$ -Emissionen
	$\text{GJ}/\text{t}_{\text{EP}}$	$\text{GJ}/\text{t}_{\text{EP}}$	$\text{GJ}/\text{t}_{\text{EP}}$	$\text{GJ}/\text{t}_{\text{EP}}$	$\text{kWh}/\text{t}_{\text{EP}}$	$\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{EP}}$
Hochofen/Konverter	4,03	10,79	0,44	1,71	115	1816
Schrott/EAF	0,12	0,00	0,00	1,19	739	531
DRI/EAF	0,10	0,00	0,00	17,40	819	1487
Schmelzreduktion	11,86	0,00	0,36	1,37	92	1349

## 2.2 Der Hochofenprozess

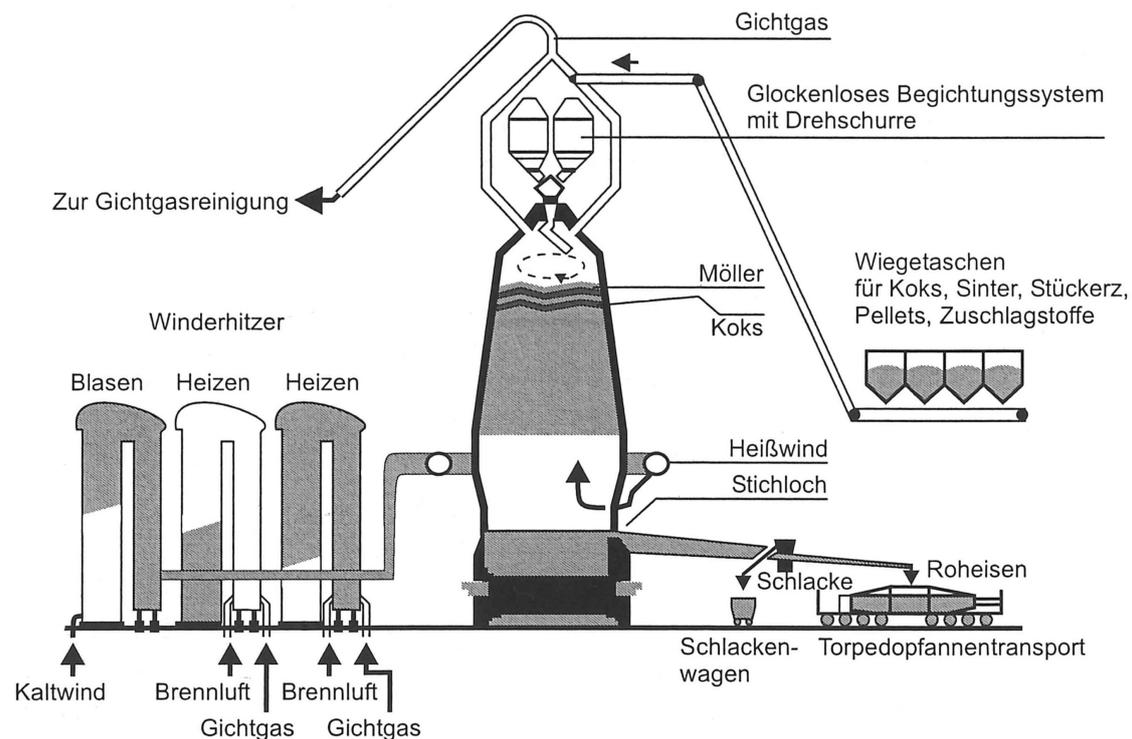
### 2.2.1 Prozessbeschreibung und Stand der Technik

Wie zuvor dargelegt, ist der Hochofenprozess heutzutage das am weitesten verbreitete Verfahren zur Herstellung von Eisen und Stahl in Europa und weltweit. Die ersten Hochöfen wurden schon im 14. Jahrhundert betrieben und dennoch ist dieser Prozess noch heute Thema der Forschung [25].

Das Hochofenverfahren wird in der Literatur aufgrund seiner langen Geschichte vielfältig und ausführlich beschrieben. Von Bogdandy und Engell [28] bspw. behandeln es mit dem Fokus auf die thermodynamischen und reaktionskinetischen Grundlagen der Erzreduktion sowie die Gesetze der Gasströmung und der Wärmeübertragung in Schüttschichten. Geerdes et al. [29] und Taube [23] geben einen sehr praxisorientierten Überblick über alle Aspekte der Eisenerzeugung mit dem Hochofen, während Babich et al. [25] das Hochofenverfahren insgesamt behandeln und dabei die eingesetzten Rohstoffe und ihre Aufbereitung sowie den Einsatz von ERMs sehr detailliert adressieren. VDEh [24] sowie Ghosh und Chatterjee [30] behandeln über das Hochofenverfahren hinaus auch die anschließende Weiterverarbeitung zu Stahl und den entsprechenden Endprodukten eingehend. Im Folgenden werden die wesentlichen Aspekte und Eigenschaften moderner Hochöfen zusammengefasst. An dieser Stelle wird für detailliertere Informationen auf die genannte Literatur verwiesen, in der einzelne Themen und Phänomene ausführlicher diskutiert werden.

Der Hochofen ist ein Verfahren zur Verhüttung von Eisenerzen zu flüssigem Roheisen: oxidische Eisenerze werden mit Hilfe von fossilen Brennstoffen wie u. a. Koks und Kohle zu Eisen reduziert [23]. Dies geschieht nach dem Schachtofenprinzip im Gegenstrom: Feststoffe sinken innerhalb des Ofens ab, während Gas, das als Reduktionsmittel fungiert, aufsteigt (vgl. Abbildung 2.3 (links)). Der Hochofen gehört also zu den Wanderbettreaktoren, in denen sich eine Schüttung aufgrund der Schwerkraft durch den Schacht bewegt [32]. In dem Reduktionsgas, das auch Schachtgas oder Rastgas genannt wird, befinden sich u. a. die Gase  $H_2$  und  $CO$ , welche durch die Verbrennung und Vergasung der Brennstoffe entstehen bzw. darin enthalten sind und als Reduktionsmittel fungieren.

Eine typische Hochofenanlage ist in Abbildung 2.2 inklusive der Winderhitzer dargestellt. Von oben, der sogenannten Gicht, wird der Hochofen abwechselnd mit



**Abbildung 2.2.:** Schematische Darstellung einer Hochofenanlage inklusive Winderhitzern (entnommen aus Jeschar et al. [31])

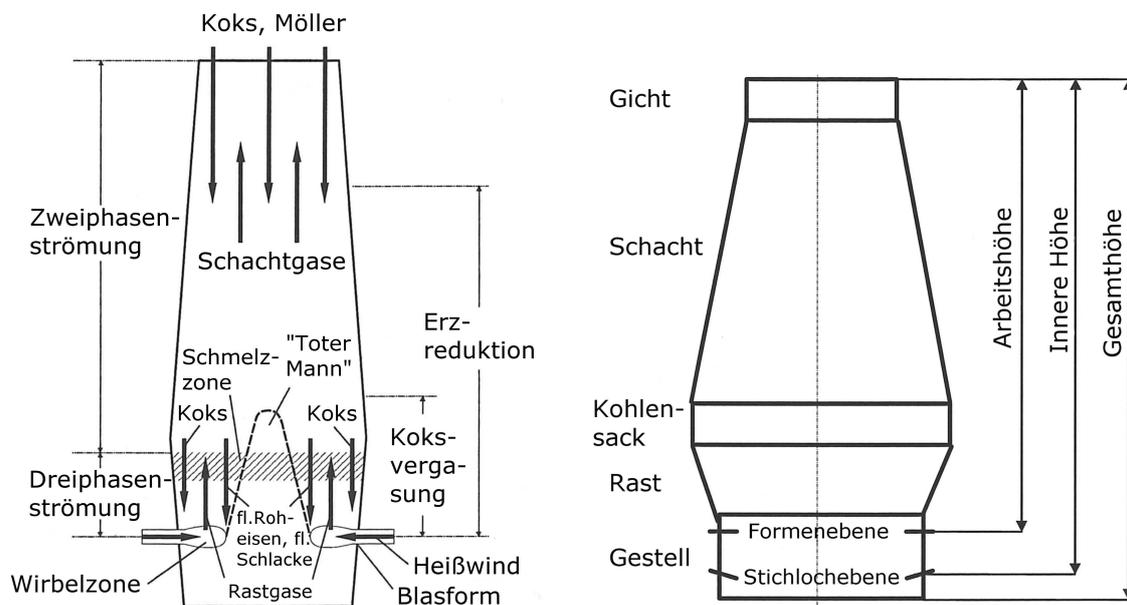
den festen Einsatzstoffen Möller und Koks beladen. Der Möller besteht neben unterschiedlichen Eisenträgern aus Zuschlagsstoffen, wie u. a. Kalkstein, um die unerwünschten Begleitstoffe, die Gangart, in Form einer schmelzbaren Schlacke binden zu können. Am unteren Ende des Ofens, dem Gestell, werden über das Stichloch Roheisen und Schlacke abgeführt, nachdem die stückigen Eisenträger ca. 5-7 h lang bis nach unten abgesunken sind und gleichzeitig reduziert wurden und geschmolzen sind [25]. Der Möller beginnt zuvor im Schacht bereits bei ca. 1100 °C zu erweichen und zu schmelzen. Dies wird durch die Aufkohlung des Eisens ermöglicht [29]. Im oberen Teil des Gestells, in der sogenannten Formenebene, wird der meist mit Sauerstoff angereicherte Heißwind über die Blasformen (auch Windformen genannt) zugeführt. In der Formenebene werden auch ERMs wie bspw. Blaskohle oder Erdöl über Lanzen zugeführt. Im Flammenraum vor den Blasformen, der als Wirbelzone oder Raceway bezeichnet wird, werden die kohlenstoffhaltigen Edukte vergast und es entsteht ein heißes Reduktionsgas mit Temperaturen von meist mehr als 2000 °C [29]. Dieses besteht in dieser Ebene des Ofens in der Regel nur aus CO und N<sub>2</sub> sowie geringen Anteilen an H<sub>2</sub>. Das Reduktionsgas strömt dann innerhalb von 5-10 s [25] nach oben, reagiert dabei hauptsächlich mit dem absinkendem Erz und versorgt den gesamten Ofen mit Wärme. An der Gicht verlässt es den Hochofen als

Gichtgas, das im integrierten Hüttenwerk anschließend energetisch genutzt wird. Das Gichtgas moderner Hochöfen hat einen Heizwert von ungefähr  $3300 \text{ kJ/m}_n^3$  (Kubikmeter bei Normbedingungen:  $T_n = 273,15 \text{ K}$  und  $p_n = 101\,325 \text{ Pa}$ ) und eine Zusammensetzung von ca. 19-20 Vol.% CO, 21-22 Vol.% CO<sub>2</sub>, 3-6 Vol.% H<sub>2</sub> und 54-55 Vol.% N<sub>2</sub> [23, 25]. Es wird unter anderem in den Winderhitzern verbrannt, um den Heißwind im Batchbetrieb auf Temperaturen von 1200-1300 °C zu erhitzen [25]. Außerdem werden in den meisten Hüttenwerken auch Heizkraftwerke mit Gichtgas betrieben, um Strom und Dampf zu erzeugen.

Die Größe von Hochöfen wird häufig durch den Gestelldurchmesser und das Arbeitsvolumen charakterisiert [25, 29]. Ein typisches Profil von Hochöfen ist in Abbildung 2.3 (rechts) dargestellt. Der Gestelldurchmesser ist der Durchmesser des unteren Abschnitts des Ofens, in dem sich die Blasformen und Stichlöcher befinden. Mit Arbeitshöhe wird die Höhe von der Formenebene bis zum oberen Ende der Gicht bezeichnet. Das Volumen dieses Teils des Hochofens ist dementsprechend das Arbeitsvolumen.

Seit dem 19. Jahrhundert hat die Bauform von Hochöfen einen großen Wandel durchlaufen. Von 1860 bis 1960 wuchs der Gestelldurchmesser von 1 m auf 9 m während die tägliche Produktion an Tonnen Roheisen (RE) von  $25 \text{ t}_{\text{RE}}/\text{d}$  auf 1500-2000  $\text{t}_{\text{RE}}/\text{d}$  anstieg [25]. In der Mitte der 1980er Jahre stoppte die weitere Zunahme der Hochofengröße. Es stellte sich heraus, dass maximale innere Volumina von 3000-5000  $\text{m}^3$  optimal bezüglich der Betriebsbedingungen und Produktionskosten sind [25]. Die größten Hochöfen können heute 10 000-13 000  $\text{t}_{\text{RE}}/\text{d}$  produzieren, haben eine Gesamthöhe von ca. 80 m und einen Gestelldurchmesser von 14-15 m [25, 29]. Als Beispiel sei der Hochofen 2 des ThyssenKrupp-Stahlwerks Schwelgern als größter Hochofen Europas genannt [34]. Dieser besitzt ein Arbeitsvolumen von 4796  $\text{m}^3$  bei einem Gestelldurchmesser von 14,9 m und einer inneren Höhe von 32,8 m [25]. Die tägliche Produktionsmenge beträgt ca. 11 000  $\text{t}_{\text{RE}}/\text{d}$ .

Im Hochofen werden heutzutage Stückerze oder zu Agglomeraten aufbereitete Eisenerze in Form von Pellets und Sinter eingesetzt. Dabei ist ein hoher Eisengehalt des Möllers von mindestens 58 Gew.% sowie eine angemessene Korngrößenverteilung anzustreben, um einen effizienten Hochofenbetrieb zu ermöglichen [29]. Die eingesetzten Eisenerze bestehen meist aus den Eisenmineralen Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) mit hohen Eisengehalten von 70,0 Gew.% und 72,4 Gew.% [25]. Die genannten Minerale kommen allerdings in der Regel nicht in ihrer Rein-



**Abbildung 2.3.:** Schematische Darstellung der wesentlichsten Vorgänge im Hochofen (links) und des Hochofenprofils (rechts) (entnommen aus Jeschar und Pötke [33] (links) und Babich et al. [25] (rechts); Beschriftungen teilweise gekürzt (links) und übersetzt aus dem Englischen auf Basis von Taube [23] (rechts))

form vor und bestehen neben Eisenträgern aus einer Gangart (Siliziumdioxid, Aluminiumoxid u. a.), sodass Eisenerze geringere Eisengehalte von 30-64 Gew.% aufweisen [29]. Je nach Art des Eisenerzes ist also eine Aufbereitung (Brechen und Sieben) und/oder eine Veredelung (Sintern, Pelletieren) erforderlich [29].

Stückerze sind grobe Eisenerzpartikel und werden durch eine festgelegte kleinste Partikelgröße von 6,3-10,0 mm definiert, während Eisenerzpartikel mit einer geringeren Partikelgröße als Feinerze bezeichnet werden [25]. Sinter hingegen ist ein Agglomerat aus Feinerzen, das durch die Verbrennung eines Gemisches mit Brennstoff hergestellt wird und einen Eisengehalt von ca. 57 Gew.% hat [25]. Durch Pelletieren werden sphärische Agglomerate hergestellt, die aus Feinerzen unter Einsatz verschiedener Additive geformt werden (ca. 65 Gew.% Fe) [23, 25]. Der durchschnittliche Möller setzt sich in Europa wie folgt zusammen: 63 % Sinter, 24 % Pellets und 13 % Stückerze (Stand 2008) [25]. In den USA und Kanada hingegen besteht der Möller im Durchschnitt zu 81 % und 91 % aus Pellets, während in Brasilien, Japan und Südkorea Sinteranteile von über 70 % üblich sind [25].

### 2.2.2 Schüttgutstruktur und Wärmeübertragung

In diesem Abschnitt werden für ein tiefergehendes Verständnis des Prozesses die erfahrungsgemäß im Hochofen vorherrschende Schüttgutstruktur und die Wärmeübertragung kurz erläutert. In Abbildung 2.4 (links) ist das Innere eines Hochofens schematisch dargestellt. Dieses kann laut Bittner [35] durch eine Unterteilung in fünf Bereiche beschrieben werden:

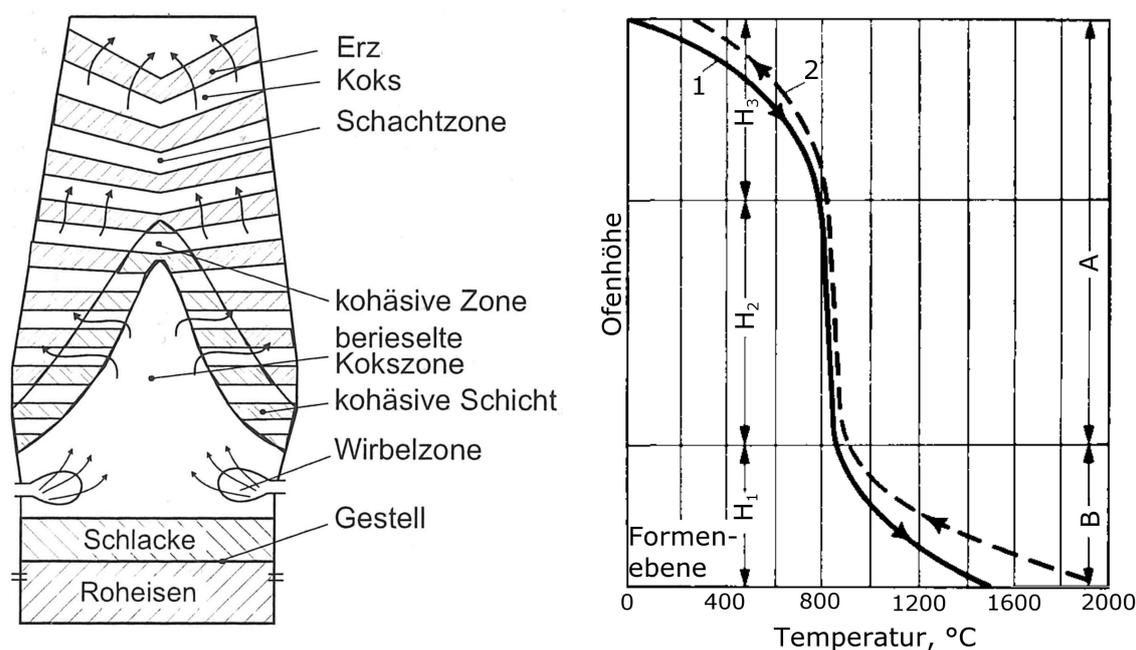
- die Schachtzone bestehend aus gut durchgasbaren Koks- und Möllerschichten
- die kohäsive Zone mit undurchgasbaren Schmelz- und Erweichungsbereichen des Möllers und durchgasbaren Räumen im Koks
- die berieselte Kokszone, in der der Koks auf einen wenig bewegten Kokskegel vor den Blasformen rutscht
- die Wirbelzone, in der der Koks mit dem Sauerstoff zu  $\text{CO}/\text{CO}_2$  reagiert
- das Gestell, in dem Roheisen und Schlacke gesammelt werden

Die Ausbildung der unterschiedlichen Zonen hat einen wesentlichen Einfluss auf die Durchströmbarkeit der gesamten Schüttung und somit auf den effizienten Ablauf des Prozesses [32]. Man unterscheidet zwischen dem Bereich mit einer Dreiphasenströmung oberhalb der Wirbelzone (Absinken von Feststoff, Abfließen der Schmelze, Aufsteigen des Reduktionsgases) und dem Bereich der Zweiphasenströmung im oberen Teil des Hochofens (Absinken von Feststoff, Aufsteigen des Reduktionsgases).

Aus den vorherigen Ausführungen wird deutlich, dass der Koks im Hochofen eine wichtige Funktion als Stützgerüst ausübt, um eine gute Durchströmbarkeit des Ofens zu ermöglichen. Die Qualität des Kokes und seine Korngröße sind somit wichtige Parameter für einen effizienten Betrieb. Der Koks erfüllt im Hochofen eine Vielzahl weiterer Aufgaben, deren wichtigste von Bittner [35] wie folgt zusammengefasst wurden:

- Energielieferant
- Reduktionsmittel
- Aufkohlungsmittel
- Staubfilter
- Stützgerüst

Viele Prozesse im Hochofen werden durch die Wärmeübertragung zwischen der absinkenden Schüttung und dem aufsteigenden Gas ermöglicht [25]. Diesbezüg-



**Abbildung 2.4.:** Schematische Darstellung der Schüttgutstruktur im Hochofen (links) und des Temperaturverlaufs von Gas und Feststoff im Hochofen (rechts) (entnommen aus Bittner [35] (links) und Kitaev et al. [36] (rechts) sowie übersetzt aus dem Englischen (rechts); A: indirekte Reduktion, B: direkte Reduktion, H<sub>1</sub>: unterer Bereich der Wärmeübertragung, H<sub>2</sub>: Bereich ohne Wärmeübertragung, H<sub>3</sub>: oberer Bereich der Wärmeübertragung, 1: Temperatur des Möllers, 2: Temperatur des Gases)

lich ist die Theorie zur Wärmeübertragung in Schachtöfen, welche von Kitaev [37] entwickelt wurde, allgemein anerkannt [25]. Diese Grundlage wurde seitdem von verschiedenen Wissenschaftlern weiterentwickelt (vgl. Babich et al. [25]).

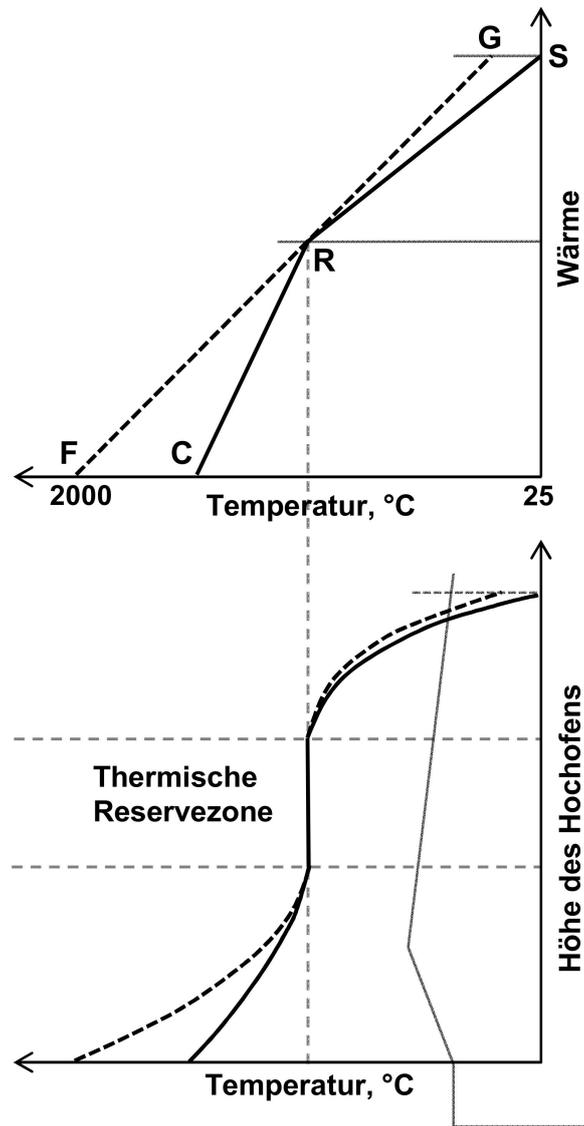
Laut Kitaev et al. [36] stellen sich die Temperaturverläufe von Gas und Beschickung (Möller und Koks) über der Höhe des Hochofens qualitativ wie in Abbildung 2.4 (rechts) dargestellt ein. In Heynert und Hedden [38] publizierte Messergebnisse von verschiedenen Hochöfen bestätigen diese Theorie sehr gut. Die thermische Kapazität des Gases bleibt über die Höhe des Ofens nahezu konstant, während die der Beschickung variiert [25, 38]. Die thermischen Kapazitäten von Stoffströmen  $W$ , auch Wasserwerte genannt, werden laut Kitaev et al. [36] definiert als Produkt des jeweiligen Massenstroms und der entsprechenden spezifischen isobaren Wärmekapazität des Gases (G) bzw. der Beschickung (B):

$$W_{G/B} = \dot{m}_{G/B} \times c_{p,G/B} \quad (2.1)$$

Im oberen Teil des Hochofens ( $H_3$ ) ist  $W_B < W_G$ , sodass die Temperatur von Gas und Beschickung nach unten hin mit abnehmender Differenz zwischen beiden Temperaturen schnell ansteigt [25]. Im unteren Bereich des Ofens ( $H_1$ ) ist aufgrund der endothermen Direktreduktion  $W_B > W_G$ . Hier steigen beide Temperaturen mit wachsender Temperaturdifferenz an. Im Bereich zwischen oberem und unterem Teil des Hochofens ( $H_2$ ) liegen beide Temperaturen nahezu konstant bei 900-1000 °C und die thermischen Kapazitäten sind ungefähr gleich:  $W_B \approx W_G$  [25]. In dieser sogenannten thermischen Reservezone (engl.: thermal reserve zone) findet fast keine Wärmeübertragung statt und die geringste Temperaturdifferenz zwischen beiden Medien wird erreicht (thermischer Pinch-Point [39]). Messergebnisse von zwei verschiedenen Hochöfen zeigten deutlich erkennbare Reservezonen mit einer über eine relative Länge des Hochofens von 0,46 bzw. 0,33 unveränderten Temperatur von 800 °C bzw. 900 °C [38].

Eine anschauliche Methode, die Energiebilanz eines Hochofens zu analysieren, ist das Reichardt-Diagramm [40, 41]. Dieses nach seinem Erfinder benannte Temperatur-Enthalpie-Diagramm wurde in der Vergangenheit in einer vereinfachten Form mehrfach für die graphische Analyse des Prozesses genutzt [39, 42–44]. Ergänzt wurde diese Methode oft durch eine ebenfalls graphische Analyse der Massenbilanz des Hochofens, auch als Rist-Diagramm bezeichnet [16, 39, 42, 44, 45]. Eine ausführliche Vorstellung und Erläuterung des Rist-Diagramms kann in Lungen und Yagi [46] sowie eine detaillierte Herleitung der erforderlichen Grundlagen in Peacey und Davenport [47] gefunden werden.

In Abbildung 2.5 (oben) ist ein vereinfachtes und qualitatives Reichardt-Diagramm dargestellt. Die folgende kurze Erläuterung basiert auf den detaillierten Ausführungen in Rist und Meysson [39]. Die Autoren betonen, dass diese Darstellung zwar eine Vereinfachung ist, aber dennoch eine gute Annäherung an die Realität darstellt. Die Grafik teilt den Hochofen in drei Zonen der Wärmeübertragung ein, wie auch bereits zuvor anhand der Abbildung 2.4 erläutert wurde ( $H_1$ ,  $H_2$  und  $H_3$ ). Der Pinch-Point R (die thermische Reservezone) trennt darin den oberen und den unteren Teil des Hochofens voneinander. Die Erwärmung der Beschickung sowie die Abkühlung des Gases werden durch jeweils zwei Linien dargestellt ( $\overline{SR}$  und  $\overline{RC}$  bzw.  $\overline{FR}$  und  $\overline{RG}$ ). Mit Hilfe dieser graphischen Analysemethoden können veränderte Prozessbedingungen betrachtet werden. Rist und Meysson [39] sowie Meysson et al. [42] untersuchten auf diese Weise u. a. die Auswirkungen einer erhöhten Heißwindtemperatur, eines Einblasens von Erdgas als ERM und eines Einsatzes von vorreduzierten Möllerbestandteilen (bspw. DRI).

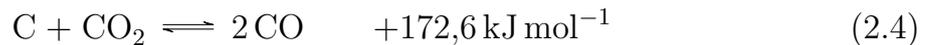
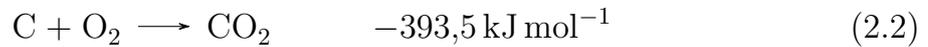


**Abbildung 2.5.:** Idealisierte Wärmeübertragung im Hochofen, dargestellt durch ein vereinfachtes Reichardt-Diagramm (oben), und qualitativer Temperaturverlauf von Gas (gestrichelte Linie) und Feststoff (durchgezogene Linie) im Hochofen (unten) (entnommen aus Rist und Meysson [39] und übersetzt aus dem Englischen)

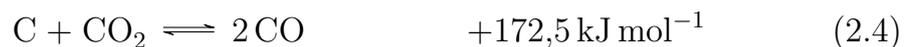
### 2.2.3 Reduktion der Eisenoxide

Die Eisenoxide werden im Hochofen durch verschiedene Reaktionen mit Hilfe der Gase  $H_2$  und  $CO$  zu Eisen reduziert, welche durch Verbrennung, Vergasung und Zersetzung der zugeführten fossilen Brennstoffe erzeugt werden. Der überwiegende Teil der Reduktion findet mit  $CO$  statt, während der Beitrag des  $H_2$  im Wesentlichen von der Menge an wasserstoffhaltigen ERMs abhängt.

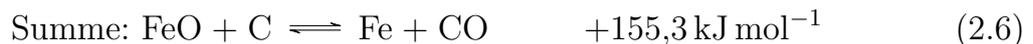
Das  $CO$  für die Reduktion der Eisenoxide entsteht in der Formenebene, in der die höchsten Temperaturen im Hochofen herrschen (bis zu  $2400\text{ °C}$  [25]), durch die Vergasung des zugeführten  $C$  mit  $O_2$ . Außerdem verbrennt  $C$  zu  $CO_2$ , das über die Boudouard-Reaktion fast vollständig wieder zu  $CO$  reagiert<sup>2</sup>:



Anschließend findet oberhalb von  $1000\text{ °C}$  die direkte Reduktion von Wüstit zu Eisen mit Hilfe der Boudouard-Reaktion statt und das generierte  $CO_2$  reagiert mit dem  $C$  der festen Brennstoffe (Koks und Blaskohle) [25]:



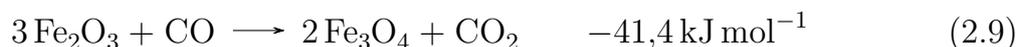
In diesem Temperaturbereich ( $> 1000\text{ °C}$ ) findet die direkte Reduktion außerdem über die heterogene Wassergasreaktion von Wasserdampf mit  $C$  statt [25]:



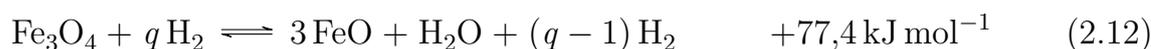
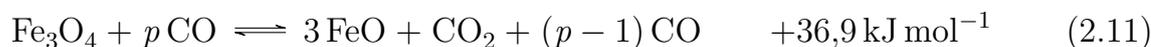
Die direkte Reduktion von Hämatit und Magnetit tritt im Hochofen nicht auf. Die indirekte Reduktion findet hingegen bei Temperaturen unterhalb von  $1000\text{ °C}$

<sup>2</sup> Alle Reaktionsenthalpien in diesem Abschnitt beziehen sich auf  $25\text{ °C}$  und  $1\text{ bar}$  und werden anhand von Stoffdaten aus FactSage ermittelt.

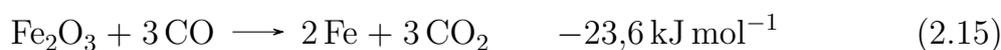
und vornehmlich oberhalb von 570 °C statt [25]. Dabei werden zunächst Hämatit und Magnetit zu Wüstit und dieses dann bei 800-1000 °C zu Eisen reduziert [25]:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}$ . Die Hämatit-Reduktion ist exotherm und irreversibel. Sie findet sowohl mit CO als auch  $\text{H}_2$  statt:



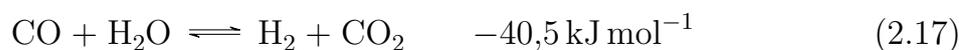
Die Reduktion sowohl von Magnetit zu Wüstit als auch von Wüstit zu Eisen hingegen ist reversibel und stark temperaturabhängig. Damit die Reaktionen nach rechts ablaufen, muss das Verhältnis von CO zu  $\text{CO}_2$  überstöchiometrisch sein [25]:



Die Summenreaktion der indirekten Reduktion lautet somit wie folgt [25]:

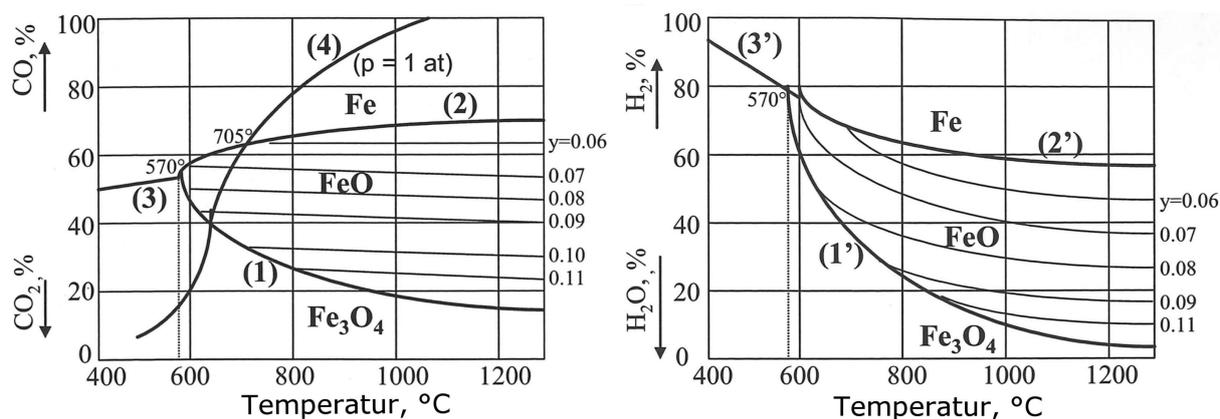


Zusätzlich stellt sich die Zusammensetzung des aufsteigendes Gases entsprechend der homogenen Wassergasreaktion ein [32]:



Die dargestellten Reduktionsreaktionen stellen eine Vereinfachung dar. Magnetit wird real nicht zu FeO reduziert, sondern zu  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ , wobei  $y$  einen Wert von 0,045-0,135 annehmen kann [48]. Dies liegt daran, dass Wüstit nicht in stöchiometrischer Zusammensetzung vorkommt, da Eisenionengitterplätze teilweise unbesetzt bleiben [28].

In Abbildung 2.6 sind die Gleichgewichtsdiagramme für die Systeme Eisen-Sauerstoff-Kohlenstoff (links) und Eisen-Sauerstoff-Wasserstoff (rechts) dargestellt [25]. Darin wurden unterschiedliche Werte für  $y$  berücksichtigt. Die Linien 2 und 2' stellen die FeO-Fe-Gleichgewichte für  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$  dar. Die Gleichgewichte der Re-



**Abbildung 2.6.:** Gleichgewicht des Eisen-Sauerstoff-Kohlenstoff-Systems (links) und des Eisen-Sauerstoff-Wasserstoff-Systems (rechts) im Hochofen (auch Baur-Glässner-Diagramme genannt, entnommen aus Babich et al. [25])

aktionen 2.11 und 2.12 entsprechen darin den Linien 1 und 1' und die Reaktionen 2.13 und 2.14 den Linien 2 und 2'. Magnetit ist also stabil unterhalb der Linien 1 und 1', Wüstit oberhalb der Linien 1 und 1' sowie unterhalb der Linien 2 und 2' und Eisen oberhalb der Linien 2 und 2' [25].

Für die Beurteilung des Hochofenprozesses ist die chemische Gasausnutzung  $\eta$  ein wichtiger Parameter [32]. Diese wird auch als Effizienz des Hochofenprozesses bezeichnet und für die beiden Reduktionsgase des Hochofens (CO und H<sub>2</sub>) anhand der Stoffmengenkonzentrationen  $c_i$  von CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O ermittelt [28, 29]. Unter der vereinfachten Annahme, dass ideale Gase vorliegen, kann mit den Volumenanteilen  $\varphi_i$  gerechnet werden:

$$\eta_{\text{CO}} = \frac{\varphi_{\text{CO}_2}}{\varphi_{\text{CO}_2} + \varphi_{\text{CO}}} \quad (2.18)$$

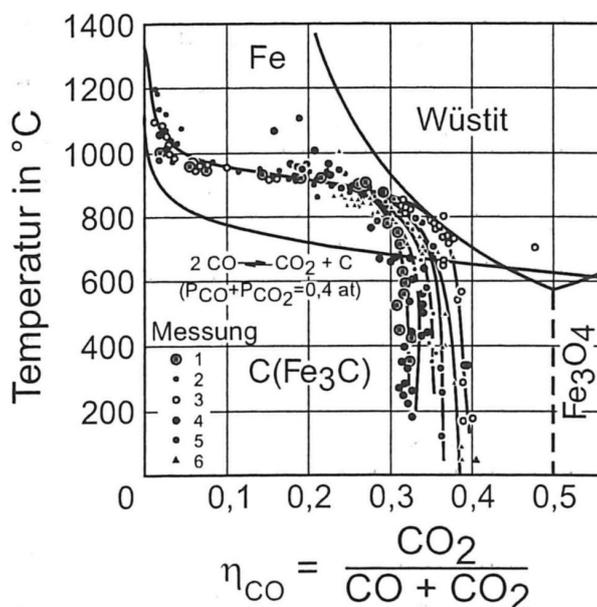
$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{\varphi_{\text{H}_2\text{O}}}{\varphi_{\text{H}_2\text{O}} + \varphi_{\text{H}_2}} \quad (2.19)$$

Im normalen Betrieb kann die Gasausnutzung nur anhand der Gichtgaszusammensetzung ermittelt werden, da üblicherweise keine Messungen der Gaskonzentration innerhalb des Hochofens durchgeführt werden. Ein Verlauf der Gasausnutzung über die Höhe des Ofens gibt jedoch Aufschluss darüber, an welchem Ort welche Reaktionen ablaufen. In Bosse [32] ist in diesem Zusammenhang eine Diskussion von Messergebnissen aus Schürmann et al. [49] zu finden, welche hier aufgegriffen wird. Die genannten Ergebnisse wurden durch Messungen in verschiedenen Hochofen mit

einer mit dem Schüttgut absinkenden Sonde erzeugt. Auf diese Weise ergibt sich ein Bild des vertikalen Verlaufs der Gasausnutzung.

In Abbildung 2.7 ist ein um  $90^\circ$  im Uhrzeigersinn gedrehtes Baur-Glässner-Diagramm dargestellt, in dem diese Messergebnisse für  $\eta_{\text{CO}}$  aufgetragen sind. Bei hohen Temperaturen oberhalb von  $1200^\circ\text{C}$  ist der Anteil an  $\text{CO}_2$  im Reduktionsgas gering, somit ist auch die Gasausnutzung gering. Im Bereich von  $1200\text{-}1000^\circ\text{C}$  steigt die Gasausnutzung deutlich an auf etwa 5%, zwischen  $1000^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  jedoch noch stärker auf ca. 30%. Bei Temperaturen unterhalb von  $800^\circ\text{C}$  ist der Anstieg von  $\eta_{\text{CO}}$  deutlich geringer und unterhalb von  $500^\circ\text{C}$  findet praktisch keine Reaktion mehr statt [32].

Die Ergebnisse vermitteln den Eindruck, dass die Reduktion von Eisenoxiden mit CO zum größten Teil zwischen  $800^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  geschieht. Eine Sauerstoffbilanz zeigte allerdings, dass dies nicht der Fall ist [49]. Aus der Darstellung geht nämlich der Anteil der direkten Reduktion nicht hervor, da diese, anders als die indirekte Reduktion, kein  $\text{CO}_2$  sondern CO generiert. Interessanterweise folgt der Verlauf der Messwerte in Abbildung 2.7 bei hohen Temperaturen nahezu dem Verlauf des Gleichgewichts der Boudouard-Reaktion und bewegt sich unterhalb von  $1000^\circ\text{C}$  in Richtung der Kurve des Fe-FeO-Gleichgewichts bevor der Graph im Bereich von 30-40% für  $\eta_{\text{CO}}$  nahezu senkrecht abfällt und sich die  $\text{CO}_2$ -Menge nur



**Abbildung 2.7.:** Baur-Glässner-Diagramm mit Messwerten für die chemische Gasausnutzung  $\eta_{\text{CO}}$  aus Schürmann et al. [49] (entnommen aus Bosse [32])

noch wenig ändert. Dies ist im wesentlichen durch die homogene Wassergasreaktion (Gleichung 2.17) bedingt und kann anhand steigender  $H_2$ -Gehalte im oberen Teil des Ofens erkannt werden [38]. Anhand dieses Verlaufs kann man erkennen, dass die Boudouard-Reaktion nur oberhalb etwa  $1000^\circ\text{C}$  für eine Regenerierung des Reduktionsgases sorgt [32]. Unterhalb von ca.  $1000^\circ\text{C}$  ist sie gehemmt und es läuft praktisch ausschließlich die indirekte Reduktion ab [32]. Diese Ergebnisse bestätigen also die entsprechende Aussage von Babich et al. [25]. Ein ähnliches Verhalten wird auch für die heterogene Wassergasreaktion berichtet [25, 50], so dass angenommen werden kann, dass die direkte Reduktion lediglich oberhalb von  $1000^\circ\text{C}$  stattfindet.

Heute erreichen Hochöfen höhere Werte für  $\eta_{\text{CO}}$  als im Jahr 1960 (Abbildung 2.7) von mehr als 50%. Diese Entwicklung ist u. a. auf veränderte Koksdaten und -beschaffenheiten sowie höhere Heißwindtemperaturen zurückzuführen.

Wie zuvor erläutert, geschieht die Reduktion von Eisenerzen im Hochofen teilweise direkt durch Kontakt zwischen festen Brennstoffen (Koks, Blaskohle) und  $\text{CO}_2$  sowie über die Gasphase bestehend aus  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ , oder indirekt ausschließlich über die Gasphase. Die entsprechenden Anteile an direkter und indirekter Reduktion werden mit  $r_{\text{D}}$  und  $r_{\text{ID}}$  bezeichnet und ihre Summe entspricht 100% [25]. Der Anteil direkter Reduktion  $r_{\text{D}}$  wird als das Verhältnis der Stoffmenge  $n$  an Sauerstoff (O), die durch direkte Reduktion transportiert wird, und der gesamten Stoffmenge von O, die von den Eisenoxiden im Hochofen reduziert wird, definiert:

$$r_{\text{D}} = \frac{n_{\text{O,D}}}{n_{\text{O,total}}} \quad (2.20)$$

$$r_{\text{ID}} = 1 - r_{\text{D}} \quad (2.21)$$

Wesentlich ist, dass die Reaktionen der indirekten Reduktion eine deutlich geringere Reaktionswärme erfordern oder teilweise sogar exotherm ablaufen. Dennoch würde die Reduktion von Eisenoxiden in einem Hochofen nur durch indirekte Reduktion zu einem zu hohen Brennstoffverbrauch führen, da mehr überschüssiges Reduktionsgas generiert werden müsste, das aufgrund thermodynamischer Beschränkungen der Gleichungen 2.13 und 2.14 auf Seite 19 ohnehin erforderlich ist. Dieser Bedarf eines stöchiometrischen Überschusses an  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  wird aus dem Baur-Glössner-Diagramm in Abbildung 2.6 deutlich: Die indirekte Reduktion von  $\text{FeO}$  zu  $\text{Fe}$  über  $\text{CO}$  kann im Temperaturbereich von  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ , in dem sie

im Hochofen abläuft [25], bspw. nur bis zu einem  $\text{CO}_2$ -Anteil im Reduktionsgas von circa 30-33 Vol.% stattfinden, da bei dieser Konzentration das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird. Für die Reduktion über Wasserstoff liegen die entsprechenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteile bei etwa 36-42 Vol.%. Der erforderliche Überschuss an Reduktionsmitteln ist also darin begründet, dass bei der Wüstitreduktion theoretisch maximal 33 % des vorhandenen CO und 42 % des vorhandenen  $\text{H}_2$  für die Reduktion genutzt werden können. Anschließend wird für die Reduktion von Hämatit und Magnetit zu Wüstit lediglich ein Teil des Überschusses verbraucht. Die Eisenoxide hingegen ausschließlich durch die endotherme direkte Reduktion zu reduzieren (vgl. Gleichung 2.6 auf Seite 18) würde auch in einem unnötig hohen Reduktionsmittelbedarf resultieren, um die nötige Reaktionswärme bereitzustellen [51]. Es ist also zweckmäßig, ein optimales Verhältnis zwischen indirekter und direkter Reduktion zu erreichen, um den minimalen Brennstoffverbrauch des Hochofens zu ermöglichen [25]. Moderne Hochofen unter Einsatz von ERM's werden mit einem Anteil der direkten Reduktion von 20-30 % betrieben [25].

Ergänzend zu der vorherigen Erläuterung der Reduktionsmechanismen von Eisenoxiden soll bezüglich der Kinetik dieser Reduktionsprozesse an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen werden, in der diese Thematik ausführlich behandelt wird: Von Bogdandy und Engell [28] und Oeters et al. [48].

#### 2.2.4 Weitere Vorgänge im Hochofen

Im Hochofen laufen neben den zuvor erläuterten weitere Vorgänge und chemische Reaktionen ab [25]. Diese betreffen sowohl die Umsetzung notwendiger und wichtiger Edukte und Zuschlagsstoffe, wie z. B. die flüchtigen Bestandteile der Brennstoffe und Kalkstein, sowie teilweise unerwünschter Begleitelemente, wie z. B. metallische Nichteisen-Oxide [25]:

- die Zersetzung von chemisch ungebundener Feuchtigkeit, flüchtigen Bestandteilen der Brennstoffe und Karbonaten (Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat u.a.) im Kalkstein und anderen Zuschlagsstoffen
- die Reduktion von Begleitelementen (Siliziumdioxid, Manganoxide u. a.)
- die Bildung der Schlacke
- das Aufkohlen des Roheisens
- die Zirkulation von Begleitelementen (Zink, Blei und Alkalimetalle)

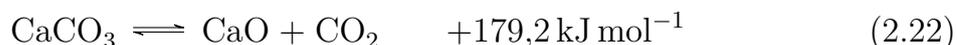
- die Zersetzung von Hydraten (Erze wie bspw. Limonit)
- der Übergang von Schwefel in die Schlacke

Im Rahmen der durchgeführten Modellierung werden im Hochofen zirkulierende Elemente nicht berücksichtigt. Die Zufuhr und Zersetzung von Hydraten (Stoffe, in denen Wasser chemisch gebunden ist [25]) wird ebenso nicht berücksichtigt. Außerdem wird vereinfachend angenommen, dass dem Hochofen kein Schwefel zugeführt wird (die zugeführte Menge an Schwefel liegt im realen Betrieb je nach Art der Erze und Reduktionsmittel bei 2-14 kg/t<sub>RE</sub> [25]). Die Bildung von Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) sowie der Übergang von Schwefel in das Roheisen und die Schlacke wird demnach nicht abgebildet.

Die übrigen in der Auflistung enthaltenen Vorgänge werden in die Modellierung einbezogen. Nachfolgend werden die Zersetzung von Karbonaten, die Reduktion von Begleitelementen sowie die Bildung von Roheisen und Schlacke kurz erläutert.

Den überwiegenden Anteil der Karbonate im Hochofen macht das Calciumcarbonat

(CaCO<sub>3</sub>) aus, das im Wesentlichen in Form von Kalkstein zugeführt wird [25]. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle lediglich auf die Dissoziation von CaCO<sub>3</sub> eingegangen, deren Zerfallstemperatur bei 900 °C liegt [25]<sup>3</sup>:



Der Zerfall von CaCO<sub>3</sub> läuft endotherm ab und CO<sub>2</sub> entsteht. Es empfiehlt sich daher, Sinter und Pellets mit ausreichender Basizität statt Zuschlagsstoffe wie Kalkstein einzusetzen, wenn diese verfügbar sind [25].

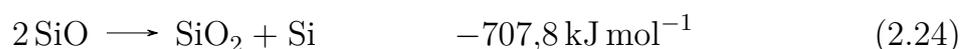
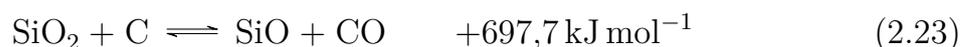
Dem Hochofen werden außerdem eine Vielzahl von metallischen Oxiden als Begleitelemente zugeführt [25]: Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, NiO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. a. Die Mehrheit dieser Oxide wird wiederum reduziert, dies trifft allerdings nicht auf Calciumoxid (CaO), Magnesiumoxid (MgO) und Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zu. Die zuletzt genannten Substanzen treten im Hochofenmüller zusammen mit Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) am häufigsten auf, sodass der Reduktionsprozess des letzteren im Modell berücksichtigt werden muss. Siliziumdioxid wird dem Hochofen durch die Eisenerze oder die Asche des Kokes zugeführt, wobei der

---

<sup>3</sup> Alle Reaktionsenthalpien in diesem Abschnitt beziehen sich auf 25 °C und 1 bar und werden anhand von Stoffdaten aus FactSage ermittelt.

Anteil in der Asche stark variieren kann. Die Reduktion von  $\text{SiO}_2$  zu Si geschieht im Hochofen bei sehr hohen Temperaturen und das Si gelangt anschließend in das Roheisen [52].

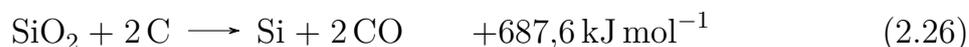
Im folgenden werden in Seetharaman et al. [52] und Geerdes et al. [29] dargestellte mögliche Abläufe der  $\text{SiO}_2$ -Reduktion wiedergegeben. Zum einen kann diese über die Bildung von SiO in der Wirbelzone ablaufen, welches dann zu  $\text{SiO}_2$  in der Schlacke und Si im Roheisen reagiert:



Zusätzlich ist es denkbar, dass das SiO durch im Roheisen gelösten Kohlenstoff reduziert wird:



Es kann jedoch in Anwesenheit von FeO zur Reoxidation zu  $\text{SiO}_2$  kommen [52]. Als weiterer möglicher Ablauf wird in Seetharaman et al. [52] außerdem eine direkte  $\text{SiO}_2$ -Reduktion mit im Roheisen gelösten Kohlenstoff genannt:



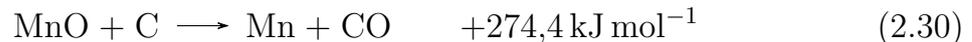
Es wird angenommen, dass das frisch reduzierte Eisen dabei ein Katalysator für die direkte Reduktion von  $\text{SiO}_2$  ist und die Reduktionstemperatur auf diese Weise gesenkt wird [52]. Da die Reduktionsreaktionen von  $\text{SiO}_2$  stark endotherm verlaufen, ist der Anteil von Silizium im Roheisen ein wichtiges Maß zur Bewertung des thermischen Zustands im Gestell [25].

Neben Eisen ( $\approx 94,5$  Gew.%), Kohlenstoff (4,2-4,8 Gew.%) und Silizium (0,4-0,8 Gew.%) hat Mangan ebenfalls einen wesentlichen Anteil am Roheisen (0,3-1,0 Gew.%) [25]. Aus diesem Grund wird die Umsetzung von Manganoxiden ebenso berücksichtigt. Im Möller des Hochofens kann Mangan in verschiedenen Verbindungen vorhanden sein:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  oder  $\text{MnCO}_3$  (Karbonat) [25]. Die Manganoxide werden sowohl durch indirekte als auch direkte Reduktion reduziert.

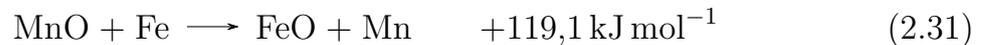
Im Schacht des Hochofens läuft die exotherme indirekte Reduktion ab [25]:



Oberhalb von 1100 °C findet die direkte Reduktion im Gestell statt [25]:

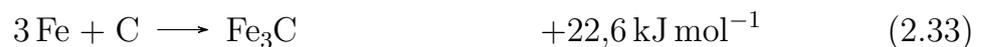


Zusätzlich ist im unteren Teil des Ofens die Reduktion mit Eisen möglich [25]:

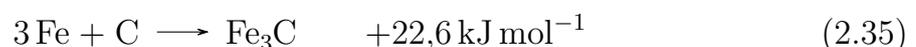


Da die indirekte Reduktion von Manganoxiden stark exotherm verläuft, sind bei einer Produktion von Roheisen mit einem hohen Mangangehalt hohe Gichtgastemperaturen zu beobachten [25].

Die Aufkohlung des Roheisens geschieht in der festen und der flüssigen Phase. In der festen Phase kann frisch reduziertes Eisen schon ab 400-500 °C zu Eisencarbid ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) reagieren. Diese Umwandlung läuft allerdings sehr langsam ab und der C-Gehalt im Eisen beträgt im Schacht des Hochofens weniger als 1 Gew.% [25]:



Wie dem gängigen Eisen-Kohlenstoff-Diagramm entnommen werden kann (vgl. bspw. Oettel und Schumann [53]), verringert der Kohlenstoff im Eisen den Schmelzpunkt von 1536 °C (1538 °C) auf bis zu 1147 °C (1153 °C) im Eutektikum mit 4,3 Gew.% C. In der flüssigen Phase reagiert deutlich mehr Kohlenstoff mit dem Eisen als zuvor über CO und der C-Gehalt steigt um 3,0-3,5 Gew.% an. Oberhalb von 1000 °C verläuft das Aufkohlen unter direktem Kontakt zwischen Koks und Eisen [25]:



Die Schlacke des Hochofens bildet sich aus der Gangart des Möllers sowie der Asche des Kokes und der ERMs [29]. Die Bildung der Primärschlacke beginnt bereits in der festen Phase während des Absinkens des Schüttguts durch Versintern und aneinanderhaften von Möllerpartikeln [25]. Im weiteren Verlauf des Absinkens schmilzt diese nach und nach und ihre Zusammensetzung verändert sich allmählich. Die finale Schlacke besteht zu ca. 96 % aus den Oxiden MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und CaO [29]. Der übrige Teil besteht aus Substanzen wie u. a. S, MnO und TiO<sub>2</sub>. Die Schlackenmenge und -zusammensetzung sowie ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften haben einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität des Roheisens sowie die Produktivität des Ofens. Ein wichtiges Kriterium ist z. B. die Basizität der Schlacke [25, 29]. Heutige Hochöfen arbeiten mit Schlackenmengen von ungefähr 150-300 kg/t<sub>RE</sub> [25].

### 2.2.5 Eingesetzte Reduktionsmittel

Der Hochofenprozess hat in den letzten 80 Jahren eine beträchtliche Entwicklung durchlaufen. Im Jahr 1948 lag der durchschnittliche Koksverbrauch der Hochöfen in der Bundesrepublik Deutschland mit Schlackenmengen von 800-900 kg/t<sub>RE</sub> bei ungefähr 1100 kg/t<sub>RE</sub> [32]. Durch die Nutzung von ERMs und einer Vielzahl weiterer Veränderungen des Prozesses (u. a. Erhöhung der Heißwindtemperatur, Sauerstoffeinsatz, Gegendruck an der Gicht) konnte die durchschnittliche äquivalente Brennstoffrate (vgl. Abschnitt 3.3.5) auf 505 kg/t<sub>RE</sub> in 2014 gesenkt werden [54]. Dabei liegt die Schlackenmengen heute bei unterhalb von 300 kg/t<sub>RE</sub> und die durchschnittliche Koksrate beträgt 334 kg/t<sub>RE</sub>. Laut Großpietsch et al. [55] ist eine minimale Koksrate von 270-300 kg/t<sub>RE</sub> erforderlich, um einen stabilen Ofenbetrieb zu gewährleisten. Babich et al. [56] wiederum geben an, eine minimale Koksrate von lediglich 200 kg/t<sub>RE</sub> sei ausreichend.

Typischerweise werden die ERMs Blaskohle, Erdöl und Erdgas oder eine Kombination von diesen eingesetzt und dem Hochofen über die Blasformen zugeführt. Gelegentlich werden auch Kokereigas oder Kunststoff als ERM genutzt. In Fröhling [57] können Untersuchungsergebnisse zum Einblasen von Gichtgas und Kokereigas in einen Hochofen sowie Betriebsdaten zum Einsatz von Erdgas gefunden werden. Am häufigsten wird jedoch, insbesondere in Deutschland, Blaskohle eingesetzt. In Nordamerika und Russland ist hingegen die Nutzung von Erdgas verbreitet und die durchschnittlichen Einblasraten liegen bei 30-40 kg/t<sub>RE</sub>, in Einzelfällen bei 150 kg/t<sub>RE</sub> [25, 57]. Ähnlich verhält es sich beim Einsatz von Erdöl: Es werden

Einblasraten von 20-120 kg/t<sub>RE</sub> umgesetzt [25]. Experimentelle Untersuchungen und Erfahrungen aus der Praxis haben gezeigt, dass Blaskohleraten von bis zu 250 kg/t<sub>RE</sub> bei einer ebenso großen Koksmenge möglich sind [56]. Dennoch liegt die durchschnittliche eingesetzte Menge bei 130-150 kg/t<sub>RE</sub>, weil es bei größeren Mengen u. a. zu Problemen durch unvollständige Verbrennung kommen kann [56]. Die Auswirkungen des Einsatzes unterschiedlicher Mengen verschiedener fossiler ERM auf den Hochofenbetrieb wurde bspw. von Peters und Schmöle [58] sowie von Von Bogdandy und Schaefers [59] vergleichend untersucht.

Als Ergänzung zu oder Ersatz von konventionellen ERMs haben Babich et al. [56] das Einblasen von heißem Reduktionsgas (HRG) bestehend aus CO und H<sub>2</sub> über die Blasformen untersucht. Die Idee, HRG im Hochofen einzusetzen, ist bereits seit Beginn des 20. Jahrhunderts von Interesse. Sie wurde schon von mehreren Forschungsgruppen theoretisch und experimentell untersucht, allerdings noch nicht im technischen Maßstab umgesetzt. Eine umfangreiche Literaturrecherche zu diesem Thema kann in Van der Stel et al. [60] und Fröhling [57] gefunden werden. Der wesentliche Vorteil des HRGs ist, dass dem Hochofen größere Mengen an CO und H<sub>2</sub> zugeführt werden können als mit konventionellen Brennstoffen [56]. Auf diese Weise kann der Koksbedarf reduziert und die Produktivität des Hochofens gesteigert werden [56]. Das HRG kann dabei statt über die Blasformen auch im oberen Teil des Hochofens, bspw. dem Schacht oder dem Kohlensack, zugeführt werden, wodurch sich allerdings die Umsetzung schwieriger gestalten würde. Mögliche Verfahren zur Herstellung des Gases sind eine Kohlevergasung, eine Erdgasreformierung oder eine Gichtgasrezirkulation. Letzteres ist ein Konzept, das eine Abscheidung des CO<sub>2</sub> aus dem Gichtgas und ein anschließendes Einblasen des gereinigten Gichtgases in den Hochofen umfasst [61]. In der jüngeren Vergangenheit hat die Firma Voestalpine die Nutzung von Gichtgas und Kokereigas als HRGs ohne den Einsatz einer CO<sub>2</sub>-Abscheidung erforscht. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten keine negativen Einflüsse auf den Hochofenbetrieb und es konnte eine Reduktion des Verbrauchs anderer Brennstoffe sowie eine Steigerung der Produktivität festgestellt werden [57]. Ebenso erfolgreich haben Watakabe et al. [62] und Nishioka et al. [63] die Nutzung von Kokereigas und reformiertem Kokereigas in dem Versuchs-Hochofen in Luleå im Rahmen des COURSE50-Projekts erprobt (COURSE50: CO<sub>2</sub> Ultimate Reduction in Steelmaking process by innovative technology for cool Earth 50). Aktuelle Fortschritte bei der Gichtgasrezirkulation mit einer Abscheidung von CO<sub>2</sub> wurden innerhalb des ULCOS(Ultra-Low CO<sub>2</sub> Steelmaking)-Projekts erreicht, in

dem u. a. eine Gichtgasrezirkulation mit einer CO<sub>2</sub>-Abscheidung unter dem Namen „ULCOS Blast Furnace“ untersucht wurde [61, 64]. Die Gesamtheit der in diesem Projekt erzielten Ergebnisse wurde in Abdul Quader et al. [65] zusammengefasst. Bezüglich des Hochofens mit Gichtgasrezirkulation wurden innerhalb des Projekts verschiedene theoretische Untersuchungen sowie Tests mit einem experimentellen Hochofen durchgeführt [66]. Insgesamt hat sich die Technologie als machbar und sicher erwiesen und während der Versuche wurde eine CO<sub>2</sub>-Einsparung von 24 % erreicht [61]. Weitere Untersuchungen wurden vorgeschlagen, wie die Entwicklung von Blasformen zum gleichzeitigen Einblasen von HRG und Blaskohle sowie eine Verbesserung des Einblasens in den Schacht [60]. Darüber hinaus wurde eine industrielle Demonstrationsanlage des ULCOS Hochofens als Konsequenz der vielversprechenden Forschungsergebnisse beabsichtigt [67], welche nach aktuellem Kenntnisstand allerdings noch nicht umgesetzt wurde. Ergänzend wurden von Helle und Saxen [68] mögliche Betriebsweisen für eine Gichtgasrezirkulation anhand verschiedener Betriebsparameter (AFT, Gichtgastemperatur, Koksrate u. v. m.) mit Hilfe einer Fallstudie ermittelt. Die Autoren stellten fest, dass der Einsatz von HRGs im wesentlichen durch die möglichen Grenzwerte für die AFT und die Gichtgastemperatur limitiert wird. Babich et al. [56] kamen zu dem Schluss, dass eine wirksame HRG-Nutzung im Hochofen unter bestimmten Bedingungen möglich ist, einschließlich einer konstanten Gaszusammensetzung und einer hohen Einblastemperatur des HRGs. Sie entwickelten außerdem eine Apparatur, um HRGs mit und ohne gleichzeitigen Einsatz von Blaskohle in einen Hochofen einzublasen. Die Autoren stellten fest, dass HRGs mit einem hohem Wasserstoffgehalt (z. B. 71 Vol.%) die besten Ergebnisse erzielten, um die erforderliche Koksrate zu reduzieren. Ein HRG mit vergleichbar hohem Wasserstoffgehalt wurde interessanterweise in den 1970er Jahren bereits in einem Hochofen in Belgien als ERM eingesetzt ( $> 600 \text{ m}_n^3/\text{t}_{\text{RE}}$ ), ohne dass negative Auswirkungen auf den Hochofenbetrieb festgestellt werden konnten [69].

Die diskutierten Ergebnisse legen das Einblasen von reinem Wasserstoff als ERM in einen Hochofen nahe, was bereits in verschiedenen Publikationen betrachtet wurde. Zum Beispiel berichtete Barnes [18] als einer der Ersten, dass 42 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff bei 1000 °C 140 kg/t<sub>RE</sub> Koks ersetzen können. Anschließend zeigten Astier et al. [19], dass 27 kg/t<sub>RE</sub> Koks pro 9 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff eingespart werden können, wenn dieser bei 900 °C eingeblasen wird. Simulationsergebnisse von Nogami et al. [20] ergaben eine Koksrate von 324 kg/t<sub>RE</sub>, wenn 44 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff bei 1200 °C

genutzt werden, wobei auch andere Prozessparameter geändert wurden (z. B. ein Einsatz eines Heißwindes mit einem sehr niedrigen Stickstoffgehalt). Schließlich stellte Schmöle [17] eine theoretische Untersuchung zum Einblasen von  $40 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Wasserstoff vor, in der eine Koksrates von  $392 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  erreicht wurde. In dieser Arbeit wurde außerdem über einen erhöhten Energiebedarf bei deutlich niedrigeren  $\text{CO}_2$ -Emissionen im Vergleich zu einem konventionellen Betrieb berichtet. Agarwal et al. [70] berichteten ferner, dass ein hoher Wasserstoffgehalt im aufsteigenden Reduktionsgas nicht nur geringere Koksraten und eine höhere Produktivität, sondern aufgrund eines kleineren Anteils an direkter Reduktion außerdem einen Betrieb mit niedrigeren AFTs ermöglicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in einer Reihe von Publikationen das Einblasen von reinem Wasserstoff in den Hochofen als ERM theoretisch untersucht wurde. Allerdings wurden in den genannten Arbeiten lediglich wenige Betriebsfälle untersucht und relevante Randbedingungen, wie die Koksrates ohne Wasserstoffnutzung, welche erforderlich sind, um die Ergebnisse umfassend bewerten zu können, wurden teilweise nicht beschrieben. Weiterhin wurde der Einfluss der Einblastemperatur auf die Koksrates nicht umfänglich diskutiert. Darüber hinaus wurden die Auswirkungen auf die Gesamtenergiebilanz des Hochofens bisher nur in einer Arbeit kurz behandelt [71]. Schließlich ist die daraus resultierende Reduktion der  $\text{CO}_2$ -Emissionen des Prozesses bisher nicht ausreichend untersucht worden. Zu diesem Zweck zielt die vorliegende Arbeit darauf ab, das Einblasen von Wasserstoff in den Hochofen mit besonderem Augenmerk auf die ungeklärten Fragen zu untersuchen. Dies ist insbesondere in Anbetracht der Tatsache interessant, dass wasserstoffhaltige Brennstoffe (Erdgas, Erdöl) schon vielfach erfolgreich im Hochofen eingesetzt werden [25] und dass außerdem der Einsatz von HRGs mit hohem Wasserstoffgehalt in der Praxis bereits erfolgreich erprobt wurde und einen problemlosen Hochofenbetrieb ermöglichte [69].

### 2.2.6 Prozessmodelle des Hochofens

Unter einem Modell wird ein Abbild der Realität verstanden, das in der Regel nicht alle Aspekte des Originals umfasst und einem konkreten Nutzen dient [72]. Mit dem Wort „Prozess“ wiederum wird die Gesamtheit von aufeinander einwirkenden Vorgängen in einem System bezeichnet, welche die Umformung, den Transport oder die Speicherung von Materie, Energie oder auch Information umfassen [72].

In der Literatur wird mit dem Begriff „Prozessmodell“ ein Modell bezeichnet, das das Verhalten eines dynamischen Vorgangs ohne die Durchführung des Vorgangs beschreibt [72–74]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden mit Prozessmodell ebenfalls stationäre Modelle bezeichnet, welche einzelne Betriebszustände eines dynamischen Vorgangs abbilden.

Erwartungsgemäß wurde bereits eine Vielzahl an Prozessmodellen des gesamten Hochofens sowie von Einzelphänomenen im Hochofen erstellt. Eine umfangreiche Literaturrecherche zur Entwicklung solcher Modelle seit den 1950er Jahren kann in Bosse [32] gefunden werden. Sieverdingbeck [75] gibt einen ausführlichen Überblick über Gesamtmodelle des Hochofens, ebenso wie Harvey und Gheribi [76]. Im Folgenden wird vor dem Hintergrund der in dieser Arbeit zu behandelnden Fragestellungen auf Modelle des gesamten Hochofens eingegangen, während für weiterführende Informationen zur Modellierung von Einzelphänomenen auf die Literatur verwiesen wird [32]. Harvey und Gheribi [76] teilen die bestehenden Gesamtmodelle vereinfachend in vier Untergruppen ein:

- Modelle basierend auf der Diskrete-Elemente-Methode oder dem Finite-Volumen-Verfahren
- Support-Vektor-Maschinen, neuronale Netzwerkmodelle und genetische Algorithmen, welche alle auf Data-Mining-Methoden basieren
- Wärme- und Stoffbilanzmodelle
- Thermodynamische Gleichgewichtsmodelle

Zur Beantwortung der in Kapitel 1 skizzierten Forschungsfragen, welche die Betrachtung von veränderten Betriebsweisen eines Hochofens bzw. neuen Prozessrouten umfassen, ist die Nutzung eines Wärme(Energie)- und Stoffbilanzmodells geeignet, das um die Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte erweitert wird. In der Vergangenheit wurde diese Art von Modell zur Bearbeitung ähnlicher Fragestellungen genutzt, wobei das Hochofenverfahren durch Parameter wie u. a. den Reduktionsmittelbedarf, die erforderliche Heißwindmenge oder die Gichtgastemperatur bewertet wurde. So untersuchten Babich et al. [56] bspw. den Einsatz von HRGs im Hochofen, Bosse [32] die Nutzung unterschiedlicher konventioneller ERMs und Jin et al. [77] einen Hochofen mit Gichtgasrezirkulation.

Wartmann [78] beschrieb solche Bilanzmodelle wie folgt: „Bilanzmodelle teilen den Ofenraum bzw. Ofeninhalt in Zonen, die Zonengrenzen werden durch die Temperatur der Beschickung festgelegt. Innerhalb jeder Zone laufen bestimmte che-

mische Reaktionen und physikalische Vorgänge ab. Die Bilanzmodelle geben die Stoff- und Wärmebilanzen dieser Zonen und deren Verknüpfungen wieder;“

Der Autor setzte im sogenannten Basismodell eine Unterteilung des Hochofens in drei Zonen um: den Oberofen, den Unterofen und den Verbrennungs-/Vergasungsbereich. Aufbauend darauf entwickelte er ein detaillierteres 7-Stufen-Bilanzmodell. In den seitdem erstellten Hochofenbilanzmodellen hat sich allerdings die Einteilung des Hochofens in drei Zonen weitestgehend durchgesetzt. So erstellten Jeschar und Dombrowski [50] ein rein mathematisches Modell, welches aus drei Zonen besteht und von Bosse [32] weiterentwickelt wurde. Ein ähnliches Modell erstellten Mandal et al. [79]. Sieverdingbeck [75] hingegen entwickelte ein Drei-Zonen-Modell mit dem Fließbild-Prozesssimulationsprogramm Aspen Plus (ebenfalls an anderer Stelle publiziert [80]). Harvey und Gheribi [76] nahmen auch drei Hauptzonen als Grundlage für ihr thermodynamisches Modell, erweiterten diese um Heiz- sowie Kühlzonen und fügten einen direkten Suchalgorithmus hinzu, um Prozessparameter zu optimieren.

Die genannten sowie weitere stationäre Energie- und Stoffbilanzmodelle eines Hochofens, welche in jüngerer Vergangenheit publiziert wurden, sind in den Tabellen 2.3 bis 2.5 anhand verschiedener Kriterien gegenüber gestellt. Die Prozessmodelle sind entweder rein gleichungsorientiert oder modular aufgebaut und die Mehrheit der Modelle, mit Ausnahme derjenigen von Cameron et al. [81], Bi et al. [82] und Yamaoka und Kamei [83], sehen den Hochofen in drei wesentliche Zonen aufgeteilt: Ober- und Unterofen sowie Vergasungszone oder Ober- und Unterofen und thermische Reservezone. Diese werden meist durch eine oder mehrere Zonen zur Wärmeübertragung ergänzt. Teilweise ist der Detaillierungsgrad der Modellbeschreibung gering und verwendete Methoden zur Gleichgewichtsberechnung werden nicht oder nur bedingt erläutert [79, 84, 85]. Die Art und Anzahl der Anpassungsparameter ist unterschiedlich für jedes Modell und der Umfang der für die Parametrierung und Validierung genutzten Betriebsdaten ist bei allen Modellen sehr gering (außer für das Modell von Yamaoka und Kamei [83]). Auf einen Vergleich anhand der genutzten Stoffdaten sowie Eingangsparameter und Ausgabewerte der Modelle wird aufgrund von teilweise nicht ausreichenden Angaben verzichtet.

**Tabelle 2.2.:** Vergleich verschiedener Energie- und Stoffbilanzmodelle des Hochofens (GO: gleichungsorientiert, M: modular) - Teil 1

Autoren	Jahr	Art	Zonenaufteilung
Cameron et al. [81]	1991	M	5 Reaktionszonen (Gicht, Oberofen, Unterofen, Rast, Wirbelzone), Temperaturen der Zonengrenzen definiert (125 °C, 250 °C, 700 °C und 1050 °C)
Bi et al. [82], Bi et al. [86]	1992	GO	5 Zonen: Stückige Zone 1 und 2, Erweichungszone, Schmelzzone, Sinkzone
Yamaoka und Kamei [83]	1992	GO	7 Zonen: 5 Reaktionszonen sowie Wirbelzone und Gestell, Temperaturen der Zonengrenzen definiert (100 °C, 900 °C und 1400 °C)
Sieverdingbeck [75]	2001	M	3 Gleichgewichtszonen (Ober- (700 °C) und Unterofen (1000 °C), Vergasungszone (1600 °C)), eine Wärmeübertragungszone
Bosse [32]	2003	GO	3 Gleichgewichtszonen (Ober- und Unterofen, Vergasungszone), eine Wärmeübertragungszone, Temperaturen der Zonengrenzen definiert (600 °C, 829 °C und 1500 °C)

**Tabelle 2.3.:** Vergleich verschiedener Energie- und Stoffbilanzmodelle des Hochofens (GO: gleichungsorientiert, M: modular) - Teil 2

Autoren	Jahr	Art	Zonenaufteilung
Hooey et al. [84]	2010	GO	3 Zonen: Ober- und Unterofen, thermische Reservezone, Gleichgewichtsberechnung und -temperaturen nicht vollständig erläutert
Helle et al. [85]	2011	GO	3 Zonen: Ober- und Unterofen, thermische Reservezone, Gleichgewichtsberechnung und -temperaturen nicht vollständig erläutert
Harvey und Gheribi [76]	2014	M	3 Gleichgewichtszonen (Ober- (Anpassungsparameter, °C) und Unterofen (927 °C), Vergasungszone (AFT, °C)), 2 Wärmeübertragungszonen
Mandal et al. [79]	2014	GO	3 Zonen: Ober- und Unterofen, thermische Reservezone, Gleichgewichtsberechnung und -temperaturen nicht vollständig erläutert

**Tabelle 2.4.:** Vergleich verschiedener stationärer Energie- und Stoffbilanzmodelle des Hochofens - Teil 3

Autoren	Anpassungsparameter	Besonderheiten
Cameron et al. [81]	Temperaturen der Zonen- grenzen	
Bi et al. [82], Bi et al. [86]	Korrekturfaktor für Wärme- übertragung zwischen Gas und Feststoff, Korrekturfak- tor für Wärmeverluste durch die Ofenwand u. a.	
Yamaoka und Kamei [83]	Korrekturfaktor für Wärme- übertragung zwischen Gas und Möller, Korrekturfak- tor für indirekte Reduktion durch CO und H <sub>2</sub> u. a.	Insgesamt 7 Zo- nen, umfangreiche Validierung
Sieverdingbeck [75]	keine Angabe	Keine Berechnung der AFT
Bosse [32]	Gleichgewichtserfüllung	
Hooey et al. [84]	Temperatur der thermischen Reservezone und Schachtef- fizienz (Verhältnis der chem. Gasausnutzung von CO in der Reservezone und im Gleichgewicht)	Stoffdaten aus Fact- Sage, programmiert in MS-Excel
Helle et al. [85]	Schachteffizienz (siehe oben)	
Harvey und Gheribi [76]	Temperatur im Oberofen	Kopplung mit Fact- Sage, Suchalgorithmus zur Optimie- rung von Prozesspa- rametern
Mandal et al. [79]	keine Angabe	Entwickelt für Echt- zeit-Simulationen

**Tabelle 2.5.:** Vergleich verschiedener stationärer Energie- und Stoffbilanzmodelle des Hochofens - Teil 4

Autoren	Parametrierung und Validierung	Detaillierungsgrad der Modellbeschreibung - 1 (gering) bis 3 (hoch)
Cameron et al. [81]	Parametrierung wird erläutert, keine Angabe zu Betriebsdaten	2
Bi et al. [82], Bi et al. [86]	Auf Basis von 2 Betriebsfällen verschiedener Hochöfen	3
Yamaoka und Kamei [83]	Sehr umfangreich anhand von über 4 Jahren gesammelter Betriebsdaten	3
Sieverdingbeck [75]	Keine Angabe zur Parametrierung, Validierung anhand eines Betriebsfalls	2
Bosse [32]	Quantitative Validierung anhand von 3 Betriebsfällen, Qualitative Validierung durch Parametervariationen	3
Hooley et al. [84]	Validierung anhand eines Betriebsfalls	2
Helle et al. [85]	Keine Angabe	1
Harvey und Gheribi [76]	Validierung anhand eines Betriebsfalls	3
Mandal et al. [79]	Validierung anhand eines Betriebsfalls	2

## 2.3 Direktreduktionsprozesse

Im folgenden Abschnitt werden Direktreduktionsprozesse zur Produktion von Eisen und Stahl erläutert. Insbesondere wird dabei der Stand der Technik anhand der am meisten verbreiteten Verfahren Midrex und Energiron behandelt. Anschließend wird diskutiert, inwieweit DRI als Produkt von Direktreduktionsprozessen in Prozessen zur Eisen- und Stahlherstellung, insbesondere im Hochofen, genutzt werden kann.

### 2.3.1 Stand der Technik

Wie schon aus Abschnitt 2.1 hervorgeht, sind Direktreduktionsprozesse heutzutage von untergeordneter Bedeutung: Weltweit wurden im Jahr 2016 73 Mt DRI produziert. Die Produktionsmenge nimmt allerdings seit 1970 kontinuierlich zu, von 0,8 Mt über 17,7 Mt in 1990 bis 75 Mt in 2013 [6]. In den Jahren von 2013 bis 2016 ist also eine geringe Abnahme der Produktionsmenge zu verzeichnen. Die größten Mengen werden in der Regel in Regionen und Ländern produziert, in denen niedrige Erdgaspreise überwiegen und Erze hoher Qualität verfügbar sind (Lateinamerika, Indien, Iran, Russland) [87], während in Europa in 2016 lediglich 0,6 Mt hergestellt wurden [6]. Der Großteil des DRIs, nämlich 82 %, wurde in 2016 durch gasbasierte Prozesse erzeugt [6]: Durch den Marktführer, den Midrex-Prozess [88] (65 %), und den Energiron-Prozess [89] (17 %), welcher der Nachfolger der HYL-Prozesse I bis IV ist, die nicht mehr am Markt sind. Die übrigen 18 % wurden im Wesentlichen in Drehrohröfen unter Einsatz von Kohle erzeugt [6].

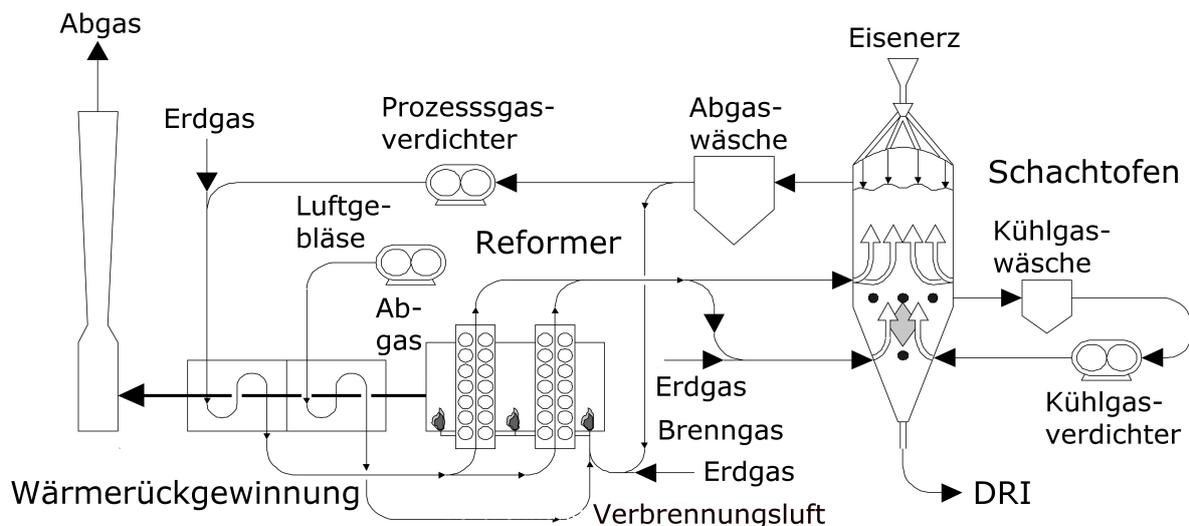
Obwohl die direkte Reduktion das erste Verfahren zur Erzeugung von Eisen war, das seit mehreren Tausend Jahren genutzt wird, haben die ökonomischen Rahmenbedingungen erst in den späten 1950er Jahren eine Kommerzialisierung ermöglicht [87, 90]. Als erste Direktreduktionsanlage wurde die HYL-Anlage in Monterrey, Mexiko, im Jahr 1957 in Betrieb genommen [87]. In den 1960er Jahren wurde anschließend der Midrex-Prozess entwickelt, sodass die erste kommerzielle Anlage dieses Verfahrens 1969 in Portland, USA, den Betrieb aufnahm [87]. Seitdem nimmt die produzierte DRI-Menge stetig zu und viele weitere Verfahren wurden entwickelt (vgl. Chatterjee [11] und Panigrahi und Dasgupta [91]), von kohlebasierten Prozessen mit Drehrohröfen (bspw. der SL/RN-Prozess) oder Drehherdöfen (bspw. der

Fastmet-Prozess) bis hin zu gasbasierten Verfahren mit einer Wirbelschicht (bspw. der Circored-Prozess).

Sowohl der Midrex- als auch der Energiron-Prozess sind Schachtöfen, welche mit Erdgas betrieben werden [11]. Ein wesentlicher Vorteil dieser Prozesse ist, dass sie auch mit Reduktionsgasen aus anderen Quellen, wie Wasserstoff [7], Synthesegas aus einer fossilen Quelle oder Kokereigas betrieben werden können [92]. Im Hinblick auf die Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen ist natürlich die Verwendung von Wasserstoff besonders interessant. Ebenso wie Tacke und Steffen [7] geben auch Hölling et al. [8] an, dass der Betrieb bspw. einer Midrex-Anlage zu 100 % mit Wasserstoff technisch möglich ist. Dabei wirke sich eine hohe Eintrittstemperatur des Wasserstoffs (> 940 °C) positiv auf die Effizienz des Prozesses aus. Die Autoren geben an, dass es auf absehbare Zeit keine wirtschaftlichen Anreize für eine Umstellung des Prozesses geben wird. Ranzani da Costa et al. [93] entwickelten ein stationäres zweidimensionales Modell eines Schachtofens zur Direktreduktion ausschließlich mit Wasserstoff. Die Autoren stellten fest, dass eine vollständige Reduktion mit einem kleineren Reaktor als üblicherweise beim Einsatz von Erdgas möglich ist. Außerdem ging aus den Simulationen hervor, dass die Größe der eingesetzten Pellets sowie die Eintrittstemperatur des Wasserstoffs einen starken Einfluss auf die Reduktionsrate haben. Anders als von Hölling et al. [8] berichtet, geben die Autoren ferner an, dass die optimale Eintrittstemperatur 800 °C beträgt.

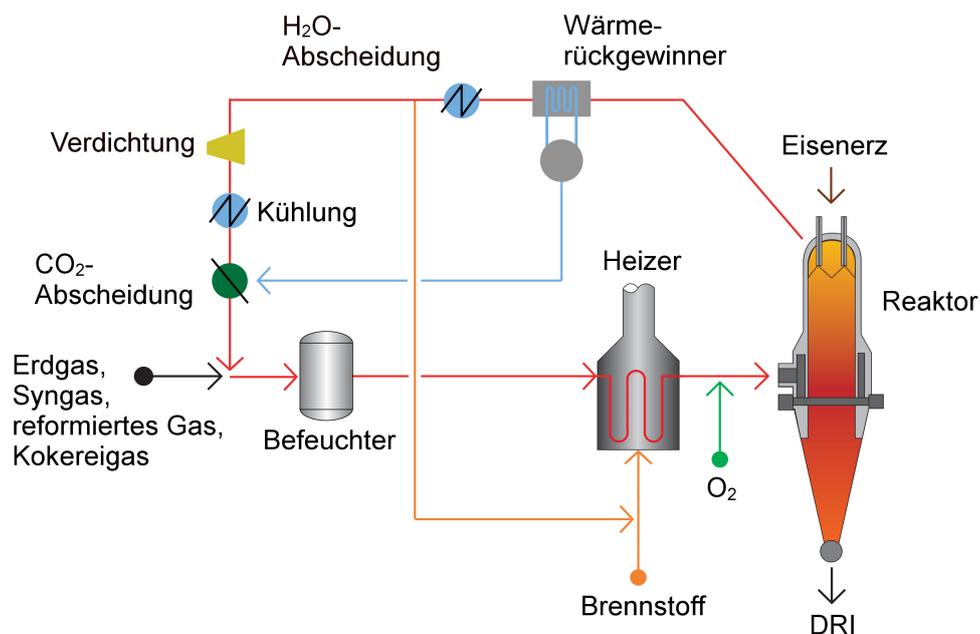
In Abbildung 2.8 ist ein vereinfachtes Fließbild des Midrex-Prozesses und in Abbildung 2.9 des Energiron-Prozesses schematisch dargestellt. In beiden Prozessen wird dem Schachtofen von oben Eisenerz in Form von Stückerzen und/oder Pellets zugeführt, welches im Schacht herabsinkt und sukzessive mit Hilfe von reformiertem Erdgas, also H<sub>2</sub> und CO, zu Eisen reduziert wird. Diese Reduktion geschieht dabei ohne ein Schmelzen und es entsteht kein flüssiges Produkt. Der größte Unterschied zwischen beiden Technologien ist, dass im Midrex-Prozess ein externer Erdgasreformer verwendet wird, während das Erdgas im Energiron-Prozess in-situ reformiert wird. Den Abbildungen ist ein weiterer nennenswerter Unterschied zwischen beiden Verfahren zu entnehmen: Der Energiron-Prozess verfügt, im Gegensatz zum Midrex-Prozess, über eine CO<sub>2</sub>-Abscheidung. Das gereinigte Abgas wird hier zusammen mit neuem Erdgas in den Schacht zurückgeführt, während es im Midrex-Prozess wieder dem Reformer zugeführt wird.

Darüber hinaus unterscheiden sich die jeweiligen Produkte bzw. DRIs voneinander, insbesondere bezüglich ihres Kohlenstoff- und Eisencarbidgehalts, welche in



**Abbildung 2.8.:** Schematische Darstellung des Midrex-Prozesses (entnommen aus Lockwood Greene [94] und übersetzt aus dem Englischen)

einem späteren Abschnitt ausführlich diskutiert werden. DRI bzw. Eisenschwamm hat eine hohe Porosität, von der sich der Begriff Schwamm ableitet [11]: die wahre Dichte von Eisen beträgt  $7,8 \text{ g/cm}^3$ , während die scheinbare Dichte von DRI ungefähr  $3,9 \text{ g/cm}^3$  beträgt. Der Vergleich dieser Zahlen macht deutlich, dass ein großer Teil des DRIs luftgefüllte Poren sind [11]. DRI enthält durchschnittlich etwa 92-



**Abbildung 2.9.:** Schematische Darstellung des Energiron-Prozesses (entnommen aus Danieli und Tenova [89] und übersetzt aus dem Englischen)

95 Gew.% Eisen insgesamt und 85-90 Gew.% Eisen in metallischer Form (Fe und  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), da ein Teil des Eisens noch in oxidischer Form als FeO enthalten ist [25]. Je nach Prozessführung kann sowohl mit dem Midrex- als auch dem Energiron-Prozess kaltes DRI bei ca. 50 °C, heißes DRI einer Temperatur von mehr als 700 °C und heißes brikettiertes DRI (HBI) hergestellt werden [88, 89]. Die ersten beiden Formen von DRI unterscheiden sich lediglich durch die Temperatur beim Ausscheiden aus dem Reaktor, während letzteres ein bei mehr als 700 °C für den Transport weiterverarbeitetes DRI ist. Weil es zur Rückoxidation kommen kann, ist das Midrex-DRI lediglich in Form von HBI transportfähig, während das Energiron-DRI durch einen höheren Eisencarbidgehalt auch kalt und nicht brikettiert transportiert werden kann [89].

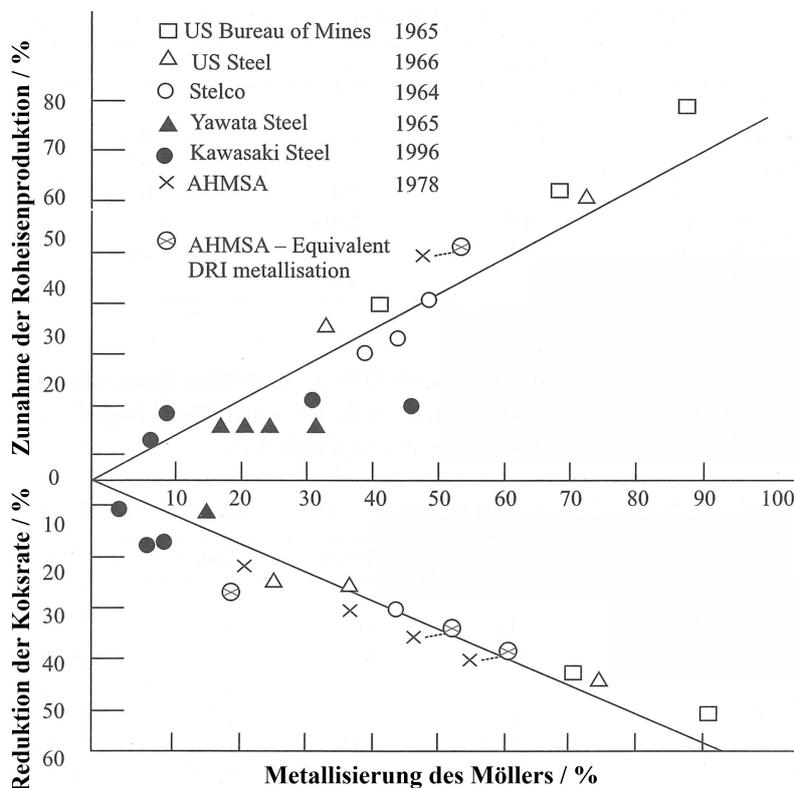
### 2.3.2 Einsatz von direkt reduziertem Eisen bei der Eisen- und Stahlherstellung

DRI kann bei der Stahlherstellung grundsätzlich im EAF, im Konverter, in Induktionsöfen oder in Pfannenöfen genutzt werden [11]. Für einen umfassenden Einsatz ist dabei der EAF am geeignetsten, da dieser ohnehin mit Schrott als Feststoff betrieben wird. DRI kann den Schrott darin teilweise oder sogar komplett ersetzen [11]. So wird in Monterrey, Mexiko, bspw. bereits seit 17 Jahren ein EAF zu 100 % mit DRI betrieben [92]. Diesbezüglich weiterführende Informationen können Scarnati et al. [95] und Chatterjee [11] entnommen werden.

Bei der Eisenherstellung kann DRI als vorreduzierter Einsatzstoff im Hochofen verwendet werden, um teilweise andere Eisenträger wie Pellets oder Sinter zu ersetzen [12]. Auf diese Weise wird die Menge an zu reduzierenden Eisenoxiden verringert und dadurch auch der Brennstoffverbrauch. Gleichzeitig wird die Produktivität des Hochofens mit zunehmender Metallisierung des Möllers erhöht, wie seit den sechziger Jahren in verschiedenen Versuchen gezeigt wurde (vgl. Abbildung 2.10). Die Abnahme der Koksrates sowie die Steigerung der Produktivität verhalten sich dabei nahezu linear zu einer zunehmenden Metallisierung des Möllers. Die Metallisierung des Möllers  $M_M$  ist das Verhältnis der Menge an metallischem Eisen im Möller  $\text{Fe}^0$  und der Gesamtmenge an Eisen, die dem Ofen zugeführt wird  $\text{Fe}_{\text{tot}}$  (in Form von Eisenoxiden und metallischem Eisen). Sie ist dimensionslos und wird in der Regel in Prozent angegeben [11]. Es ist dabei zu beachten, dass metallisches Eisen das Eisen in Form von Fe und  $\text{Fe}_3\text{C}$  umfasst:

$$M_M = \frac{m_{\text{Fe}^0}}{m_{\text{Fe}_{\text{tot}}}} \quad (2.36)$$

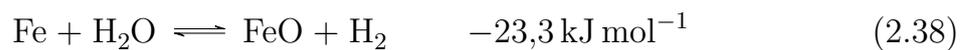
Schmöle und Längen [13] haben Literaturangaben zusammengefasst und berichten von einer Produktivitätssteigerung von 4-12 % sowie einer Abnahme des Brennstoffverbrauchs von 5-9 % pro 10 % Metallisierung des Möllers. Eigene Berechnungen der Autoren ergaben jeweils eine Änderung um 7 %. Dabei wurde ein DRI in Form von HBI in Betracht gezogen ( $M_{\text{DRI}}$  von 94,5 % und 2 Gew.% C). Die Metallisierung des DRIs  $M_{\text{DRI}}$  ist entsprechend das Verhältnis der Menge an metallischem Eisen  $\text{Fe}^0$  und der Gesamtmenge an Eisen  $\text{Fe}_{\text{tot}}$  im DRI. Das gleiche Ergebnis wurde auch von Pistorius [16] unter Berücksichtigung eines DRIs mit  $M_{\text{DRI}} = 96 \%$  berechnet (der C-Gehalt wurde nicht erwähnt). Ebenso wird in Midrex Technologies [96] angegeben, dass das Midrex-HBI eine lineare Abnahme des Brennstoffverbrauchs von



**Abbildung 2.10.:** Einfluss der Verwendung von DRI im Hochofen auf die Koksrate und die Produktivität in Abhängigkeit der Metallisierung des Möllers  $M_M$  (entnommen aus Chatterjee [11] und übersetzt aus dem Englischen)

7 % pro 10 % Metallisierung bis zu einem  $M_M$  von 40 % ermöglicht. Die gleiche relative Abnahme der Brennstoffrate wurde von Duarte und Becerra [92] wiederum für das Energiron-DRI berichtet. Im Gegensatz zum Midrex-DRI kann Energiron-DRI im Hochofen eingesetzt werden, ohne zu HBI verarbeitet zu werden. DRI wurde erstmals im Jahr 1989 kommerziell in Hochöfen verwendet [15]. In der jüngeren Vergangenheit wurde es regelmäßig in einem Hochofen von AK Steel in den USA eingesetzt [97]. Laut Midrex Technologies [14] liegt der Anteil des HBIs am Möller dort bei 30 %, während in experimentellen Hochöfen bis zu 90 % erreicht wurden [11]. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass vorreduzierte Möllerbestandteile wie DRI dem Brennstoffverbrauch und der Produktivität des Hochofens zugute kommen. Allerdings ist dies stark abhängig von der Art des ersetzten Materials sowie von den Betriebsbedingungen des Hochofens und den Eigenschaften des DRIs [11]. Meysson et al. [42] kamen zu dem Schluss, dass die positiven Effekte der DRI-Nutzung mit einer zunehmenden DRI-Menge allmählich abnehmen. Der Grad dieser Verschlechterung hängt dabei weitgehend von der Effizienz der Wärmeübertragung im Schacht des Hochofens ab [42].

Weiterhin ist bekannt, dass es im Hochofenschacht zur Rückoxidation von Eisen kommen kann [44]. Die entsprechenden Reaktionen mit  $H_2O$  und  $CO_2$  zu  $FeO$ , welche zuvor als Gleichungen 2.5 und 2.7 auf Seite 18 primär in die andere Richtung ablaufend eingeführt wurden, lauten wie folgt [98]:



Da DRI teilweise hochreaktiv ist, ist auch eine Rückoxidation des darin enthaltenen Eisens für manche DRI-Arten zu erwarten [45]. Dieser Effekt ist bereits durch Probleme beim Transport von DRI bekannt und wurde daher bisher hauptsächlich an Luft und feuchter Luft untersucht [45]. Laut Gibson [45] haben die Oberfläche, das Alter, die Temperatur und die Zusammensetzung des DRIs einen wesentlichen Einfluss auf die Rückoxidation. Diese wurde für im Hochofen herrschende Bedingungen bzgl. der Gaszusammensetzung und -temperatur von Kaushik und Fruehan [98, 99] experimentell sowie theoretisch untersucht. Die Autoren, genauso wie Gibson [45], geben an, dass HBI im Hochofen nicht zur Rückoxidation neigt bzw. diese vernachlässigbar ist. Weiterhin wird berichtet, dass der Einfluss durch die Rückoxidation von nicht brikettiertem DRI auf die Koksrate beim Einsatz im Hochofen gering ist [45]. Das Energiron-DRI mit hohen Eisencarbidgehalten wurde allerdings

diesbezüglich noch nicht untersucht. Da dessen Transport auch ohne Brikettierung möglich ist [89], erscheint eine Rückoxidation im Hochofen vernachlässigbar.

Durch den geringeren Brennstoffverbrauch in Folge der DRI-Nutzung kann eine Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen des Prozesses (1,7%) gegenüber einem Basisfall mit 160 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle erreicht werden. Dies wurde von Schmöle und Längen [13] durch eine Berechnung mit 100 kg/t<sub>RE</sub> HBI gezeigt. Basierend auf diesen Ergebnissen haben die Autoren weiterhin die Auswirkungen auf die Gesamtenergiebilanz eines integrierten Hüttenwerks untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die Verwendung von HBI eine leichte Abnahme des Energiegehalts des Gichtgases bewirkt. Huitu et al. [15] analysierten die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen der Nutzung von Midrex-HBI in einem Hochofen durch eine Kostenoptimierung. Auf diese Weise wurde die genaue Abhängigkeit von Preisen für Erdgas und Emissionszertifikate untersucht.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Verwendung von DRI im Hochofen detailliert experimentell untersucht wurde und über die Vorteile hinsichtlich des Brennstoffverbrauchs und der Produktivität in verschiedenen Publikationen berichtet wurde. Der Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Emissionen und die Gesamtenergiebilanz des Prozesses wurde jedoch nur wenig betrachtet [13, 15, 16]. Darüber hinaus wurde die Möglichkeit, reinen Wasserstoff zur Herstellung von DRI zu verwenden, nur anhand eines Betriebsfalls berücksichtigt [8]. Außerdem fand bisher kein Vergleich der Nutzung verschiedener DRI-Arten im Hochofen statt. Die hierdurch skizzierten Fragestellungen werden somit in der vorliegenden Arbeit untersucht.

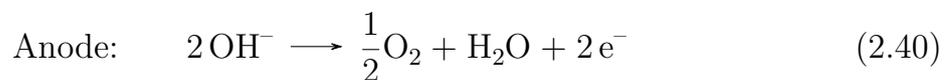
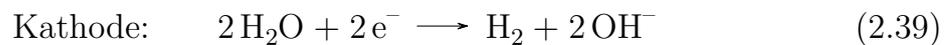
## 2.4 Die Wasserelektrolyse

Die Wasserelektrolyse ist eine etablierte Technologie zur elektrochemischen Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser. Im Allgemeinen können drei verschiedene Technologien unterschieden werden: die alkalische Elektrolyse sowie die Polymerelektrolytmembran(PEM)- und die Hochtemperatur-Elektrolyse (vgl. Mergel et al. [100]).

Das am meisten ausgereifte Verfahren ist die alkalische Wasserelektrolyse, welche bereits seit vielen Jahrzehnten weltweit in großem Maßstab eingesetzt wird [101, 102]. Große Anlagen mit einer dreistelligen Anzahl von Stacks erzeugen bis zu 30 000 m<sup>3</sup><sub>H<sub>2</sub>,n</sub>/h bei einer elektrischen Leistung von 160 MW [103] und werden

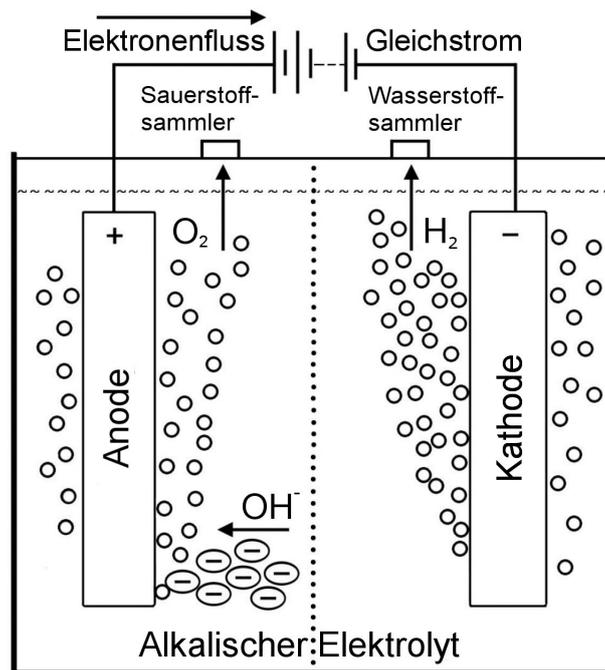
üblicherweise bei atmosphärischen oder höheren Drücken betrieben. Die größten kommerziell verfügbaren Stacks werden bisher von der Firma ELB [104] hergestellt und können bei 30 bar Betriebsdruck  $1400 \text{ m}^3_{\text{H}_2,\text{n}}/\text{h}$  Wasserstoff erzeugen [102]. Atmosphärische Systeme zeichnen sich durch geringe Investitionskosten sowie eine einfache und robuste Konstruktion aus. Druckbeladene Elektrolyseure benötigen hingegen einen geringeren Platzbedarf und werden in Verbindung mit nachgelagerten Komponenten oder Prozessen, die auf hohe Drücke angewiesen sind, bevorzugt [100]. Neben der technologischen Reife und der Realisierbarkeit großer Systeme ist die gute Langzeitstabilität ein weiteres wichtiges Merkmal alkalischer Elektrolyseure [100]. In Bezug auf den Energiebedarf eines Elektrolysesystems einschließlich Nebenaggregaten werden in der Literatur Werte von  $4,5\text{-}7,0 \text{ kWh}/\text{m}^3_{\text{H}_2,\text{n}}$  [103] bzw. von  $4,3\text{-}4,6 \text{ kWh}/\text{m}^3_{\text{H}_2,\text{n}}$  angegeben [102]. Außerdem werden in einer aktuellen Studie für große und zentrale Elektrolysesysteme in Deutschland Produktionskosten von derzeit  $5\text{-}8 \text{ €/kg}_{\text{H}_2}$  und künftig  $3\text{-}6 \text{ €/kg}_{\text{H}_2}$  zitiert [105], welche im wesentlichen aus Grube und Höhlelein [106] entnommen wurden.

Ein Elektrolyse-Stack, welcher  $760 \text{ m}^3_{\text{H}_2,\text{n}}/\text{h}$  produziert, umfasst bspw. 556 Einzelzellen mit je einer Fläche von  $1,6 \text{ m}^2$ , ist ungefähr  $12 \text{ m}$  lang und wiegt ca.  $95 \text{ t}$  [107]. Eine einzelne Zelle besteht wiederum aus zwei Halbzellen, welche üblicherweise durch einen Separator voneinander getrennt sind, dessen Poren mit dem Elektrolyten gefüllt sind (Abbildung 2.11). In den Halbzellen befinden sich die Elektroden im Elektrolyten, meist eine  $20\text{-}40 \text{ Gew.}\%$ -ige Kaliumhydroxidlösung, die zirkuliert wird [108]. Durch Anlegen einer Spannung entsteht an der Kathodenseite Wasserstoff, während auf der Anodenseite Sauerstoff entsteht. Die Reaktionen in den Halbzellen laufen wie folgt ab [109]:



In Summe ergibt sich die Gesamtreaktion zu:





**Abbildung 2.11.:** Schematische Darstellung der Zelle einer alkalischen Wasserelektrolyse (entnommen aus Santos et al. [110], an die Reaktionen der alkalischen Elektrolyse angepasst sowie übersetzt aus dem Englischen)



## 3 Methoden der Modellierung und Simulation

Zur Beantwortung der in den Abschnitten 2.2.5 und 2.3.2 beschriebenen Fragestellungen der vorliegenden Arbeit wird mit der Softwareumgebung Aspen Plus in Verbindung mit FactSage und ChemApp ein Energie- und Stoffbilanzmodell erstellt. Im Folgenden wird zunächst auf die eingesetzte Software sowie die zugrunde liegende Methodik zur Berechnung chemischer Gleichgewichte eingegangen. Anschließend wird die auf Basis der in Kapitel 2 geschilderten Grundlagen durchgeführte Modellierung des Hochofenprozesses ebenso wie die Parametrierung und Validierung des Modells beschrieben. Darauf aufbauend werden die Vorgehensweise und Annahmen der Simulationen in den Kapiteln 4 und 5 sowie die Methoden zur Bewertung der Ergebnisse erläutert. Ergänzend wird das Prozessmodell anhand einer Sensitivitätsanalyse sowie eines Vergleichs mit Betriebsdaten aus der Literatur kritisch geprüft. Schließlich wird auf die in den Simulationen berücksichtigten DRI-Arten eingegangen.

### 3.1 Prozessmodellierung

#### 3.1.1 Verwendete Software

Aspen Plus ist ein etabliertes Fließbild-Prozesssimulationsprogramm, mit dem nahezu jegliche verfahrenstechnischen Prozesse abgebildet werden können [111]. So entstanden damit in den letzten Jahren u. a. wissenschaftliche Arbeiten zu einer Modellierung und Simulation einer Biomassevergasung in Kombination mit einer Festoxidbrennstoffzelle [112], einer Biomassevergasung in Kombination mit einer alkalischen Wasserelektrolyse [113], einer Methanisierung [114], eines Gasturbinenprozesses [115] sowie zu Prozessen der Zement- und Kalkproduktion [116]. In einem

Fall wurde Aspen Plus erfolgreich verwendet, um den Hochofen-, Sinter- und Kokereiprozess zu modellieren [80].

In der Aspen Plus-Oberfläche werden Prozesse durch ein Netzwerk unterschiedlicher Komponenten (sogenannte unit operation models) beschrieben, welche durch Stoff- und Energieströme zu Fließbildern verbunden werden. Die Komponentenbibliothek des Programms umfasst Pumpen, Verdichter, Mixer, Splitter, Reaktoren u. v. m. Das Programm wählt für die Berechnung automatisch sogenannte „Rissströme“ (engl.: tear streams) aus [116]. Jede Prozessgröße eines Rissstroms kann dann als Rissvariable dienen [116]. Für die Gleichgewichtsberechnungen innerhalb von Aspen Plus werden spezielle Komponenten (ChemApp unit operation models) als Bindeglieder zur Software ChemApp genutzt.

ChemApp berechnet chemische Gleichgewichte mit Hilfe der in FactSage enthaltenen Stoffdaten. Es kann von jedem Prozesssimulationsprogramm wie Aspen Plus, Fluent oder gPROMS verwendet werden, um Multikomponenten- und Mehrphasengleichgewichte zu berechnen [117]. FactSage umfasst umfangreiche Datenbanken, die aus thermodynamischen Stoffdaten für eine Vielzahl von Substanzen wie Metallen, Schlacken, Gesteinen, flüssigen und festen Oxiden bestehen [118, 119]. Diese Datenbanken wurden bereits für viele Forschungsarbeiten genutzt, insbesondere im Bereich der Metallurgie [120]. Um die korrekte Nutzbarkeit von FactSage in Verbindung mit ChemApp zu veranschaulichen, haben Almpanis-Lekkas et al. [121] diese in Kombination mit gPROMS verwendet, um einen alternativen Eisenerzeugungsprozess zu modellieren. In dieser Arbeit konnten grundlegende Reaktionen der Eisenreduktion anhand von Literaturwerten validiert werden (Boudouard-Gleichgewicht, Eisenoxid-Reduktion und die homogene Wassergasreaktion).

### 3.1.2 Berechnung chemischer Gleichgewichte

Ein System befindet sich im chemischen Gleichgewicht, wenn keine Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Systems geschehen [122]. Die Bedingung dafür ist, dass die Änderung des Gibbs-Potentials  $G$  des Systems gleich Null ist [122, 123]:

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \sum_i \bar{\mu}_i \cdot dn_i = 0 \quad (3.1)$$

Darin ist  $\bar{\mu}_i$  das molare chemische Potential der vorhandenen Stoffe. Bei konstantem Druck  $p$  und konstanter Temperatur  $T$  folgt für die Gleichgewichtsbedingung:

$$dG = \sum_i \bar{\mu}_i \cdot dn_i = 0 \quad (3.2)$$

In einem System, in dem eine chemische Reaktion abläuft, finden die Änderungen der Stoffmengen gemäß der stöchiometrischen Reaktionsgleichung statt [122]. Sie können in Abhängigkeit der Reaktionslaufzahl  $\xi$  ausgedrückt werden und man erhält mit Hilfe der stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  und  $dn_i = \nu_i d\xi$  die Gibbs-Reaktionsenthalpie [122, 123]:

$$\Delta_R G_T^p = \frac{dG}{d\xi} = \sum_i \nu_i \cdot \bar{\mu}_i \quad (3.3)$$

Eine Reaktion befindet sich dann bei konstantem Druck und konstanter Temperatur im Gleichgewicht, wenn folgende Bedingung erfüllt ist [122]:

$$\Delta_R G_T^p = 0 \quad (3.4)$$

Dies ist im Scheitelpunkt des Graphen  $G(\xi)$  der Fall, sodass das Gleichgewicht bei minimalem Gibbs-Potential des Systems erreicht wird [122]. Führt man das Standardpotential  $\bar{\mu}_i^0$  und die Aktivität  $a_i$  als Quotient der Fugazität und der Fugazität im Standardzustand ( $f_i/f_i^0$ ) ein, erhält man für die Gibbs-Reaktionsenthalpie den folgenden Ausdruck [123]:

$$\Delta_R G_T^p = \sum_i \nu_i \cdot (\bar{\mu}_i^0 + RT \cdot \ln a_i) \quad (3.5)$$

Aus Gleichung 3.5 kann das Massenwirkungsgesetz mit der Gleichgewichtskonstanten  $K$  abgeleitet werden. Dabei ist  $\Delta_R G_T^0$  die Gibbs-Standardreaktionsenthalpie [123]:

$$\sum_i \nu_i \cdot RT \cdot \ln a_i = - \sum_i \nu_i \cdot \bar{\mu}_i^0 \quad (3.6)$$

$$-\Delta_R G_T^0 = RT \cdot \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (3.7)$$

$$\ln K = \frac{-\Delta_R G_T^0}{RT} \quad (3.8)$$

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (3.9)$$

Während die Errechnung von Gleichgewichten einzelner Reaktionen einfach erscheint, ist die Berechnung der Gleichgewichte vieler Reaktionen in einem System mit vielen Komponenten und Phasen komplex. Solche Problemstellungen können ohne die Berücksichtigung der Stöchiometrie der in einem System ablaufenden Reaktionen gelöst werden [124], z. B. mit dem Softwarepaket von ChemApp und FactSage. Darin geschieht die Minimierung des Gibbs-Potentials des Gesamtsystems mit Hilfe numerischer Methoden, und zwar durch eine Optimierung mit unbekanntem Lagrange-Multiplikatoren und mit Nebenbedingungen [125, 126].

Im Folgenden werden beispielhaft die Erläuterungen zur Minimierung des Gibbs-Potentials mit Hilfe von Lagrange-Multiplikatoren von Koukkari [124] wiedergegeben, welche in ähnlicher Form auch in Hack [126] zu finden sind. Koukkari [124] erläuterte die Methode anhand eines Beispielsystems bestehend aus  $t$  kondensierten reinen Phasen<sup>4</sup> und einer gasförmigen Phase (ideales Gasgemisch) bestehend aus  $m$  Bestandteilen, welches Eriksson [127] entnommen wurde. Die Stoffmengen der Gasphase werden mit  $n_k^g$  ( $k = 1, \dots, m$ ) und die der kondensierten Phasen mit  $n_k^c$  ( $k = 1, \dots, t$ ) bezeichnet. Das Gibbs-Potential des Beispielsystems kann dann wie folgt beschrieben werden [124]:

$$G = RT \cdot \sum_{k=1}^m n_k^g \left[ \left( \frac{\bar{\mu}}{RT} \right)_k^g + \ln p + \ln x_k^g \right] + \sum_{k=1}^t n_k^c \left( \frac{\bar{\mu}}{RT} \right)_k^c \quad (3.10)$$

Die erforderlichen chemischen Potentiale der reinen Stoffe  $\bar{\mu}_k$  sind gleich der molaren Gibbs-Potentiale der Stoffe. Sie können mit Hilfe tabellierter Werte für die Standardbildungsenthalpien, Wärmekapazitäten und Standardentropien nach folgender Gleichung ermittelt werden [124]:

$$\bar{\mu} = g = h - T \cdot s \quad (3.11)$$

Detaillierte Erläuterungen hierzu können Koukkari [124] entnommen werden. Als Nebenbedingungen für die Minimierung des Gibbs-Potentials werden die Massenbilanzen der im System vorhandenen Elemente genutzt. Die Anzahl der Elemente wird mit  $NC$  bezeichnet [124]:

$$\sum_{k=1}^m a_{kj}^g n_k^g + \sum_{k=1}^t a_{kj}^c n_k^c = b_j \quad j = 1, \dots, NC \quad (3.12)$$

<sup>4</sup> Mit kondensierten Phasen werden Stoffe im Aggregatzustand fest oder flüssig bezeichnet [72].

Darin sind  $a_{kj}^g$  und  $a_{kj}^c$  die Anzahl der Atome des  $j$ -ten Elements in einem Molekül des  $k$ -ten Stoffs und  $b_j$  folglich die Menge des  $j$ -ten Elements im Gesamtsystem. Es gilt also das Gibbs-Potential des Systems bei gleichzeitiger Einhaltung von Gleichung 3.12 zu minimieren. Zunächst wird das Gibbs-Potential aus Gleichung 3.10 dazu dimensionslos als Funktion der Stoffmengen  $n_k$  formuliert [124]:

$$f(n) = \frac{G}{RT} = \sum_{k=1}^{m+t} n_k \left( \frac{\bar{\mu}}{RT} \right)_k + \ln p \sum_{k=1}^m n_k + \sum_{k=1}^m n_k \ln \left( \frac{n_k}{\sum_{k=1}^m n_k} \right) \quad (3.13)$$

Außerdem können die Nebenbedingungen aus Gleichung 3.12 durch eine einzelne Vektorfunktion beschrieben werden [124]:

$$\Psi(\mathbf{n}) = \left( \sum_{k=1}^{m+t} a_{kj} n_k - b_j \right)_{j=1}^{NC} = A^T \mathbf{n} - \mathbf{b} = 0 \quad (3.14)$$

$A$  ist eine Matrix der Dimension  $(m+t) \times NC$ . Eine Minimierung des Gibbs-Potentials entspricht dann einer Minimierung von  $f(n)$  unter der Nebenbedingung  $\Psi(\mathbf{n}) = 0$ . Diese kann mit Hilfe von Lagrange-Multiplikatoren durchgeführt werden [124]. Man erhält eine neue Zielfunktion, die hinsichtlich der Stoffmengen  $n_k$  minimiert werden kann [124]:

$$L(n, \lambda) = f - \lambda_j \left( \sum_{k=1}^{m+t} a_{kj} n_k - b_j \right)_{j=1}^{NC} \quad (3.15)$$

Darin sind  $\lambda_j$  ( $j = 1, \dots, NC$ ) die unbekanntenen Lagrange-Multiplikatoren. Das Minimum von  $L$  ergibt gleichzeitig das Minimum von  $f$  unter Einhaltung der Gleichung 3.14 [124]. Die entsprechenden partiellen Ableitungen bezüglich der Stoffmengen  $n_k$  und Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda_j$  müssen gleich Null sein. Die folgenden Gleichungen sind zu lösen (für eine ausführlichere Darstellung des Gleichungssystems wird auf Koukkari [124] verwiesen):

$$\left( \frac{\partial f}{\partial n_k} \right)_{T,p,n_j} - \sum_{j=1}^{NC} \lambda_j a_{kj} = 0 \quad k = 1, \dots, m+t \quad (3.16)$$

$$\Psi(\mathbf{n}) = 0 \quad (3.17)$$

Anschließend können alle extensiven und intensiven Zustandsgrößen durch thermodynamische Standardbeziehungen ermittelt werden [124]. Aus den vorherigen

Ausführungen geht hervor, dass für die vorgestellte Methode zur Berechnung von Gleichgewichten einerseits numerische Algorithmen zur Lösung der Gleichungssysteme benötigt werden [126]. Andererseits sind für komplexere Systeme Modelle zur Beschreibung des Gibbs-Potentials nicht-idealer Mischphasen erforderlich [124, 126]. In der Software ChemApp ist eine Vielzahl solcher Modelle enthalten, welche für die Gibbs-Potential-Minimierung genutzt werden. Eine ausführliche Beschreibung dazu ist in Hack [126] zu finden.

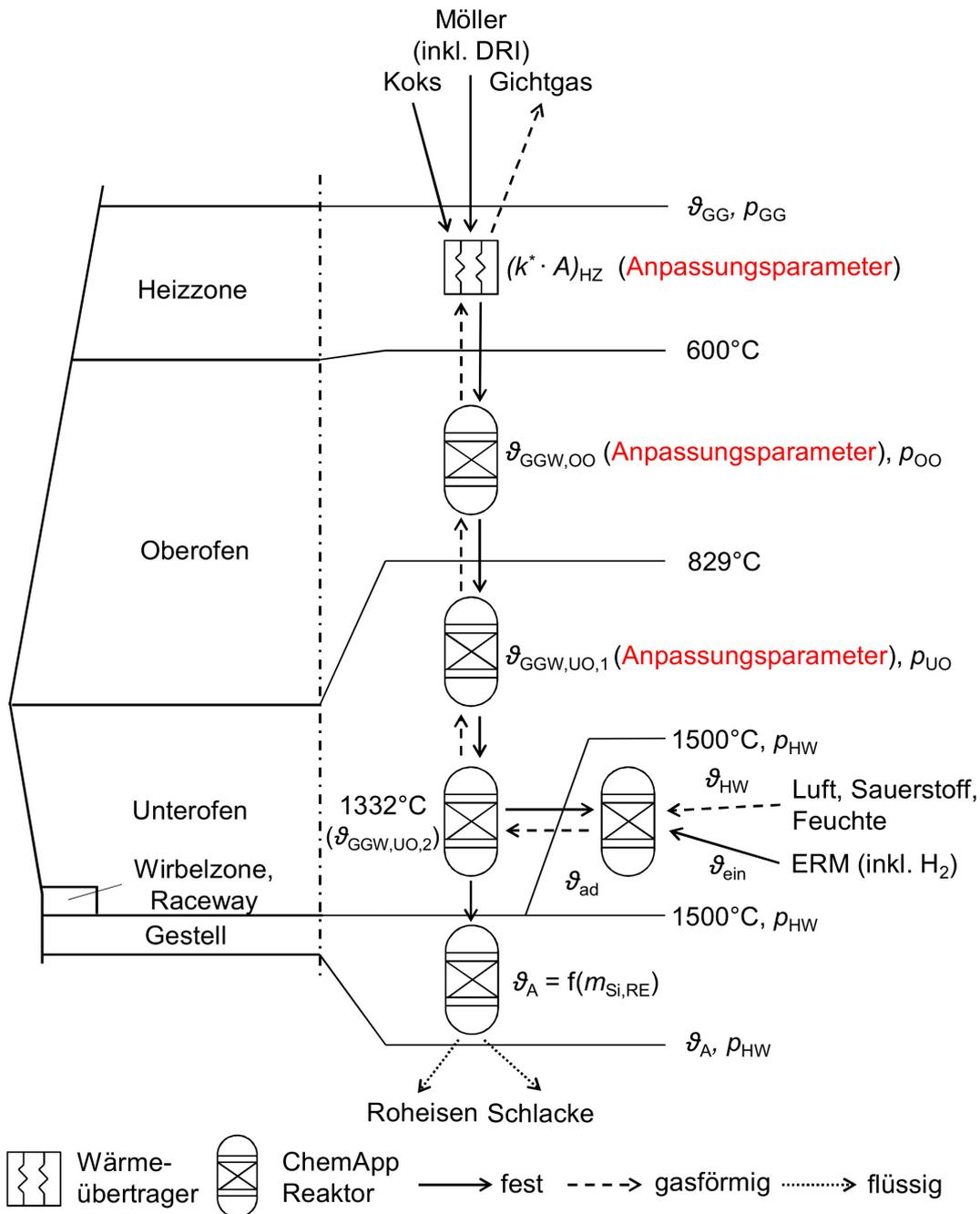
### 3.1.3 Modellbeschreibung

Der Hochofenprozess wird in Aspen Plus abgebildet. Es handelt sich um ein stationäres Energie- und Stoffbilanzmodell bzw. Zonenbilanzmodell, das mit den thermodynamischen Datenbanken von FactSage und den Gleichgewichtsberechnungen von ChemApp verknüpft ist. Die Ergebnisse der Simulationen werden an Microsoft-Excel übertragen, von wo aus Simulationen ebenfalls gesteuert und automatisiert werden können. Das Prozessmodell des Hochofens ist eine Weiterentwicklung des von Sieverdingbeck [75] entwickelten Modells, das auch von Schultmann et al. [80] publiziert wurde (vgl. Abschnitt 2.2.6). Die Basis bildet ein von Wartmann [78] vorgestellter Ansatz, den Hochofen in drei Zonen zu unterteilen: Oberofen, Unterofen und Verbrennung/Vergasung. Diese drei Zonen werden im vorliegenden Modell um die Heizzone und das Gestell erweitert (vgl. Abbildung 3.1). Das vorgestellte Prozessmodell hebt sich von den vorhandenen in Abschnitt 2.2.6 beschriebenen Modellen insbesondere durch eine umfangreichere Datengrundlage für die Parametrierung und Validierung, aber auch teilweise durch die Nutzung etablierter Stoffdaten und einen höheren Detaillierungsgrad der Modellbeschreibung ab.

Drei isotherme Gleichgewichtsreaktoren im Ober- und Unterofen mit den Gleichgewichtstemperaturen  $\vartheta_{GGW}$  werden für die Reduktionsprozesse verwendet. In der Heizzone wird die Wärme zwischen dem absinkenden Möller und dem aufsteigenden Gichtgas übertragen und die Gichtgastemperatur  $\vartheta_{GG}$  bei einem gegebenen Druck  $p_{GG}$  berechnet. Für die Schlackenbildung und Trennung zwischen Roheisen und Schlacke wird ein vierter isothermer Gleichgewichtsreaktor mit der Abstichtemperatur  $\vartheta_A$  und dem Druck des Heißwindes  $p_{HW}$  ergänzt (Gestell). Der Heißwind, einschließlich zusätzlichen Sauerstoffs, ERM und Feuchte, wird mit der Temperatur  $\vartheta_{HW}$  in die Verbrennungs/Vergasungszone (nachfolgend mit Wirbelzone bezeichnet) eingeblasen, die aus einem adiabaten Gleichgewichtsreaktor besteht. Dieser

Reaktor wird verwendet, um die adiabate Flammentemperatur  $\vartheta_{ad}$  zu berechnen. Wasserstoff und konventionelle ERMs (Erdgas, Erdöl und Blaskohle) werden in diesen Reaktor mit der Temperatur  $\vartheta_{ein}$  eingeblasen. Zusammenfassend wird der Hochofen also durch ein Netzwerk von Gleichgewichtsreaktoren abgebildet, in denen chemische Gleichgewichte unter Verwendung von FactSage- und ChemApp-Methoden berechnet werden. In jedem dieser Reaktoren wird ein Multikomponenten- und Mehrphasen-Gleichgewicht bei konstanter Temperatur (mit Ausnahme des adiabaten Reaktors) und konstantem Druck unter Berücksichtigung aller vorhandenen Komponenten berechnet. Auf diese Weise wird der Bedeutung geeigneter Stoffdaten in angemessener Form Rechnung getragen.

Auf der Grundlage von Bosse [32] werden die Grenztemperaturen zwischen den verschiedenen Zonen gewählt. Dabei wird angenommen, dass die Temperatur an der Grenze zwischen Ober- und Unterofen gleich der Temperatur mit der geringsten Temperaturdifferenz zwischen dem aufsteigenden Gas und dem absteigenden Möller und Koks ist, auch Temperatur der thermischen Reservezone genannt. Diese wurde von Bosse [32] zu 829 °C bestimmt. In der Heizzone wird der Möller durch das Gichtgas, das sich entsprechend abkühlt, auf 595 °C erwärmt. Das Gichtgas wird dann weiter abgekühlt, um die Wärmebilanz des Hochofens korrekt abzubilden. Auf diese Weise werden die Kühlverluste des Ofens berücksichtigt. Die zusätzlich übertragene Wärme in der Heizzone wird vereinfacht mit einer konstanten Wärmeübertragungsfähigkeit (Kehrwert des Wärmedurchgangswiderstands) als Produkt des Wärmedurchgangskoeffizienten und der Bezugsfläche berechnet:  $(k^*A)_{HZ}$ . Dabei handelt es sich um einen modifizierten Wärmedurchgangskoeffizienten, gekennzeichnet durch ein \*, der nicht in  $\frac{W}{m^2 K}$  sondern in  $\frac{MJ}{t_{RE} m^2 K}$  angegeben wird. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass ausschließlich stationäre Berechnungen durchgeführt werden. Die Parametrierung und Validierung des Modells erfolgt im nachfolgenden Abschnitt auf Basis von Betriebsdaten anhand von drei Anpassungsparametern: Dem  $k^*A$ -Wert der Heizzone sowie den beiden Gleichgewichtstemperaturen  $\vartheta_{GGW,OO}$  und  $\vartheta_{GGW,UO,1}$  (vgl. Abbildung 3.1). Die zweite Gleichgewichtstemperatur im Unterofen wird hingegen durch Interpolation der Temperaturen an den Zonengrenzen berechnet ( $\vartheta_{GGW,UO,2} = 1332$  °C). Die Ergebnisse der Parametrierung werden in Abschnitt 3.2 erläutert. Beispielhaft wird an dieser Stelle auf die indirekte Reduktion von Wüstit zu Eisen über CO eingegangen. Diese geschieht bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C ab. Das bedeutet, dass diese Reaktion bspw. im Reaktor bei  $\vartheta_{GGW,UO,1}$  abläuft und berechnet wird.



**Abbildung 3.1.:** Schematische Darstellung des Energie- und Stoffbilanzmodells des Hochofens (A: Abstich, ad: adiab, DRI: Direkt reduziertes Eisen, ERM: Ersatzreduktionsmittel, GG: Gichtgas, GGW: Gleichgewicht, HW: Heißwind, OO: Oberofen, UO: Unterofen) [21]

Wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist, wird die Heizzone an der Gicht mit dem Möller beschickt. Ebenso wird dem Hochofen DRI über die Gicht in der Heizzone

zugeführt. Auf diese Weise fungiert der im DRI enthaltene Kohlenstoff als Reduktionsmittel, nachdem  $\text{Fe}_3\text{C}$  zu Fe und C im Ofen reagiert ist. Der Koks wird dem Hochofen auch an der Gicht zugeführt und im Ofen verteilt, um die Kinetik der Umsetzung zu berücksichtigen: In Anlehnung an Sieverdingbeck [75] werden 60 % des Koks ( $v_{\text{K,W}}$ ) direkt der Wirbelzone zugeteilt, während die übrigen 40 % ( $v_{\text{K,UO}}$ ) in den Unterofen gelangen.

Neben einer Reduktion der Brennstoffrate wird eine Steigerung der Produktivität des Hochofens sowohl als Ergebnis der Verwendung von DRI sowie des Einblasens von Wasserstoff berichtet [13, 56]. Allerdings kann in dieser Arbeit lediglich erste ausgewertet werden, da die Produktivität ( $t_{\text{RE}}/\text{h}$ ) eine kinetische Prozessgröße ist, die mit dem beschriebenen stationären Modell auf der Grundlage thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen nicht ermittelt werden kann. Darüber hinaus werden die folgenden Annahmen bezüglich des Aufbaus des Modells getroffen:

- Neben dem Heißwinddruck ist auch der Gichtgasdruck ein Eingabeparameter des Modells, da mit der gewählten Modellierungsmethode keine zuverlässige Berechnung des Druckverlustes im Hochofen möglich ist. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die ablaufenden Reaktionen im relevanten Bereich in vorab durchgeführten Berechnungen keine wesentliche Druckabhängigkeit zeigten.
- In Anlehnung an Babich et al. [25] wird der Druckverlauf innerhalb des Hochofens als Funktion des Heißwind- und Gichtgasdrucks berechnet. Dazu wird auf Basis eines beispielhaften Druckverlaufs in Abhängigkeit von der vertikalen Distanz zur Formenebene ein Druckverlauf in Abhängigkeit der Temperatur abgeleitet und auf die im Modell enthaltenen Reaktoren übertragen.
- Der Druck im Gestell ist gleich dem Heißwinddruck.
- Es geschehen keine chemischen Reaktionen oder andere Prozesse bei Temperaturen unterhalb von  $600^\circ\text{C}$ , mit Ausnahme der Möller- und Kokstrocknung und der Wärmeübertragung in der Heizzone [32].
- Gemäß Abschnitt 2.2.3 laufen die Boudouard-Reaktion und die heterogene Wassergasreaktion ausschließlich im Unterofen und in der Wirbelzone ab. Abgesehen davon laufen in den Gleichgewichtsreaktoren alle Reaktionen ab, die in Anwesenheit der vorhandenen Stoffe bei den gegebenen Rahmenbedingungen (Temperatur, Druck, Konzentrationen) ablaufen können. Die entsprechenden Reaktionsgleichungen sind in den Abschnitten 2.2.3 und 2.2.4

aufgeführt. Alle berücksichtigten Stoffe sind in Tabelle A.1 im Anhang A zusammengefasst.

- Abgesehen von den Eisenoxiden werden nur die wichtigsten mineralischen Bestandteile des Möllers berücksichtigt:  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MnO}_2$  (vgl. hierzu Abschnitt 2.2.4).
- Die Abstichttemperatur hängt von der Menge an Silizium im Roheisen ab ( $m_{\text{Si,RE}}$ ), welche somit ein Eingangsparameter der Simulation ist.

Ein Aspen Plus-Fließbild des Modells, das in dieser Arbeit verwendet wird, ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Darin werden die verschiedenen Zonen des Hochofens, welche auch in Abbildung 3.1 dargestellt sind, hervorgehoben. Darüber hinaus enthält das Fließbild Komponenten zur Regelung der Zufuhr von Heißwind, ERM und Koks sowie einen Reaktor zur Verbrennung des Gichtgases.

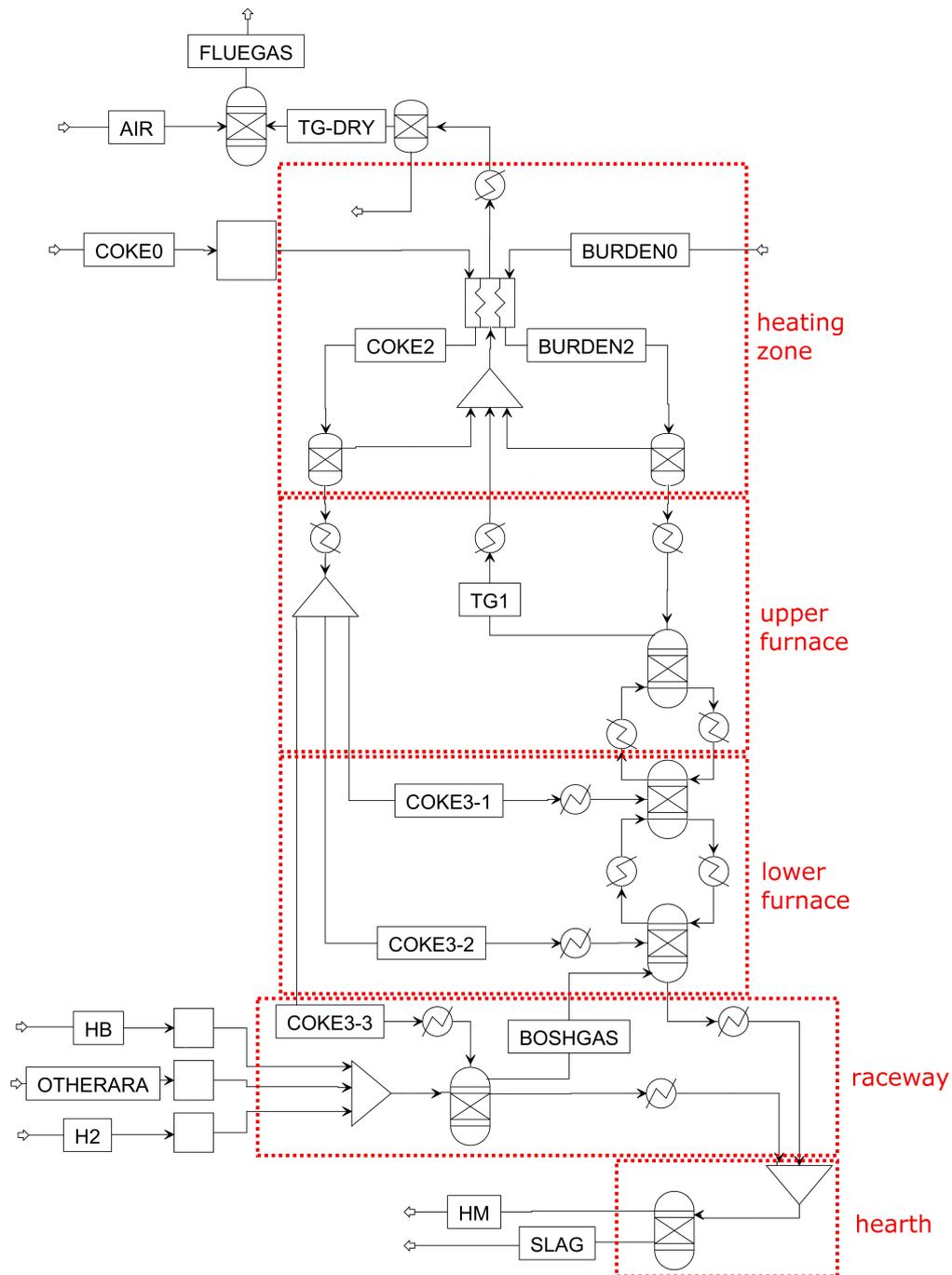
Basierend auf den Ergebnissen der Aspen Plus Berechnungen kann die Gesamtenergiebilanz des Prozesses mittels spezifischer chemischer ( $h_{\text{chem}}$  oder unterer Heizwert) und physikalischer ( $h_{\text{phys}}$ ) Enthalpien der eingehenden und ausgehenden Stoffströme (Einheit:  $\text{MJ}/\text{t}_{\text{RE}}$ )<sup>5</sup> betrachtet werden (vgl. Abbildung 3.3). Die Enthalpien beziehen sich auf den anerkannten Standardzustand von  $25^\circ\text{C}$  und 1 bar.

Anhand von Abbildung 3.4 wird die hier zugrunde gelegte Methode zur Berechnung der AFT ( $\vartheta_{\text{ad}}$ ) dargestellt, welche im Englischen auch mit RAFT (raceway adiabatic flame temperature) bezeichnet wird. Die AFT ist eine theoretische Prozessgröße der Verbrennungstechnik und beschreibt die Temperatur nach einer vollständigen Verbrennung, wenn währenddessen keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird [128]. Sie ist somit ein Maximalwert, der praktisch nicht erreicht wird. Bei einer Verbrennung mit der AFT transportieren die Produkte die gesamte dem Brennraum zugeführte Energie [122]. Die AFT kann basierend auf einer Energiebilanz des Brennraums berechnet werden.

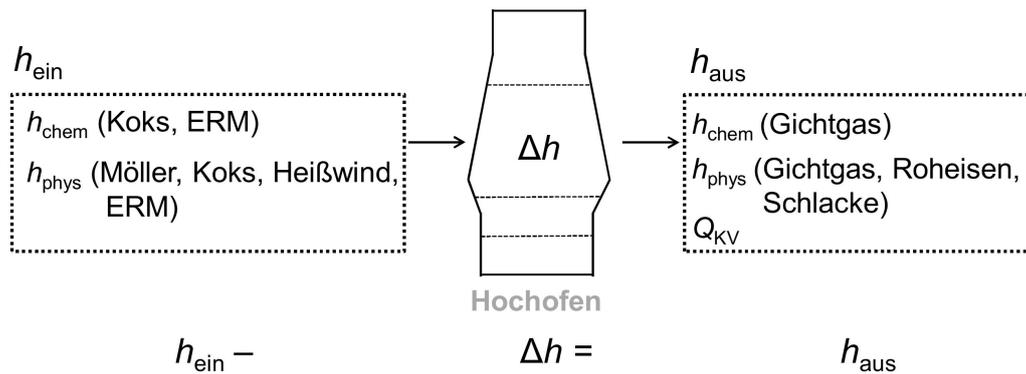
Ebenso ist die AFT eine wichtige Prozessgröße für den Betrieb von Hochöfen. In der Literatur ist entsprechend bereits eine Vielzahl von Berechnungsvorschriften zur Ermittlung der AFT zu finden [29, 56, 129–131]. Dabei wird zwar eine einfache Wärmebilanz der Wirbelzone (Raceway) erstellt, dennoch ist die Spannweite der berechneten AFTs nicht unerheblich (vgl. Abschnitt 3.2.2). Dies liegt zum einen daran, dass in manchen Fällen Näherungsgleichungen verwendet werden, die viele

---

<sup>5</sup> In der vorliegenden Arbeit werden alle extensiven Zustandsgrößen pro Tonne Roheisen ( $\text{t}_{\text{RE}}$ ) angegeben, da mit dem verwendeten Modell ausschließlich stationäre Berechnungen durchgeführt werden.

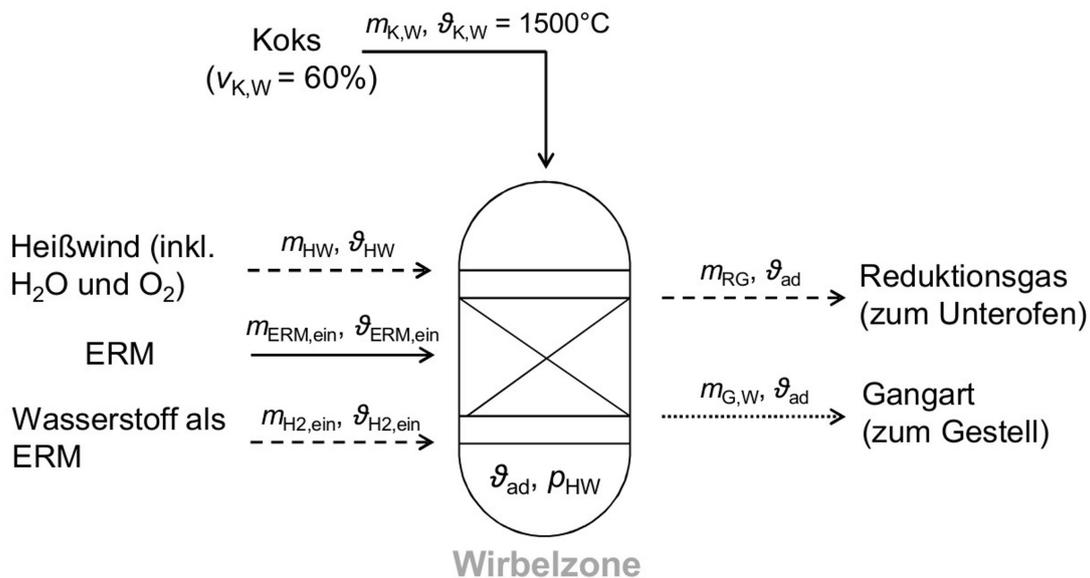


**Abbildung 3.2.:** Aspen Plus-Fließbild des entwickelten Modells (Fluegas: Abgas, Air: Luft, TG-dry: trockenes Gichtgas, Coke: Koks, Burden: Möller, TG: Gichtgas, HB: Heißwind, Other ARA: Weitere Ersatzreduktionsmittel, HM: Roheisen, Slag: Schlacke, Heating zone: Heizzone, Upper furnace: Oberofen, Lower furnace: Unterofen, Raceway: Wirbelzone, Hearth: Gestell, Bosh gas: Rastgas/Reduktionsgas) [21]



**Abbildung 3.3.:** Gesamtenergiebilanz des Hochofens auf Basis von unteren Heizwerten  $h_{\text{chem}}$  und physikalischen Enthalpien  $h_{\text{phys}}$  aus Aspen Plus ( $Q_{\text{KV}}$ : Kühlverluste) [21]

Informationen implizit in vereinfachter Form enthalten. Zum anderen unterscheiden sich die Ergebnisse aufgrund der angenommenen Randbedingungen. Insbesondere sind die in die Wirbelzone eintretende Koksmenge und deren Temperatur mit Unsicherheit behaftete Eingabeparameter, da diese nicht gemessen sondern geschätzt werden müssen. In Übereinstimmung mit vorherigen Annahmen wird in Anlehnung an Bosse [32] und Sieverdingbeck [75] vorausgesetzt, dass 60 % des Kokses bei einer Temperatur von 1500 °C in die Wirbelzone eintritt.



**Abbildung 3.4.:** Schematische Darstellung der Wirbelzone und der dazugehörigen Stoffströme

## 3.2 Parametrierung und Validierung

Für die Parametrierung und Validierung des beschriebenen Modells stehen Betriebsdaten von zwei Hochöfen zur Verfügung, deren technische Merkmale in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind. Daraus geht hervor, dass die Hochöfen sich stark in ihrer Größe und ihrer Betriebsweise bzw. ihren Einsatzstoffen unterscheiden. Die vorliegenden Betriebsdaten bestehen aus monatlichen Mittelwerten von Messwerten, die jeweils als ein Betriebsfall angesehen werden.

**Tabelle 3.1.:** Technische Daten der Hochöfen

		Hochofen 1	Hochofen 2
Gestelldurchmesser	m	11,2	8,2
Arbeitsvolumen	m <sup>3</sup>	2530	1164
Arbeitshöhe	m	26,1	18,0
Nennleistung	t <sub>RE</sub> /24 h	6000	2000
Ersatzreduktionsmittel	-	Blaskohle	Öl, Kunststoff
Anzahl Betriebsfälle	-	12	4

Durch einen Datenabgleich werden, wie auch in Wendelstorf [72] beschrieben, zunächst diejenigen Betriebsfälle aussortiert, welche grobe Fehler enthalten. Für den Hochofen 1 stehen danach noch zwölf und für den Hochofen 2 noch vier Betriebsfälle zur Verfügung (vgl. Anhang A, Tabellen A.3 bis A.6). Die Datensätze enthalten neben gemittelten Messwerten, wie bspw. der Gichtgaszusammensetzung oder der Abstichtemperatur, auch Untersuchungen zur Zusammensetzung der Einsatzstoffe (Blaskohle, Koks, Sinter etc.). Letztere werden als gleich für alle Betriebsfälle angenommen, da jeweils nur eine Analyse vorliegt. Die zur Verfügung stehenden Betriebsdaten werden in der vorliegenden Arbeit im Anhang A, Abschnitt A.2 nur auszugsweise aufgeführt, um ihre Vertraulichkeit zu wahren. Durch die Parametrierung werden die im vorherigen Abschnitt erläuterten Anpassungsparameter identifiziert ( $\vartheta_{\text{GGW, UO, 1}}$ ,  $\vartheta_{\text{GGW, OO}}$  und  $(k^*A)_{\text{HZ}}$ ), welche dabei stets gleich gewichtet werden. Die Eingangsparameter und Ausgabewerte der Parametrierung, die den Betriebsdaten entnommen werden, sind in Tabelle A.2 aufgelistet. Um mögliche Messungenauigkeiten zu berücksichtigen, wird mit den Eingabeparametern

innerhalb von Aspen Plus gleichzeitig zur Parameteridentifikation ein weiterer Datenabgleich durchgeführt. Dabei wird eine Anpassung von  $\pm 5\%$  zugelassen.

Für die Parametrierung werden die 12 Betriebsfälle des Hochofens 1 herangezogen. Diese wurden im Laufe des Entstehungsprozesses dieser Arbeit in drei Gruppen (Datensätze) mit jeweils vier Betriebsfällen eingeteilt und waren nicht von Beginn an alle verfügbar. Die erläuterte Parametrierung wird für jeden Datensatz durchgeführt und anschließend wird die Übereinstimmung für alle drei Datensätze und die so erhaltenen Anpassungsparameter bewertet. Die Bewertung geschieht anhand der Mittelwerte der Summen der mittleren Abweichungen der Eingangsparameter und der mittleren Abweichungen der Ausgabewerte. In Anbetracht der in Tabelle 3.2 dargestellten Ergebnisse wird das vorliegende Modell auf Basis des Datensatzes 1 parametrierung. Die mittlere Abweichung ist jedoch für alle drei betrachteten Varianten ähnlich groß. Die auf diese Weise berechneten Anpassungsparameter sind die Folgenden:

$$\vartheta_{\text{GGW,UO,1}} = 949 \text{ °C} \quad (3.18)$$

$$\vartheta_{\text{GGW,OO}} = 738 \text{ °C} \quad (3.19)$$

$$(k^* A)_{\text{HZ}} = 9,082 \cdot 10^{-2} \frac{\text{MJ}}{t_{\text{RE}} \cdot \text{K}} \quad (3.20)$$

Bereits in Yilmaz et al. [21] veröffentlichte Ergebnisse basieren auf Berechnungen mit teilweise unterschiedlichen Anpassungsparametern. Während  $\vartheta_{\text{GGW,UO,1}}$  und  $\vartheta_{\text{GGW,OO}}$  unverändert bleiben, war zuvor die in der Heizzone übertragene Wärme

**Tabelle 3.2.:** Ergebnisse der Parametrierung des Modells auf Basis der Datensätze 1, 2 und 3 des Hochofens 1 (alle Angaben in Prozent, MAE: Mittlere Abweichung der Eingangsparameter, MAA: Mittlere Abweichung der Ausgabewerte)

Basis	Mittl. Summe Abweichungen	Datensatz 1		Datensatz 2		Datensatz 3	
		MAE	MAA	MAE	MAA	MAE	MAA
Datensatz 1	4,73	0,99	1,92	1,44	4,85	1,58	3,39
Datensatz 2	4,91	1,19	2,33	1,52	3,72	2,02	3,94
Datensatz 3	4,91	1,03	2,45	1,57	5,42	1,49	2,77
Alle Datensätze	4,64	1,32	2,35	1,38	4,10	1,72	3,06

der dritte Anpassungsparameter. Diese Annahme wird hier durch die Wahl des  $k^*A$ -Werts der Heizzone als Parameter besser an die realen physikalischen Begebenheiten angepasst. Die entsprechenden Simulationen werden in der vorliegenden Arbeit auf Basis der hier ermittelten Anpassungsparameter erneut durchgeführt.

Werden alle 12 Betriebsfälle gemeinsam zur Parametrierung genutzt, ist die mittlere Summe der Abweichungen ähnlich groß wie durch die Parametrierung auf Basis des Datensatzes 1. Die so berechneten Anpassungsparameter weichen nur geringfügig von den zuvor ermittelten ab:  $\vartheta_{\text{GGW,UO},1} = 947\text{ °C}$ ,  $\vartheta_{\text{GGW,OO}} = 733\text{ °C}$  und  $(k^*A)_{\text{HZ}} = 8,967 \cdot 10^{-2} \frac{\text{MJ}}{\text{t}_{\text{RE}} \cdot \text{K}}$ .

Für den Datensatz 1, der für die Parametrierung genutzt wird, wird eine sehr gute Übereinstimmung von Betriebsdaten und Berechnungsergebnissen festgestellt (mittlere Abweichung für die Eingabeparameter von 0,99 % und von 1,92 % für die Ausgabewerte). Die Datensätze 2 und 3 werden mit einer mittleren Abweichung der Ausgabewerte von 4,85 % und 3,39 % abgebildet. In Anbetracht der Komplexität des Hochofenprozesses kann aus diesen Resultaten geschlossen werden, dass das Modell das Verhalten des realen Systems mit guter Übereinstimmung wiedergibt.

Eine ausführliche Validierung anhand von Betriebsdaten geschieht im folgenden Abschnitt 3.2.1. Der einzige Ausgabewert, der nicht mit den vorliegenden Betriebsdaten verglichen wird, ist die AFT, da diese nicht gemessen werden kann. Dennoch werden die Berechnungsergebnisse anhand von Berechnungen aus der Literatur erfolgreich verifiziert (Abschnitt 3.2.2). An späterer Stelle, im Abschnitt 3.3.3, werden publizierte Betriebsdaten unter Einsatz verschiedener Mengen unterschiedlicher ERM mit beispielhaften Simulationen nachvollzogen.

### 3.2.1 Validierung anhand von Betriebsdaten

Zur Validierung des entwickelten Modells wird zusätzlich zu den drei Datensätzen des Hochofens 1 ebenfalls vergleichend ein Datensatz des Hochofens 2 in die Betrachtung einbezogen. Die Genauigkeit der Berechnungen wird in diesem Abschnitt in den Abbildungen 3.5, 3.6 und 3.7 auf den Seiten 64 bis 66 anhand von Streudiagrammen ausgewertet. In diesen sind neben der Winkelhalbierenden, welche eine perfekte Übereinstimmung zwischen Betriebsdaten bzw. Messergebnissen und Modellergebnissen bedeutet, Spannweiten von  $\pm 5\%$  enthalten, um Abweichungen besser beurteilen zu können. Die betrachteten Ausgabewerte werden dimensionslos als Quotient des entsprechenden Wertes und des Mittelwertes des jeweiligen Parameters und Datensatzes angegeben. Auf diese Weise wird die Vertraulichkeit der Daten gewahrt.

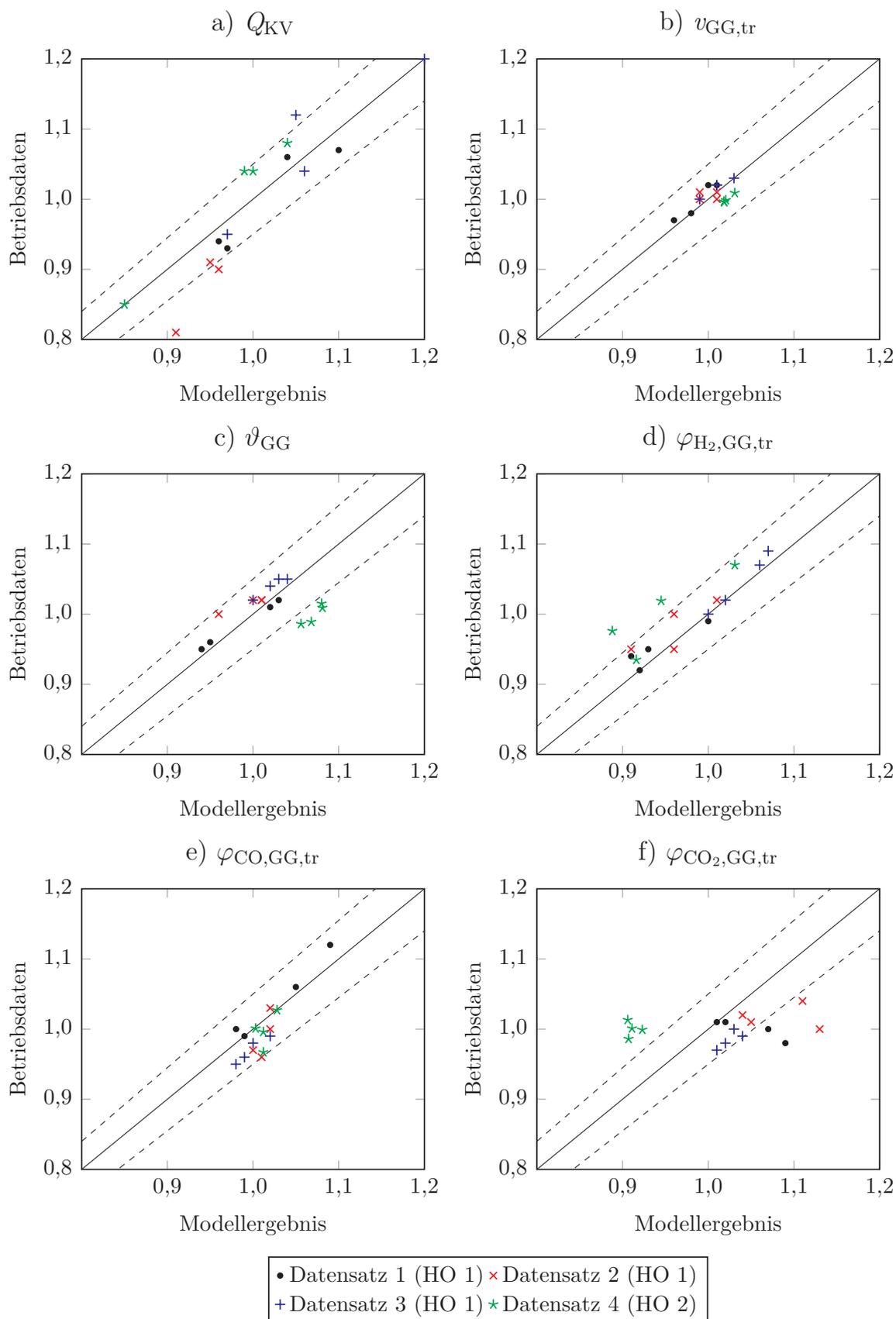
In Anbetracht der in Abbildung 3.5 gezeigten Ergebnisse für verschiedene Gichtgasparameter und die Kühlverluste kann festgestellt werden, dass für die Datensätze 1 bis 3 des Hochofens 1 eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Mess- und Modellergebnissen erzielt wird. Die Abweichung beträgt mehrheitlich weniger als 5%. Eine Ausnahme stellen die Kühlverluste ( $Q_{KV}$ ) für zwei Betriebsfälle sowie der  $\text{CO}_2$ -Anteil im trockenen Gichtgas ( $\varphi_{\text{CO}_2, \text{GG}, \text{tr}}$ ) für vier Betriebsfälle dar, deren Genauigkeit bei einer Abweichung von mehr als 10% in nur zwei Fällen dennoch als gut einzustufen ist. Zu erkennen ist, dass die Übereinstimmung für den Datensatz 4 (Hochofen 2) insgesamt weniger gut ist. Insbesondere für die Ausgabewerte Gichtgastemperatur ( $\vartheta_{\text{GG}}$ ) sowie  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2$ -Anteil im trockenen Gichtgas ( $\varphi_{\text{H}_2, \text{GG}, \text{tr}}$ ) sind Abweichungen oberhalb von 5% festzustellen. Eine solche Diskrepanz ist unter Berücksichtigung der Unterscheide beider Hochofen hinsichtlich ihrer Größe und Betriebsweise zu erwarten. Die mittlere Abweichung des Datensatzes 4 für die in Abbildung 3.5 dargestellten Ausgabewerte liegt bei 4,9% (3,6% für die Datensätze 1 bis 3).

In Abbildung 3.6 sind die Resultate der Schlackenparameter zu sehen. Die Berechnung der Schlackenmenge  $m_S$ , der Abstichttemperatur  $\vartheta_A$  und der Menge an  $\text{SiO}_2$  in der Schlacke ( $m_{\text{SiO}_2, \text{S}}$ ) werden mit hoher Genauigkeit für alle vier Datensätze berechnet. Demgegenüber ist die Abweichung für einige Betriebsfälle bei den Ausgabewerten  $m_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{S}}$  und  $m_{\text{CaO}, \text{S}}$  groß. Dieses Modellverhalten ist ein Zeichen dafür, dass die genutzten Betriebsdaten teilweise Ungenauigkeiten enthalten: Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wie auch das  $\text{MgO}$ , geht im Hochofen vollständig in die Schlacke über [25],

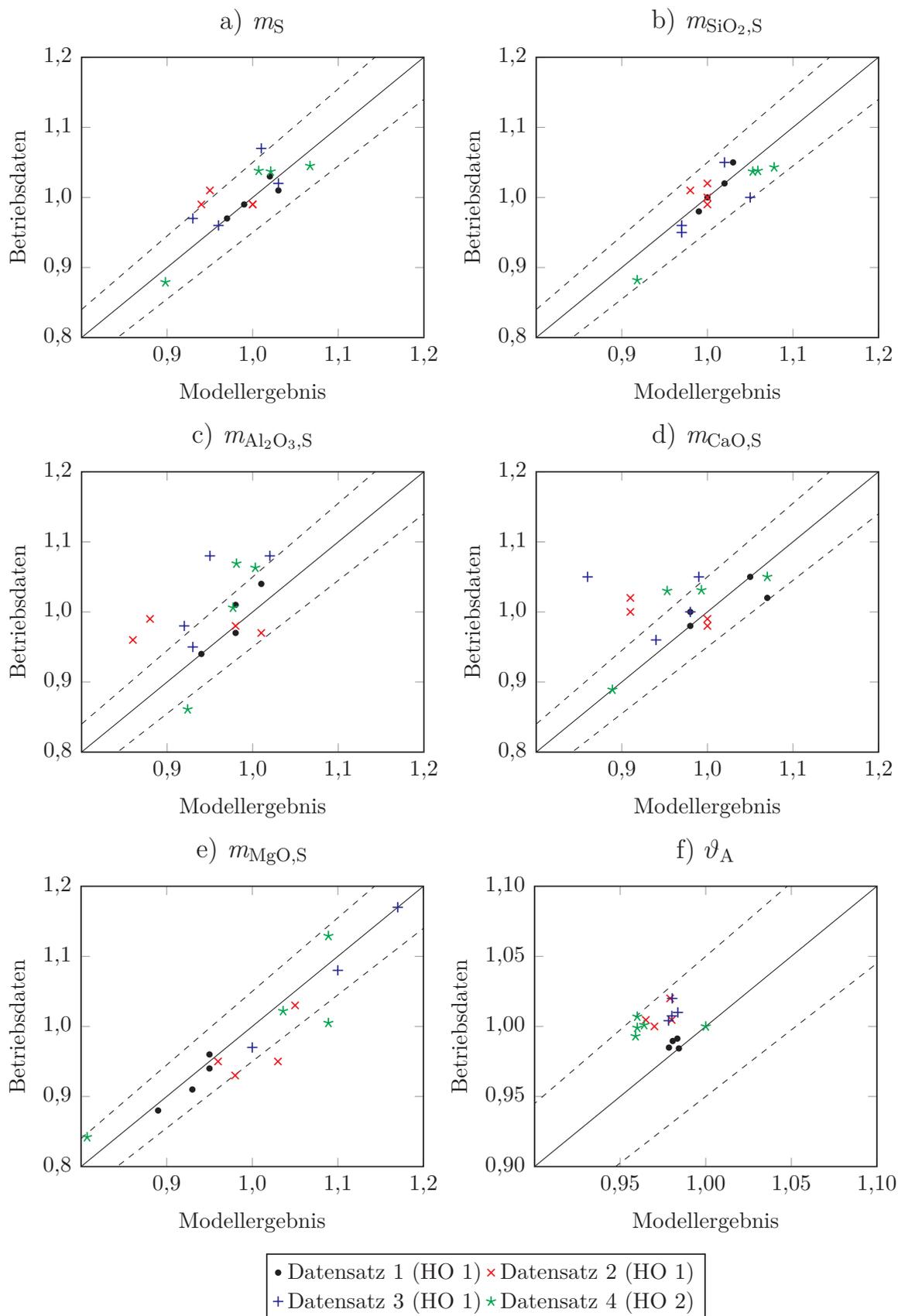
sodass in der Realität die zugeführte Menge der abgeführten Menge in der Schlacke entspricht. Die Tatsache, dass die vorliegenden Ergebnisse diese Erwartung nur bedingt widerspiegeln, ist auf die Datengrundlage, insbesondere bezüglich der Zusammensetzung der Möllerbestandteile bzw. der im Möller enthaltenen Begleitelemente, und nicht auf das Modellverhalten zurückzuführen. Im Mittel beträgt die Abweichung für die in Abbildung 3.6 aufgeführten Ausgabewerte 3,1 % (Datensätze 1 bis 3) bzw. 3,9 % (Datensatz 4).

Abbildung 3.7 enthält die Ergebnisse für die Roheisenparameter. Die Übereinstimmung für die Ausgabewerte  $m_{\text{Fe,RE}}$  und  $m_{\text{C,RE}}$  ist uneingeschränkt sehr gut. Die Abweichung der Mengen an Si und Mn im Roheisen sind für wenige (zwei bzw. drei) Betriebsfälle sehr groß ( $> 20,0\%$ ), während die Übereinstimmung für die Mehrheit der Betriebsfälle sehr gut ist. Diese teilweise ungenauen Modellergebnisse können zum einen durch Fehler in den Betriebsdaten hervorgerufen werden. Zum anderen wird vereinfachend angenommen, dass Mn im Möller nur in Form von  $\text{MnO}_2$  enthalten ist. Andere Verbindungen, wie  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , werden nicht berücksichtigt, sodass die Berechnung des Mn-Gehalts im Roheisen möglicherweise fehlerbehaftet ist. Die mittlere Abweichung für die Ausgabewerte in Abbildung 3.7 wird zu 1,2 % (Datensätze 1 bis 3) bzw. 2,4 % (Datensatz 4) berechnet.

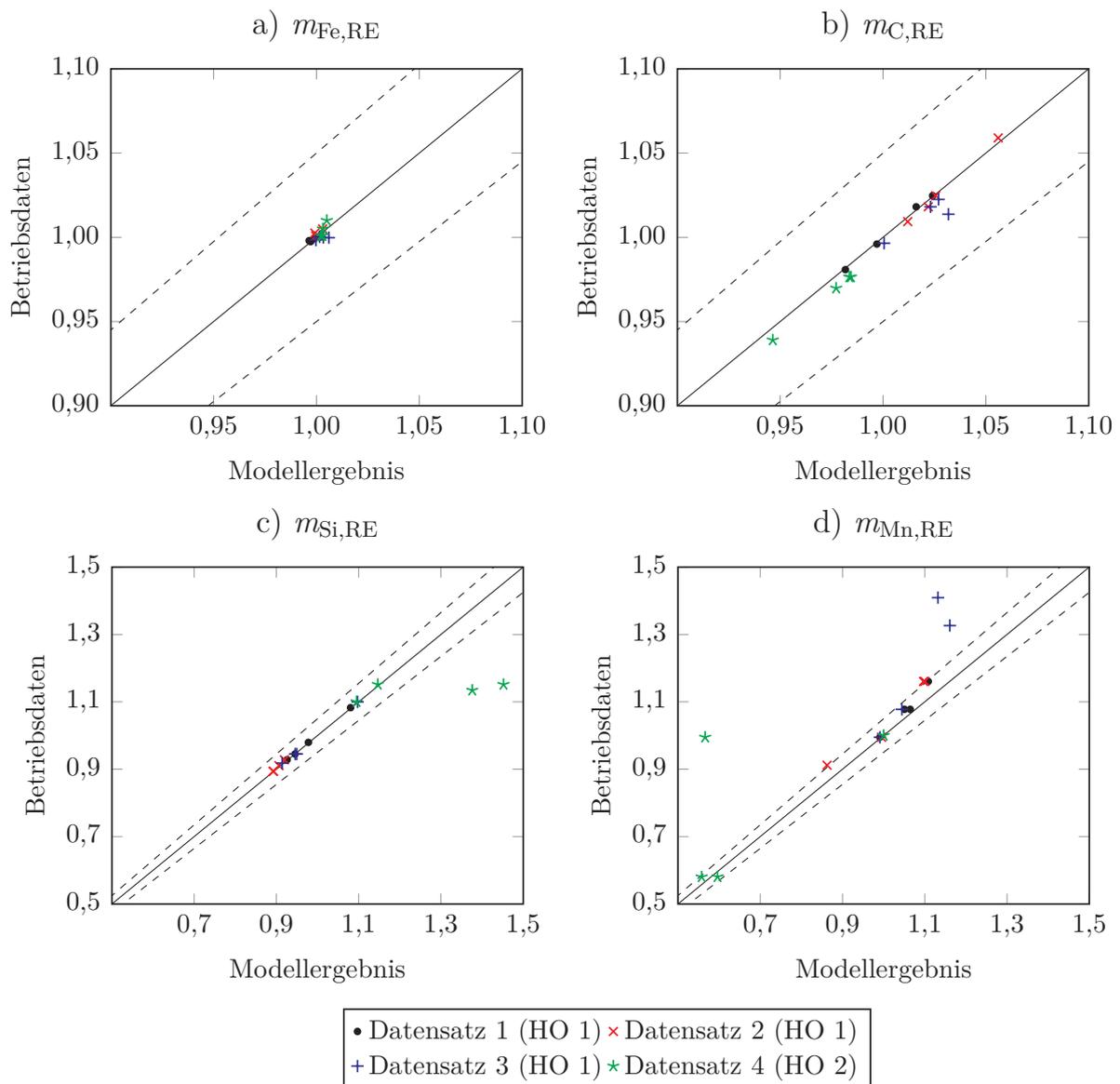
Zusammenfassend kann man vor dem Hintergrund der Komplexität des Hochofenprozesses und des zugrunde liegenden Umfangs vieler verschiedener Messungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten feststellen, dass das erstellte Modell das Verhalten des Hochofens mit guter Genauigkeit wiedergibt.



**Abbildung 3.5.:** Vergleich der Berechnungsergebnisse des Modells mit Betriebsdaten für verschiedene Datensätze und Ausgabewerte anhand von dimensionslosen Verhältnissen: a) Kühlverluste, b) Menge trockenen Gichtgases, c) Gichtgastemperatur, d)  $H_2$ -, e)  $CO$ - und f)  $CO_2$ -Anteil des trockenen Gichtgases (HO: Hochofen)



**Abbildung 3.6.:** Vergleich der Berechnungsergebnisse des Modells mit Betriebsdaten für verschiedene Datensätze und Ausgabewerte anhand von dimensionslosen Verhältnissen: a) Schlackenmenge, Menge an b)  $SiO_2$ , c)  $Al_2O_3$ , d)  $CaO$ , e)  $MgO$  in der Schlacke, f) Abstichtemperatur (HO: Hochofen)

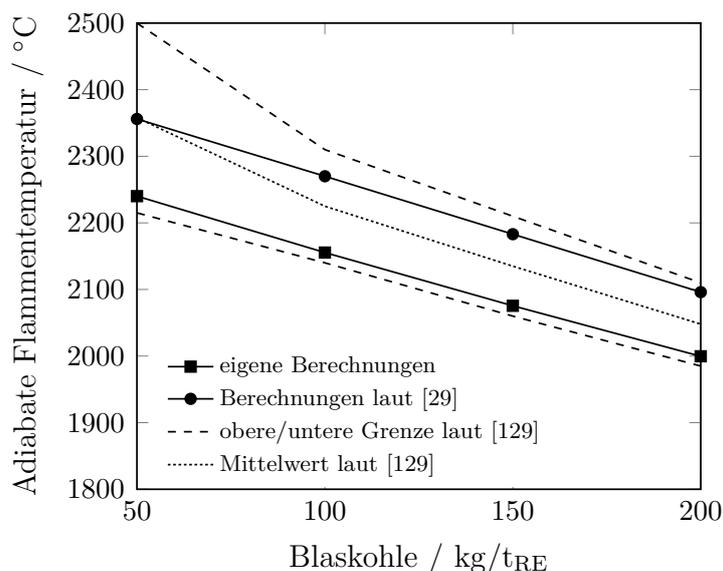


**Abbildung 3.7.:** Vergleich der Berechnungsergebnisse des Modells mit Betriebsdaten für verschiedene Datensätze und Ausgabewerte anhand von dimensionslosen Verhältnissen: Menge an a) Fe, b) C, c) Si und d) Mn im Roheisen (HO: Hochofen)

### 3.2.2 Vergleich mit Literaturdaten: Adiabate Flammentemperatur

Die AFT ist eine theoretische Prozessgröße, die nicht gemessen werden kann. Aus diesem Grund kann das Modell diesbezüglich nicht anhand von Betriebsdaten validiert werden. Um die Ergebnisse für diesen Ausgabewert dennoch zu überprüfen, werden sie Berechnungen aus der Literatur gegenübergestellt. Kalinowski und Krüger [129] verglichen diesbezüglich verschiedene Quellen [132–135] sehr detailliert, in denen umfangreiche Wärmebilanzgleichungen zur Berechnung der AFT genutzt werden. In diesen wird eine Vielzahl von Prozessgrößen, wie Temperaturen, Heizwerte, Wärmekapazitäten etc., berücksichtigt. In Geerdes et al. [29] hingegen wird eine Näherungsgleichung zur Berechnung der AFT vorgeschlagen, welche von der Association for Iron and Steel Technology (AIST), einem renommierten Verband der Branche, publiziert wurde. Darin wird ein Großteil wichtiger Prozessgrößen lediglich näherungsweise in Form von festen Parametern berücksichtigt. Es ist festzustellen, dass der Detaillierungsgrad der AFT-Berechnung im vorliegenden Modell (vgl. Abschnitt 3.1.3) deutlich höher ist als jener von Wärmebilanzgleichungen, welche in der Literatur zu finden sind.

In Abbildung 3.8 sind die Ergebnisse der eigenen Berechnungen und der Berechnungen auf Basis der verschiedenen Methoden aus der Literatur für das Einblasen unterschiedlicher Mengen an Blaskohle dargestellt. Die Randbedingungen sind jeweils gleich: Heißwindtemperatur  $\vartheta_{\text{HW}} = 1300\text{ °C}$ , Heißwindfeuchte  $f_{\text{HW}} = 20\text{ g/m}^3_{\text{HW,n}}$ , Sauerstoffanteil im Heißwind  $\varphi_{\text{O}_2,\text{HW}} = 21\text{ Vol.}\%$ . Die Ergebnisse für die AFT variieren in Kalinowski und Krüger [129] von  $2215\text{ °C}$  bis  $2500\text{ °C}$  für  $50\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Blaskohle und von  $1985\text{ °C}$  bis  $2110\text{ °C}$  für  $200\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Blaskohle. Die eigenen Berechnungsergebnisse liegen nahe der unteren Grenze und weichen durchschnittlich nur um  $3,3\%$  ( $74\text{ °C}$ ) vom Mittelwert ab. Die nach Geerdes et al. [29] berechnete AFT wiederum liegt oberhalb des Mittelwertes. Der verwendete Ansatz, die AFT zu berechnen, steht somit in guter Übereinstimmung mit bekannten Verfahren aus der Literatur, insbesondere unter Berücksichtigung der breiten Spannweite dieser Literaturergebnisse. Weil jedoch die AFT eine theoretische Prozessgröße ist, kann an dieser Stelle nicht zwischen richtig und falsch unterschieden werden. Der durchgeführte Vergleich dient vielmehr einer Einordnung der Berechnungsergebnisse, welche in Anbetracht des größeren Detaillierungsgrads der durchgeführten Modellierung wahrscheinlich eine größere Genauigkeit bieten.



**Abbildung 3.8.:** Berechnung der adiabaten Flammentemperatur: Vergleich eigener Ergebnisse mit Berechnungen aus Kalinowski und Krüger [129] und Geerdes et al. [29]. Randbedingungen: Heißwindtemperatur  $\vartheta_{\text{HW}} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , Heißwindfeuchte  $f_{\text{HW}} = 20 \text{ g/m}^3_{\text{HW,n}}$ , Sauerstoffanteil im Heißwind  $\varphi_{\text{O}_2,\text{HW}} = 21 \text{ Vol.}\%$  [21]

## 3.3 Simulation

### 3.3.1 Vorgehensweise und Annahmen

Für die durchzuführenden Simulationen sind Extrapolationen über die zur Parametrierung und Validierung genutzten Betriebsdaten hinaus erforderlich. Diese werden iterativ wie folgt durchgeführt: Als erstes wird die Menge des Heißwindes angepasst, sodass die Energiebilanz des Hochofens erhalten bleibt. Dazu bleibt der Zielwert für die Kühlverluste stets konstant. Gleichzeitig wird die Sauerstoffmenge im Heißwind so lange angepasst, bis die vorgegebene AFT mindestens erreicht wird. Anschließend wird, je nach Vorgabe der jeweiligen Simulation, die Menge eines Reduktionsmittels (oder mehrerer Reduktionsmittel), wie Koks, Blaskohle, Wasserstoff u. a., verändert, bis die Kohlenstoffbilanz des Ofens erfüllt ist (Zielwert ist der Kohlenstoffgehalt im Roheisen). Das beschriebene Procedere wird iterativ wiederholt, bis die Kühlverluste und der Kohlenstoffgehalt im Roheisen den Vorgaben entsprechen, die im Folgenden erläutert werden. Dadurch, dass die untere Grenze der AFT in den Simulationen als Eingangsparameter vorgegeben wird, anders als in den Berechnungen zur Parametrierung und Validierung, sind der Sauerstoffanteil

des Heißwindes sowie die Heißwindmenge Ausgabewerte jeder Simulation. Ebenso ist andersherum die Vorgabe des Sauerstoffanteils denkbar. Einzig die Vorgabe der AFT ist allerdings zielführend, da diese ein wichtiges Kriterium für einen geeigneten Betrieb des Hochofens darstellt.

Für die AFT wird der Mittelwert üblicher Betriebsdaten angenommen ( $2150\text{ °C}$ ), denn Hochöfen werden in der Regel mit Flammentemperaturen von  $2000\text{--}2300\text{ °C}$  betrieben [29]. Der Wert von  $2150\text{ °C}$  wurde bereits von Jeschar und Dombrowski [50] und Babich et al. [25] für ähnliche Bilanzrechnungen genutzt. Diese für die Simulationen zugrunde gelegte AFT ist weiterhin eine minimal erforderliche Flammentemperatur ( $\vartheta_{\text{ad,min}}$ ). Sie wird nicht durch den zusätzlichen Zusatz von Dampf oder eine Verringerung der Heißwindtemperatur begrenzt, falls  $2150\text{ °C}$  überschritten werden. Dennoch wird in Ausnahmefällen, wie einem reinen Koksbetrieb oder einem Betrieb mit geringen Mengen an ERM, ein oberer Grenzwert von  $2300\text{ °C}$  durch Dampfzusatz eingehalten. Mit Ausnahme dieser Sonderfälle wird die Feuchte des Heißwindes konstant gehalten ( $f_{\text{HW}} = 15\text{ g/m}^3_{\text{HW,n}}$ ). Eine weitere wichtige Annahme, die den Extrapolationen zugrunde liegt, ist die Höhe der Kühlverluste  $Q_{\text{KV}}$ . Diese liegen an realen Hochöfen ungefähr zwischen  $300\text{ MJ/t}_{\text{RE}}$  und  $500\text{ MJ/t}_{\text{RE}}$ . Sie sind außerdem nahezu unabhängig von Betriebsbedingungen wie der Koksrate oder der Menge an eingesetzten ERM, da sie im wesentlichen von der Temperaturdifferenz zwischen dem Inneren des Ofens und der Umgebung sowie der Oberfläche des Ofens abhängen. Unabhängig von konkreten Betriebsdaten wird in Anlehnung an Schmöle [17] angenommen, dass die Kühlverluste im reinen Koksbetrieb  $3\%$  der insgesamt zugeführten Energie betragen. Auf diese Weise erhält man einen Wert von  $485\text{ MJ/t}_{\text{RE}}$ , welcher die Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen ist. Zusätzlich liegt den iterativen Extrapolationen die Annahme eines C-Gehalts im Roheisen von  $4,6\text{ Gew.}\%$  ( $w_{\text{C,RE}}$ ) zugrunde. Die Simulationen basieren darüber hinaus auf weiteren Annahmen, welche zum Teil auf Basis gebräuchlicher Betriebsbedingungen gewählt werden:

- Eine Heißwindtemperatur von  $1200\text{ °C}$ , ein Druck an den Blasformen von  $4,2\text{ bar}$  und ein Druck an der Gicht von  $2,5\text{ bar}$  [25]
- Eine Einblastemperatur der Blaskohle  $\vartheta_{\text{ein,BK}}$  von  $80\text{ °C}$
- Eine Einblastemperatur des Wasserstoffs  $\vartheta_{\text{ein,H}_2}$  im Bereich von  $80\text{ °C}$  (typische Betriebstemperatur von alkalischen Elektrolyseuren [100]) bis  $1200\text{ °C}$  (Heißwindtemperatur), wobei  $1000\text{ °C}$  eine typische Ausgangstemperatur von Prozessgaserhitzern ist (laut Hölling et al. [8] ist eine Erhitzung von reinem

Wasserstoff auf 940 °C mit gewöhnlichen Prozessgaserhitzern möglich). Dies setzt natürlich eine entsprechende Sicherheitstechnik voraus.

Für die Temperaturen der Möllerbestandteile werden Annahmen auf Basis von Betriebsdaten getroffen, während die Anteile der Bestandteile in Anlehnung an gebräuchliche Betriebsbedingungen wie folgt gewählt werden: 45 % Sinter, 32 % Pellets, 17 % Stückerze, 2 % Kalkstein und 4 % andere (u. a. Hochofenschlacke). Weiterhin wird angenommen, dass 5 Gew.% des Eisens im Möller in Form von FeO vorliegt und der Rest in Form von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Daraus ergibt sich ein Eisengehalt des Möllers von 58,5 Gew.%. In den Simulationen, in denen der Einsatz von DRI im Hochofen betrachtet wird, werden zunächst Pellets ersetzt, da diese Vorgehensweise in der Vergangenheit gängige Praxis war [11]. In den Fällen, in denen die Gesamtheit der Pellets bereits durch DRI ersetzt wurde, wird anschließend die eingesetzte Menge an Sinter reduziert. Beim Einsatz von DRI wird als Zielwert für den Fe-Gehalt im Roheisen ( $w_{\text{Fe,RE}}$ ) 94,5 Gew.% angenommen. Eine Rückoxidation des im DRI enthaltenen Eisens wird vor dem Hintergrund der Ausführungen in Abschnitt 2.3.2 vernachlässigt.

Ebenso wird die Zusammensetzung der Blaskohle anhand von Betriebsdaten bestimmt, während die Koks zusammensetzung Peters und Schmöle [58] entnommen wird (vgl. Tabelle 3.3). Die Anteile an Schwefel werden vernachlässigt und hier nicht dargestellt. Die Aschenzusammensetzungen sowie die Zusammensetzungen

**Tabelle 3.3.:** Zusammensetzung und untere Heizwerte von Blaskohle, Koks [58], Erdgas und Erdöl [32]

		Blaskohle	Koks	Erdgas	Erdöl
Unterer Heizwert	MJ/kg	31,1	28,4	40,2	40,9
C	Gew.%	77,5	88,5	-	88,8
H	Gew.%	5,0	0,3	-	11,2
N	Gew.%	1,2	1,2	-	-
O	Gew.%	6,3	0,2	-	-
Asche	Gew.%	10,0	9,8	-	-
Feuchte	Gew.%	1,0	3,8	-	-
CH <sub>4</sub>	Vol.%	-	-	88,0	-
N <sub>2</sub>	Vol.%	-	-	12,0	-

der Möllerbestandteile und der Asche des DRIs können den Tabellen A.7 und A.8 im Anhang A entnommen werden. Für Berechnungen mit Erdgas wird ein Gas mittleren Heizwerts gewählt, das vereinfachend lediglich aus Methan und Stickstoff besteht.

Sofern keine anderen Aussagen getroffen werden, gelten die in diesem Abschnitt beschriebenen Annahmen und Parameter für alle Simulationen. Aus den vorherigen Ausführungen geht hervor, dass die durchgeführte Modellierung eine Vielzahl an Parametern enthält. Es kann zwischen unterschiedlichen Arten von Parametern unterschieden werden:

- Modellparameter, welche für die durchzuführenden Untersuchungen stets unverändert bleiben (z. B. Verteilung des Kokes auf die Reaktoren, Temperaturgrenzen)
- Anpassungsparameter zur Parametrierung des Modells, die ebenfalls unverändert bleiben (zwei Gleichgewichtstemperaturen sowie der  $k^*A$ -Wert der Heizzone)
- Betriebsspezifische Eingangsparameter bzw. Annahmen, welche nur teilweise und je nach Vorgabe der Simulation variieren: Heißwindtemperatur, Heißwindfeuchte, Kühlverluste, Temperatur des eingeblasenen Wasserstoffs, Zusammensetzung der Blaskohle, Kohlezusammensetzung, Anteile der Möllerbestandteile, Zusammensetzung der Möllerbestandteile, Menge an eingesetztem DRI etc.
- Variable Eingangsparameter, die für jede Simulation angepasst werden (Koks- und/oder ERM-Rate)
- Die Ergebnisse einer Simulation, die als Ausgabewerte bezeichnet werden. Zu diesen zählen die Heißwindmenge, die Gichtgaszusammensetzung, die Gichtgasmenge, die Gichtgastemperatur etc.

Eine vollständige Liste der Parameter ist in den Tabellen A.9 bis A.11 im Abschnitt A.2 zu finden. Dabei ist zu beachten, dass manche Parameter, abhängig von der jeweiligen Simulation, Eingangsparameter oder Ausgabewert sein können. Basierend auf den Ausgabewerten der Simulation können weitere Prozessgrößen für die Charakterisierung des Hochofenprozesses berechnet werden: der Heizwert des Gichtgases, die chemische Gasausnutzung für CO/H<sub>2</sub>, die spezifische Energiezufuhr und -abgabe, der Anteil direkter Reduktion usw.

Weiterhin ist zu beachten, dass die Eingangsparameter und Ausgabewerte der Parametrierung und Validierung aus Abschnitt 3.2 sich teilweise von denen der Simulationen unterscheiden, welche in diesem Abschnitt erläutert werden. Wird bspw. eine eingeblasene Menge an Wasserstoff einer bestimmten Temperatur vorgegeben, ist die Koksrate ein Ausgabewert. Im Zuge der Parametrierung wird diese jedoch als Eingangsparameter verstanden. Die Ein- und Ausgabewerte der Simulationen variieren also in Abhängigkeit von der jeweiligen Vorgabe.

### 3.3.2 Sensitivitätsanalyse

Der Großteil der vorgegebenen Parameter bleibt in allen Simulationen unverändert. Um den Einfluss dieser Annahmen bewerten zu können, wird in diesem Abschnitt die Sensitivität ausgewählter Ausgabewerte bezüglich einiger wichtiger Parameter untersucht. Mit Hilfe der Ergebnisse einer solchen Sensitivitätsanalyse können die Resultate in den Kapiteln 4 und 5 besser eingeordnet und bewertet werden. Gleichmaßen ist auf diese Weise eine Überprüfung der Modellierung durch eine kontrollierte Veränderung von praxisorientierten Parametern möglich.

Mit Sensitivität  $s_{jk}$  wird in Anlehnung an Wendelstorf [72] das Verhältnis der Änderung eines Ausgabewertes  $y_j$  zur Änderung eines Eingabeparameters oder Modellparameters  $p_k$  bezeichnet. Dabei werden  $y_j$  und  $p_k$  im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich mit Hilfe des jeweiligen Ausgangswerts in einem Zustand ohne eine Veränderung jeglicher Parameter (Basis) normiert:

$$s_{jk} = \frac{\partial y_j}{\partial p_k} \cdot \frac{p_{k,0}}{y_{j,0}} \quad (3.21)$$

Ein Wert von  $s = 1$  bzw. 100 % bedeutet also, dass eine relative Änderung des Parameters  $p_k$  eine gleiche relative Änderung des Ausgabewerts  $y_j$  bewirkt [72]. Die folgenden Parameter  $p_k$  werden als einflussreich eingestuft und daher analysiert: die Heißwindtemperatur, die Heißwindfeuchte, der Koksanteil in der Wirbelzone, die Kühlverluste, der Kohlenstoffgehalt des Roheisens und die minimal erforderliche AFT. Wie in Tabelle 3.4 dargestellt, werden diese Parameter jeweils um  $\pm 10\%$  variiert, während die übrigen Parameter unverändert bleiben. Eine Ausnahme stellen  $\vartheta_{ad,min}$  und  $w_{C,RE}$  dar. Für diese Parameter wird prozessbedingt eine Variation im Bereich von 2000-2300 °C bzw. 4,2-4,8 Gew.% betrachtet. Die Basis für die Betrachtung der Sensitivitäten, welche für die Normierung in Gleichung 3.21 genutzt wird, bildet ein Betriebsfall mit 375 kg/t<sub>RE</sub> Koks und 120 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle als ERM.

**Tabelle 3.4.:** Für die Sensitivitätsanalyse variierte Eingangsparameter und Modellparameter ( $p_k$ )

Parameter		Einheit	Basis	Variation	Variation in %
Heißwindtemperatur	$\vartheta_{\text{HW}}$	°C	1200	$\pm 120$	$\pm 10$
Heißwindfeuchte	$f_{\text{HW}}$	g/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>	15	$\pm 1,5$	$\pm 10$
Koksanteil Wirbelzone	$v_{\text{K,W}}$	%	60	$\pm 6$	$\pm 10$
Kühlverluste	$Q_{\text{KV}}$	MJ/t <sub>RE</sub>	485	$\pm 48,5$	$\pm 10$
C-Gehalt im Roheisen	$w_{\text{C,RE}}$	Gew.%	4,6	+0,2/-0,4	+4,3/-8,7
Minimale AFT	$\vartheta_{\text{ad,min}}$	°C	2150	$\pm 150$	$\pm 7$

Die betrachteten Ausgabewerte  $y_j$  sind die Heißwindmenge, der Sauerstoffgehalt im Heißwind, die Koksrate, die resultierenden direkten CO<sub>2</sub>-Emissionen (vgl. Abschnitt 3.3.5), die Gichtgasmenge, die Gichtgastemperatur sowie der CO- und CO<sub>2</sub>-Anteil im trockenen Gichtgas (vgl. Tabelle 3.5). Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse sind in den Abbildungen 3.9 bis 3.11 auf den Seiten 75 bis 77 dargestellt und werden nachfolgend diskutiert.

Da aus der Literatur nur wenige Werte zum Vergleich herangezogen werden können, geschieht die Bewertung der Modellantworten zum größten Teil qualitativ. In Abbildung 3.9 ist der Einfluss der Parameter  $p_k$  auf die Heißwindmenge und den Sauerstoffgehalt im Heißwind abgebildet. Wie in Abbildung 3.9 c) zu sehen ist, ist bspw. durch einen Anstieg der Heißwindtemperatur um 10 % keine Anreicherung des Heißwindes mit Sauerstoff mehr erforderlich bzw. eine um 10 % geringere Heißwindtemperatur bedingt eine höhere Sauerstoffanreicherung. Die Änderung der Heißwindfeuchte hat erwartungsgemäß einen umgekehrten Effekt, da das Einblasen von Wasserdampf eine kühlende Wirkung in der Wirbelzone hat. Die Sensitivität der Heißwindmenge in Bezug auf die Parameter  $\vartheta_{\text{HW}}$  und  $f_{\text{HW}}$  ist allerdings gering: 16 % (−10 %) und 9 % (+10 %) bzw. −5 % (−10 %) und −6 % (+10 %). Der Einfluss der Heißwindtemperatur  $\vartheta_{\text{HW}}$  auf die Sauerstoffanreicherung wiederum ist deutlich höher (−86 % und −75 %), während die Auswirkung der Änderung der Heißwindfeuchte  $f_{\text{HW}}$  gering ist (8 % und 8 %). Eine Verringerung bzw. Erhöhung der Sauerstoffanreicherung als Resultat einer höheren bzw. niedrigeren Heißwindtemperatur entspricht den Erwartungen, da beide Mechanismen direkt zur Regulierung der AFT beitragen. Wie aus Abbildung 3.9 b) und d) hervorgeht, ergibt sich für die Heißwindmenge und den Sauerstoffgehalt bezogen auf  $\vartheta_{\text{ad,min}}$

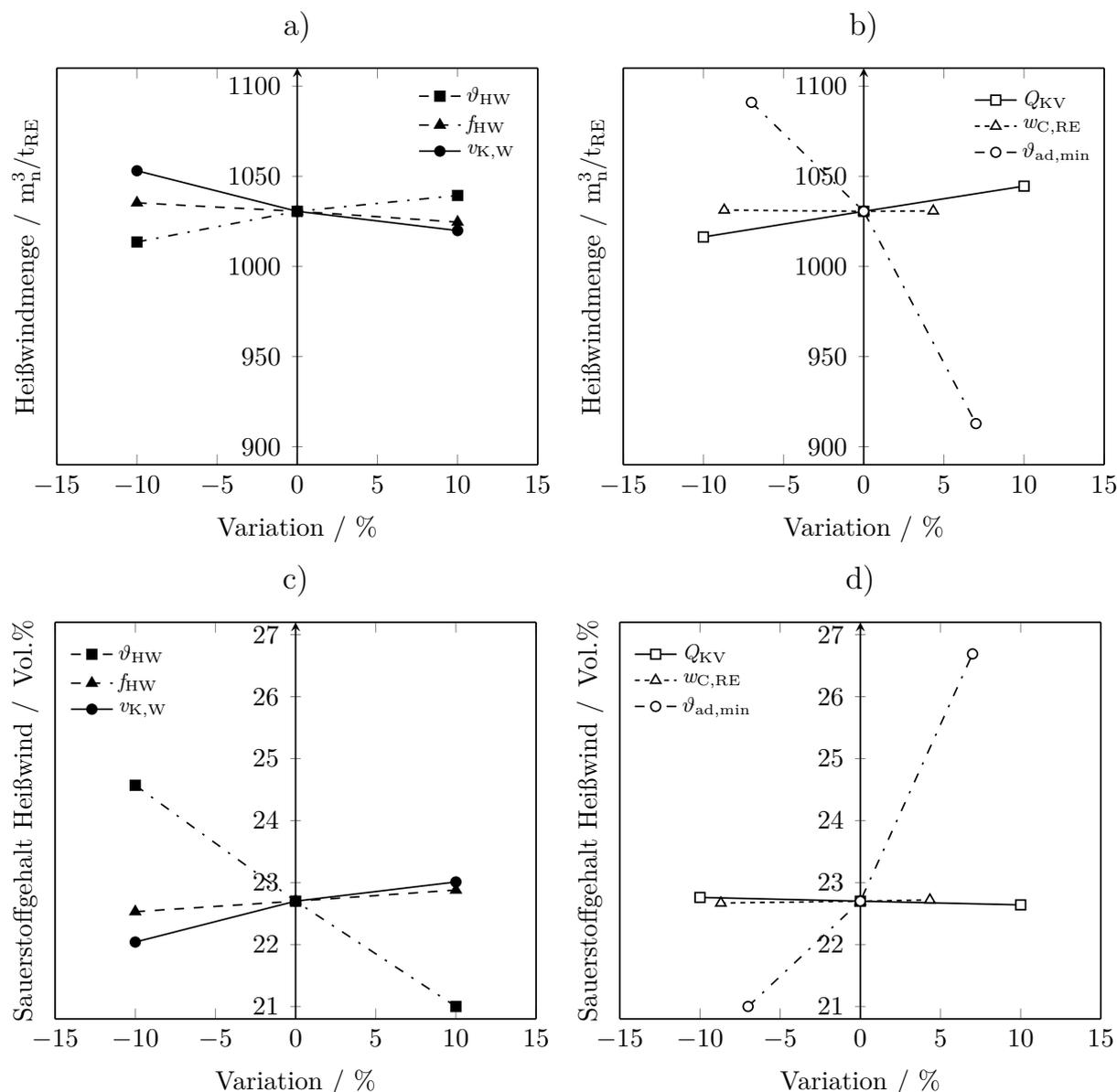
**Tabelle 3.5.:** Für die Sensitivitätsanalyse betrachtete Ausgabewerte ( $y_j$ )

Ausgabewert		Einheit	Basis
Heißwindmenge	$v_{\text{HW}}$	$\text{m}_n^3/\text{t}_{\text{RE}}$	1031
Sauerstoffgehalt im Heißwind	$\varphi_{\text{O}_2,\text{HW}}$	Vol.%	22,7
Koksrate	$m_{\text{K}}$	$\text{kg}/\text{t}_{\text{RE}}$	375
Direkte CO <sub>2</sub> -Emissionen vor Ort	$m_{\text{CO}_2}$	$\text{kg}/\text{t}_{\text{RE}}$	1353
Gichtgasmenge (trocken)	$v_{\text{GG,tr}}$	$\text{m}_n^3/\text{t}_{\text{RE}}$	1568
Gichtgastemperatur	$\vartheta_{\text{GG}}$	°C	109
CO-Anteil im trockenen Gichtgas	$\varphi_{\text{CO,GG,tr}}$	Vol.%	21,8
CO <sub>2</sub> -Anteil im trockenen Gichtgas	$\varphi_{\text{CO}_2,\text{GG,tr}}$	Vol.%	22,7

eine hohe Sensitivität:  $-84\%$  und  $-163\%$  ( $v_{\text{HW}}$ ) bzw.  $107\%$  und  $251\%$  ( $\varphi_{\text{O}_2,\text{HW}}$ ). Dieses Verhalten ist erwartungsgemäß, da die Erhaltung einer höheren Flammtemperatur einen größeren Anteil an Sauerstoff erfordert, wodurch sich der Bedarf an Heißwind reduziert.

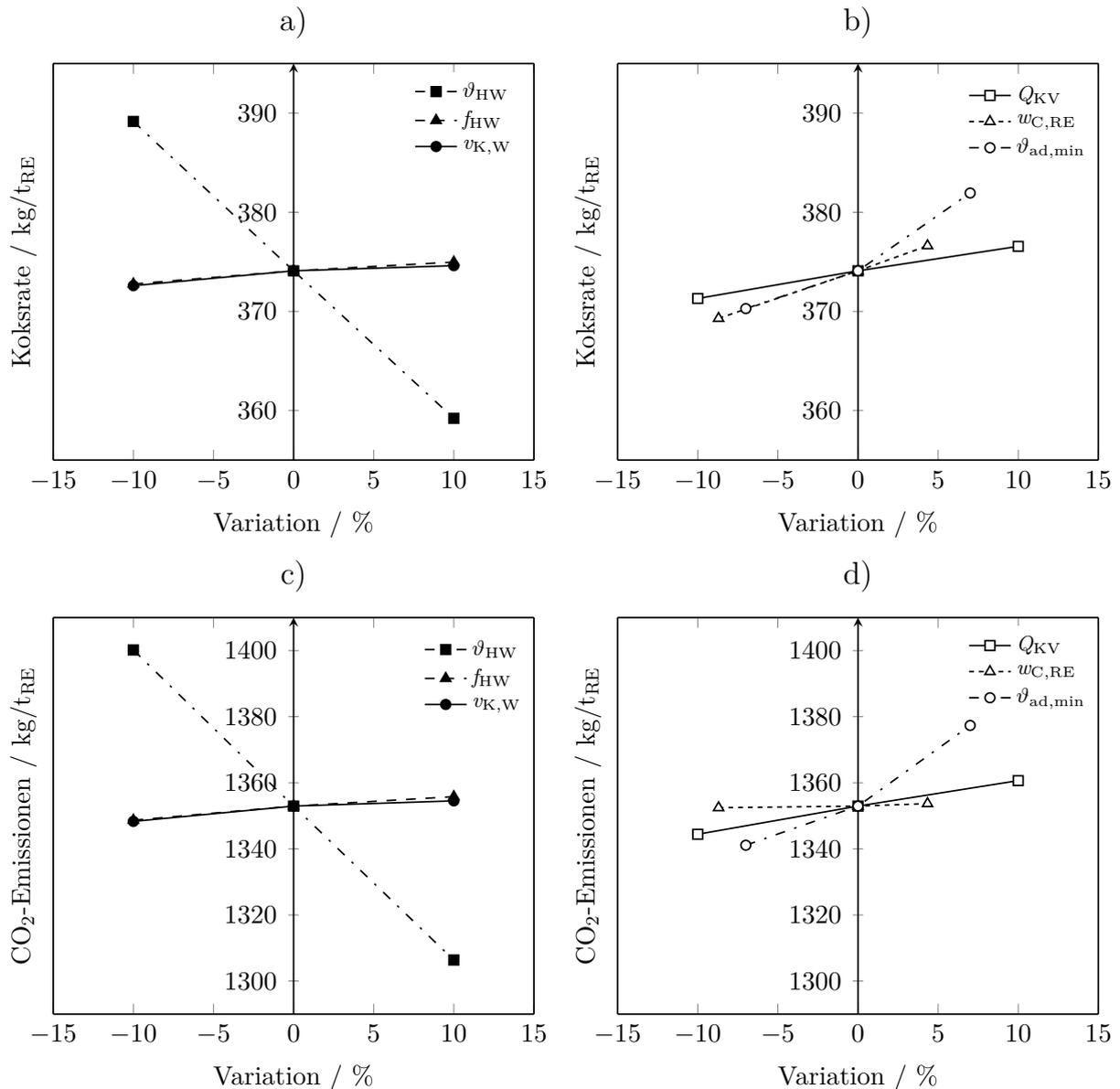
In Abbildung 3.10 ist der Einfluss der Parameter auf die Koksrate und die CO<sub>2</sub>-Emissionen dargestellt. Da die Koksrate mitunter der wichtigste Ausgabewert der durchzuführenden Simulationen ist, ist der Einfluss der betrachteten Parameter auf diese von besonderer Bedeutung (vgl. Abbildung 3.10 a) und b)). Die größte Sensitivität der Koksrate ist in Bezug auf die Heißwindtemperatur festzustellen. Sie beträgt  $-40\%$  und  $-40\%$  und das Ergebnis, eine Verringerung der Koksrate in Folge einer höheren Heißwindtemperatur und umgekehrt, entspricht den physikalischen Erwartungen. Bezüglich der vorgegebenen AFT wird für die Koksrate eine Sensitivität von  $14\%$  und  $30\%$  berechnet, während der Anteil des Kokes in der Vergasungszone den kleinsten Einfluss auf die Koksrate hat ( $4\%$  und  $1\%$ ). Für die Parameter  $f_{\text{HW}}$ ,  $Q_{\text{KV}}$  und  $w_{\text{C,RE}}$  werden Sensitivitäten von  $4\%$  und  $2\%$ ,  $7\%$  und  $7\%$  sowie  $15\%$  und  $16\%$  berechnet. Da sich die CO<sub>2</sub>-Emissionen für die Mehrheit der Parameter proportional zur Koksrate verhalten, wird auf die entsprechenden Sensitivitäten nicht weiter eingegangen (vgl. Abbildung 3.10 c) und d)).

Es kann festgestellt werden, dass der qualitative Einfluss aller betrachteten Parameter den physikalischen Erwartungen entspricht. Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass insbesondere die Parameter  $\vartheta_{\text{HW}}$  und  $\vartheta_{\text{ad,min}}$  einen wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse der Berechnung haben. Der Parameter  $v_{\text{K,W}}$ , welcher basierend auf



**Abbildung 3.9.:** Sensitivitätsanalyse der Ausgabewerte Heißwindmenge  $v_{HW}$  und Sauerstoffgehalt des Heißwinds  $\varphi_{O_2,HW}$ : Einfluss der Parameter Heißwindtemperatur  $\vartheta_{HW}$ , Heißwindfeuchte  $f_{HW}$ , Koksanteil Wirbelzone  $v_{K,W}$ , Kühlverluste  $Q_{KV}$ , Kohlenstoffgehalt des Roh-eisens  $w_{C,RE}$  und minimale adiabate Flammentemperatur  $\vartheta_{ad,min}$

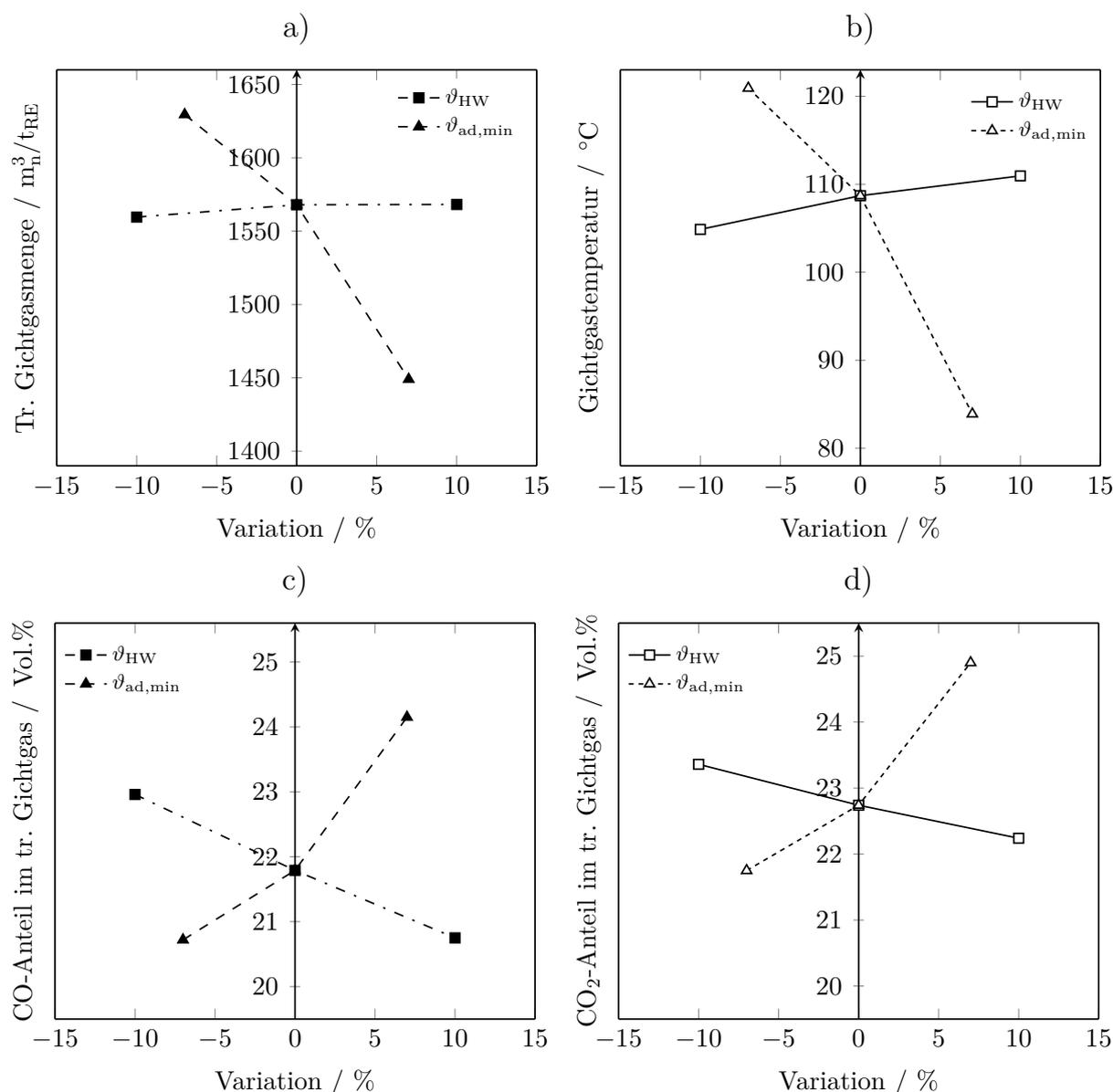
Literaturangaben gewählt wird und ein sehr wesentlicher Parameter der Modellierung ist, hat nur einen geringen Einfluss auf die Simulationsergebnisse. Die Korrektheit der Modellierung wird also durch die vorliegenden Resultate bestätigt. Auf Basis der Sensitivitätsanalyse können zusätzlich den Simulationen zugrunde gelegte Annahmen besser bewertet werden. Die Simulationsergebnisse können darauf aufbauend im Hinblick auf die Heißwindmenge, den Sauerstoffanteil im Heißwind



**Abbildung 3.10.:** Sensitivitätsanalyse der Ausgabewerte Koksrate  $m_K$  und direkte CO<sub>2</sub>-Emissionen vor Ort  $m_{CO_2}$ : Einfluss der Parameter Heißwindtemperatur  $\vartheta_{HW}$ , Heißwindfeuchte  $f_{HW}$ , Koksanteil Wirbelzone  $v_{K,W}$ , Kühlverluste  $Q_{KV}$ , Kohlenstoffgehalt des Roheisens  $w_{C,RE}$  und minimale adiabate Flammentemperatur  $\vartheta_{ad,min}$

und insbesondere die Koksrate und die resultierenden CO<sub>2</sub>-Emissionen umfassender beurteilt werden.

Bezüglich der Ergebnisse aus Abschnitt 3.2.2 ist zu berücksichtigen, dass eine andere Methode zur Berechnung der AFT, wie sie in Kalinowski und Krüger [129] zu finden ist, eine im Mittel um 1,0% höhere Koksrate bewirken würde (bei einer Sensitivität der Koksrate bezüglich der AFT von 30% ergibt eine um 3,3% höhere



**Abbildung 3.11.:** Sensitivitätsanalyse der Ausgabewerte trockene Gichtgasmenge  $v_{GG,tr}$ , Gichtgastemperatur  $\vartheta_{GG}$  sowie CO- und CO<sub>2</sub>-Anteil im trockenen Gichtgas ( $\varphi_{CO,GG,tr}$  und  $\varphi_{CO_2,GG,tr}$ ): Einfluss der Parameter Heißwindtemperatur  $\vartheta_{HW}$  und minimale adiabate Flammentemperatur  $\vartheta_{ad,min}$

AFT eine Änderung der Koksrate von 1,0%). In dem in diesem Abschnitt zugrundeliegenden Basisfall entspräche dies einer Erhöhung der Koksrate um 3,7 kg/ $t_{RE}$ . Gleichwohl kann diesbezüglich nicht bewertet werden, welche Methode eine höhere Genauigkeit der Berechnung der theoretischen Prozessgröße AFT erzielt.

Aufbauend auf den beschriebenen Erkenntnissen wird der Einfluss der Heißwindtemperatur und der AFT auf die Menge an trockenem Gichtgas und die Gichtgas-

temperatur sowie die Anteile an CO und CO<sub>2</sub> im trockenen Gichtgas untersucht (vgl. Abbildung 3.11). Erwartungsgemäß hat die vorgeschriebene AFT eine wesentliche Auswirkung auf die Gichtgasmenge, da sie auch eine starke Änderung der Heißwindmenge bewirkt. Eine niedrigere bzw. höhere Gichtgasmenge verursacht selbstverständlich auch eine niedrigere bzw. höhere Gichtgastemperatur. Der Einfluss der Heißwindtemperatur ist, analog zu Abbildung 3.9 a), deutlich geringer. Die Sensitivitäten der Gichtgasmenge bezogen auf  $\vartheta_{\text{HW}}$  und  $\vartheta_{\text{ad,min}}$  betragen 5 % und 1 % sowie -56 % und -109 %, während die der Gichtgastemperatur 35 % und 21 % ( $\vartheta_{\text{HW}}$ ) sowie -166 % und -322 % ( $\vartheta_{\text{ad,min}}$ ) betragen. Die Ergebnisse in Abbildung 3.11 c) und d) bestätigen die qualitative Erwartung, dass eine geringere bzw. höhere Koksrate einen geringeren bzw. höheren CO und CO<sub>2</sub>-Anteil im Gichtgas bewirkt.

Für zwei der betrachteten Parameter kann abschließend auf Basis von Daten in Lünen und Yagi [46] zusätzlich eine quantitative Bewertung der Sensitivitäten durchgeführt werden. Darin wird eine Minderung der Koksrate um 6-10 kg/t<sub>RE</sub> bei einer Verringerung der Heißwindfeuchte um 10 g/m<sub>n</sub><sup>3</sup> sowie eine Abnahme der Koksrate von 8-20 kg/t<sub>RE</sub> bei einer Erhöhung der Heißwindtemperatur um 100 °C angegeben (gültig für  $\vartheta_{\text{HW}} = 900\text{-}1350$  °C). Durch eine entsprechende Variation der Parameter werden Minderungen der Koksrate von 7,1 kg/t<sub>RE</sub> (Verringerung von  $f_{\text{HW}}$ ) bzw. 13,0 kg/t<sub>RE</sub> (Erhöhung von  $\vartheta_{\text{HW}}$ ) berechnet, sodass das Modell eine sehr gute Übereinstimmung mit den Betriebserfahrungen aus Lünen und Yagi [46] zeigt. Die qualitative Bestätigung der Validität der Modellantworten in Form von Sensitivitäten kann somit teilweise durch eine quantitative Untersuchung gestützt werden.

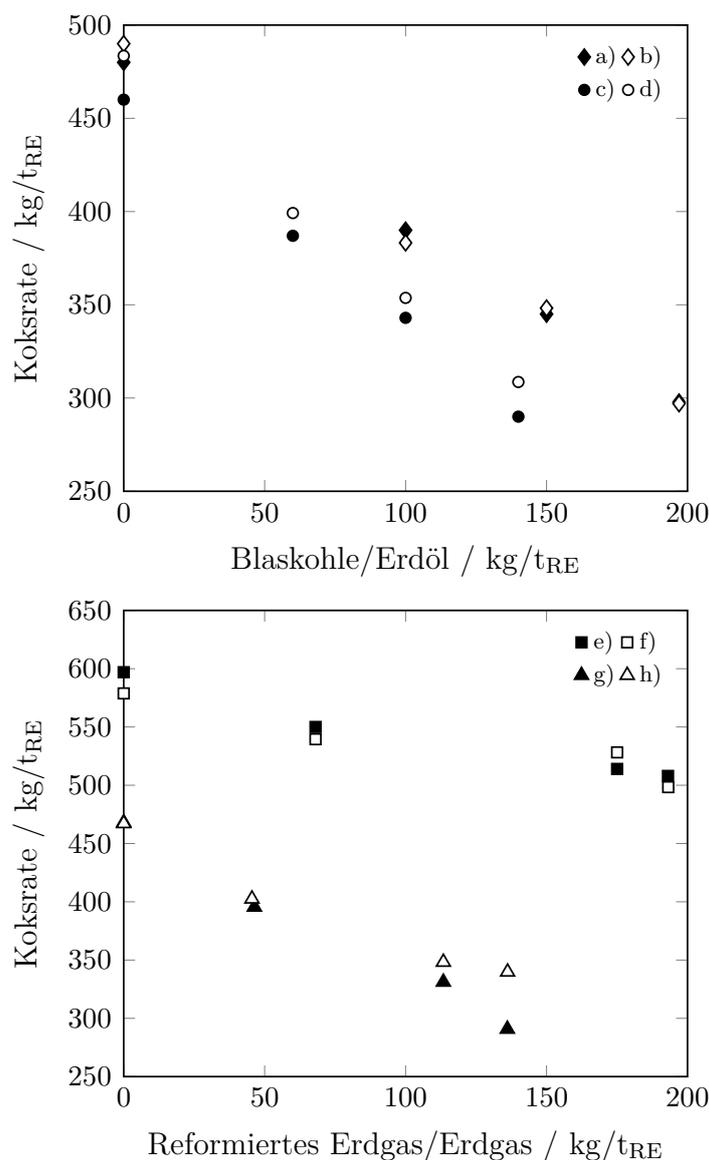
### 3.3.3 Vergleich mit Betriebsdaten aus der Literatur

In diesem Abschnitt soll die zuvor beschriebene Vorgehensweise bei der extrapolierten Simulation über Betriebsdaten hinaus erprobt werden. Dazu ist ein Vergleich mit Daten anderer Betriebszustände eines vergleichbaren Hochofens, wie z. B. dem Einsatz unterschiedlicher ERM, sinnvoll. Da diese nicht vorliegen, wird an dieser Stelle auf ausgewählte, in der Literatur veröffentlichte Betriebsdaten zurückgegriffen. In Peters et al. [136] wurden Daten zum Betrieb des Hochofens Schwelgern 1 in Duisburg mit Blaskohle (0-200 kg/t<sub>RE</sub>), in Hartig et al. [137] zum Betrieb der Hochöfen A und B in Duisburg mit Erdöl (0-140 kg/t<sub>RE</sub>), in Ponghis et al. [138]

zum Betrieb des Hochofens 3 des ehemaligen Cockerill Hüttenwerks in Seraing, Belgien, mit HRG (reformiertes Erdgas, 0-190 kg/t<sub>RE</sub>) und in Agarwal et al. [139] zum Testbetrieb eines mittlerweile stillgelegten Hochofens in Chicago, USA, mit Erdgas veröffentlicht (0-140 kg/t<sub>RE</sub>). In der Literatur finden sich auch an anderen Stellen weitere Betriebsdaten unter Einsatz verschiedener ERM, welche im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht zum Vergleich herangezogen werden [140–143].

Um die Vertraulichkeit betrieblicher Daten zu wahren, sind öffentlich publizierte Betriebsdaten zum Teil unvollständig. Dies trifft ebenfalls auf die in den genannten Publikationen enthaltenen Betriebsfälle zu. Damit dennoch vergleichende Simulationen durchgeführt werden können, werden die in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Annahmen sinnvoll angepasst, um den jeweiligen Betriebsdaten gerecht zu werden. Unter diesen Umständen kann kein sehr detaillierter Abgleich der Eingabeparameter und Ausgabewerte erfolgen. Vielmehr wird in diesem Abschnitt betrachtet, ob unter Einsatz einer vorgegebenen Art und Menge von ERM bei vergleichbaren Rahmenbedingungen die gleiche Koksrate ermittelt wird. Dies ist von großer Relevanz, da die Koksrate eine wichtige Ergebnisgröße der Simulationen in Kapitel 4 und 5 ist. Die publizierten Daten für die ERM- und Koksrate (schwarze Symbole) sowie die entsprechenden Ergebnisse der mit dem eigenen Modell durchgeführten Simulationen (weiße Symbole) sind in Abbildung 3.12 dargestellt.

Für die Berechnung unter Einsatz von Blaskohle wird die Heißwindtemperatur (1230 °C) angepasst sowie die Kühlverluste auf Basis des Betriebsfalls ohne Einsatz von Blaskohle parametrisiert (400 MJ/t<sub>RE</sub>). Außerdem werden die Bestandteile des Möllers den Angaben in Peters et al. [136] entsprechend variiert. Die übrigen Eingabeparameter werden nicht verändert. Im Ergebnis zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Koksrate für den Betrieb mit Blaskohle (Abbildung 3.12 (oben)). Bei den Simulationen unter Einsatz von Erdöl werden basierend auf dem Betriebsfall ohne ERM lediglich die Kühlverluste parametrisiert (300 MJ/t<sub>RE</sub>), da in Hartig et al. [137] keine weiteren Betriebsparameter genannt werden. Die Übereinstimmung zwischen den Simulationsergebnissen und den Betriebsdaten ist gut (Abbildung 3.12 (oben)). Die berechnete Koksrate ist, trotz geringer Kühlverluste, im Mittel allerdings 4,4 % (16,2 kg/t<sub>RE</sub>) höher. Der Grund dafür kann zum einen sein, dass die Angaben zur Koksrate in Hartig et al. [137] auf eine Schlackenmenge von 250 kg/t<sub>RE</sub> korrigiert wurden, während in der Simulation eine Schlackenmenge von im Mittel 265 kg/t<sub>RE</sub> berechnet wird. Zum anderen kann diese Differenz durch den Massenunterschied von trockenem und feuchtem Koks entstehen (3,8 % Feuchte). Die Angaben zu den Betriebsdaten des Einblasens von HRG in den Schacht



**Abbildung 3.12.:** Vergleich von Simulationsergebnissen mit Betriebsdaten aus der Literatur: a) Betriebsdaten für Betrieb mit Blaskohle aus Peters et al. [136], b) Simulation für Blaskohle mit eigenem Modell, c) Betriebsdaten für Betrieb mit Erdöl aus Hartig et al. [137], d) Simulation für Erdöl mit eigenem Modell, e) Betriebsdaten für Betrieb mit HRG aus Ponghis et al. [138], f) Simulation für HRG mit eigenem Modell, g) Betriebsdaten für Betrieb mit Erdgas aus Agarwal et al. [139], h) Simulation für Erdgas mit eigenem Modell

eines Hochofens aus Ponghis et al. [138] sind sehr umfangreich (Möllerbestandteile, Zusammensetzung des HRGs, HRG-Temperatur, Heißwindtemperatur u. v. m.), sodass die Eingabeparameter des Modells umfangreich angepasst werden können.

Das HRG entstand durch Reformierung von Erdgas und hat eine Zusammensetzung von 71,0 Vol.% H<sub>2</sub>, 17,0 Vol.% CO, 3,0 Vol.% CH<sub>4</sub>, 6,5 Vol.% N<sub>2</sub>, 2,5 Vol.% CO<sub>2</sub>. Im Ergebnis zeigt sich in Abbildung 3.12 (unten) eine gute Übereinstimmung für alle vier Betriebsfälle (mittlere Abweichung von 2,4 %). Auch für den Testbetrieb mit Erdgas geben die Autoren in Agarwal et al. [139] eine Vielzahl an Prozessparametern an (Möllerbestandteile, Erdgaszusammensetzung, Heißwindtemperatur u. v. m.). Für die Mehrheit der Betriebsfälle wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Simulation und den Betriebsdaten erreicht (Abbildung 3.12 (unten)): Für eine Erdgasmenge bis 113 kg/t<sub>RE</sub> beträgt die mittlere Abweichung der Koksrate 2,2 %. Für das Einblasen von 136 kg/t<sub>RE</sub> Erdgas liegt die Abweichung der Koksrate allerdings bei 16,8 % (49,0 kg/t<sub>RE</sub>).

Wie bereits erwähnt, ist zu beachten, dass der Detaillierungsgrad und Umfang publizierter Betriebsdaten von Hochöfen oft zu gering ist. Im Rahmen der erläuterten Betrachtung können daher einige wichtige Prozessgrößen aufgrund mangelnder Daten nicht mit einbezogen werden. Zusätzlich ist das spezifische Betriebsverhalten jedes Hochofens anders, das u. a. die chemische Gasausnutzung wesentlich beeinflusst. Somit steht bei dieser Betrachtung die qualitative Aussage im Vordergrund. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der auf Basis von Extrapolationen simulierte Einsatz unterschiedlicher ERM den tatsächlichen Betriebserfahrungen gut entspricht.

### 3.3.4 Betrachtete Arten von direkt reduziertem Eisen

In der vorliegenden Arbeit werden vier verschiedene Arten von DRI<sup>6</sup> berücksichtigt, welche durch die etablierten Prozesse Midrex und Energiron erzeugt werden und in einem Hochofen eingesetzt werden können (vgl. Abschnitt 2.3): zwei verschiedene Energiron-DRI und ebenso zwei verschiedene Midrex-HBI. Die verschiedenen Arten werden in diesem Abschnitt anhand von Informationen aus der Literatur definiert. Anschließend wird die Vorgehensweise zur Berechnung der bei der Produktion von DRI emittierten CO<sub>2</sub>-Emissionen erläutert. Diese sind ein wichtiger Parameter bei der Bewertung der Reduktion von CO<sub>2</sub>-Emissionen des Hochofenprozesses unter Einsatz von DRI.

Insgesamt können nur wenige konkrete Informationen zur Zusammensetzung und Produktion von DRI in der Literatur gefunden werden. In Midrex Technologies [96]

---

<sup>6</sup> Mit DRI werden im Rahmen dieser Arbeit alle Arten von direkt reduziertem Eisen bezeichnet, sofern keine bestimmte DRI-Art explizit genannt ist (bspw. Energiron-DRI, Midrex-HBI).

werden die folgenden Spannweiten für das Midrex-HBI angegeben: 90-94 Gew.%  $Fe_{tot}$ ,  $M_{DRI} = 92-96\%$  und 0,5-1,5 Gew.% C. Gleichmaßen nennt Morales [144] folgende Werte für das Energiron-DRI:  $M_{DRI} > 94\%$  und 2,0-4,5 Gew.% C. Der Autor berichtet außerdem, dass im von Nucor Steel betriebenen Energiron-Werk eine Metallisierung von 96 % und ein Kohlenstoffgehalt von 4,0 Gew.% C erreicht werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden bereits erwähnte Zahlen sowie eine beispielhafte DRI-Analyse des Werks von Nucor Steel als Grundlage herangezogen [144]. Darauf aufbauend werden in der vorliegenden Arbeit vier DRI-Arten definiert. Für das zweite Energiron-DRI wird ein niedrigerer C-Gehalt von 2,0 Gew.% angenommen. Ebenso wird ein Midrex-HBI mit einem niedrigen und eines mit einem hohen C-Gehalt gewählt (0,5 Gew.% und 2,0 Gew.%). Um eine Vergleichbarkeit zu erreichen, wird eine gleiche Metallisierung für alle Arten postuliert. In Anlehnung an Chatterjee [11] wird weiterhin ein niedrigerer Anteil an  $Fe_{tot}$  für jene DRI-Arten angenommen, die einen hohen C-Anteil enthalten. Der Anteil von C in Form von Zementit bzw. Eisencarbid ( $Fe_3C$ ) wird für alle Arten als gleich angenommen (91 % in Anlehnung an Duarte und Becerra [92]).

In Tabelle 3.6 sind die resultierenden Zusammensetzungen der DRIs und HBIs gezeigt; die angegebenen Abkürzungen beziehen sich auf die verschiedenen Arten. Die Gangart ist ein Gemisch aus  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , CaO sowie MgO und wird auf Basis einer vorliegenden Laboruntersuchung eines Energiron-DRIs gewählt (vgl. Tabelle A.8 im Anhang A).

Bei der Berechnung der  $CO_2$ -Emissionen der DRI-Produktion werden ausschließlich die direkten Emissionen berücksichtigt, welche vor Ort entstehen. Eine wesentliche Basis dafür ist der Energiebedarf pro Tonne produziertem DRI ( $t_{DRI}$ ), der üblicherweise in  $GJ/t_{DRI}$  Erdgas sowie in  $kWh/t_{DRI}$  Strom angegeben wird. Die wissenschaftliche Literatur enthält viele Angaben bezüglich des Erdgasverbrauchs der beiden Prozesse: von  $9,6 GJ/t_{DRI}$  bis  $10,9 GJ/t_{DRI}$  für den Midrex-Prozess [11, 145] sowie von  $9,4 GJ/t_{DRI}$  über  $10,2 GJ/t_{DRI}$  bis  $10,9 GJ/t_{DRI}$  für den Energiron-Prozess [89, 145]. Es wird ein Stromverbrauch von  $<120 kWh/t_{DRI}$  für den Midrex-Prozess und  $<85 kWh/t_{DRI}$  für den Energiron-Prozess angegeben [11, 89]. In Übereinstimmung mit zuvor getroffenen Annahmen wird der Erdgasverbrauch der Energiron-Anlage berücksichtigt, welche ein DRI mit 4,0 Gew.% produziert:  $10,0 GJ/t_{DRI}$  [146]. Dieser Energiebedarf unterscheidet sich nur um  $0,1 GJ/t_{DRI}$  von dem Durchschnitt der in der Literatur angegebenen Zahlen. Dieser Wert dient als anfängliche Annahme und soll für die DRI-Arten mit einem

**Tabelle 3.6.:** Betrachtete Arten von DRI (der Anteil des metallischen Eisens ( $\text{Fe}^0$ ) enthält das Eisen in Form von  $\text{Fe}_3\text{C}$ )

Prozesstyp		Energiron	Energiron	Midrex	Midrex
Abkürzung		DRI4,0	DRI2,0	HBI1,5	HBI0,5
Metallisierung $M_{\text{DRI}}$	%	96,0	96,0	96,0	96,0
Kohlenstoff (C)	Gew.%	4,0	2,0	1,5	0,5
C in $\text{Fe}_3\text{C}$	Gew.%	3,6	1,8	1,4	0,4
$\text{Fe}^0$	Gew.%	87,3	89,3	88,2	90,2
$\text{Fe}_{\text{tot}}$	Gew.%	90,9	93,0	91,9	94,0
FeO	Gew.%	4,7	4,8	4,7	4,8
$\text{Fe}_3\text{C}$	Gew.%	54,4	27,2	20,5	6,8
Gangart	Gew.%	4,1	3,9	5,5	4,4

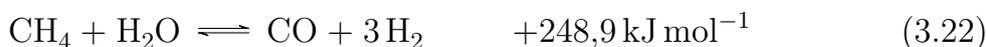
hohen C-Gehalt gelten (DRI4,0 und HBI1,5). Der Strombedarf beider Prozesse wird unterschiedlich gewählt, da vor allem die Brikkettierung des HBI Strom erfordert. Weiterhin wird angenommen, dass der Strom emissionsfrei produziert wird und daher bei den Berechnungen der  $\text{CO}_2$ -Emissionen nicht berücksichtigt wird (vgl. Abschnitt 3.3.5). Da es keine fundierte Angabe darüber gibt, welche Art von Erdgas in Energiron- und Midrex-Prozessen bevorzugt genutzt wird, wird ein Erdgas mittleren Heizwerts zugrunde gelegt (88 Vol.%  $\text{CH}_4$ , unterer Heizwert von 40,2 MJ/kg). Es wird dabei außerdem angenommen, dass dieses Gas frei von anderen Kohlenwasserstoffen außer Methan ist.

Weiterhin wird unterstellt, dass die DRIs mit einem hohen Gehalt an C (DRI4,0 und HBI1,5) ausschließlich mit Erdgas und das DRI2,0 sowie das HBI0,5 mit so viel Wasserstoff wie möglich produziert werden. Der maximale Anteil an Wasserstoff wird dabei in gleicher Weise für beide Prozesse bestimmt, wie nachfolgend erläutert wird. In der Literatur fehlen entsprechende Informationen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass eine Produktion von DRI bzw. HBI ohne im Produkt verbleibenden Kohlenstoff auf Basis von ausschließlich Wasserstoff ebenfalls technisch möglich ist [8]. Diese Option wird allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet, da der Fokus auf der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Kohlenstoffgehalte des DRIs im Hinblick auf dessen Einsatz im Hochofen liegt. Ferner ist wahrscheinlich die Produktion von DRI mit 4,0 Gew.% C auf Basis von Erdgas und Wasserstoff

möglich. Allerdings ist auch hier nicht bekannt, bis zu welchem Wasserstoffanteil, sodass angenommen wird, dass konservativ gesehen lediglich DRIs bzw. HBIs mit geringem Kohlenstoffgehalt mit Wasserstoff produziert werden.

Der Wasserstoffanteil bei der Produktion hängt schließlich von der minimalen Menge an Kohlenstoff ab, die dem Prozess in Form von Erdgas zugeführt werden muss, um den erforderlichen C-Gehalt des DRI zu erreichen. Die resultierende Differenz zwischen dem regulären Erdgasverbrauch für ein DRI mit hohem C-Gehalt ( $10,0 \text{ GJ/t}_{\text{DRI}}$ ) und dem Minimum an notwendigem Erdgas des DRIs mit niedrigem C-Gehalt wird dann in die erforderliche Menge an Wasserstoff umgerechnet. Dies geschieht unter Berücksichtigung von Veränderungen des Energiebedarfs der folgenden Teilprozesse, welche die wesentlichen Vorgänge im Direktreduktionsprozess sind: Erdgasreformierung, Aufkohlung und Reduktion von Eisenoxiden [92].

Als erstes sinkt der Energiebedarf, wenn Erdgas mit Wasserstoff ersetzt wird, da die Energie zur Reformierung des ausgetauschten Anteils an Erdgas nicht mehr benötigt wird. Laut Duarte und Becerra [92] wird  $\text{CH}_4$  im Energiron-Prozess durch zwei Reaktionen reformiert; die Anteile beider Reaktionen werden auf der Grundlage von Gleichgewichtsberechnungen gewählt<sup>7</sup>:



Basierend auf einem  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis von 1,5, das für den Midrex-Prozess angegeben wird, werden die Anteile der Gleichungen 3.22 und 3.23 in diesem Prozess jeweils zu 50 % angenommen [88].

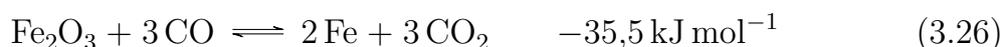
Zweitens wird weniger Energie für die Aufkohlung des Eisens benötigt, da DRI mit einem niedrigeren C-Gehalt betrachtet wird:



Schließlich steigt der Energiebedarf, denn im Gegensatz zur Reduktion durch CO ist die Reduktion von Eisenoxiden durch  $\text{H}_2$  unter den herrschenden Bedingungen endotherm. Es wird davon ausgegangen, dass nur Hämatit im Möller vorhanden ist. Demnach werden die folgenden Reduktionsreaktionen berücksichtigt [92]:

---

<sup>7</sup> Alle Reaktionsenthalpien innerhalb dieses Abschnitts beziehen sich auf  $1050^\circ\text{C}$  und 1bar, um die Bedingungen des Prozesses zu berücksichtigen. Die Standardenthalpien für die Berechnung von Reaktionsenthalpien werden aus Pelton und Bale [147] entnommen.



Ein gewisser Anteil des Energiebedarfs des Gesamtprozesses wird nicht durch den Reduktionsprozess selbst benötigt, sondern für Nebenaggregate (Bereitstellung von Prozesswärme und gegebenenfalls zur Kühlung des unteren Teils des Schachtofens). Innerhalb des Midrex-Prozesses wird Prozesswärme in einem externen Reformier erzeugt, während im Energiron-Prozess in Abwesenheit eines separaten Reformiers ein Prozessgaserhitzer verwendet wird [11]. Für den Energiron-Prozess wird in Anlehnung an Morales [146] ein Wert von 2,5 GJ/t<sub>DRI</sub> gewählt und als Grundlage für beide Prozesse genommen. Dieser vereinfachte Ansatz wird als sinnvoll erachtet, da beide Prozesse nach demselben Grundprinzip arbeiten und daher ein gleicher Energiebedarf für Nebenaggregate angenommen werden kann.

Folglich werden die Reaktionen nach den Gleichungen 3.22 bis 3.26 nur für den verbleibenden Teil des Erdgases berücksichtigt, der tatsächlich innerhalb des Prozesses verbraucht wird. Nach Abzug des Energiebedarfs für die Nebenaggregate wird die notwendige Menge an Erdgas abgezogen, welche erforderlich ist, um den gewünschten C-Gehalt des DRIs zu erreichen (2,0 Gew.% und 0,5 Gew.%). Nachdem zusätzlich die Veränderungen des Energiebedarfs der genannten Gleichungen berücksichtigt wurden, bleibt anschließend die Menge an Erdgas übrig, die für die Reduktion verwendet wird. Dieser Wert wird dann in die Menge an Wasserstoff umgerechnet, die notwendig ist, um das gleiche Reduktionspotential zu erreichen (1 mol CH<sub>4</sub> kann die gleiche Stoffmenge an Sauerstoff binden wie 4 mol H<sub>2</sub>).

Schließlich können die direkten CO<sub>2</sub>-Emissionen, welche bei der Produktion von DRI emittiert werden, unter Berücksichtigung des Erdgasverbrauchs berechnet werden: 1 mol CH<sub>4</sub> erzeugt 1 mol CO<sub>2</sub>, sodass 1 kg CH<sub>4</sub> 2,75 kg CO<sub>2</sub> erzeugt (1 kg Erdgas wiederum erzeugt 2,20 kg CO<sub>2</sub>). Die Ergebnisse werden in Abschnitt 5.1 präsentiert. Es wird davon ausgegangen, dass das im Energiron-Verfahren abgechiedene CO<sub>2</sub> nicht gespeichert oder genutzt sondern stattdessen in die Atmosphäre abgegeben wird. Außerdem wird angenommen, dass der Wasserstoff durch eine alkalische Wasserelektrolyse mit regenerativ erzeugtem Strom emissionsfrei erzeugt wird.

### 3.3.5 Bewertung der Ergebnisse

Eine wichtige Prozessgröße zur Bewertung der Ergebnisse sind die resultierenden CO<sub>2</sub>-Emissionen des Hochofenprozesses. Dazu werden die direkten Emissionen vor Ort berücksichtigt, welche durch eine vollständige Verbrennung des trockenen Gichtgases entstehen, unabhängig von der genauen Verwendung des Gases (Winderhitzer, Koksöfen, Kraftwerk etc.). Darüber hinaus werden die direkten CO<sub>2</sub>-Emissionen der DRI-Produktion berücksichtigt, während jene indirekten Emissionen, die durch die Herstellung von Koks und Sinter, die Herstellung und den Transport von Kohle usw. verursacht wurden, nicht einbezogen werden. Es wird ebenfalls davon ausgegangen, dass sowohl der Strom als auch die alkalische Wasserelektrolyse selbst emissionsfrei erzeugt werden. Dies setzt eine ausschließliche Versorgung mit regenerativ erzeugtem Strom voraus. Die spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen pro Kilowattstunde des deutschen Strommixes betragen im Jahr 2016 hingegen 527 g/kWh [148].

Die resultierenden CO<sub>2</sub>-Emissionen des Prozesses werden anschließend stets auf Basis des gleichen Referenzfalls (375 kg/t<sub>RE</sub> Koks, 120 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle) bewertet, der typischen Betriebsbedingungen entspricht. Dieser wird durch eine Extrapolation berechnet und basiert nicht auf Betriebsdaten. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen des Referenzfalles betragen 1353 kg/t<sub>RE</sub>.

Gleichermaßen ist es wichtig, die Auswirkungen der Änderungen des Hochofenprozesses auf die Gesamtenergiebilanz des integrierten Hüttenwerks zu bewerten. Dazu sind verschiedene weitere Annahmen erforderlich:

- Eine minimale Koksrate von 300 kg/t<sub>RE</sub> [55, 149] sowie eine Koksrate von 498,1 kg/t<sub>RE</sub> (feucht) im reinen Koksbetrieb werden angenommen. Letztere wird durch Extrapolation berechnet und entspricht einem gängigen Hochofenbetrieb [25].
- Es wird angenommen, dass nur Gichtgas verwendet wird, um den Heißwind zu erhitzen, und dass dafür eine konstante Menge von 1,7 MJ<sub>GG</sub>/m<sup>3</sup><sub>HW,n</sub> erforderlich ist. Die darüber hinaus im Gichtgas enthaltene Energiemenge wird als überschüssige Gichtgasenergie bezeichnet. Dieses Gichtgas wird in der Regel in einem Kraftwerk innerhalb des Hüttenwerks für die Strom- und Dampferzeugung genutzt oder an anderer Stelle zur Erzeugung von Prozessdampf bzw. -wärme eingesetzt.

- Der Kaltwind tritt aufgrund der Kompressionswärme mit einer Temperatur von 160 °C in die Winderhitzer ein [23].
- Für die Winderhitzer wird ein thermischer Wirkungsgrad von  $\eta_{WE} = 88\%$  angenommen [23], der sich wie folgt berechnet:

$$\eta_{WE} = \frac{h_{\text{phys,HW}}(\vartheta_{\text{HW}}) - h_{\text{phys,HW}}(160^{\circ}\text{C})}{h_{\text{chem,GG}} + h_{\text{phys,GG}}} \quad (3.27)$$

- Das veränderte Gichtgas ist für alle Zwecke innerhalb des integrierten Hüttenwerks nutzbar. Es muss dabei betont werden, dass dies in einigen Fällen aufgrund unterschiedlicher Volumenströme, Heizwerte, Wobbe-Indexe usw. Veränderungen an bestehenden Gasbrennern erforderlich macht.
- Der Gichtgasverbrauch der Koksöfen ist proportional zur Koksmenge.
- Der Wasserstoff kann in zusätzlichen Winderhitzern mit dem gleichen thermischen Wirkungsgrad wie der Heißwind erwärmt werden. Die Machbarkeit dieser Option und etwaiger Alternativen muss allerdings weiter untersucht werden.
- Es wird eine Wasserstofferzeugung durch eine alkalische Wasserelektrolyse zugrunde gelegt (vgl. Abschnitt 2.4) und dementsprechend ein Energiebedarf zur Erzeugung von  $5,1 \text{ kWh/m}^3_{\text{H}_2,\text{n}}$  angenommen. Dies entspricht einem Elektrolyse-Wirkungsgrad bezogen auf den unteren Heizwert des Wasserstoffs von 58,8 %. Dieser Wert wird in dieser Arbeit als Durchschnitt von Literaturdaten aus Smolinka et al. [103] ( $4,5\text{-}7 \text{ kWh/m}^3_{\text{H}_2,\text{n}}$ ) und Guillet und Millet [102] ( $4,3\text{-}4,6 \text{ kWh/m}^3_{\text{H}_2,\text{n}}$ ) ermittelt.

Um die Auswirkungen veränderter Betriebsbedingungen auf das Energiesystem des integrierten Hüttenwerks zu bewerten, wird in Abschnitt 4.4 der Referenzfall (kein DRI, 375 kg/t<sub>RE</sub> Koks, 120 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle) zum Vergleich herangezogen. In Abschnitt 5.4 wird dazu hingegen ein Basisfall (kein DRI, 300 kg/t<sub>RE</sub> Koks, 203 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle) genutzt, da diese Betriebsbedingungen die Grundlage für die Simulationen des Einsatzes von DRI sind. So wird hier eine bessere Vergleichbarkeit und Einordnung der Ergebnisse erreicht als bei der Verwendung des zuvor beschriebenen Referenzfalls.

Im Folgenden werden zur Bewertung der Simulationsergebnisse genutzte Prozessgrößen erläutert, welche auf Basis der Ausgabewerte des Hochofenmodells ermittelt werden. Dazu zählen auch bereits erläuterte Größen: der Anteil direkter und indirekter Reduktion ( $r_D$  und  $r_{ID}$ , Gleichungen 2.20 und 2.21 auf Seite 22) sowie die

chemische Gasausnutzung von CO und H<sub>2</sub> ( $\eta_{\text{CO}}$  und  $\eta_{\text{H}_2}$ , Gleichungen 2.18 und 2.19 auf Seite 20). Die Ausnutzung von Wasserstoff im Hochofen wird üblicherweise auf der Basis von Volumenanteilen des Gichtgases bewertet. Somit wird die Feuchte von Koks und Möller bei der Berechnung von  $\eta_{\text{H}_2}$  ebenfalls berücksichtigt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird jedoch ein massebasierter und ebenfalls dimensionsloser Nutzungsgrad von Wasserstoff eingeführt. Auf diese Weise kann die Verwendung von Wasserstoff auf der Grundlage der im Gichtgas verbleibenden Wasserstoffmenge ausgewertet werden, indem nur der Wasserstoff berücksichtigt wird, der dem Hochofen über das Einblasen von Wasserstoff selbst, durch das Einblasen von Blaskohle sowie durch den Wasseranteil im Heißwind zugeführt wird:

$$u_{\text{H}_2} = 1 - \left( \frac{m_{\text{H}_2, \text{GG}}}{m_{\text{H}_2, \text{ein}} + m_{\text{H}_2, \text{HW}} + m_{\text{H}_2, \text{BK}}} \right) \quad (3.28)$$

Das dimensionslose Ersatzverhältnis  $r$  beschreibt die Änderung der Koksrate, die sich aus der Verwendung einer bestimmten Menge an ERM ergibt. Der Referenzzustand ist ein Betrieb ohne die Verwendung jeglicher ERM ( $m_{\text{K}} = 498,1 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$ ), der durch Extrapolation berechnet wird und gängigen Betriebsbedingungen entspricht [25]:

$$r_{\text{ERM}} = \frac{\Delta m_{\text{K}}}{\Delta m_{\text{ERM}}} \quad (3.29)$$

Die äquivalente Brennstoffrate ( $\text{kg}_{\text{BR}}/\text{t}_{\text{RE}}$ ) ist eine gebräuchliche Prozessgröße, um den Brennstoffverbrauch des Hochofenprozesses mit Hilfe des Ersatzverhältnisses zu bewerten und Betriebsbedingungen unter Einsatz unterschiedlicher ERM zu vergleichen:

$$m_{\text{BR}} = m_{\text{K}} + r_{\text{ERM}} \cdot m_{\text{ERM}} \quad (3.30)$$

Die Elektrolyseleistung zur Erzeugung des eingeblasenem Wasserstoffs wird wie folgt berechnet ( $\dot{m}_{\text{RE}}$ : Nennleistung des Hochofens in  $\text{t}_{\text{RE}}/\text{h}$ ):

$$P_{\text{E}, \text{H}_2} = \dot{m}_{\text{RE}} \cdot m_{\text{H}_2, \text{ein}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{H}_2}} \cdot E_{\text{E}} \cdot \frac{1}{1000} \quad (3.31)$$

Darin ist  $E_{\text{E}}$  der spezifische Energiebedarf der Wasserelektrolyse ( $\text{kWh}/\text{m}_{\text{H}_2, \text{n}}^3$ ). Analog wird die erforderliche Elektrolyseleistung zur Produktion des DRIs unter Berücksichtigung der notwendigen Menge an Wasserstoff berechnet:

$$P_{\text{E}, \text{DRI}} = \dot{m}_{\text{RE}} \cdot m_{\text{H}_2, \text{DRI}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{H}_2}} \cdot E_{\text{E}} \cdot \frac{1}{1000} \quad (3.32)$$

Außerdem wird der spezifische Wasserstoffbedarf pro reduzierter (red) Tonne direkter CO<sub>2</sub>-Emissionen (kg<sub>H<sub>2</sub></sub>/t<sub>CO<sub>2</sub>,red</sub>) in Bezug auf die Emissionen für den Referenzfall (ref) eingeführt:

$$m_{\text{H}_2,\text{red}} = \frac{m_{\text{H}_2,\text{ein}}}{m_{\text{ref},\text{CO}_2} - m_{\text{CO}_2}} \quad (3.33)$$

Ebenso der spezifische DRI-Bedarf in Tonnen pro geminderter Tonne direkter CO<sub>2</sub>-Emissionen (t<sub>DRI</sub>/t<sub>CO<sub>2</sub>,red</sub>):

$$m_{\text{DRI},\text{red}} = \frac{m_{\text{DRI}}}{m_{\text{ref},\text{CO}_2} - m_{\text{CO}_2}} \quad (3.34)$$



## 4 Simulation und Analyse des Einsatzes von Wasserstoff als Ersatzreduktionsmittel

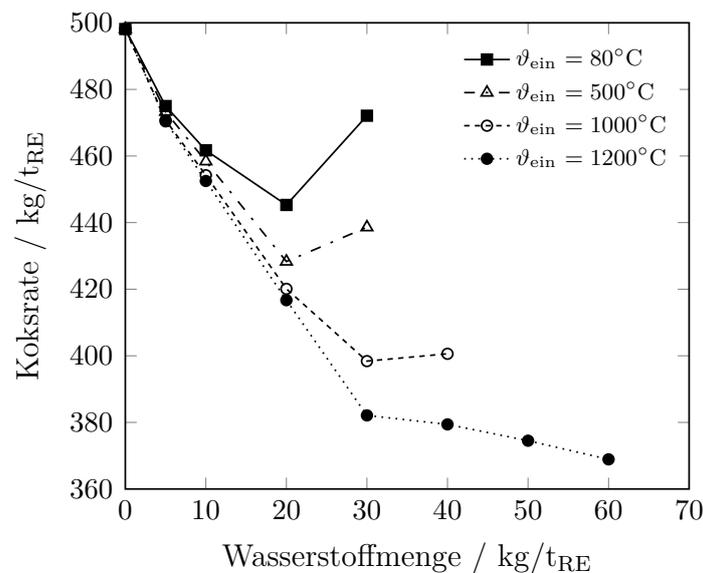
In diesem Kapitel wird das Einblasen von reinem Wasserstoff unterschiedlicher Temperaturen in den Hochofen unter verschiedenen Betriebsbedingungen simuliert und analysiert. Zu Beginn wird das Einblasen in die Formenebene im Betrieb mit Koks sowie mit Koks und Blaskohle unter Ausgangsbedingungen, wie in Abschnitt 3.3 geschildert, betrachtet. Danach wird das Einblasen in die Formenebene unter angepassten Betriebsbedingungen, nämlich einer niedrigeren minimalen AFT und einer geringeren Heißwindfeuchte, untersucht, bevor anschließend das Einblasen von Wasserstoff in den Schacht simuliert wird. Im Ergebnis wird der am besten geeignete Betrieb im Hinblick auf eine effiziente Minderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen ermittelt. Dazu wird die mögliche Emissionsminderung jeweils mit dem Referenzfall verglichen. Abschließend findet eine Diskussion der Auswirkung der veränderten Betriebsbedingungen auf die Gesamtenergiebilanz des Hochofens statt.

### 4.1 Einsatz in der Formenebene des Hochofens

#### 4.1.1 Betrieb mit Wasserstoff und Koks

In diesem Abschnitt wird das Einblasen von Wasserstoff in die Formenebene eines Hochofens untersucht. Dabei wird nur dieser als ERM eingesetzt. Der Ausgangszustand umfasst einen reinen Koksbetrieb mit einer Koksrate von 498,1 kg/t<sub>RE</sub>. Zuerst wird Wasserstoff bei 80 °C eingeblasen (Abbildung 4.1). Bei einer kleinen Wasserstoffmenge von 10 kg/t<sub>RE</sub> kann eine signifikante Verringerung der Koksrate bezogen auf den reinen Koksbetrieb beobachtet werden: von 498,1 kg/t<sub>RE</sub> auf

461,7 kg/t<sub>RE</sub>. Eine weitere Reduktion wird beim Einblasen von von 20 kg/t<sub>RE</sub> erreicht. Da Wasserstoff jedoch eine sehr hohe spezifische Wärmekapazität (14,3 kJ/(kg K) unter Standardbedingungen) besitzt, fällt die AFT von 2230 °C auf unter 2150 °C ab. Folglich ist eine Verringerung der Heißwindmenge und eine gleichzeitige Sauerstoffanreicherung (0,6 Vol.%) erforderlich. Wenn die Einblasrate auf 30 kg/t<sub>RE</sub> angehoben wird, ist ein höherer Sauerstoffgehalt des Heißwindes erforderlich (3,5 Vol.%). Dies ist äquivalent zu 278,7 kg/t<sub>RE</sub> Sauerstoff im Vergleich zu 257,5 kg/t<sub>RE</sub> bei 20 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff. So wird beim Einblasen von 30 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff mehr Koks verbrannt als bei der Nutzung von 5 kg/t<sub>RE</sub>, um den thermischen Zustand des Hochofens zu erhalten. Offensichtlich ist das Einblasen von Wasserstoff bei höheren Temperaturen vorteilhaft, um die erforderliche minimale AFT zu gewährleisten. Daher werden zusätzlich Temperaturen  $\vartheta_{\text{ein}}$  von 500 °C, 1000 °C und 1200 °C betrachtet. Wie aus Abbildung 4.1 hervorgeht, ist die Reduktion der Koksrate bei allen Einblastemperaturen nahezu gleich, wenn die Wasserstoffmenge lediglich 5 kg/t<sub>RE</sub> beträgt. Bei größeren Wasserstoffmengen werden jedoch bessere Ergebnisse für höhere Einblastemperaturen erzielt. Wasserstoff fungiert dabei nicht nur als Reduktionsmittel, sondern auch als Wärmelieferant. Beispielsweise kann bei einer Einblastemperatur von 1200 °C weniger Koks pro eingeblasener Menge an Wasserstoff eingespart werden, wenn die eingeblasene Menge mehr als 30 kg/t<sub>RE</sub> beträgt, wie durch die abnehmende Steigung des entsprechenden Graphen ersichtlich

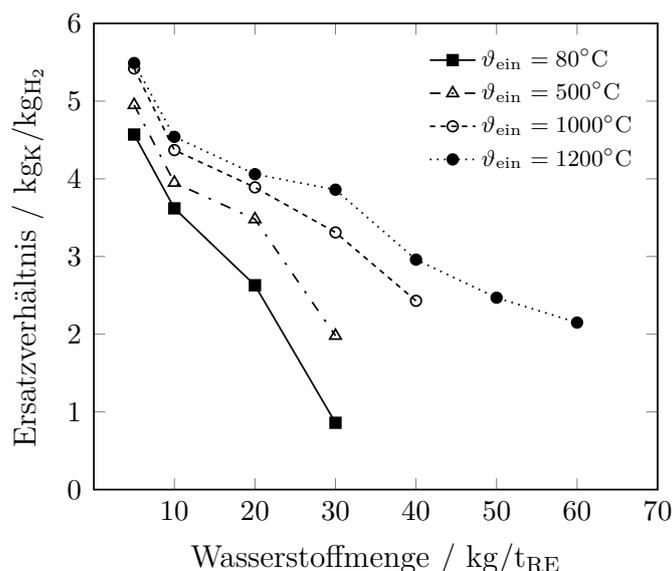


**Abbildung 4.1.:** Koksrate für das Einblasen von Wasserstoff unterschiedlicher Temperaturen  $\vartheta_{\text{ein}}$  in die Formenebene unter Ausgangsbedingungen [21]

ist. Dies zeigt, dass eine höhere Einblasrate eine zunehmende Menge an zusätzlichem Sauerstoff erfordert, um die vorgeschriebene AFT zu erhalten. Gleichzeitig nimmt die Heißwindmenge ab. Bei einer Wasserstoffmenge von  $40 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  werden bspw.  $41,1 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Sauerstoff zugegeben, während bei  $50 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Wasserstoff bereits  $76,1 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Sauerstoff benötigt werden ( $\vartheta_{\text{ein}} = 1200^\circ\text{C}$ ). Diese Sauerstoffmengen entsprechen  $24,0 \text{ Vol.}\%$  von  $784 \text{ m}_{\text{HW,n}}^3$  bzw.  $27,5 \text{ Vol.}\%$  von  $681 \text{ m}_{\text{HW,n}}^3$ . Aufgrund der niedrigeren Heißwindmenge gelangt gleichzeitig weniger sensible Wärme in den oberen Teil des Hochofens, weshalb diese bei hohen Mengen an Wasserstoff durch Koks erzeugt werden muss.

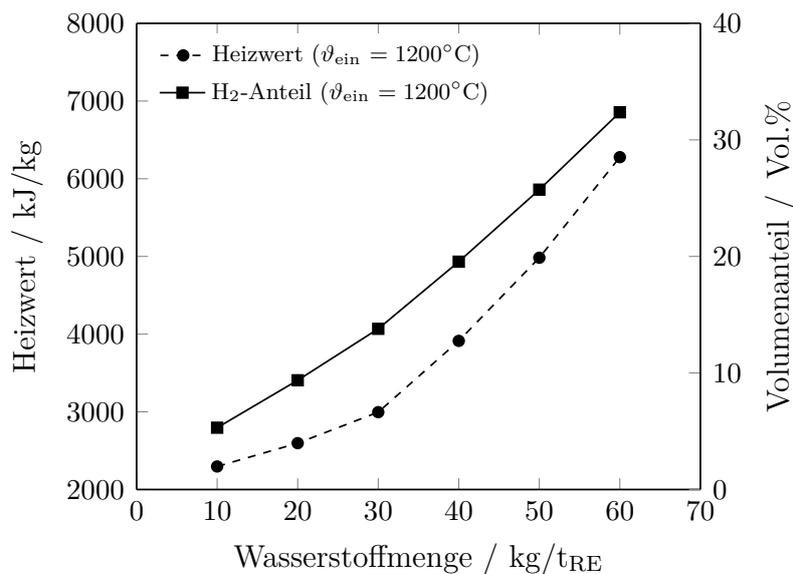
Ein guter Weg, dies zu veranschaulichen, ist das Ersatzverhältnis  $r$  (vgl. Gleichung 3.29 auf Seite 88), das hier Werte von 0,86 bis 5,49 erreicht (Abbildung 4.2). Dieses Verhältnis variiert nur geringfügig für unterschiedliche Einblastemperaturen bei kleinen Wasserstoffmengen von  $5 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$ , während zunehmende Einblasmengen abnehmende Ersatzverhältnisse bewirken. Der höchste Wert wird erreicht, wenn  $5 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Wasserstoff bei  $1200^\circ\text{C}$  eingeblasen werden. Somit liefern niedrige Einblasmengen spezifisch betrachtet die besten Ergebnisse, um die Koksrate zu reduzieren.

Ergänzend soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass mit der Produktion von  $10 \text{ kg}$  Wasserstoff durch eine Wasserelektrolyse gleichzeitig die Erzeugung von  $80 \text{ kg}$  Sauerstoff einhergeht. Dies bedeutet, daß die erforderlichen Mengen an Sauerstoff ohne die Notwendigkeit einer Luftzerlegungsanlage bereitgestellt werden könnten.



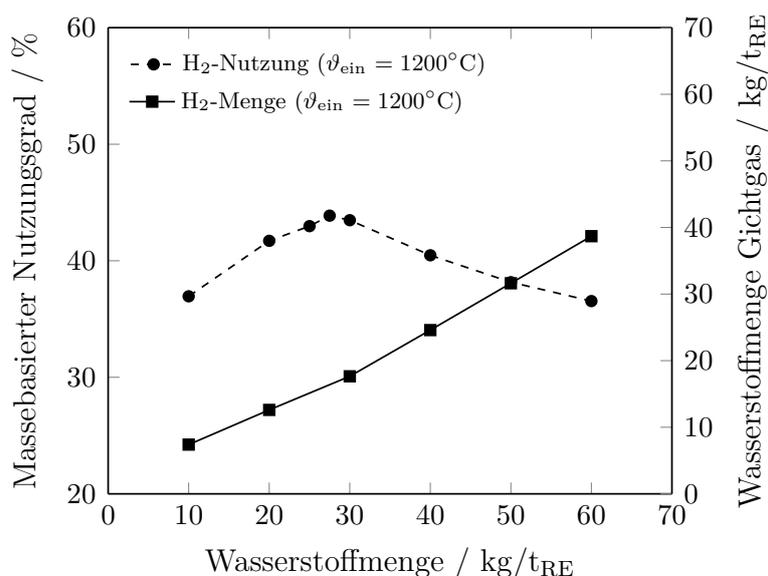
**Abbildung 4.2.:** Ersatzverhältnis  $r$  von Wasserstoff für unterschiedliche Einblastemperaturen  $\vartheta_{\text{ein}}$  [21]

Angesichts der bisherigen Ergebnisse basieren die folgenden Erläuterungen auf Berechnungen mit einer Einblastemperatur von  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Es ist zu beobachten, dass höhere Mengen an Wasserstoff stark zunehmende Wasserstoffanteile im Gichtgas verursachen (Abbildung 4.3). Folglich steigt der Heizwert des trockenen Gichtgases in ähnlicher Weise an. Zum Beispiel erzeugt das Einblasen von nur  $10\text{ kg}$  Wasserstoff einen Heizwert von  $2297\text{ kJ/kg}$ , welcher  $7,0\%$  höher ist als der Heizwert eines reinen Koksbetriebs. Eine Wasserstoffmenge von  $7,4\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  ( $5,3\text{ Vol.}\%$  des trockenen Gichtgases) verlässt den Hochofen dabei unverbraucht, wie in Abbildung 4.4 dargestellt ist ( $3,4\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  und  $2,3\text{ Vol.}\%$  im reinen Koksbetrieb). Innerhalb des betrachteten Bereichs des Wasserstoffeinsatzes steigt der Anteil an Wasserstoff im trockenen Gichtgas auf bis zu  $32,4\text{ Vol.}\%$  an ( $60\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Wasserstoff). Diese Ergebnisse veranschaulichen thermodynamische Limitierungen bei der Verwendung von Wasserstoff als ERM: Dieser wird nur teilweise für die Reduktion der Eisenoxide verbraucht, weil Einschränkungen durch zum einen das Gleichgewicht des Eisen-Sauerstoff-Wasserstoff-Systems (vgl. Abbildung 2.6 auf Seite 20) sowie zum anderen durch die homogene Wassergasreaktion existieren (vgl. Gleichung 2.17 auf Seite 19). Nogami et al. [20] beschrieben letzteren Effekt sehr genau: Die Wassergasreaktion kann im Hochofen je nach Temperatur und Gaszusammensetzung in beide Richtungen ablaufen: Oberhalb von etwa  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  läuft die Reaktion nach links ab und  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  werden erzeugt; unterhalb dieser Temperatur im oberen Teil des Ofens läuft sie hingegen nach rechts ab und  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  werden generiert [20]. In



**Abbildung 4.3.:** Unterer Heizwert und Wasserstoffanteil im trockenen Gichtgas bei  $\vartheta_{\text{ein}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  [21]

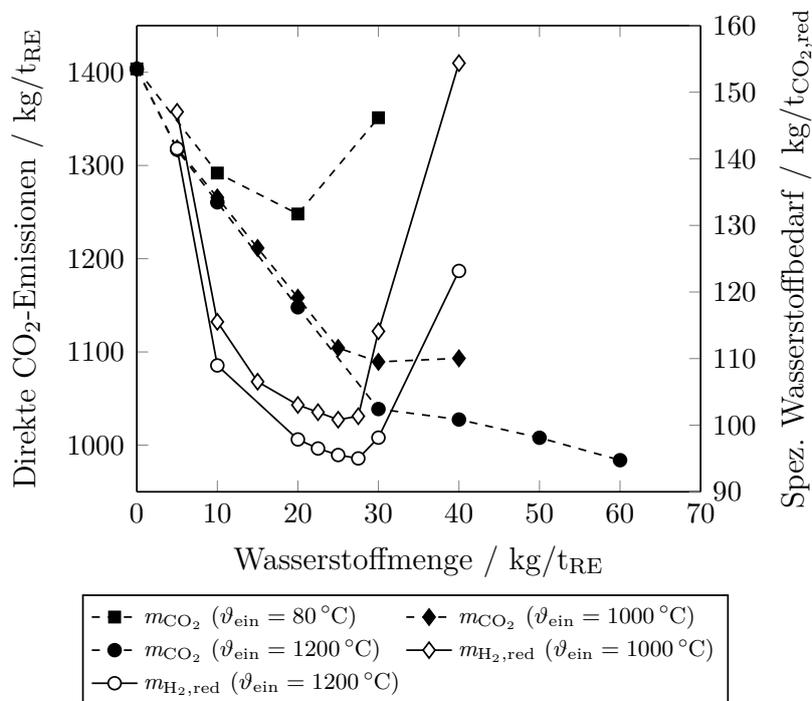
diesem Zusammenhang beschreibt Bernasowski [150] in Übereinstimmung mit den Ausführungen in Abschnitt 2.2.3 ergänzend, dass Wüstit oberhalb von  $1000\text{ °C}$  mittels direkter Reduktion (via Boudouard- oder heterogener Wassergasreaktion) und unterhalb lediglich mittels indirekter Reduktion reduziert wird. Diese Effekte werden durch die vorliegenden Berechnungen bestätigt. Der eingeblasene Wasserstoff wird nicht verwendet, um Wüstit innerhalb des Reaktors bei  $1332\text{ °C}$  zu reduzieren; stattdessen wird Wasserstoff nur bei  $949\text{ °C}$  verbraucht nachdem der zur Verfügung stehende Kohlenstoff aufgebraucht ist. Gleichzeitig wird der Wasserstoff teilweise durch die Wassergasreaktion regeneriert. In Abbildung 4.4 ist der daraus resultierende Wasserstoffnutzungsgrad  $u_{\text{H}_2}$  als Funktion der eingesetzten Wasserstoffmenge dargestellt (vgl. Gleichung 3.28 auf Seite 88). Die Wasserstoffausnutzung variiert zwischen  $30,1\%$  und  $43,9\%$ , wobei der höchste Wert bei einer eingeblasenen Wasserstoffmenge von  $27,5\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  erreicht wird. In diesem Betriebspunkt beträgt das molare Verhältnis von  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$  im Reduktionsgas der Wirbelzone  $0,83$ . Dieses Verhältnis steigt von  $0,17$  für  $5\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Wasserstoff auf  $1,79$ , wenn  $60\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Wasserstoff eingeblasen werden. Bei niedrigeren Einblastemperaturen wird die beste Ausnutzung des Wasserstoffs für geringfügig kleinere Molverhältnisse von  $0,7$  bis  $0,8$  erreicht. Das Wasserstoffeinblasen ist außerdem natürlich von steigenden Mengen an Wasserdampf im Gichtgas begleitet:  $3,8\text{ Vol.}\%$  bei  $5\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Wasserstoff im Vergleich zu  $16,2\text{ Vol.}\%$  ( $60\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Wasserstoff).



**Abbildung 4.4.:** Massebasierter Nutzungsgrad von eingeblasenem Wasserstoff sowie Wasserstoffmenge im Gichtgas bei  $v_{\text{ein}} = 1200\text{ °C}$  [21]

Schließlich sind die resultierenden  $\text{CO}_2$ -Emissionen, die im Hochofen beim Einblasen von Wasserstoff erzeugt werden, in Abbildung 4.5 für die Einblastemperaturen  $1000^\circ\text{C}$  und  $1200^\circ\text{C}$  gezeigt. Wie bereits erwähnt, wird bei der Berechnung der Emissionen eine vollständige Verbrennung des Gichtgases zugrunde gelegt.

Die  $\text{CO}_2$ -Emissionen  $m_{\text{CO}_2}$  können durch Erhöhung der Wasserstoffzufuhr einer Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$  auf  $60\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  kontinuierlich von  $1404\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  auf  $984\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  gesenkt werden. Zielführend ist es dabei, den effizientesten Betrieb im Hinblick auf den Wasserstoffverbrauch zu ermöglichen. Dies kann durch den spezifischen Wasserstoffbedarf pro vermiedener Tonne direkt emittierter  $\text{CO}_2$ -Emissionen  $m_{\text{H}_2,\text{red}}$  bestimmt werden (vgl. Gleichung 3.33 auf Seite 89). Das Minimum von  $95,0\text{ kg/t}_{\text{CO}_2,\text{red}}$  wird erreicht, wenn  $27,5\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Wasserstoff eingeblasen werden. Dieser Betriebspunkt ist gleichzeitig derjenige mit der höchsten Wasserstoffausnutzung (Abbildung 4.4). Relativ zum Referenzfall mit  $120\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Blaskohle werden die Emissionen um  $21,4\%$  bzw.  $289,1\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  reduziert. Dadurch wird eine jährliche Reduktion von  $0,633\text{ Mt CO}_2 - \text{eq/a}$  für einen mittelgroßen Hochofen einer Nennleistung von  $6000\text{ t}_{\text{RE}}/24\text{h}$  erreicht. Die entsprechende Elektrolyseleistung  $P_E$  wird zu  $394,0\text{ MW}$  berechnet (vgl. Gleichung 3.31 auf Seite 88). In Übereinstimmung mit den Literaturwerten wird dabei eine Systemeffizienz der Wasserelektrolyse von



**Abbildung 4.5.:** Direkte  $\text{CO}_2$ -Emissionen vor Ort sowie spezifischer Wasserstoffbedarf bei  $\vartheta_{\text{ein}} = 1000^\circ\text{C}$  und  $\vartheta_{\text{ein}} = 1200^\circ\text{C}$

58,8 % angenommen. Dieser Wert ist äquivalent zu  $5,1 \text{ kWh/m}_{\text{H}_2,\text{n}}^3$  und man erhält einen Energiebedarf für die Wasserstofferzeugung von  $5,68 \text{ GJ/t}_{\text{RE}}$ .

Analog können die  $\text{CO}_2$ -Emissionen durch das Einblasen von Wasserstoff bei  $1000^\circ\text{C}$  gesenkt werden. Wie allerdings aus Abbildung 4.1 deutlich wird, ist die Minderung der Koksrate durch das Einblasen von Wasserstoff dieser Temperatur begrenzt. Wird mehr Wasserstoff als  $30 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  eingesetzt, steigt die erforderliche Koksrate wieder geringfügig an. Gleichermaßen ist die Abnahme der Emissionen begrenzt: Sie können von  $1404 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  auf lediglich  $1089 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  reduziert werden (vgl. Abbildung 4.5). Das Minimum des spezifischen Wasserstoffverbrauchs von  $100,8 \text{ kg/t}_{\text{CO}_2,\text{red}}$  wird bei einem Einsatz von  $25 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Wasserstoff erreicht. Für diesen Betriebspunkt wird eine Verringerung der Emissionen um  $18,3\%$  bzw.  $248,0 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  relativ zum Referenzfall ermittelt, während eine Elektrolyseleistung von  $358,1 \text{ MW}$  erforderlich ist, um die Emissionen um  $0,543 \text{ Mt CO}_2 - \text{eq/a}$  zu senken. Aus Abbildung 4.5 ist weiterhin ersichtlich, dass der spezifische Wasserstoffverbrauch beim Einblasen mit  $1000^\circ\text{C}$  und einem Einsatz im Bereich von  $5\text{-}30 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  im Mittel  $7,2 \text{ kg/t}_{\text{CO}_2,\text{red}}$  bzw.  $7,0\%$  höher ist als beim Einblasen mit  $1200^\circ\text{C}$ .

Beim Einblasen von Wasserstoff mit  $80^\circ\text{C}$  können die  $\text{CO}_2$ -Emissionen lediglich auf  $1247,9 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  reduziert werden ( $20 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Wasserstoff). Dementsprechend ist der spezifische Wasserstoffverbrauch bei dieser Einblastemperatur deutlich höher als bei den zuvor genannten Ergebnissen und ist daher nicht in Abbildung 4.5 enthalten. Der geringste Wert von  $158,9 \text{ kg/t}_{\text{CO}_2,\text{red}}$  wird für eine Wasserstoffmenge von  $10 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  berechnet und ist  $58,1 \text{ kg/t}_{\text{CO}_2,\text{red}}$  größer als für eine Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$ .

Einige charakteristische Prozessgrößen der ermittelten optimalen Betriebsfälle unter Einsatz von Wasserstoff und des Referenzfalles sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Bemerkenswert ist, dass der Betrieb mit Wasserstoffeinblasung zu einem veränderten Gichtgas führt. Die unterschiedliche Zusammensetzung, die sich aus einem erhöhten Wasserstoffanteil ergibt, führt nicht nur zu einem höheren Heizwert, sondern auch zu einer geringeren Dichte. Darüber hinaus ist der Volumenstrom kleiner als für den Referenzfall. Somit kann dieses veränderte Gichtgas während der Wasserstoffnutzung die Anpassung einiger nachgeschalteter Anlagen, wie bspw. Gasbrenner, erfordern. Idealerweise kann die zusätzliche chemische Energie des Gichtgases verwendet werden, um den Wasserstoff vor dem Einblasen zu erhitzen. Dieser Punkt wird in späteren Abschnitten adressiert.

Interessanterweise liegen die ermittelten optimalen Wasserstoffmengen von  $281 \text{ m}^3_{\text{H}_2,\text{n}}$  ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und  $309 \text{ m}^3_{\text{H}_2,\text{n}}$  ( $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) nahe der oberen Grenze von  $300 \text{ m}^3_{\text{H}_2,\text{n}}$ , welche von Desai et al. [151] für eine Einblastemperatur von  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  ermittelt wurde. Die Werte sind jedoch nur bedingt vergleichbar, da die Autoren das Einblasen

**Tabelle 4.1.:** Optimale Betriebsfälle unter Einsatz von Wasserstoff und Ausgangsbedingungen bei  $\vartheta_{\text{ein}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_{\text{ein}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\vartheta_{\text{ein}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  im Vergleich zum Referenzfall mit  $120 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Blaskohle

		Blaskohle	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Beschreibung	-	Referenz	H <sub>2</sub> -1	H <sub>2</sub> -2	H <sub>2</sub> -3
Einblastemperatur	°C	80	80	1000	1200
Menge an ERM	kg/t <sub>RE</sub>	120,0	10,0	25,0	27,5
Koksrate	kg/t <sub>RE</sub>	375,0	461,7	402,9	389,8
Ersatzverhältnis	kg <sub>K</sub> /kg <sub>ERM</sub>	1,03	3,62	3,81	3,94
CO <sub>2</sub> -Emissionen vor Ort	kg/t <sub>RE</sub>	1352,3	1289,3	1104,3	1063,2
Relative Emissionsminderung	%	-	4,7	18,3	21,4
Spez. Wasserstoffbedarf	kg/t <sub>CO<sub>2</sub>,red</sub>	-	158,9	100,8	95,0
Leistung Elektrolyseur	MW	-	143,3	358,1	394,0
Stromverbrauch Elektrolyseur	GJ/t <sub>RE</sub>	-	2,06	5,16	5,67
Heizwert tr. Gichtgas	kJ/kg	2297,8	2295,0	2763,6	2864,9
Adiabate Flammentemperatur	°C	2150,0	2233,8	2150,0	2150,0
Sauerstoffgehalt Heißwind	Vol.%	22,7	21,0	21,1	21,1
Tr. Heißwind	m <sub>n</sub> <sup>3</sup>	1036,0	1080,6	943,9	905,9
Heißwindfeuchte	g/m <sub>HW,n</sub> <sup>3</sup>	15	15	15	15
CO-Anteil tr. Gichtgas	Vol.%	21,8	19,9	17,8	17,4
CO <sub>2</sub> -Anteil tr. Gichtgas	Vol.%	22,7	21,2	20,1	20,0
H <sub>2</sub> -Anteil tr. Gichtgas	Vol.%	3,7	5,3	11,4	12,6
N <sub>2</sub> -Anteil tr. Gichtgas	Vol.%	51,8	53,6	50,7	50,0
Tr. Gichtgas	m <sub>n</sub> <sup>3</sup>	1566,9	1620,1	1500,2	1461,6
Gichtgasdichte	kg/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>	1,35	1,32	1,24	1,23
Gichtgastemperatur	°C	108,5	105,2	105,6	103,1

eines HRG aus einer Gichtgasrezirkulation und einer Kohlevergasung untersucht. Darüber hinaus liegt die AFT in ihren Berechnungen bei 2100 °C. Dennoch scheint der Einfluss von Wasserstoff auf den thermischen Zustand des Hochofens eine ähnliche Größenordnung zu haben.

Um die vorliegenden Ergebnisse weiter einzuordnen, werden sie mit einem Hochofenbetrieb mit Erdgas als ERM verglichen, welches ein sehr wasserstoffreicher Energieträger ist. Während Erdgas als ERM in Europa nicht weit verbreitet ist, wird es in vielen Hochofen in Nordamerika eingesetzt. Wie zuvor erläutert, reichen typische Einblasraten von 30 kg/t<sub>RE</sub> bis zu maximal 155 kg/t<sub>RE</sub> [25]. Für eine Erdgaszusammensetzung wie in Tabelle 3.3 auf Seite 70 angegeben (81 Gew.% CH<sub>4</sub>), entsprechen die Mengen 6,1 kg/t<sub>RE</sub> bzw. 31 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff. Auf diese Weise arbeiten Hochofen unter Erdgaseinsatz mit vergleichbaren Mengen an Wasserstoff wie die zuvor ermittelten Betriebspunkte mit Wasserstoffeinsatz. Die Verwendung von reinem Wasserstoff kann vor diesem Hintergrund als eine realisierbare Option zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen angesehen werden.

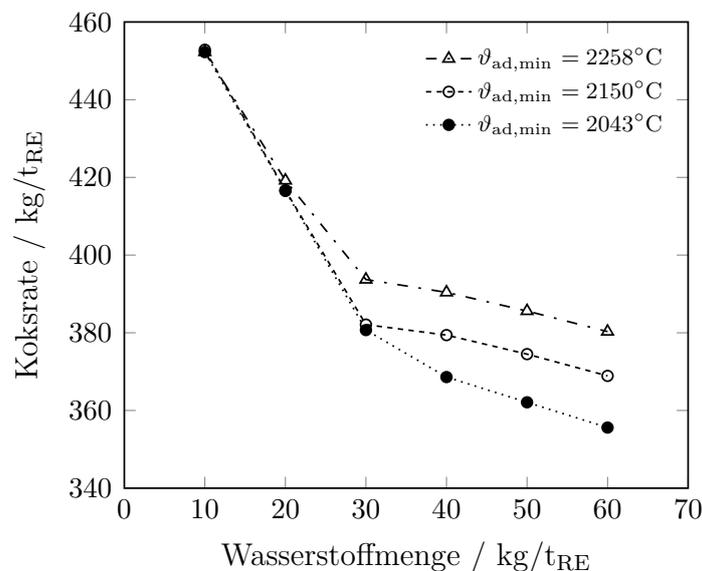
### 4.1.2 Einfluss der adiabaten Flammentemperatur

Für die Simulationen im vorherigen Abschnitt wird eine minimale AFT von 2150 °C als Durchschnitt üblicher Betriebsdaten gewählt (vgl. Abschnitt 3.3.1). Nichtsdestotrotz können Hochofen mit AFTs nahe bei oder, beim Einsatz von Erdgas, sogar unterhalb von 2000 °C betrieben werden, wie bspw. aus Agarwal et al. [139] hervorgeht. Daher ist es sinnvoll, die Auswirkung der minimalen Flammentemperatur auf die direkten CO<sub>2</sub>-Emissionen des Prozesses bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen zu untersuchen, wie es in ähnlicher Form in Abschnitt 3.3.2 anhand einer Sensitivitätsanalyse getan wird. Es ist zu beachten, dass die Berechnungen im vorliegenden Abschnitt darauf abzielen, zu klären, inwiefern die Annahme einer bestimmten AFT mit einer Unsicherheit behaftet ist. Dennoch wird auf der Grundlage vorhandener Literaturwerte mit einer AFT von 2150 °C eine begründete Annahme getroffen.

Zu dem genannten Zweck wird das Einblasen von Wasserstoff einer Temperatur von 1200 °C bei verschiedenen minimalen AFTs von ±5 %, 2043 °C und 2258 °C, simuliert, während keine anderen Randbedingungen geändert werden. Die resultierende Auswirkung auf die Koksrate ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Wie erwartet, benötigen niedrigere Flammentemperaturen eine geringere Anreicherung des Heiß-

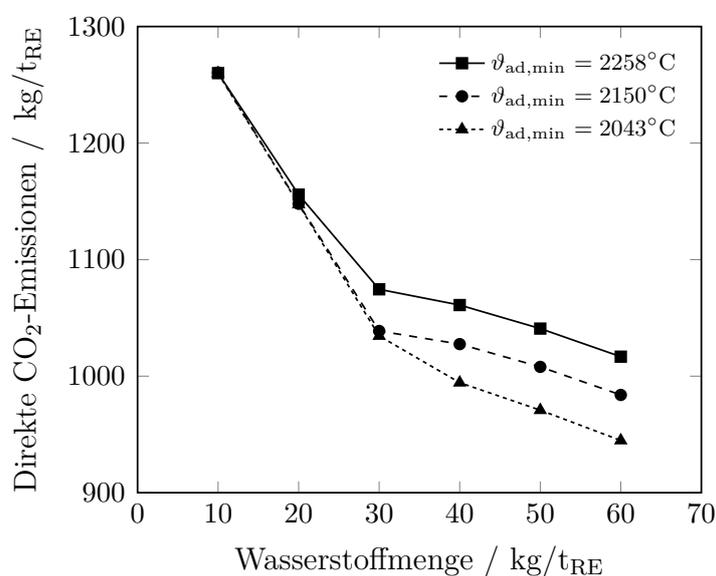
windes mit Sauerstoff, um den thermischen Zustand des Hochofens aufrechtzuerhalten. Folglich kann mehr Koks bei hohen Wasserstoffmengen eingespart werden. Die Koksrate variiert bspw. von 368,6 kg/t<sub>RE</sub> (2043 °C) bis 390,7 kg/t<sub>RE</sub> (2258 °C) beim Einblasen von 40 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff. Allerdings ändert sie sich nicht signifikant für geringe Mengen an Wasserstoff in Abhängigkeit von der erforderlichen AFT, was mit den bisherigen Ergebnissen übereinstimmt. Eine minimale AFT von 2043 °C bewirkt eine Koksrate von 416,5 kg/t<sub>RE</sub> bei einer Wasserstoffmenge von 20 kg/t<sub>RE</sub>, während eine AFT von 2258 °C eine Koksrate von 419,2 kg/t<sub>RE</sub> bedingt. Dementsprechend ist das Ersatzverhältnis bei einer unteren Grenze für die AFT von 2258 °C nur geringfügig kleiner als beim Betrieb mit 2150 °C (3,93 und 4,06). Demgegenüber ermöglicht eine AFT von 2043 °C eine höhere spezifische Koksreduktion, wenn 40 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff eingeblasen werden. Das Ersatzverhältnis unterscheidet sich gegenüber dem Betrieb mit 2150 °C (3,23 und 2,96). Die entsprechenden Koksrate betragen 368,6 kg/t<sub>RE</sub> bzw. 379,4 kg/t<sub>RE</sub>.

Insgesamt ist eine niedrigere minimale AFT für die Minderung von CO<sub>2</sub>-Emissionen von Vorteil (vgl. Abbildung 4.7). So lassen sich die Emissionen bei einer eingeblasenen Menge von 40 kg/t<sub>RE</sub> und 2043 °C auf 994,4 kg/t<sub>RE</sub> reduzieren, während bei einer AFT von 2150 °C Emissionen von 1027,5 kg/t<sub>RE</sub> erreicht werden. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse der Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen bei verschie-



**Abbildung 4.6.:** Koksrate beim Einblasen von Wasserstoff bei  $\vartheta_{\text{ein}} = 1200\text{ °C}$  und verschiedenen minimalen adiabaten Flammentemperaturen  $\vartheta_{\text{ad,min}}$  [21]

denen AFTs zusammengefasst. Basierend auf dem niedrigsten Wasserstoffbedarf pro geminderter Tonne werden die optimalen Betriebsbedingungen für jede AFT ermittelt. Somit ändert sich die zugeführte Menge an Wasserstoff in Abhängigkeit vom thermischen Zustand des Hochofens und damit auch die potentielle Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen, welche von 14,5 % bis 23,5 % in Relation zum Referenzfall variiert. Eine niedrigere AFT ist in dieser Hinsicht vorteilhaft, da die potentielle Reduktion der Emissionen bei hohen AFTs geringer ist. Die diskutierten Ergebnisse sind für den Wasserstoffeinsatz im Hochofen von Bedeutung und werden daher bei der Auswahl weiterer zu untersuchender Betriebsfälle berücksichtigt (vgl. Abschnitt 4.2).



**Abbildung 4.7.:** Direkte CO<sub>2</sub>-Emissionen vor Ort beim Einblasen von Wasserstoff bei  $\vartheta_{ein} = 1200^{\circ}\text{C}$  und verschiedenen minimalen adiabaten Flammentemperaturen  $\vartheta_{ad,min}$  [21]

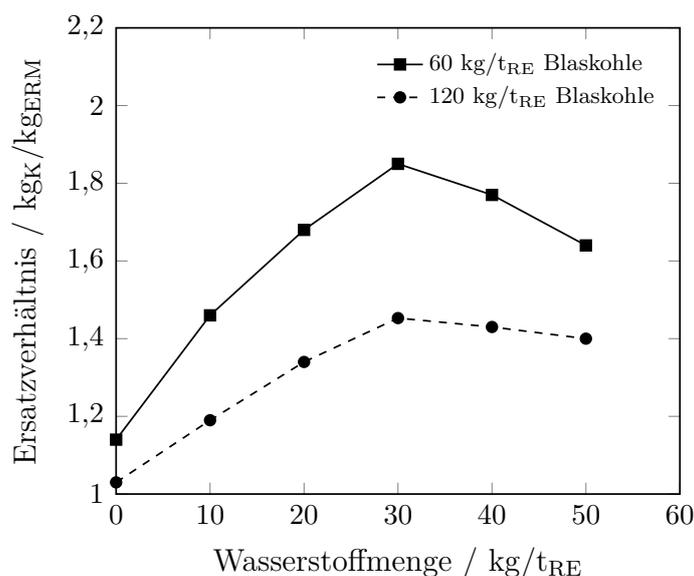
**Tabelle 4.2.:** Vergleich des Reduktionspotentials der CO<sub>2</sub>-Emissionen (absolut und relativ) bei verschiedenen minimalen adiabaten Flammentemperaturen  $\vartheta_{\text{ad,min}}$

		$\vartheta_{\text{ad,min}} / \text{°C}$		
		2043	2150	2258
Optimale Wasserstoffmenge	kg/t <sub>RE</sub>	30,0	27,5	20,0
Spezifischer Wasserstoffbedarf	kg/t <sub>CO<sub>2</sub>,red</sub>	94,4	95,0	101,8
Absolute Reduktion CO <sub>2</sub> -Emissionen	kg/t <sub>RE</sub>	317,8	289,1	196,4
Relative Reduktion CO <sub>2</sub> -Emissionen	%	23,5	21,4	14,5

### 4.1.3 Betrieb mit Wasserstoff, Koks und Blaskohle

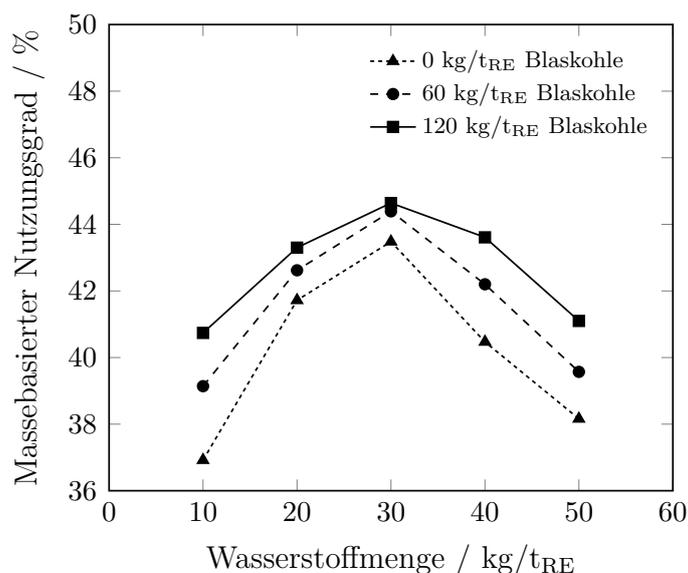
Ähnlich zu dem vorherigen Vorgehen wird in diesem Abschnitt das kombinierte Einblasen von Wasserstoff und Blaskohle in die Formenebene eines Hochofens betrachtet. Für diese Simulationen werden die gleichen Randbedingungen wie bisher gewählt. Zusätzlich wird die Temperatur des eingeblasenen Wasserstoffs konstant auf 1200 °C eingestellt und es wird das Einblasen zunehmender Mengen an Wasserstoff zusammen mit 60 kg/t<sub>RE</sub> und 120 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle betrachtet.

Die resultierenden Ersatzverhältnisse  $r$  sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Die angegebenen Werte umfassen den kombinierten Austausch von Koks durch Blaskohle und Wasserstoff. Es ist zu sehen, dass je höher die eingeblasene Menge an Blaskohle ist, desto geringer ist das kombinierte Ersatzverhältnis. Der beste Wert für  $r$  wird mit 30 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff und 60 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle erreicht: 1,84. Im Hinblick auf die spezifische Reduktion der Koksrate durch Wasserstoff sind also geringe Mengen an Blaskohle vorteilhafter. Dies liegt daran, dass je mehr Blaskohle verwendet wird, desto mehr zusätzlicher Sauerstoff wird benötigt, um die AFT aufrechtzuerhalten, und desto weniger Wärme wird durch den Heißwind bereitgestellt und umso weniger Koks kann eingespart werden. Wie in Abbildung 4.8 gezeigt ist, wird ohne Einblasen von Wasserstoff ein  $r$  von 1,14 für 60 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle im Vergleich zu 1,03 bei Verwendung von 120 kg/t<sub>RE</sub> erreicht. Aus dieser Abbildung geht weiterhin hervor, dass im Gegensatz zu einem Betrieb, bei dem nur Wasserstoff eingeblasen wird (vgl. Abbildung 4.2 auf Seite 93), niedrige Mengen in Kombination mit Blaskohle keine hohen Ersatzverhältnisse erzielen. Der Vorteil von hohen AFTs beim



**Abbildung 4.8.:** Ersatzverhältnis beim Einsatz von Wasserstoff ( $\vartheta_{\text{ein}} = 1200^\circ\text{C}$ ) kombiniert mit Blaskohle [21]

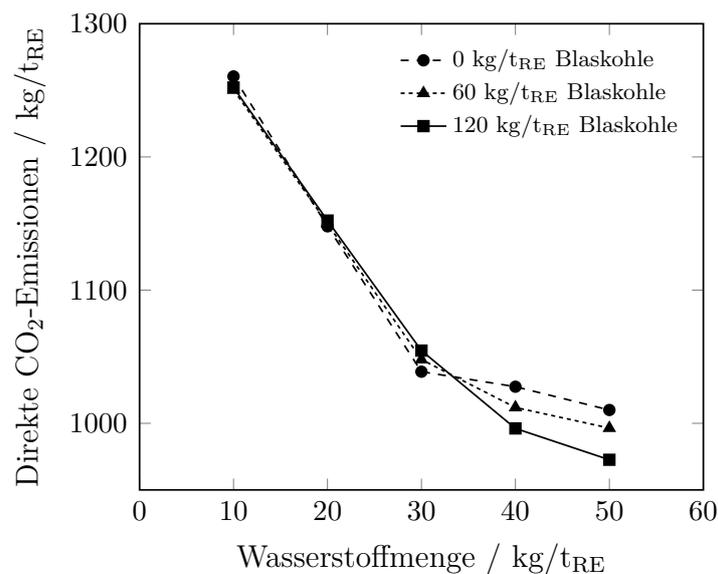
Betrieb mit geringen Mengen an ERM wird durch Einblasen von Blaskohle gemindert. Im Gegensatz zu vorherigen Ergebnissen verlaufen die Ersatzverhältnis- und Nutzungsgradkurven ähnlich zueinander (vgl. Abbildungen 4.8 und 4.9). Die Ausnutzung von Wasserstoff ist beim Einblasen von  $30 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  am höchsten, wobei eine größere Menge an Blaskohle zu besseren Werten führt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch eine größere Blaskohlemenge auch mehr Wasserstoff



**Abbildung 4.9.:** Massebasierter Nutzungsgrad von Wasserstoff ( $\vartheta_{\text{ein}} = 1200^\circ\text{C}$ ) bei gleichzeitigem Einblasen von Blaskohle [21]

zugeführt wird und sich somit das Gleichgewicht der homogenen Wassergasreaktion verschiebt und weniger Wasserdampf zu Wasserstoff regeneriert wird.

Die resultierenden CO<sub>2</sub>-Emissionen für die beiden Fälle mit Blaskohle sowie den reinen Wasserstoffbetrieb sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Bei Nutzung von Wasserstoffmengen von 30 kg/t<sub>RE</sub> oder weniger ist die Abnahme der Emissionen nahezu gleich für den Betrieb mit und ohne Blaskohle. Im Fall von 30 kg/t<sub>RE</sub> z. B. führt der reine Wasserstoffbetrieb zu Emissionen von 1050,2 kg/t<sub>RE</sub> im Vergleich zu 1055,9 kg/t<sub>RE</sub> (120 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle). Offensichtlich gleicht die bessere Wasserstoffausnutzung die durch den thermischen Zustand des Hochofens gegebene Limitierung aus. Bei größeren Mengen an Wasserstoff ist die mögliche CO<sub>2</sub>-Reduktion bei gleichzeitigem Einsatz von Blaskohle höher. Es sei darauf hingewiesen, dass die Koksrate bei einer Blaskohlemenge von 120 kg/t<sub>RE</sub> und einer Wasserstoffmenge von 25 kg/t<sub>RE</sub> oder mehr unter 300 kg/t<sub>RE</sub> sinkt. Allerdings wird der niedrigste Wasserstoffbedarf pro geminderter Tonne CO<sub>2</sub> im kombinierten Betrieb bei 10 kg/t<sub>RE</sub> (60 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle) erreicht, nämlich 97,3 kg/t<sub>CO<sub>2</sub>,red}. Dieses Optimum ist höher als der im vorherigen Abschnitt gefundene optimale Wert (+2,5%). Bei größeren Mengen an Wasserstoff steigt der erreichbare spezifische Wasserstoffbedarf (98,3 kg/t<sub>CO<sub>2</sub>,red} für 30 kg/t<sub>RE</sub>), sodass ein Betrieb mit geringen Mengen plausibel erscheint. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen können im Betriebsfall mit dem geringsten spezifischen Wasserstoffbedarf um 7,5% gegenüber dem eingeführten Referenzfall reduziert werden.</sub></sub>



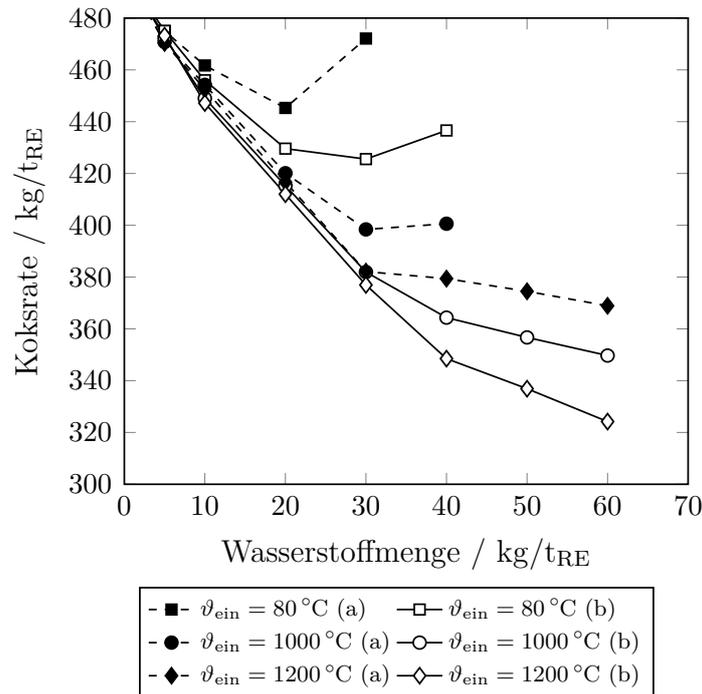
**Abbildung 4.10.:** Direkte CO<sub>2</sub>-Emissionen vor Ort beim Einblasen von Wasserstoff und Blaskohle [21]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Wasserstoff bei gleichzeitigem Einblasen von Blaskohle erheblich dazu beitragen kann, das kombinierte Ersatzverhältnis zu erhöhen. Auf diese Weise können niedrige Koksraten erreicht werden. Allerdings ist diese Betriebsweise weniger vorteilhaft im Hinblick auf den Wasserstoffbedarf pro geminderten CO<sub>2</sub>-Emissionen als ein reiner Wasserstoffbetrieb.

## 4.2 Einsatz in der Formenebene unter angepassten Betriebsbedingungen

Aus den Ergebnissen in den Abschnitten 3.3.2 und 4.1.2 wird deutlich, dass die vorgegebene minimale AFT einen großen Einfluss auf die erforderliche Menge an Reduktionsmitteln und somit die CO<sub>2</sub>-Emissionen des Hochofenprozesses hat. Hochöfen, in denen Erdgas als ERM zum Einsatz kommt, werden jedoch oft mit deutlich niedrigeren AFTs als 2150 °C betrieben. So werden in Agarwal et al. [139] bspw. Flammentemperaturen von 1704 °C bei 113 kg/t<sub>RE</sub> Erdgas und 323 kg/t<sub>RE</sub> Koks sowie von 2016 °C bei 45 kg/t<sub>RE</sub> und 395 kg/t<sub>RE</sub> genannt. Die dem Hochofen auf diese Weise zugeführten Wasserstoffmengen, nämlich 23 kg/t<sub>RE</sub> und 9 kg/t<sub>RE</sub>, sind ähnlich hoch, wie die in den vorherigen Abschnitten ermittelten optimalen Mengen. Für die folgenden Simulationen wird eine AFT von mindestens 1900 °C als Mittelweg zwischen den Angaben in Agarwal et al. [139] und der vorherigen Annahme gewählt (2150 °C). Die Heißwindfeuchte wird analog und ebenfalls auf Basis der genannten Publikation von 15 auf 5 g/m<sup>3</sup><sub>HW,n</sub> reduziert, solange die AFT den oberen Grenzwert von 2300 °C nicht überschreitet (vgl. Abschnitt 3.3.1), während die übrigen Annahmen unverändert bleiben. Ferner wird lediglich der Betrieb mit Wasserstoff und Koks unter angepassten Betriebsbedingungen untersucht, da ein Betrieb mit Blaskohle hohe AFTs erfordert und durch einen gleichzeitigen Einsatz von Wasserstoff und Blaskohle als ERM keine Verbesserung im Hinblick auf die Effizienz der Emissionsminderung erreicht wird (vgl. Abschnitt 4.1.3).

Die Berechnungen werden für das Einblasen von Wasserstoff bei Temperaturen von 80 °C, 1000 °C und 1200 °C durchgeführt und mit vorherigen Ergebnissen bei Ausgangsbedingungen aus Abschnitt 4.1.1 verglichen. Die resultierenden Koks-raten sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Erwartungsgemäß kann bei angepassten Betriebsbedingungen für alle Einblastemperaturen eine höhere Minderung der Koksrate erreicht werden. Die Differenz der zuvor ermittelten zur hier berechneten

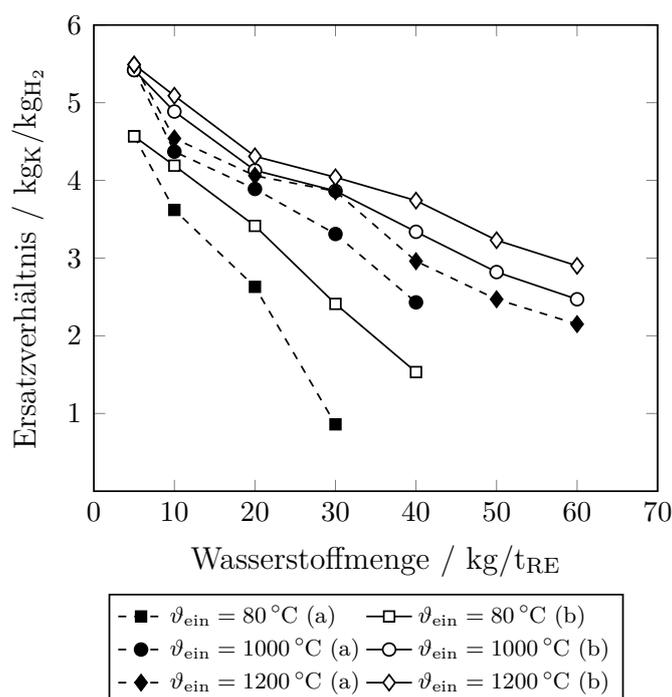


**Abbildung 4.11.:** Koksrates für das Einblasen von Wasserstoff ( $\vartheta_{\text{ein}} = 80\text{ °C}$ ,  $\vartheta_{\text{ein}} = 1000\text{ °C}$  und  $\vartheta_{\text{ein}} = 1200\text{ °C}$ ) unter a) Ausgangsbedingungen und b) angepassten Betriebsbedingungen

Koksrates nimmt außerdem mit steigender Wasserstoffzufuhr zu. Dieser Effekt ist zu erwarten, da der Einfluss auf den thermischen Zustand des Hochofens und den Erhalt der AFT mit zunehmender Wasserstoffmenge größer wird. Somit ist der Vorteil einer niedrigeren minimalen AFT bei höheren Einblasmengen von Wasserstoff größer. So ist die Koksrates durch die angepassten Betriebsbedingungen beim Einblasen von  $30\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Wasserstoff bei  $80\text{ °C}$  um  $46,5\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  und beim Einblasen von  $40\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  bei  $1000\text{ °C}$  um  $36,3\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  geringer als zuvor. Für diese Wasserstoffmenge ist die Koksrates bei  $1200\text{ °C}$  und Ausgangsbedingungen um  $30,9\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  höher. Je niedriger die Einblastemperatur, desto größer ist der Vorteil durch eine niedrigere minimale AFT bei Wasserstoffmengen bis  $40\text{ kg/t}_{\text{RE}}$ . Mit Wasserstofftemperaturen von  $1000\text{ °C}$  und  $1200\text{ °C}$  kann die Koksrates bei angepassten Betriebsbedingungen und eingeblasenen Mengen von bis zu  $60\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  sukzessive gesenkt werden, während sie bei  $80\text{ °C}$  und Wasserstoffmengen von mehr als  $30\text{ kg/t}_{\text{RE}}$  wieder ansteigt.

Die resultierenden Ersatzverhältnisse sind in Abbildung 4.12 abgebildet. Entsprechend der veränderten Koksrates werden auch größere Ersatzverhältnisse erreicht. Die Zunahme der Werte ist, in Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten Ergebnissen, für die niedrigste Einblastemperatur am größten und für die höchste Einblastemperatur am geringsten. Auffallend ist weiterhin, dass die Ersatzverhält-

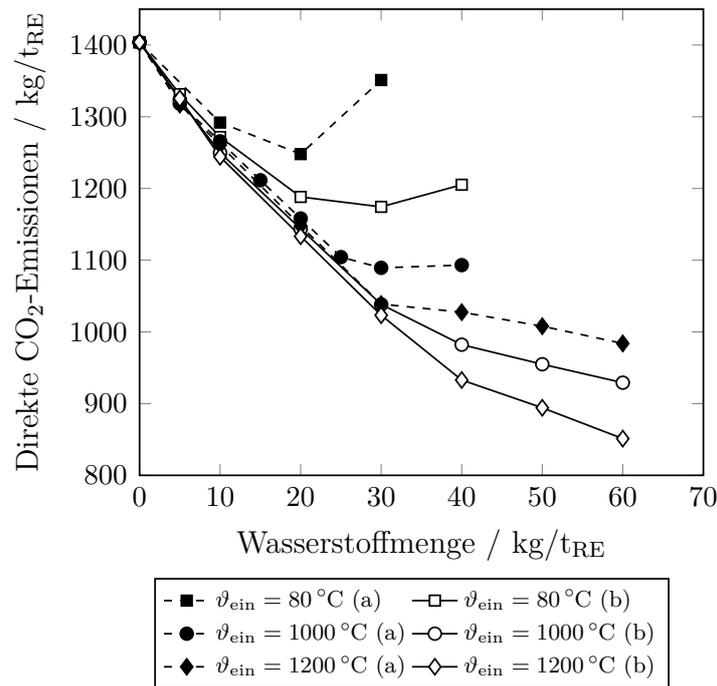
nisse bei einer Wasserstoffmenge von  $5 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  für die Ausgangsbedingungen und die angepassten Betriebsbedingungen gleich sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die AFT bei kleinen Mengen an eingeblasenem Wasserstoff die obere Grenze von  $2300 \text{ °C}$  überschreitet und somit die Heißwindfeuchte zur Einstellung der Flammentemperatur erhöht wird ( $15 \text{ g/m}^3_{\text{HW,n}}$  für  $\vartheta_{\text{ein}} = 80 \text{ °C}$ ,  $17 \text{ g/m}^3_{\text{HW,n}}$  für  $\vartheta_{\text{ein}} = 1000 \text{ °C}$  und  $20 \text{ g/m}^3_{\text{HW,n}}$  für  $\vartheta_{\text{ein}} = 1200 \text{ °C}$ ).



**Abbildung 4.12.:** Ersatzverhältnis für das Einblasen von Wasserstoff ( $\vartheta_{\text{ein}} = 80 \text{ °C}$ ,  $\vartheta_{\text{ein}} = 1000 \text{ °C}$  und  $\vartheta_{\text{ein}} = 1200 \text{ °C}$ ) unter a) Ausgangsbedingungen und b) angepassten Betriebsbedingungen

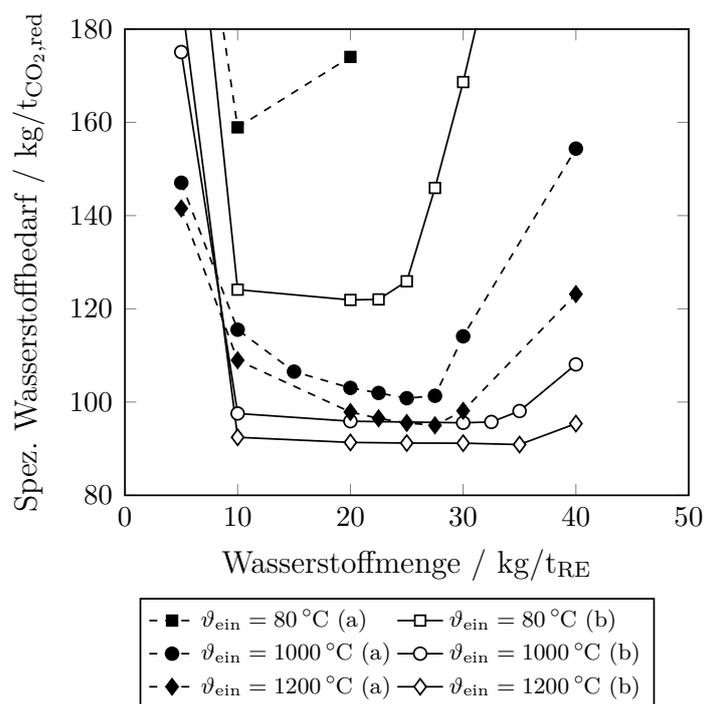
Die entstehenden  $\text{CO}_2$ -Emissionen sind in der Abbildung 4.13 dargestellt. Wie zu erwarten ist, verhalten diese sich proportional zur erforderlichen Koksrate. Unter angepassten Betriebsbedingungen ist, innerhalb der betrachteten Spannweite der Wasserstoffmenge, bei  $1000 \text{ °C}$  eine Minderung der Emissionen auf  $929,2 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  möglich. Bei  $1200 \text{ °C}$  kann eine Reduktion auf  $851,2 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  erreicht werden, während bei  $80 \text{ °C}$   $1174,4 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  an direkten  $\text{CO}_2$ -Emissionen berechnet werden.

In Abbildung 4.14 ist der resultierende spezifische Wasserstoffbedarf pro Tonne reduzierter Emissionen aufgetragen. Konform mit den vorherigen Ergebnissen ist die Verringerung des Bedarfs in Folge der veränderten Betriebsbedingungen für eine Einblastemperatur von  $80 \text{ °C}$  am größten. Hier wird ein Minimum von



**Abbildung 4.13.:** Direkte CO<sub>2</sub>-Emissionen vor Ort für das Einblasen von Wasserstoff ( $\vartheta_{\text{ein}} = 80\text{ °C}$ ,  $\vartheta_{\text{ein}} = 1000\text{ °C}$  und  $\vartheta_{\text{ein}} = 1200\text{ °C}$ ) unter a) Ausgangsbedingungen und b) angepassten Betriebsbedingungen

121,9 kg/t<sub>CO<sub>2,red</sub></sub> bei 20 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff erreicht, was einer Verringerung von 37 kg/t<sub>CO<sub>2,red</sub></sub> bei einer doppelt so großen Wasserstoffmenge entspricht. Die Veränderung des geringsten Wasserstoffbedarfs ist für die Einblastemperaturen 1000 °C und 1200 °C hingegen geringer: 95,6 kg/t<sub>CO<sub>2,red</sub></sub> bei 30 kg/t<sub>RE</sub> bzw. 90,9 kg/t<sub>CO<sub>2,red</sub></sub> bei 35 kg/t<sub>RE</sub>. Für diese Temperaturen kann das Minimum des Bedarfs durch die angepassten Betriebsbedingungen um 5,2 kg/t<sub>CO<sub>2,red</sub></sub> bzw. 4,1 kg/t<sub>CO<sub>2,red</sub></sub> verringert werden. Abbildung 4.14 ist weiterhin zu entnehmen, dass die Verläufe des spezifischen Wasserstoffbedarfs über der eingesetzten Menge kein deutliches Minimum aufweisen, wie zuvor bei den Ausgangsbedingungen. Bei einer Temperatur von 1200 °C bspw. ist die Spannweite des Bedarfs im Bereich von 10 kg/t<sub>RE</sub> bis 35 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff geringer als zuvor: 92,4-90,9 kg/t<sub>CO<sub>2,red</sub></sub>, verglichen mit 109,0-95,0 kg/t<sub>CO<sub>2,red</sub></sub>. Die Wasserstoffnutzung bezüglich der Emissionsminderung ist bei kleinen Mengen durch die Einhaltung der oberen Grenze der AFT und damit verbundene größere Mengen an Feuchte im Heißwind limitiert, welche beim Einsatz von 5 kg/t<sub>RE</sub> erforderlich sind. Bei großen Mengen ist die Emissionsminderung durch den zunehmenden Energieverbrauch der endothermen Reduktion mit



**Abbildung 4.14.:** Spezifischer Wasserstoffbedarf für das Einblasen von Wasserstoff ( $\vartheta_{\text{ein}} = 80\text{ °C}$ ,  $\vartheta_{\text{ein}} = 1000\text{ °C}$  und  $\vartheta_{\text{ein}} = 1200\text{ °C}$ ) unter a) Ausgangsbedingungen und b) angepassten Betriebsbedingungen

Wasserstoff begrenzt. Aus Abbildung 4.14 ist ersichtlich, dass diese Grenzen enger beieinander liegen, je geringer der physikalische Energiegehalt des Wasserstoffs ist.

Trotz der flacheren Kurvenverläufe wird für jede Einblastemperatur der optimale Betrieb mit Wasserstoffeinblasung anhand des jeweiligen Minimums bestimmt. Die charakteristischen Prozessgrößen dieser Betriebsfälle werden in Tabelle 4.3 zusammengefasst und dem Referenzfall gegenübergestellt. Verglichen mit den Resultaten aus Abschnitt 4.1.1, können die CO<sub>2</sub>-Emissionen in den optimalen Betriebspunkten um 28,5 % statt 21,4 % (1200 °C), 23,2 % statt 18,2 % (1000 °C) und 12,1 % statt 4,7 % (80 °C) reduziert werden. Der spezifische Wasserstoffbedarf bei 1000 °C unter angepassten Betriebsbedingungen ist dabei ungefähr gleich dem Bedarf bei 1200 °C und Ausgangsbedingungen (95,6 und 95,0 kg/tCO<sub>2,red</sub>). Weiterhin können in einem mittelgroßen Hochofen (Nennleistung 6000 t<sub>RE</sub>/24h) 0,688 Mt CO<sub>2</sub> – eq/a mit einer Elektrolyse von  $P_E = 429,8\text{ MW}$  (1000 °C) und 0,843 Mt CO<sub>2</sub> – eq/a mit  $P_E = 501,4\text{ MW}$  (1200 °C) vermieden werden. Angesichts der Größe der Elektrolysesysteme und des sehr flachen Verlaufs des spezifischen Wasserstoffbedarfs ist unter Berücksichtigung des letzteren möglicherweise eine Elektrolyse von einer eher niedrigeren Leistung angemessen.

Auffallend ist in Tabelle 4.3, dass die Flammentemperaturen weit oberhalb des erforderlichen Minimums von 1900 °C und den Werten bei Einsatz von Erdgas liegen, welche von Agarwal et al. [139] berichtet wurden. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass unter Erdgaseinsatz niedrigere Koksrate erreicht werden und

**Tabelle 4.3.:** Optimale Betriebsfälle unter angepassten Betriebsbedingungen und Einsatz von Wasserstoff bei  $\vartheta_{\text{ein}} = 80$  °C,  $\vartheta_{\text{ein}} = 1000$  °C und  $\vartheta_{\text{ein}} = 1200$  °C im Vergleich zum Referenzfall mit 120 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle

		Blaskohle	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Beschreibung	-	Referenz	H <sub>2</sub> -4	H <sub>2</sub> -5	H <sub>2</sub> -6
Einblastemperatur	°C	80	80	1000	1200
Menge an ERM	kg/t <sub>RE</sub>	120,0	20,0	30,0	35,0
Koksrate	kg/t <sub>RE</sub>	375,0	429,6	381,9	359,2
Ersatzverhältnis	kg <sub>K</sub> /kg <sub>ERM</sub>	1,03	3,41	3,86	3,96
CO <sub>2</sub> -Emissionen vor Ort	kg/t <sub>RE</sub>	1352,3	1188,2	1038,3	967,2
Relative Emissionsminderung	%	-	12,1	23,2	28,5
Spez. Wasserstoffbedarf	kg/t <sub>CO<sub>2</sub>,red</sub>	-	121,9	95,6	90,9
Leistung Elektrolyseur	MW	-	286,5	429,8	501,4
Stromverbrauch Elektrolyseur	GJ/t <sub>RE</sub>	-	4,13	6,19	7,22
Heizwert tr. Gichtgas	kJ/kg	2297,8	2510,2	2887,0	3114,2
Adiabate Flammentemperatur	°C	2150,0	2144,4	2124,0	2107,5
Sauerstoffgehalt Heißwind	Vol.%	22,7	21,0	21,0	21,0
Tr. Heißwind	m <sub>n</sub> <sup>3</sup>	1036,0	1044,5	911,6	850,8
Heißwindfeuchte	g/m <sub>HW,n</sub> <sup>3</sup>	15	5	5	5
CO-Anteil tr. Gichtgas	Vol.%	21,8	18,4	17,0	16,3
CO <sub>2</sub> -Anteil tr. Gichtgas	Vol.%	22,7	20,2	19,8	19,2
H <sub>2</sub> -Anteil tr. Gichtgas	Vol.%	3,7	8,6	13,4	15,7
N <sub>2</sub> -Anteil tr. Gichtgas	Vol.%	51,8	52,8	49,8	48,8
Tr. Gichtgas	m <sub>n</sub> <sup>3</sup>	1566,9	1590,7	1462,6	1404,6
Gichtgasdichte	kg/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>	1,35	1,28	1,22	1,19
Gichtgastemperatur	°C	108,5	112,8	106,1	103,7

somit weniger Wärme durch die Vergasung von Koks in der Formenebene erzeugt wird, da mehr CO direkt durch die Zersetzung von Methan zur Verfügung steht. Zum anderen erfordert die Zersetzung von Methan zu CO und H<sub>2</sub> Energie, wodurch die AFT ebenfalls verringert wird. Beim Einsatz von Wasserstoff ist also, anders als beim Erdgas, nicht die untere Grenze der AFT der limitierende Faktor, sondern, wie zuvor erläutert, der steigende Energieverbrauch der endothermen Reduktion mit Wasserstoff.

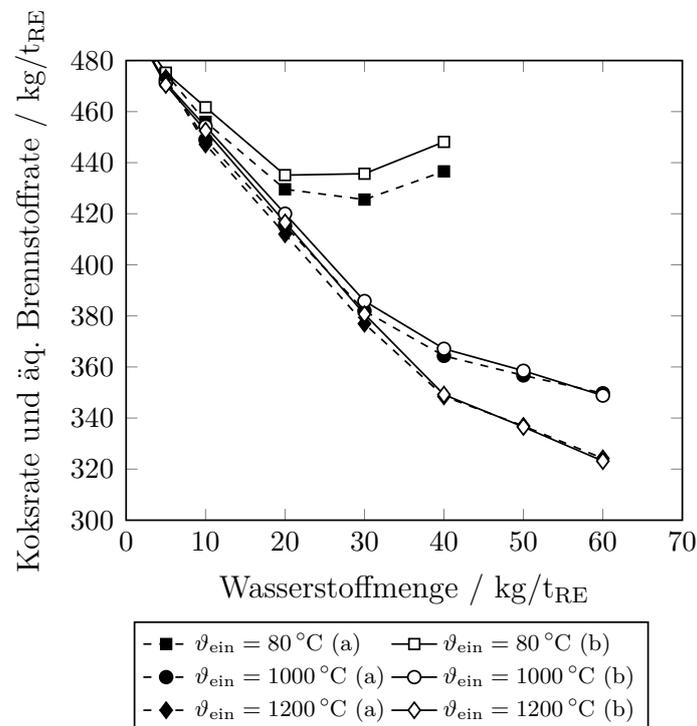
### 4.3 Einsatz im Schacht des Hochofens

In unterschiedlichen Publikationen wurde bereits das Einblasen von Reduktionsgasen in den Schacht oder den Kohlensack eines Hochofens theoretisch betrachtet und diskutiert, z. B. im Zusammenhang mit einer Gichtgasrezirkulation [61]. Die Autoren schlagen darin u. a. vor, dem Hochofen das gereinigte Gichtgas wieder bei 900 °C zuzuführen. Auf diese Weise wird eine Erwärmung des Gases auf die hohen Temperaturen im unteren Teil des Reaktors vermieden und es wird direkt dort zugeführt, wo die Reduktionsreaktionen stattfinden. Nachteilig ist die aufwendige Umsetzung eines solchen Verfahrens, da bisher keine bestehenden Hochöfen mit der erforderlichen Anlagentechnik ausgestattet sind.

Trotzdem wird in diesem Abschnitt das Einblasen von Wasserstoff als ERM in den Schacht eines Hochofens im Hinblick auf den Bedarf an Koks und die resultierenden CO<sub>2</sub>-Emissionen untersucht. Das Gas wird dazu direkt dem Gleichgewichtsreaktor einer Temperatur von  $\vartheta_{\text{GGW,UO,1}} = 949\text{ °C}$  zugeführt (vgl. Abbildung 3.1 auf Seite 54). Alle übrigen Annahmen bleiben wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben. Die Berechnungen werden für das Einblasen von Wasserstoff bei Temperaturen von 80 °C, 1000 °C und 1200 °C durchgeführt und mit den Ergebnissen bei angepassten Betriebsbedingungen aus dem vorherigen Abschnitt 4.2 verglichen. Eine erste Simulation für den Einsatz von Koks und Wasserstoff macht deutlich, dass diese Betriebsweise hohe AFTs oberhalb des oberen Grenzwerts von 2300 °C bewirkt. Dies liegt daran, dass der Formenebene keine ERMs zugeführt werden und somit ein Zustand wie bei einem reinen Koksbetrieb herrscht. Es sind also Maßnahmen zur Regulierung der Flammentemperatur erforderlich. Da eine Erhöhung der Heißwindfeuchte oder eine Verringerung der Heißwindtemperatur eine Erhöhung der Koksrates hervorrufen würde, wird dem Hochofen in den nachfolgenden Berechnungen eine möglichst kleine Menge an Blaskohle zugeführt. Auf Basis des Betriebsfalls

mit der höchsten AFT wird die erforderliche Menge zu  $50 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  ermittelt. In diesem Abschnitt wird aus diesem Grund mit der äquivalenten Brennstoffrate statt der Koksrate gearbeitet (vgl. Gleichung 3.30 auf Seite 88). Anhand der Simulationen ohne Blaskohle wird ein Ersatzverhältnis  $r_{\text{BK},50} = 0,98$  berechnet.

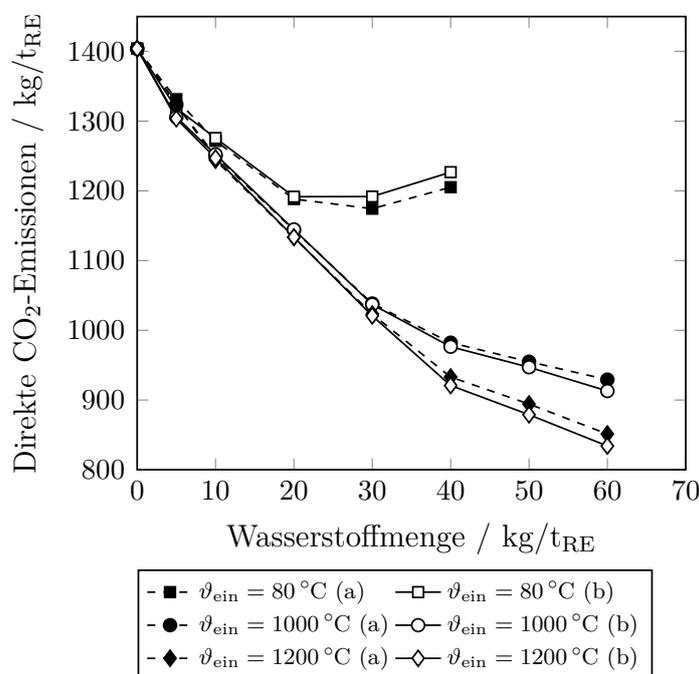
Die berechneten Koksrate und äquivalenten Brennstoffraten bei unterschiedlichen Wasserstoffmengen und -temperaturen sind in Abbildung 4.15 dargestellt (im Folgenden nur mit Koksrate bezeichnet). Die Koksrate ist für die Temperaturen  $1000^\circ\text{C}$  und  $1200^\circ\text{C}$  fast gleich bei angepassten Bedingungen und beim Einblasen in den Schacht. Die mittlere Abweichung beträgt lediglich  $2,3 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  bzw.  $1,5 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$ . Dabei ist der Koksbedarf bei angepassten Bedingungen geringfügig niedriger. Dies ist darin begründet, dass dort eine geringere Heißwindfeuchte angenommen wird und weniger Wasserdampf in der Wirbelzone zersetzt wird. Die berechnete Koksrate beim Einblasen von Wasserstoff bei  $80^\circ\text{C}$  ist für die Zufuhr im Schacht im Mittel  $6,6 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  höher als unter angepassten Bedingungen. Ursächlich dafür ist zusätzlich, dass die Temperatur im Schacht unverändert bleibt und die Wärmezufuhr konstant gehalten wird, während beim Einblasen in die Formene-



**Abbildung 4.15.:** Koksrate für das Einblasen von Wasserstoff ( $\vartheta_{\text{ein}} = 80^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_{\text{ein}} = 1000^\circ\text{C}$  und  $\vartheta_{\text{ein}} = 1200^\circ\text{C}$ ) a) in der Formenebene unter angepassten Betriebsbedingungen und b) beim Einblasen in den Schacht

bene ein Abfall der AFT bis auf 1900 °C zulässig ist. Die erhöhte Wärmezufuhr in den Schacht geschieht wiederum über das Verbrennen bzw. Vergasen von einer größeren Menge an Koks.

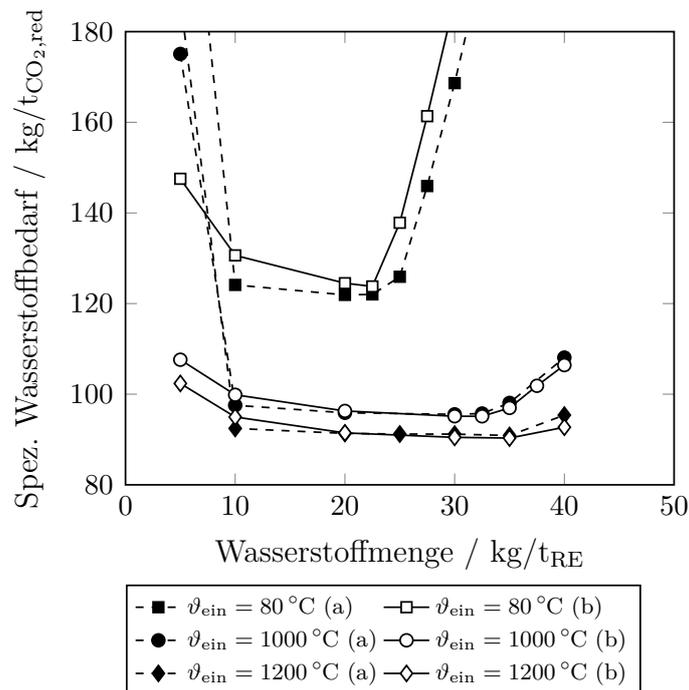
Da die Koksraten unter angepassten Betriebsbedingungen und beim Einblasen in den Schacht sehr nah beieinander liegen, wird an dieser Stelle auf die Darstellung und Diskussion der Ersatzverhältnisse verzichtet. Die resultierenden CO<sub>2</sub>-Emissionen sind in Abbildung 4.16 aufgetragen. Für die Berechnungen mit 80 °C sind die Emissionen bei kleinen Differenzen der Koksrates nahezu gleich (bis 20 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff), während bei größeren Wasserstoffmengen und Abweichungen der Koksrates die Emissionen beim Einblasen in den Schacht höher sind. So beträgt der Unterschied bei 10 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff lediglich 4,1 kg/t<sub>RE</sub> bzw. bei 30 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff 17,4 kg/t<sub>RE</sub>. Aufgrund der Nutzung von Blaskohle im Falle der Einblasung in den Schacht wird dem Hochofen mit diesem Brennstoff eine größere Menge an Wasserstoff zugeführt als mit dem ersetzten Koks. Somit entsteht in diesen Betriebsfällen weniger CO<sub>2</sub> bei dem gleichen Verbrauch an fossilen Brennstoffen. Aus diesem Grund werden bei Wasserstofftemperaturen von 1000 °C und 1200 °C durch die Zufuhr des Gases im Schacht in den Betriebsfällen mit Mengen



**Abbildung 4.16.:** Direkte CO<sub>2</sub>-Emissionen vor Ort für das Einblasen von Wasserstoff ( $\vartheta_{\text{ein}} = 80\text{ °C}$ ,  $\vartheta_{\text{ein}} = 1000\text{ °C}$  und  $\vartheta_{\text{ein}} = 1200\text{ °C}$ ) a) in der Formenebene unter angepassten Betriebsbedingungen und b) beim Einblasen in den Schacht

von mehr als  $30 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Wasserstoff etwas geringere Emissionen erreicht als bei angepassten Betriebsbedingungen. Diese sind durchschnittlich  $10,0 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und  $14,9 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  ( $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) geringer. Für kleinere Wasserstoffmengen sind die Emissionen nahezu gleich, da hier die Koksrate bei angepassten Betriebsbedingungen etwas geringer ist.

Den bisher diskutierten Ergebnissen entsprechend können auch Unterschiede bezüglich des spezifischen Wasserstoffbedarfs festgestellt werden (Abbildung 4.17). Dieser ist beim Einblasen in den Schacht mit  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  größer als bei angepassten Betriebsbedingungen, während der Unterschied bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  nur bei geringen Wasserstoffmengen deutlich zu erkennen ist. Der geringste spezifische Wasserstoffbedarf beträgt nun  $123,8 \text{ kg/t}_{\text{CO}_2,\text{red}}$  bei  $22,5 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  und  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $95,1 \text{ kg/t}_{\text{CO}_2,\text{red}}$  bei  $32,5 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  und  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie  $90,3 \text{ kg/t}_{\text{CO}_2,\text{red}}$  bei  $35 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  und  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Aufgrund der geringen Veränderungen im Verhältnis zu den Ergebnissen unter angepassten Betriebsbedingungen im vorherigen Abschnitt werden die hier ermittelten optimalen Betriebsfälle nicht im Detail dargestellt.



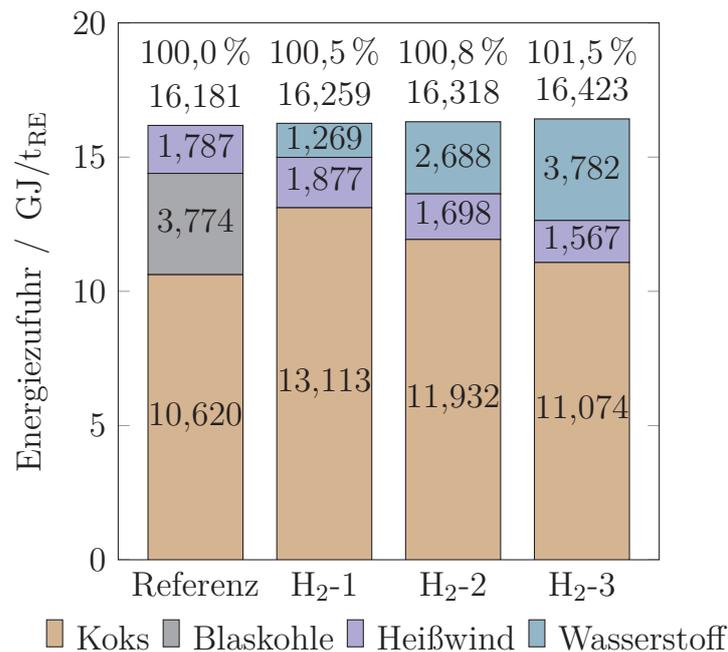
**Abbildung 4.17.:** Spezifischer Wasserstoffbedarf für das Einblasen von Wasserstoff ( $\vartheta_{\text{ein}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_{\text{ein}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\vartheta_{\text{ein}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a) in der Formenebene unter angepassten Betriebsbedingungen und b) beim Einblasen in den Schacht

## 4.4 Integrierte energetische Betrachtungen im Hüttenverbund

In diesem Abschnitt wird die Gesamtenergiebilanz des Hochofens für die in den Abschnitten 4.1.1 und 4.2 ermittelten optimalen Betriebsfälle unter Einsatz von Wasserstoff, jedoch nicht für das Einblasen von Wasserstoff in den Schacht, betrachtet.

### 4.4.1 Wasserstoff in der Formenebene

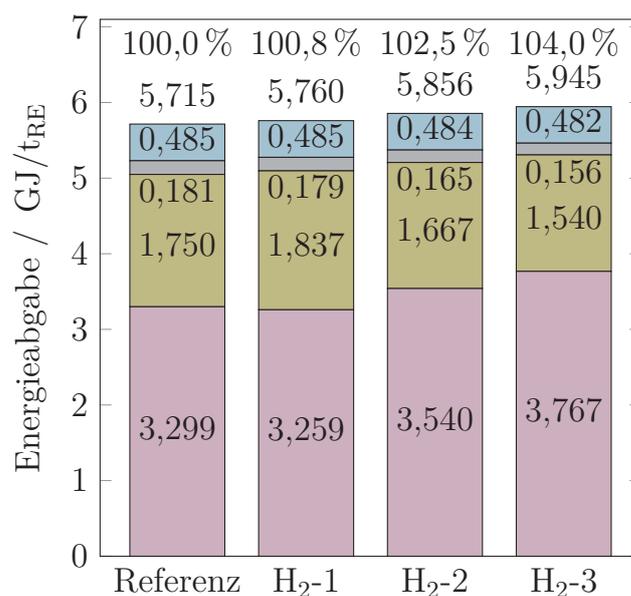
Wie bereits erwähnt, führt eine intensive Nutzung von Wasserstoff als ERM zu einer veränderten Gichtgaszusammensetzung und einem anderen Heizwert des Gichtgases verglichen mit einem üblichen Hochofenbetrieb. Nachfolgend wird der Einfluss auf das Energiesystem eines integrierten Hüttenwerks mittels einer Gesamtenergiebilanz untersucht (vgl. Abbildung 3.3 auf Seite 58). Weiterhin wird analysiert, ob der Energiegehalt des Gichtgases ausreichend ist, um den eingeblasenen Wasserstoff zu erhitzen. Zu diesem Zweck werden die in Abschnitt 4.1.1 ermittelten optimalen Betriebsfälle berücksichtigt: 10 kg/t<sub>RE</sub> bei 80 °C (H<sub>2</sub>-1), 20 kg/t<sub>RE</sub> bei 1000 °C (H<sub>2</sub>-2) und 27,5 kg/t<sub>RE</sub> bei 1200 °C (H<sub>2</sub>-3). In den Abbildungen 4.18 und 4.19 sind die ein- und ausgehenden spezifischen Energiemengen für den Referenzfall und die Betriebsfälle mit Wasserstoff dargestellt. Der optimale Wasserstoffbetrieb erfordert demnach maximal 1,5 % mehr Energie als der Referenzfall. Beim Einsatz von 27,5 kg/t<sub>RE</sub> bei 1200 °C bspw. wird zwar etwas mehr Koks benötigt, wenn Blaskohle durch Wasserstoff ersetzt wird, dennoch ist der Energieeintrag beider ERM ähnlich hoch. Außerdem wird weniger Energie benötigt, um den Heißwind im Winderhitzer zu erhitzen, und die überschüssige Gichtgasenergie ist somit größer. Der höhere Energiegehalt des Gichtgases wird aufgrund des größeren Heizwertes und der geringeren Menge an trockenem Gichtgas (1462 m<sub>n</sub><sup>3</sup>/t<sub>RE</sub> gegenüber 1567 m<sub>n</sub><sup>3</sup>/t<sub>RE</sub>) teilweise ausgeglichen. Insgesamt wird der energetische Zustand des Hochofens durch den Betrieb mit Wasserstoffeinblasung nicht wesentlich verändert. Die Verwendung des Gichtgases zum Erhitzen des Wasserstoffs wird anhand des Betriebsfalls H<sub>2</sub>-3 bewertet und der Referenzfall wird zum Vergleich herangezogen. Beim Betrieb mit Wasserstoff erhöht sich die überschüssige Gichtgasenergie um 468 MJ/t<sub>RE</sub>. Zusätzlich wird in der Kokerei bei Annahme eines proportionalen Zusammenhangs zwischen eingesetztem Gichtgas und produziertem Koks 30 MJ/t<sub>RE</sub>



**Abbildung 4.18.:** Spezifische Energiezufuhr ( $h_{\text{ein}}$ ) für den Referenzfall (120 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle) und die Betriebsfälle mit Wasserstoffnutzung aus Tabelle 4.1: 10 kg/t<sub>RE</sub> bei 80 °C (H<sub>2</sub>-1), 20 kg/t<sub>RE</sub> bei 1000 °C (H<sub>2</sub>-2) und 27,5 kg/t<sub>RE</sub> bei 1200 °C (H<sub>2</sub>-3); physikalische Enthalpie des Möllers unberücksichtigt

mehr Gichtgas benötigt. Die Erhitzung von 27,5 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff auf 1200 °C erfordert bei einem Wirkungsgrad der Winderhitzer von 88 % 549 MJ/t<sub>RE</sub>. In Summe erhält man also ein Energiedefizit von 111 MJ/t<sub>RE</sub>. Grundsätzlich könnte das Gichtgas, bilanziell gesehen, genutzt werden, um den Wasserstoff zu erhitzen. Strom aus dem Netz könnte bezogen werden, um dieses Defizit zu kompensieren, welches lediglich 1,9 % des Stromverbrauchs für die Wasserstofferzeugung ausmacht.

Abschließend ist zu erwähnen, dass diese Gesamtenergiebilanz eine Schätzung ist. Die Frage der Nutzung und Verteilung verschiedener Prozessgase in einem integrierten Stahlwerk ist sehr komplex und anlagenspezifisch. Daher wäre für jedes integrierte Hüttenwerk eine detaillierte Bewertung der Auswirkungen eines veränderten Gichtgases erforderlich; insbesondere vor dem Hintergrund möglicherweise auszutauschender Verbrennungsanlagen.

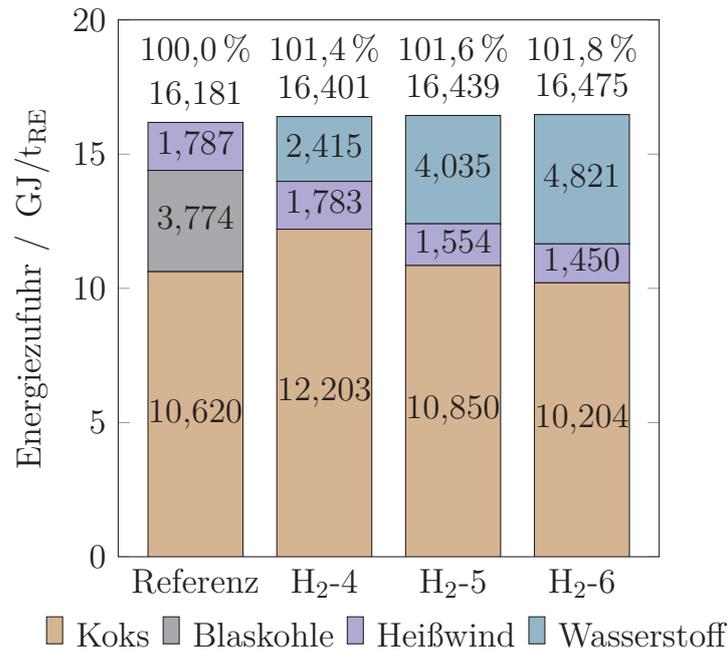


■ Gichtgas überschüssig ■ Gichtgas Winderhitzer ■ Gichtgas phys. ■ Kühlverluste

**Abbildung 4.19.:** Spezifische Energieabgabe ( $h_{\text{aus}}$ ) für den Referenzfall (120 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle) und die Betriebsfälle mit Wasserstoffnutzung aus Tabelle 4.1: 10 kg/t<sub>RE</sub> bei 80 °C (H<sub>2</sub>-1), 20 kg/t<sub>RE</sub> bei 1000 °C (H<sub>2</sub>-2) und 27,5 kg/t<sub>RE</sub> bei 1200 °C (H<sub>2</sub>-3); physikalische Enthalpien des Roheisens und der Schlacke sowie die chemische Enthalpie des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffs unberücksichtigt

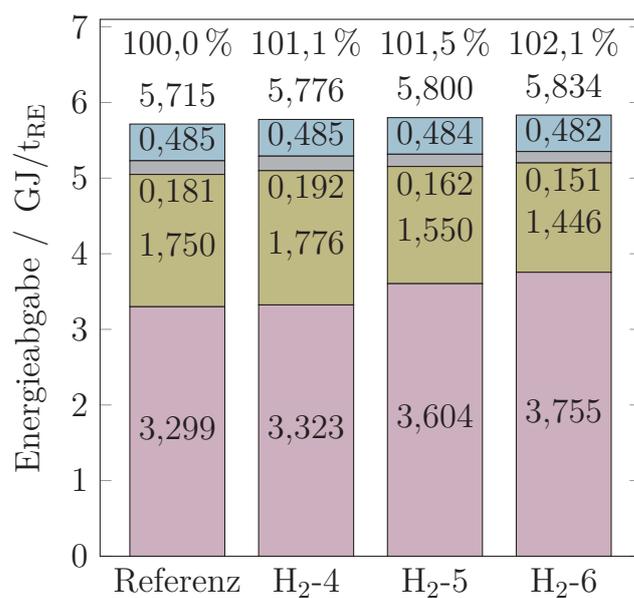
#### 4.4.2 Wasserstoff in der Formenebene unter angepassten Betriebsbedingungen

In den Abbildungen 4.20 und 4.21 sind analog zu Abschnitt 4.4.1 die ein- und ausgehenden spezifischen Energiemengen für den Referenzfall und die optimalen Betriebsfälle mit Wasserstoff unter angepassten Betriebsbedingungen auf Basis der Ergebnisse aus Abschnitt 4.2 dargestellt: 20 kg/t<sub>RE</sub> bei 80 °C (H<sub>2</sub>-4), 30 kg/t<sub>RE</sub> bei 1000 °C (H<sub>2</sub>-5) und 35 kg/t<sub>RE</sub> bei 1200 °C (H<sub>2</sub>-6). Auch hier erfordert der optimale Wasserstoffbetrieb lediglich einen geringfügig größeren Energieeinsatz als im Referenzfall: 1,4 % im Betriebsfall H<sub>2</sub>-4 und 1,8 % im Fall H<sub>2</sub>-6. Die Zunahme der Energieabgabe unter Einsatz von Wasserstoff ist unter angepassten Betriebsbedingungen bei kleinen Mengen von Wasserstoff höher und bei größeren Mengen geringer als unter Ausgangsbedingungen. So beträgt die Zunahme im Fall H<sub>2</sub>-6 2,1 % im Vergleich zu 4,0 % im Betriebsfall H<sub>2</sub>-3. Die Verwendung des Gichtgases zum Erhitzen des Wasserstoffs wird anhand des Betriebsfalls H<sub>2</sub>-6 bewertet. In diesem Fall erhöht



**Abbildung 4.20.:** Spezifische Energiezufuhr ( $h_{\text{ein}}$ ) für den Referenzfall (120 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle) und die Betriebsfälle mit Wasserstoffnutzung unter angepassten Betriebsbedingungen aus Tabelle 4.3: 20 kg/t<sub>RE</sub> bei 80 °C (H<sub>2</sub>-4), 30 kg/t<sub>RE</sub> bei 1000 °C (H<sub>2</sub>-5) und 35 kg/t<sub>RE</sub> bei 1200 °C (H<sub>2</sub>-6); physikalische Enthalpie des Möllers unberücksichtigt

sich die überschüssige Gichtgasenergie um 456 MJ/t<sub>RE</sub>. Außerdem wird in der Kokelei 30 MJ/t<sub>RE</sub> weniger Gichtgas benötigt. Die Erhitzung von 35 kg/t<sub>RE</sub> auf 1200 °C erfordert 707 MJ/t<sub>RE</sub>. In Summe erhält man ein Energiedefizit von 221 MJ/t<sub>RE</sub>. Bei angepassten Betriebsbedingungen resultiert also aus einer geringeren Gichtgasmenge und einem größeren Energiebedarf zur Erhitzung des Wasserstoffs ein Defizit, welches ungefähr doppelt so groß ist wie unter Ausgangsbedingungen. Vor dem Hintergrund einer höheren relativen Minderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen ist dieser Mehraufwand jedoch gerechtfertigt. Das Defizit entspricht lediglich 3,1% des Stromverbrauchs für die Wasserstoffherzeugung und könnte möglicherweise durch Zukauf von Strom und eine Umverteilung des Gichtgases ausgeglichen werden.



■ Gichtgas überschüssig ■ Gichtgas Winderhitzer ■ Gichtgas phys. ■ Kühlverluste

**Abbildung 4.21.:** Spezifische Energieabgabe ( $h_{\text{aus}}$ ) für den Referenzfall (120 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle) und die Betriebsfälle mit Wasserstoffnutzung unter angepassten Betriebsbedingungen aus Tabelle 4.3: 20 kg/t<sub>RE</sub> bei 80 °C (H<sub>2</sub>-4), 30 kg/t<sub>RE</sub> bei 1000 °C (H<sub>2</sub>-5) und 35 kg/t<sub>RE</sub> bei 1200 °C (H<sub>2</sub>-6); physikalische Enthalpien des Roheisens und der Schlacke sowie die chemische Enthalpie des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffs unberücksichtigt



---

## 5 Simulation und Analyse des Einsatzes von direkt reduziertem Eisen im Hochofen

Im vorliegenden Kapitel werden zunächst die bei der DRI-Produktion emittierten CO<sub>2</sub>-Emissionen berechnet. Anschließend wird der Einsatz der verschiedenen DRI-Arten im Hochofen mit konstanter und variabler Blaskohlemenge simuliert und analysiert. Der Fokus liegt dabei auf der resultierenden Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen unter Berücksichtigung der Emissionen bei der DRI-Produktion. Die mögliche Emissionsminderung wird mit dem Referenzfall verglichen und in Bezug auf den spezifischen DRI- und Wasserstoffbedarf pro vermiedener Tonne CO<sub>2</sub> ausgewertet. Abschließend wird der Einfluss der veränderten Betriebsbedingungen auf die Gesamtenergiebilanz des Hochofens analysiert.

### 5.1 CO<sub>2</sub>-Emissionen der Produktion von direkt reduziertem Eisen

Zunächst werden die Erdgas- und Wasserstoffverbräuche für die verschiedenen DRI-Arten, wie in Abschnitt 3.3.4 beschrieben, berechnet. Wie in Tabelle 5.1 dargestellt, ist der Gesamtenergiebedarf pro Tonne DRI für die DRI-Arten unter maximalem Wasserstoffeinsatz (DRI<sub>2,0</sub> und HBI<sub>0,5</sub>) kleiner als wenn ausschließlich Erdgas eingesetzt wird. Dies ist auch darauf zurückzuführen, dass die Reformierung von Erdgas nicht mehr notwendig ist: Vergleicht man DRI<sub>4,0</sub> und DRI<sub>2,0</sub>, wird der Energiebedarf dadurch um 1,835 GJ/t<sub>DRI</sub> reduziert. Zusätzlich wird der Energiebedarf um 0,133 GJ/t<sub>DRI</sub> verringert, da weniger Eisencarbid nach Gleichung 3.24 auf Seite 84 gebildet wird (vgl. auch Tabelle 3.6 auf Seite 83). Die Tatsache, dass reformiertes CH<sub>4</sub> mehr O<sub>2</sub>-Moleküle als H<sub>2</sub> aufnehmen kann (Verhältnis 4:1), ergibt

wiederum einen Anstieg des Energiebedarfs, genauso wie der Austausch von CO mit H<sub>2</sub> zur Reduktion der Eisenoxide. Schließlich verursacht der niedrigere C-Gehalt eine zusätzliche Einsparung von Erdgas (1,340 GJ/t<sub>DRI</sub>). Je niedriger dieser ist, desto höher ist erwartungsgemäß der Anteil an Wasserstoff, der verwendet werden kann: Wenn ein C-Gehalt von 0,5 Gew.% gewählt wird, kann der Energiebedarf fast vollständig durch Wasserstoff abgedeckt werden. Die daraus resultierenden CO<sub>2</sub>-Emissionen werden auf der Basis des ermittelten Erdgasbedarfs berechnet. Es wird dabei berücksichtigt, dass ein Teil von 91 % des durch CH<sub>4</sub> zugeführten C in das produzierte Fe<sub>3</sub>C übergeht und kein CO<sub>2</sub> generiert. Der verbleibende Anteil an C bewirkt jedoch, dass auch das DRI<sub>2,0</sub> und das HBI<sub>0,5</sub> mit einem kleinen Erdgasanteil noch eine sehr geringe Menge an CO<sub>2</sub>-Emissionen erzeugen. Darüber hinaus entsteht durch das Midrex-HBI, obwohl der Erdgasbedarf für DRI<sub>4,0</sub> und HBI<sub>1,5</sub> als gleich angesehen werden kann, ein deutlich höherer CO<sub>2</sub>-Ausstoß als durch das Energiron-DRI (+20 %). Dies resultiert aus den verschiedenen C-Gehalten beider DRIs.

**Tabelle 5.1.:** Energiebedarf der Produktion verschiedener DRI-Arten und emittierte direkte CO<sub>2</sub>-Emissionen vor Ort (EG: Erdgas)

		DRI <sub>4,0</sub>	DRI <sub>2,0</sub>	HBI <sub>1,5</sub>	HBI <sub>0,5</sub>
Kohlenstoff im DRI	kg/t <sub>DRI</sub>	40,0	20,0	15,0	5,0
Gesamtenergiebedarf	GJ/t <sub>DRI</sub>	10,000	9,396	10,000	8,600
Energiebedarf Nebenaggregate	GJ/t <sub>DRI</sub>	2,500	2,500	2,500	2,500
		(EG)	(H <sub>2</sub> )	(EG)	(H <sub>2</sub> )
Wasserstoffanteil	%	0	85,7	0	96,1
Energ. Wasserstoffbedarf	GJ/t <sub>DRI</sub>	0	8,056	0	8,265
Wasserstoffmasse	kg/t <sub>DRI</sub>	0	67,1	0	68,9
Energ. Erdgasbedarf	GJ/t <sub>DRI</sub>	10,000	1,340	10,000	0,335
Erdgasmasse	kg/t <sub>DRI</sub>	248,8	33,3	248,8	8,3
Masse CH <sub>4</sub> im Erdgas	kg/t <sub>DRI</sub>	198,8	26,6	198,8	6,6
Masse C in CH <sub>4</sub> (Erdgas)	kg/t <sub>DRI</sub>	149,1	20,0	149,1	5,0
Masse C in Fe <sub>3</sub> C (DRI)	kg/t <sub>DRI</sub>	36,4	18,2	13,7	4,6
CO <sub>2</sub> -Emissionen	kg/t <sub>DRI</sub>	413,2	6,6	496,5	1,5

In Hölling et al. [8] wird der Energiebedarf für die Herstellung von Midrex-DRI bzw. -HBI ohne im Produkt verbleibenden Kohlenstoff berechnet. Diese Resultate werden im folgenden mit den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen verglichen. Hölling et al. [8] berechnen einen Wasserstoffbedarf nach Gleichung 2.16 auf Seite 19 von  $635 \text{ m}^3_{\text{H}_2,\text{n}}/\text{t}_{\text{DRI}}$  ( $6,782 \text{ GJ}/\text{t}_{\text{DRI}}$ ). Dabei wird angenommen, dass das Midrex-HBI ausschließlich aus reinem Eisen besteht. Zusätzlich wird ein Energiebedarf zur Erzeugung von Prozesswärme von  $0,828 \text{ GJ}/\text{t}_{\text{DRI}}$  zugrunde gelegt (die Autoren nehmen an, dass keine Energie zur Kühlung des Reaktors benötigt wird). Es ergibt sich insgesamt ein Energiebedarf pro Tonne DRI von  $7,619 \text{ GJ}/\text{t}_{\text{DRI}}$ . Vereinfacht umgerechnet auf einen Eisenanteil von  $89,3 \text{ Gew.}\%$ , wie in dieser Arbeit angenommen, erhält man einen Energiebedarf von  $6,796 \text{ GJ}/\text{t}_{\text{DRI}}$ .

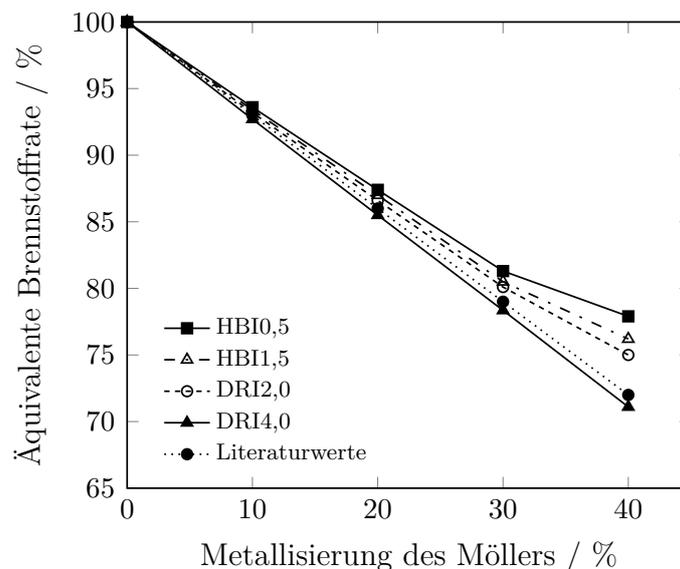
Für die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wird, aus Mangel an verfügbaren Daten, ein Energiebedarf für die Nebenaggregate von  $2,500 \text{ GJ}/\text{t}_{\text{DRI}}$  angenommen. Unter der veränderten Annahme eines niedrigeren Energiebedarfs für die Nebenaggregate und eines HBI-Kohlenstoffgehalts von  $0,0 \text{ Gew.}\%$  wird mit der vorgestellten Berechnungsmethode hingegen ein gesamter Energiebedarf der HBI-Produktion von  $6,492 \text{ GJ}/\text{t}_{\text{DRI}}$  errechnet, welcher lediglich  $4,5 \%$  geringer ist als der von Hölling et al. [8] berechnete Wert. Die Differenz von  $0,304 \text{ GJ}/\text{t}_{\text{DRI}}$  entspricht in etwa den von Hölling et al. [8] angenommenen Verlusten von  $0,374 \text{ GJ}/\text{t}_{\text{DRI}}$  ( $35 \text{ m}^3_{\text{H}_2,\text{n}}/\text{t}_{\text{DRI}}$ ), welche in der hier genutzten Methode nicht berücksichtigt werden bzw. in dem Energiebedarf der Nebenaggregate enthalten sind. Insgesamt sind die präsentierten Ergebnisse also in Übereinstimmung mit von Hölling et al. [8] publizierten Resultaten.

## 5.2 Vergleich von Simulationsergebnissen mit Literaturdaten

In diesem Abschnitt wird die Verwendung verschiedener Arten von DRI als Mollerbestandteil in einem Hochofen untersucht. Die in Abschnitt 3.3.4 definierten DRI-Arten werden dabei in Betracht gezogen und die Ergebnisse werden anhand der äquivalenten Brennstoffrate als Summe des Kokes und verwendeten ERMs mit Werten aus der Literatur verglichen (vgl. Gleichung 3.30 auf Seite 88). Die Brennstoffrate wird hier in  $\%$  angegeben, um die Änderung besser bewerten zu können, während  $100 \%$  einem reinen Koksbetrieb mit  $498,1 \text{ kg}/\text{t}_{\text{RE}}$  Koks und ohne Einsatz von ERM oder DRI entsprechen. In allen Simulationen wird eine konstan-

te Menge an Blaskohle eingesetzt, um möglichst reale Verhältnisse abzubilden. Es wird allerdings eine geringe Menge vorgesehen ( $40 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$ ), um Koksraten unter dem Minimum von  $300 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  bei hohen DRI-Raten zu vermeiden. Auf diese Weise werden zusätzlich die Änderungen des thermischen Zustands des Hochofens auf ein Minimum reduziert, um eine bessere Vergleichbarkeit mit Literaturwerten zu erreichen.

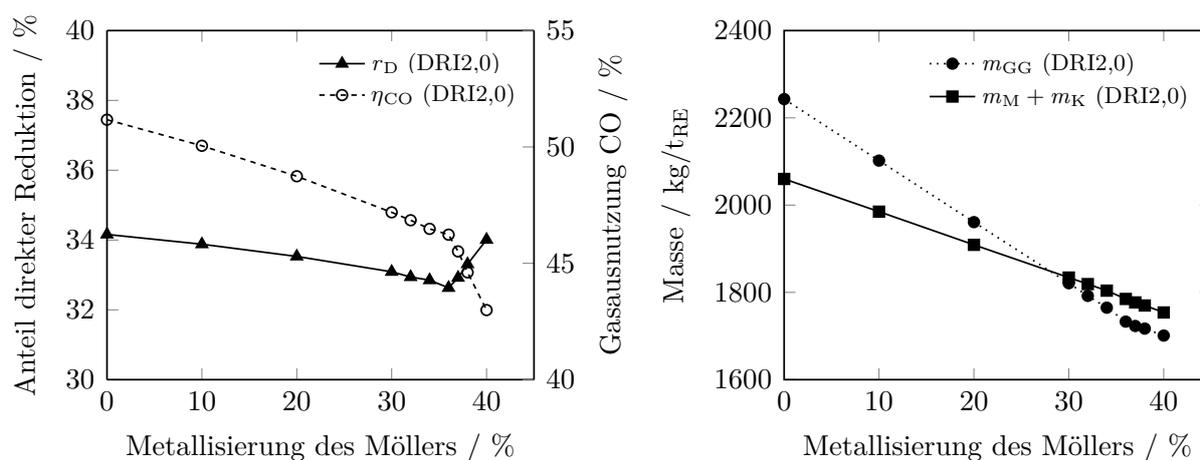
Basierend auf einem Betriebsfall mit  $40 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Blaskohle und  $449,2 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Koks wird die Metallisierung des Möllers allmählich durch die Zufuhr von DRI erhöht, während die Koksrate gleichzeitig angepasst wird, um den Reduktionsmittelbedarf zu erfüllen. Wie bereits erwähnt, wird in der Literatur eine Abnahme der Brennstoffrate von  $7\%$  pro  $10\%$   $M_M$  des Möllers für sowohl Midrex- als auch Energiron-DRI angegeben [92, 96]. Ein  $M_M$  von  $10\%$  entspricht hier den DRI-Mengen  $104,8$ ,  $107,2$ ,  $105,9$  und  $108,3 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  für die DRI-Arten HBI0,5, HBI1,5, DRI2,0 und DRI4,0. Für jedes DRI kann dabei eine Menge an Pellets von  $148 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  ersetzt werden. In Abbildung 5.1 ist der berechnete Brennstoffverbrauch für verschiedene DRI-Arten und -Mengen im Vergleich zu den genannten Literaturwerten als Funktion von  $M_M$  dargestellt. Natürlicherweise sinkt die Brennstoffrate mit einer zunehmenden Metallisierung des Möllers. Je höher der C-Gehalt des DRI ist, desto höher ist die mögliche Reduktion des Brennstoffverbrauchs, da DRI nicht nur als



**Abbildung 5.1.:** Äquivalente Brennstoffrate in Prozent als Funktion der Metallisierung des Hochofenmöllers für verschiedene DRI-Arten (Literaturwerte nach Duarte und Becerra [92] und Midrex Technologies [96]) [22]

vorreduziertes Material, sondern auch als Brennstoff bzw. Reduktionsmittel fungiert: reiner Kohlenstoff oder in Form von  $\text{Fe}_3\text{C}$  wird dem Hochofen zugeführt. Die Abnahme des Brennstoffverbrauchs für ein  $M_M$  von 10 % variiert zwischen 6,4 % für das HBI0,5 bis 7,3 % für das DRI4,0. Die Ergebnisse für das Energiron-DRI (6,6 % und 7,3 %) entsprechen der vorhergesagten Abnahme von 7 % besser als die Ergebnisse für das Midrex-HBI (6,3 % und 6,6 %). Bis zu einem  $M_M$  von 30 % sind die Graphen der Brennstoffraten nahezu linear und die spezifischen Einsparungen sind nahezu konstant: 18,7 % für das HBI0,5 und 21,6 % für das DRI4,0 bei einem  $M_M$  von 30 %. Dies entspricht 6,2 % und 7,2 % pro 10 % Metallisierung. Bis zu diesem Punkt sind die Unterschiede zwischen den Literaturwerten und den berechneten Ergebnissen klein und es findet sich eine gute Übereinstimmung. Allerdings sinken die Steigungen der Graphen mit einem kleinen C-Gehalt merklich mit einer weiter zunehmenden Metallisierung des Möllers; folglich wird die spezifische Abnahme der Brennstoffrate pro Metallisierung des Möllers kleiner. Dieser Effekt wurde bereits von Meysson et al. [42] festgestellt und wird im Folgenden ausführlicher diskutiert.

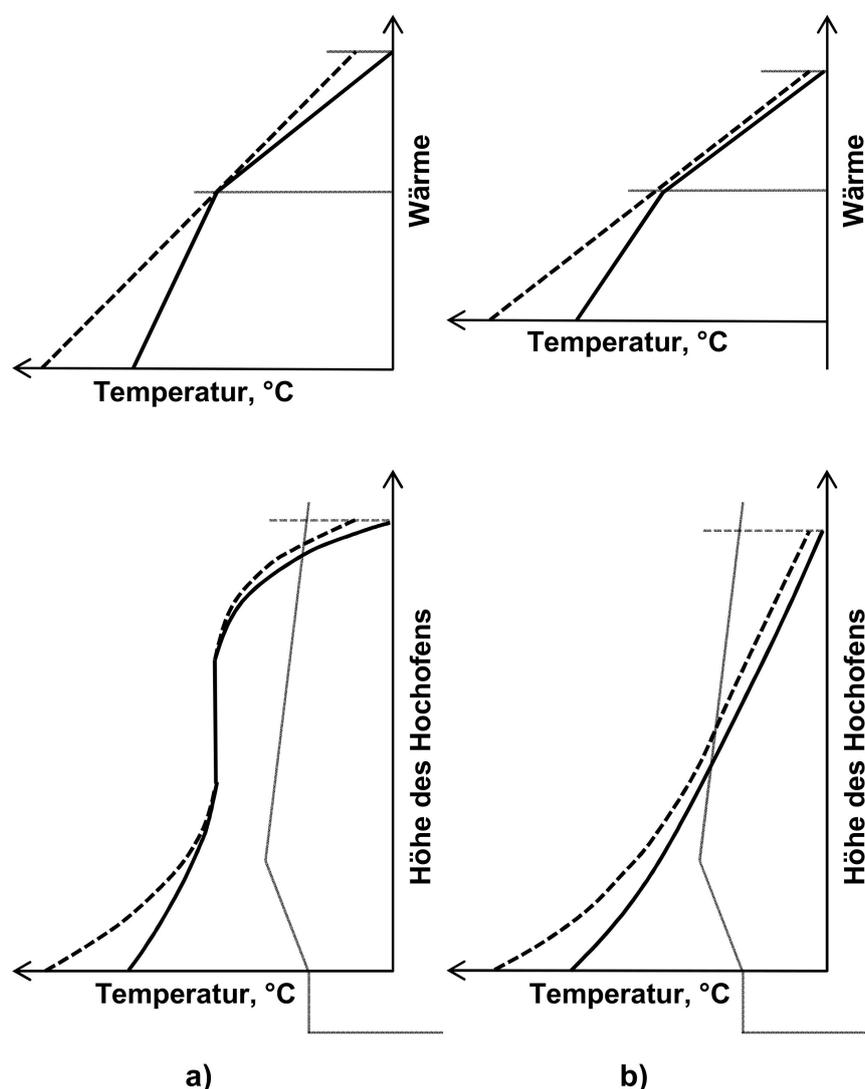
Wenn DRI in einem Hochofen eingesetzt wird, nimmt der Anteil an direkter Reduktion  $r_D$  (vgl. Gleichungen 2.20 und 2.21 auf Seite 22) ab und die Brennstoffrate wird reduziert. Von diesem Effekt berichteten bereits Rist und Meysson [39] und in jüngerer Vergangenheit auch Ujisawa et al. [152]. In Abbildung 5.2 (links) wird dies für den Fall von DRI2,0 als Funktion von  $M_M$  gezeigt. Bis zu einer Metall-



**Abbildung 5.2.:** Anteil direkter Reduktion ( $r_D$ ) und Gasausnutzung des CO ( $\eta_{CO}$ ) (links) sowie Massen des Gichtgases (GG), des Möllers (M) und des Kokses (rechts) als Funktion der Metallisierung des Möllers für die Nutzung von DRI2,0 [22]

sierung von 36 % verringert sich der Anteil direkter Reduktion von 34,2 % (ohne die Verwendung von DRI) auf 32,6 %. In diesem Punkt kann dann eine deutliche Erhöhung der Steigung des Graphen festgestellt werden und  $r_D$  steigt auf einen Wert von 34,0 % bei einem  $M_M$  von 40 % an. Während sowohl  $n_{O,D}$  als auch  $n_{O,total}$  stetig abnehmen, erhöht sich  $r_D$  (vgl. Gleichung 2.20 auf Seite 22). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die spezifische Reduktion der Koksrate pro Menge des metallisierten Möllers von DRI2,0 bei einem  $M_M$  höher als 36 % abfällt (vgl. Tabelle 5.2). Im Ergebnis verringert sich die für die direkte Reduktion verwendete Menge an C, welche gleich  $n_{O,D}$  ist, langsamer als zuvor und als die Stoffmenge an reduziertem Sauerstoff O ( $n_{O,total}$ ). Dies führt zu einer Erhöhung von  $r_D$ . Der Grund für diese Änderung der Koksreduktion wird nachfolgend erläutert.

Wie von Meysson et al. [42] berichtet wurde, bewirkt der Einsatz von DRI eine Verringerung der Gasmenge, die im Hochofen aufsteigt, während die Menge an Möller und Koks gleichzeitig langsamer abnimmt. Dies kann durch die spezifischen Massen von Gichtgas, Möller und Koks veranschaulicht werden (vgl. Abbildung 5.2 (rechts)). Infolgedessen wird im oberen Teil des Hochofens weniger Wärme übertragen und das vertikale Temperaturprofil im Ofen verändert sich, wie in Abbildung 5.3 anhand eines Reichardt-Diagramms aus Meysson et al. [42] schematisch dargestellt ist. Die thermische Reservezone, welche im Hochofen ohne DRI-Einsatz vorhanden ist (Abbildung 5.3 a)), ist beim Betrieb mit DRI nicht klar ausgeprägt und der Möller und Koks erreichen im oberen Teil des Hochofens geringere Temperaturen (Abbildung 5.3 b)). Die Wärmezufuhr durch die Verbrennung des Brennstoffs und den Heißwind nimmt gleichzeitig ab. Ab einem gewissen Punkt genügt die von dem Gas bereitgestellte Wärme nicht mehr, um den Möller und den Koks im oberen Ofen zu erwärmen. An diesem Knickpunkt des Verlaufs von  $r_D$  in Abbildung 5.2 steigt der spezifische Wärmebedarf pro reduzierter Menge an Eisenoxiden bedingt durch die unzureichende Wärmezufuhr an. Dies führt zu einer höheren Koksrate, sodass die spezifische Abnahme des Brennstoffverbrauchs pro zugeführtem metallisiertem Möller kleiner wird, wie bereits von Meysson et al. [42] festgestellt wurde. Der erläuterte Effekt kann auch anhand der Gasausnutzung von CO  $\eta_{CO}$  (vgl. Gleichung 2.18 auf Seite 20) veranschaulicht werden (Abbildung 5.2 (links)): bei einem  $M_M$  von 36 % fällt  $\eta_{CO}$  zügig ab, was bedeutet, dass das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis im Gichtgas schneller als zuvor zunimmt. Dies ist ein deutliches Zeichen dafür, dass mehr Koks verbrannt wird, um die zusätzliche Wärme bereitzustellen, aber das erzeugte CO nicht für die Reduktion verbraucht wird. Der Effekt kann teilweise ausgeglichen werden, wenn der erhöhte Wärmebedarf durch



**Abbildung 5.3.:** Reichardt-Diagramm und qualitativer Temperaturverlauf im Hochofen unter idealisierten Bedingungen hinsichtlich der Wärmeübertragung a) ohne und b) mit Einsatz von DRI (entnommen aus Meysson et al. [42])

Kohlenstoff innerhalb des DRIs kompensiert wird (d. h. zum großen Teil in Form von  $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Je höher der C-Gehalt des DRI ist, desto höher ist die Metallisierung am Knickpunkt des Graphen, der im Rahmen dieser Arbeit als Punkt der minimalen direkten Reduktion bezeichnet wird (PMDR, vgl. Tabelle 5.2). Die ermittelten PMDRs variieren je nach Art des DRI zwischen  $367,0 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  und  $438,8 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$ . Aus Tabelle 5.2 ist ersichtlich, dass die spezifische Reduktion des Brennstoffverbrauchs, wie bereits erwähnt, vor dem Erreichen des PMDR leicht abnimmt. Dies ist auch dem allmählich abnehmenden Verhältnis von Möller und Koks zu aufsteigendem Gas zuzuschreiben. Schließlich soll betont werden, dass der PMDR von der verwen-

deten Menge an ERM abhängt. Je höher die Menge an ERM ist, desto geringer ist die Koksrate sowie, aufgrund des geringeren Anteils an direkter Reduktion, auch der Energiebedarf für die Reduktionsreaktionen. Folglich ist auch die DRI-Menge am PMDR größer, wenn eine größere Menge an ERM verwendet wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Literaturwerte zur Minderung des Brennstoffverbrauchs durch Verwendung von Midrex- und Energiron-DRI als Eingangsmaterial eines Hochofens mit ausreichender Genauigkeit reproduziert werden können. Für jede DRI-Art wird ein PMDR ermittelt. Wie von Meysson et al. [42] berichtet, verliert die Verwendung von DRI allmählich ihren positiven Effekt mit einer zunehmenden DRI-Rate. Es muss an dieser Stelle betont werden, dass die Menge an DRI am PMDR durch viele Faktoren beeinflusst wird, insbesondere solche, die die Kinetik des Hochofens beeinflussen (z. B. Partikelcharakteristiken, Verweilzeit, Temperaturprofil). Diese können nur in vereinfachter Weise innerhalb des angewandten Modells berücksichtigt werden, nämlich durch die Wahl einer bestimmten Koksverteilung im Hochofen (vgl. Abschnitt 3.1.3). Darüber hinaus hat der Wirkungsgrad der Wärmeübertragung im Schacht des Hochofens einen großen

**Tabelle 5.2.:** Punkt der minimalen direkten Reduktion (PMDR) für verschiedene DRI-Arten bei konstantem Einsatz von Blaskohle (40 kg/t<sub>RE</sub>) sowie die Reduktion der äquivalenten Brennstoffrate für verschiedene Metallisierungen des Möllers

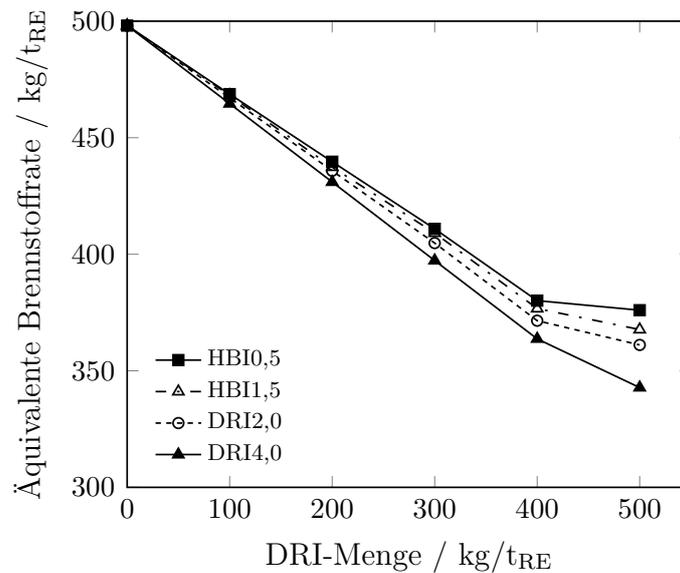
		DRI4,0	DRI2,0	HBI1,5	HBI0,5
Metallisierung des Möllers $M_M$	%	40,5	37,0	36,0	35,0
DRI-Menge	kg/t <sub>RE</sub>	438,8	391,9	386,16	367,0
Blaskohlemenge	kg/t <sub>RE</sub>	40,0	40,0	40,0	40,0
Koksrate	kg/t <sub>RE</sub>	307,9	332,5	339,0	347,3
Reduktion der äq. Brennstoffrate (0-10 % $M_M$ )	%	7,3	6,7	6,6	6,3
Reduktion der äq. Brennstoffrate (10-20 % $M_M$ )	%	7,2	6,6	6,4	6,2
Reduktion der äq. Brennstoffrate (20-30 % $M_M$ )	%	7,2	6,5	6,4	6,1
Reduktion der äq. Brennstoffrate (30-40 % $M_M$ )	%	7,2	5,1	4,3	3,4

Einfluss. Für jeden Hochofen sind also experimentelle Untersuchungen empfehlenswert, um den PMDR zu bestimmen.

### 5.3 Einsatz im Hochofen mit variabler Blaskohlemenge

Ähnlich zur vorherigen Vorgehensweise wird in diesem Abschnitt die Verwendung verschiedener DRI-Arten im Hochofen untersucht. Im Gegensatz zu den vorherigen Berechnungen wird die Koksrate jedoch konstant bei  $300 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  gehalten, während die Menge an eingesetzter Blaskohle in Abhängigkeit von der verwendeten Menge an DRI variiert wird. Die minimale Menge an Koks wird berücksichtigt, weil eine kleine Koksrate in der Regel zu bevorzugen ist. Dieser Ansatz erfordert die Verwendung unterschiedlicher Ersatzverhältnisse  $r$  für jeden Betriebsfall, um die richtige äquivalente Brennstoffrate zu berechnen (vgl. Gleichungen 3.29 und 3.30 auf Seite 88). Die notwendigen Ersatzverhältnisse werden dafür gleichzeitig mit Hilfe von separaten Simulationen berechnet.

Basierend auf dem Basisfall mit  $202,9 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Blaskohle und  $300,0 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  Koks wird die Menge an DRI im Möller allmählich erhöht, wodurch wie zuvor Pellets ersetzt werden. Es ist zu beachten, dass sich dieser Basisfall von dem zuvor verwendeten Referenzfall unterscheidet und nicht als Referenz bei der möglichen Minderung von  $\text{CO}_2$ -Emissionen genutzt wird. Die resultierende äquivalente Brennstoffrate ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Abweichend zu den vorherigen Darstellungen sind die Mengen an DRI nun in  $\text{kg/t}_{\text{RE}}$  angegeben, um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen DRI-Arten zu schaffen. Eine nahezu lineare Abnahme des Brennstoffverbrauchs ist für alle Arten von DRI bis zu einer Menge von  $400 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  festzustellen. Aufgrund der verschiedenen Metallisierungen und C-Gehalten der DRI-Arten werden unterschiedliche Reduktionen des Brennstoffverbrauchs berechnet. Dieser Unterschied ist umso größer, je mehr DRI verwendet wird, weil die absolute Differenz der Menge an C größer wird. Zur Veranschaulichung: Die Koksrate variiert von  $464,6 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  (HBI0,5) bis  $468,7 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  (DRI4,0) bei Verwendung von  $100 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  DRI, aber von  $397,3 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  (HBI0,5) bis  $410,9 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  (DRI4,0) bei Verwendung von  $300 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$ . Wie in ähnlicher Weise in Abbildung 5.1 auf Seite 124 deutlich wird, nehmen die Neigungen der Graphen merklich ab, wenn mehr DRI als  $400 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  zugeführt wird. Das bedeutet, dass die spezifische Brennstoff-



**Abbildung 5.4.:** Äquivalente Brennstoffrate als Funktion der DRI-Menge im Möller für die verschiedenen Arten von DRI [22]

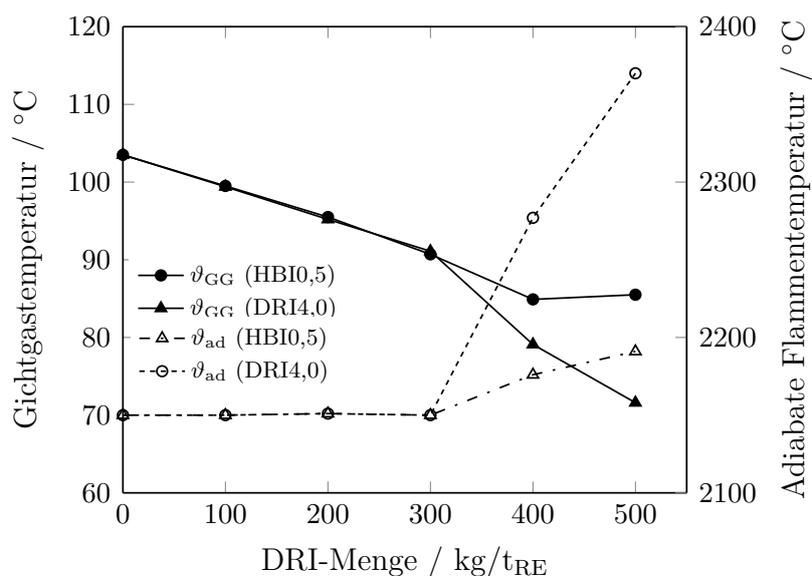
einsparung pro Tonne eingesetztem DRI kleiner wird. Dies geschieht aufgrund des im vorherigen Kapitel diskutierten Effekts: Die PMDRs werden bei einer DRI-Rate nahe bei oder oberhalb von 400 kg/t<sub>RE</sub> erreicht. Wie bereits erläutert, verursachen eine kleinere Koksrate und ein resultierendes höheres ERM/Koks-Verhältnis eine Verschiebung des PMDR zu einer höheren DRI-Rate. Somit sind die DRI-Mengen der für eine konstante Koksrate von 300 kg/t<sub>RE</sub> resultierenden PMDRs sind mehrheitlich größer als die im vorhergehenden Kapitel berechneten Werte (Tabelle 5.3). Interessanterweise ist die Menge an DRI4,0, im Gegensatz zu den anderen DRI-Arten, nahezu gleich für beide Ansätze. Das liegt an dem höheren Potential des DRI4,0, die Brennstoffrate zu reduzieren, welches auf den höheren C-Gehalt zurückzuführen ist, wodurch auch bei konstanter Blaskohlemenge eine niedrige Koksrate erforderlich ist.

Im Folgenden werden nennenswerte Begleiterscheinung diskutiert, die bei der Verwendung von DRI in einem Hochofen auftreten. Zum einen bewirkt sie eine signifikante Abnahme der Gichtgastemperatur, wie in Abbildung 5.5 für die DRI-Arten HBI0,5 und DRI4,0 gezeigt ist. Die Gichtgastemperatur sinkt linear von 103,5 °C auf 85,5 °C bzw. 71,6 °C ab. Dies ist auf die zuvor diskutierte Tatsache zurückzuführen, dass die Möllermenge durch die Nutzung von DRI langsamer kleiner wird als die Gichtgasmenge. Die Möllermenge verringert sich bspw. bei einer Erhöhung der Menge an DRI4,0 von 100 kg/t<sub>RE</sub> auf 200 kg/t<sub>RE</sub> um 37,6 kg/t<sub>RE</sub> von 1573,8 kg/t<sub>RE</sub>

**Tabelle 5.3.:** Punkt der minimalen direkten Reduktion (PMDR) für verschiedene DRI-Arten bei einer konstanten Koksrate von 300 kg/t<sub>RE</sub> und angepasster Blaskohlemenge

		DRI4,0	DRI2,0	HBI1,5	HBI0,5
DRI-Menge	kg/t <sub>RE</sub>	434,5	412,5	409,5	395,0
Metallisierung $M_M$ des Möllers	%	40,1	39,0	38,2	37,7
Blaskohlemenge	kg/t <sub>RE</sub>	44,6	60,0	65,0	71,5
Koksrate	kg/t <sub>RE</sub>	300,0	300,0	300,0	300,0

auf 1536,2 kg/t<sub>RE</sub>, während das Gichtgas um 52,8 kg/t<sub>RE</sub> von 1890,2 kg/t<sub>RE</sub> auf 1837,4 kg/t<sub>RE</sub> reduziert wird. Beide Temperaturkurven verlaufen fast parallel bis zu 300 kg/t<sub>RE</sub> DRI, bevor die Gichtgastemperatur für das DRI4,0 steil abfällt. Da der PMDR des HBI0,5 bei 395,0 kg/t<sub>RE</sub> erreicht ist, steigt die CO-Menge im Gichtgas an, sodass die Temperatur weniger abfällt als für das DRI4,0. Infolgedessen sinkt die Gichtgastemperatur für den Fall von HBI0,5 geringer. Trotz vergleichsweise niedriger Gichtgastemperaturen fallen diese bei allen betrachteten Berechnungen nicht unter den jeweiligen Taupunkt (bei einem Gichtgasdruck von 2,5 bar und Volumenanteilen an Wasser im Gichtgas, die 4,3 Vol.% nicht überschreiten). Bei Betrachtung der Gichtgaszusammensetzung kann eine Abnahme der Volumenanteile

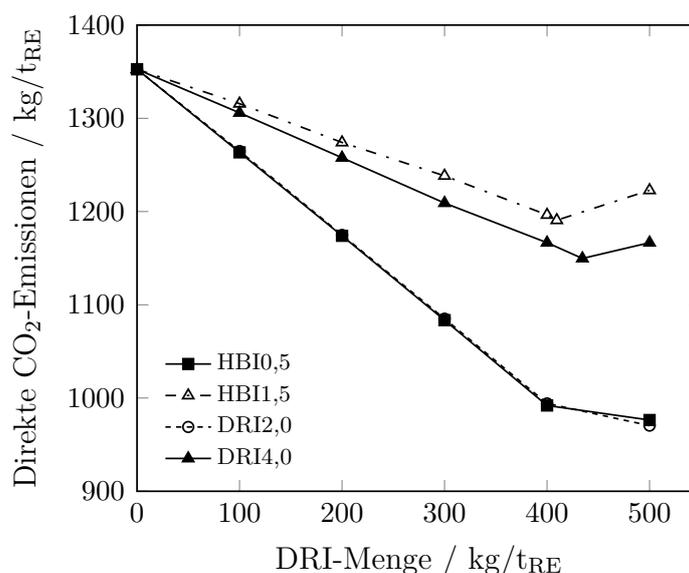


**Abbildung 5.5.:** Gichtgastemperatur ( $\vartheta_{GG}$ ) und adiabate Flammentemperatur ( $\vartheta_{ad}$ ) für verschiedene Mengen der DRI-Arten HBI0,5 and DRI4,0 [22]

teile von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> erkannt werden. Der Anteil an N<sub>2</sub> nimmt dagegen zu. Der Heizwert des trockenen Gichtgases nimmt dementsprechend ab, nämlich von 2641 kJ/kg für den Basisfall auf 2271 kJ/kg (400 kg/t<sub>RE</sub> DRI4,0) und 2317 kJ/kg (400 kg/t<sub>RE</sub> HBI0,5). Darüber hinaus führt eine zunehmende Nutzung von DRI zu einer steigenden AFT, wie auch von Rist und Meysson [39] berichtet wurde. Dies ist darauf zurückzuführen, dass weniger Eisen durch direkte Reduktion reduziert wird und das eine geringere Menge an Blaskohle in die Wirbelzone eingeblasen wird. Die notwendige Sauerstoffanreicherung des Heißwindes sinkt von 5,9 Vol.% (kein DRI) auf 0 Vol.% (400 kg/t<sub>RE</sub> DRI4,0 und HBI0,5). Wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist, steigt die AFT je größer die Reduktion der Brennstoffrate ist, teilweise sogar auf Temperaturen oberhalb von 2300 °C. Somit ist es in wenigen der betrachteten Betriebsfälle erforderlich, Maßnahmen zu treffen, um die AFT zu begrenzen.

Die daraus resultierenden direkten CO<sub>2</sub>-Emissionen vor Ort sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Die angegebenen Werte umfassen die vom Hochofen erzeugten sowie die bei der DRI-Produktion entstehenden Emissionen. Wie erwartet können die Emissionen in ähnlichem Ausmaß wie der Brennstoffverbrauch reduziert werden. Die DRI-Arten, die mit einem hohen Anteil an Wasserstoff produziert werden (d. h. HBI0,5 und DRI2,0), ermöglichen eine deutlich stärkere Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen als das HBI1,5 und das DRI4,0, welche ausschließlich mit Erdgas hergestellt werden (vgl. Tabelle 5.1 auf Seite 122). Die minimalen Emissionen, die innerhalb des betrachteten Bereichs der DRI-Nutzung erreicht werden, sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Interessanterweise werden die geringsten Emissionen für HBI1,5 und DRI4,0 am jeweiligen PMDR erreicht, während die DRI-Produktion mit einem großen Wasserstoffanteil für das HBI0,5 und das DRI2,0 eine weitere Abnahme darüber hinaus ermöglicht. Die niedrigsten CO<sub>2</sub>-Emissionen aller betrachteten Betriebsfälle werden für DRI2,0 berechnet, da diese Art von DRI die höhere Brennstoffeinsparung der mit Wasserstoff erzeugten DRIs ermöglicht.

Schließlich wird die ermittelte Reduktion anhand des spezifischen DRI-Bedarfs pro geminderter Tonne CO<sub>2</sub>-Emissionen (vgl. Gleichung 3.34 auf Seite 89) ausgewertet. Wie in Abbildung 5.7 zu sehen ist, wird für das HBI0,5 und das DRI2,0 ein spezifischer DRI-Bedarf von etwa 1,12 t<sub>DRI</sub>/t<sub>CO<sub>2</sub>,red</sub> vor dem Erreichen des PMDR ermittelt. Der Bedarf bei Verwendung von HBI1,5 und DRI4,0 ist hingegen deutlich höher (2,11 und 2,55 t<sub>DRI</sub>/t<sub>CO<sub>2</sub>,red</sub>). Erwartungsgemäß steigt der DRI-Bedarf oberhalb des PMDR für alle DRI-Arten an. Zur Reduktion der Emissionen ist daher die Verwendung von bis zu ca. 400 kg/t<sub>RE</sub> von HBI0,5 und DRI2,0 empfehlenswert.

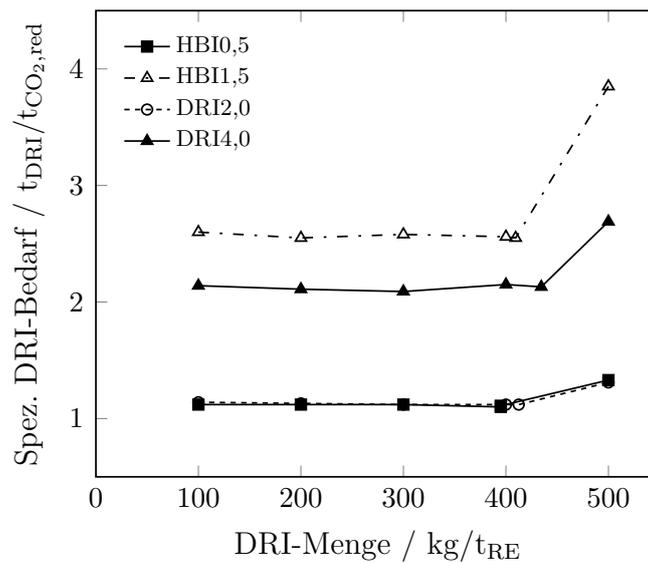


**Abbildung 5.6.:** Direkte CO<sub>2</sub>-Emissionen vor Ort für den Einsatz der verschiedenen DRI-Arten im Hochofen unter Berücksichtigung der Emissionen der DRI-Produktion [22]

Dementsprechend wird für die Betriebsfälle unter Einsatz von 400 kg/t<sub>RE</sub> an HBI0,5 und DRI2,0 die jährliche CO<sub>2</sub>-Vermeidung für einen mittelgroßen Hochofen einer Nennleistung von 6000 t<sub>RE</sub>/24h sowie die notwendige Elektrolyseleistung  $P_E$  zur Herstellung des DRI berechnet, denn in diesen Betriebsfällen ist die größte absolute Emissionsminderung möglich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Es ist eine beachtliche Reduktion von bis zu 26,7% im Verhältnis zum Referenzfall möglich (HBI0,5). Der spezifische Wasserstoffbedarf beträgt dabei 76,5 kg/t<sub>CO<sub>2</sub>,red</sub>. Bemerkenswert ist außerdem, dass der spezifische Bedarf nahezu gleich ist für

**Tabelle 5.4.:** Betriebsfälle mit minimalen direkten CO<sub>2</sub>-Emissionen vor Ort im betrachteten Bereich der DRI-Nutzung (100 kg/t<sub>RE</sub> bis 500 kg/t<sub>RE</sub>) im Vergleich zum Referenzfall (120 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle und 375 kg/t<sub>RE</sub> Koks)

		DRI4,0	DRI2,0	HBI1,5	HBI0,5
Minimale CO <sub>2</sub> -Emissionen	kg/t <sub>RE</sub>	1149,7	970,4	1190,7	976,4
Relative Reduktion	%	15,0	28,3	12,0	27,8
DRI-Menge	kg/t <sub>RE</sub>	434,5	500,0	409,5	500,0
Blaskohlemenge	kg/t <sub>RE</sub>	44,6	52,3	65,0	65,1
Koksrate	kg/t <sub>RE</sub>	300,0	300,0	300,0	300,0



**Abbildung 5.7.:** Spezifischer DRI-Bedarf pro reduzierter Tonne von direkten CO<sub>2</sub>-Emissionen vor Ort für die verschiedenen Arten von DRI [22]

die unterschiedlichen DRI-Mengen (bspw. 77,3 kg/t<sub>CO<sub>2,red</sub></sub> für 100 kg/t<sub>RE</sub> HBI0,5). Durch die Nutzung von 400 kg/t<sub>RE</sub> HBI0,5 und DRI2,0 wird die eingesetzte Möllermenge von 1611 kg/t<sub>RE</sub> auf 1443 kg/t<sub>RE</sub> bzw. 1436 kg/t<sub>RE</sub> reduziert. Dabei wird die Menge an Pellets jeweils von 520 kg/t<sub>RE</sub> auf 0 kg/t<sub>RE</sub> reduziert und zusätzlich die Sintermenge entsprechend angepasst.

Interessanterweise ist die erforderliche Wasserstoffmenge von 27,6 kg/t<sub>RE</sub> ungefähr gleich der für den optimalen Betrieb mit reinem Wasserstoff als ERM unter Ausgangsbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.1). Allerdings gibt es keine unmittelbare Verbindung zwischen beiden Ergebnissen und sie können daher nicht direkt verglichen werden. Darüber hinaus ist die mögliche jährliche Emissionsminderung für den Einsatz von DRI (0,79 Mt CO<sub>2</sub> – eq/a) höher als beim Einblasen von Wasserstoff in die Formenebene unter Ausgangsbedingungen (0,63 Mt CO<sub>2</sub> – eq/a).

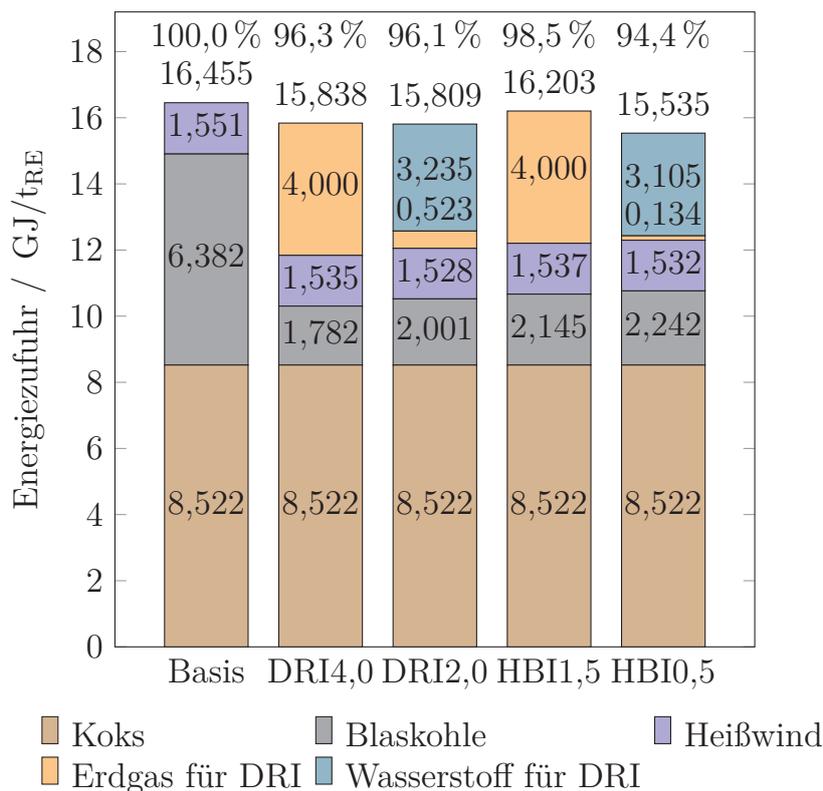
**Tabelle 5.5.:** Betriebsfälle unter Einsatz von jeweils 400 kg/t<sub>RE</sub> DRI2,0 und HBI0,5 sowie resultierende Minderung der direkten CO<sub>2</sub>-Emissionen vor Ort im Vergleich zum Referenzfall (120 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle und 375 kg/t<sub>RE</sub> Koks)

		DRI2,0	HBI0,5
DRI-Menge	kg/t <sub>RE</sub>	400,0	400,0
Möllermenge (inkl. DRI)	kg/t <sub>RE</sub>	1443,0	1435,5
Erdgasbedarf für DRI-Produktion	kg/t <sub>RE</sub>	13,3	3,3
Wasserstoffbedarf für DRI-Produktion	kg/t <sub>RE</sub>	26,8	27,6
Leistung Elektrolyse	MW	388,2	395,4
Stromverbrauch Elektrolyse	GJ/t <sub>RE</sub>	5,53	5,69
Abs. Reduktion der CO <sub>2</sub> -Emissionen	kg/t <sub>RE</sub>	358,4	360,6
Rel. Reduktion der CO <sub>2</sub> -Emissionen	%	26,5	26,7
Spezifischer Wasserstoffbedarf	kg/t <sub>CO<sub>2</sub>,red</sub>	74,8	76,5
Jährliche Emissionsminderung	Mt CO <sub>2</sub> – eq/a	0,785	0,791

## 5.4 Integrierte energetische Betrachtungen im Hüttenverbund

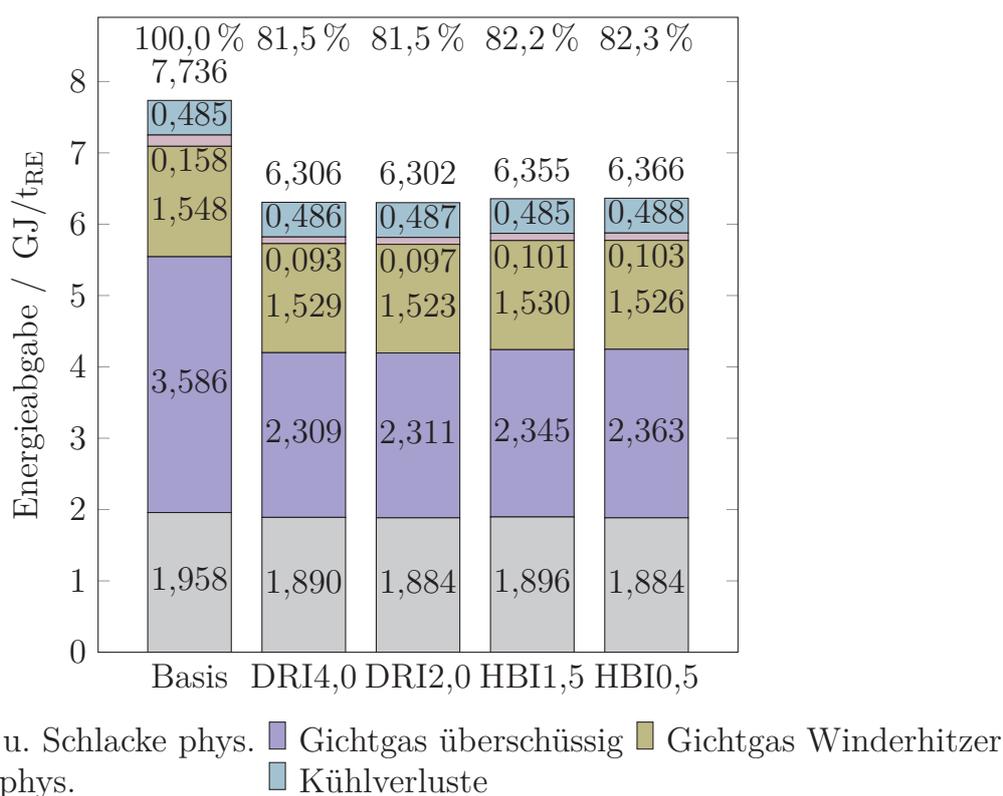
Die Verwendung von DRI in einem Hochofen hat erhebliche Auswirkungen auf das Energiesystem eines integrierten Hüttenwerks. In diesem Abschnitt werden diese durch eine Gesamtenergiebilanz des Prozesses ausgewertet (vgl. Abbildung 3.3 auf Seite 58). Zu diesem Zweck werden die in Abschnitt 5.3 ermittelten Simulationsergebnisse zugrunde gelegt. Basierend auf der Tatsache, dass der Einsatz von bis zu 400 kg/t<sub>RE</sub> als geeignet eingestuft wird, werden die entsprechenden Betriebsfälle für die Analyse in diesem Abschnitt berücksichtigt.

In Abbildung 5.8 sind die dem Hochofen zugeführten spezifischen Energiemengen des Basisfalls (kein DRI, 300 kg/t<sub>RE</sub> Koks, 203 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle) sowie der Simulationen mit 400 kg/t<sub>RE</sub> DRI4,0, DRI2,0, HBI1,5 und HBI0,5 abgebildet. Es ist zu beachten, dass der betrachtete Basisfall sich vom Referenzfall unterscheidet (kein



**Abbildung 5.8.:** Spezifische Energiezufuhr ( $h_{\text{ein}}$ ) für die Verwendung der verschiedenen DRI-Arten (400 kg/t<sub>RE</sub>) im Vergleich zum Basisfall (kein DRI, 300 kg/t<sub>RE</sub> Koks, 203 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle); physikalische Enthalpie des Möllers unberücksichtigt [22]

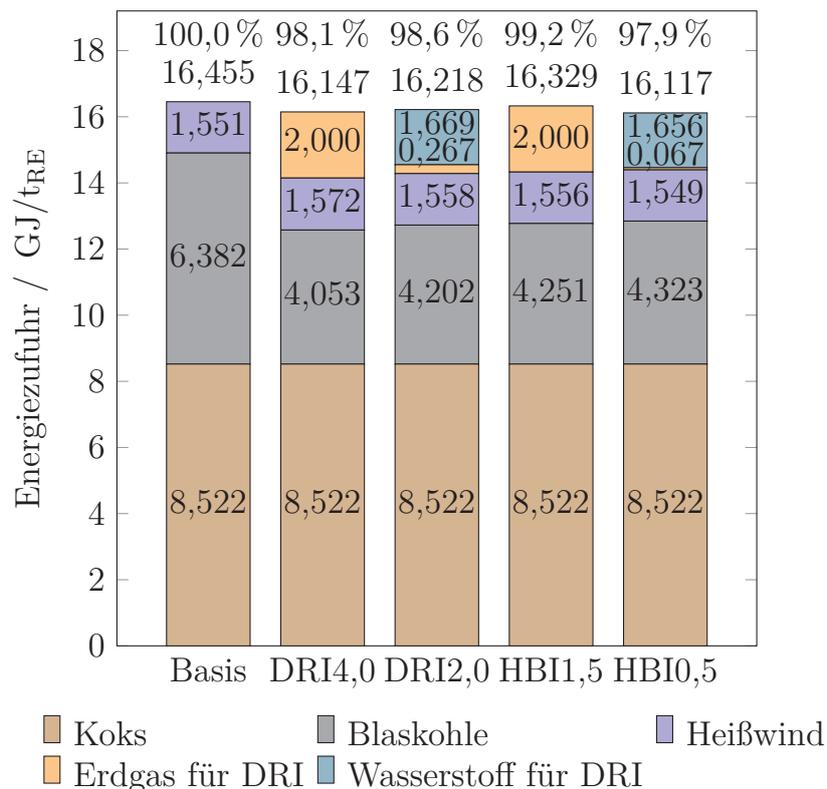
DRI, 375 kg/t<sub>RE</sub> Koks, 120 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle). Zum Vergleich: Der Energieeintrag im Referenzfall beträgt 16,185 GJ/t<sub>RE</sub>. Die in Abbildung 5.8 aufgeführten Mengen an Erdgas und Wasserstoff werden für die Produktion des DRI verwendet und nicht direkt dem Hochofen zugeführt. In Abbildung 5.9 sind die resultierenden austretenden Energiemengen dargestellt; in dieser Grafik wird, wie zuvor, bei der chemischen Energie des Gichtgases zwischen Energie für die Winderhitzer und überschüssiger Energie unterschieden. Letztere wird üblicherweise für die Strom- und Dampferzeugung in einem Kraftwerk verwendet. Wie in Abbildung 5.8 zu sehen ist, nimmt bei Verwendung von DRI der gesamte Primärenergiebedarf pro Tonne Roheisen relativ zu dem Basisfall ab. Allerdings ist diese Abnahme vergleichsweise klein und von ähnlicher Dimension für alle DRI-Arten (0,252-0,920 GJ/t<sub>RE</sub>), während der niedrigste Wert bei der Verwendung von HBI0,5 erreicht wird. Aus Abbildung 5.9 geht hervor, dass die Verwendung von DRI eine signifikante Abnahme der Energieabgabe des Hochofens verursacht, insbesondere der überschüssigen Energie, wäh-



**Abbildung 5.9.:** Spezifische Energieabgabe ( $h_{\text{aus}}$ ) für die Verwendung der verschiedenen DRI-Arten (400 kg/t<sub>RE</sub>) im Vergleich zum Basisfall (kein DRI, 300 kg/t<sub>RE</sub> Koks, 203 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle); chemische Enthalpie des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffs unberücksichtigt [22]

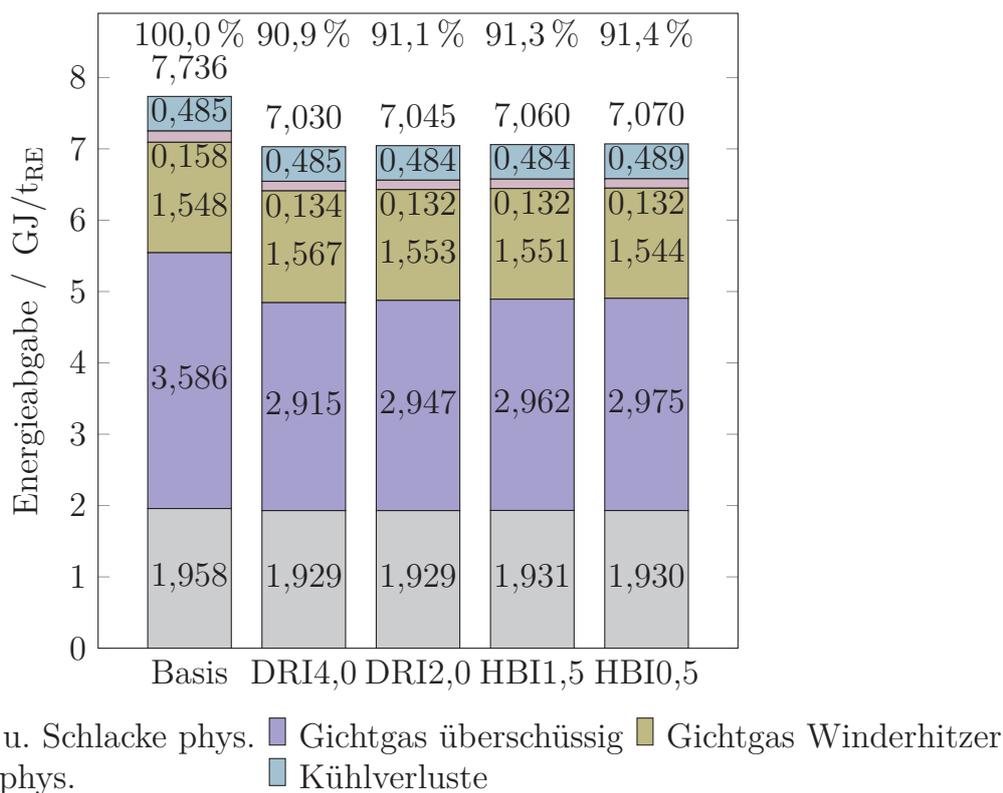
rend der Energieeinsatz nahezu unverändert bleibt. Wie in Abschnitt 5.3 erläutert wird, verursacht die DRI-Nutzung eine wesentliche Verringerung der Gichtgasmenge, die sichtbar wird, wenn man die Gesamtenergiebilanz des Hochofens betrachtet. Die verfügbare überschüssige Energie verringert sich um eine bedeutende Menge von 1,223-1,277 GJ/t<sub>RE</sub> oder 34,1-35,6 % bezogen auf den Basisfall. Es muss davon ausgegangen werden, dass dieses Energiedefizit in einem bestehenden integrierten Hüttenwerk kompensiert werden muss (durch den Kauf von Strom oder Erdgas für das Kraftwerk). Dieses Defizit ist natürlich geringer, wenn man eine kleinere Menge an DRI verwendet, während die Energiezufuhr ähnlich groß ist. Zum Beispiel beträgt die mittlere Energiezufuhr- und -abgabe für 200 kg/t<sub>RE</sub> DRI und HBI 16,203 GJ/t<sub>RE</sub> und 7,051 GJ/t<sub>RE</sub> (2,950 GJ/t<sub>RE</sub> überschüssige Energie), wie den Abbildungen 5.10 und 5.11 zu entnehmen ist.

Es kann gefolgert werden, dass ein Kompromiss zwischen der Reduktion von CO<sub>2</sub>-Emissionen durch den Einsatz von DRI im Hochofen und dem Kauf zusätzlicher Energie für das integrierte Hüttenwerk erreicht werden muss. Beim Vergleich der



**Abbildung 5.10.:** Spezifische Energiezufuhr ( $h_{\text{ein}}$ ) für die Verwendung der verschiedenen DRI-Arten (200 kg/t<sub>RE</sub>) im Vergleich zum Basisfall (kein DRI, 300 kg/t<sub>RE</sub> Koks, 203 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle); physikalische Enthalpie des Möllers unberücksichtigt

Abbildungen 5.8 und 5.9 ist ferner auffällig, dass es einen Unterschied zwischen der Energiezufuhr- und -abgabe für jede Art von DRI gibt. Ohne das Erdgas und den Wasserstoff für die Produktion des DRI zu berücksichtigen, erhöht sich die Differenz von 5,532 GJ/t<sub>RE</sub> (DRI4,0) auf 5,929 GJ/t<sub>RE</sub> (HBI0,5). Dies ergibt sich aus den verschiedenen C-Gehalten der DRIs. Die Energie, die im Hochofen tatsächlich verbraucht wird, ist für alle Arten nahezu gleich, jedoch abhängig vom jeweiligen Fe-Gehalt des DRI.



**Abbildung 5.11.:** Spezifische Energieabgabe ( $h_{\text{aus}}$ ) für die Verwendung der verschiedenen DRI-Arten (200 kg/t<sub>RE</sub>) im Vergleich zum Basisfall (kein DRI, 300 kg/t<sub>RE</sub> Koks, 203 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle); chemische Enthalpie des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffs unberücksichtigt



## 6 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick

Die anthropogen verursachte Emission von Treibhausgasen, im wesentlichen  $\text{CO}_2$ , als Grund des Klimawandels in ausreichendem Maße zu verringern, ist eine der zentralen Aufgaben der Weltgemeinschaft im 21. Jahrhundert. Dabei ist es nicht ausreichend, die Strom- und Wärmeerzeugung zu dekarbonisieren, eine Minderung der Emissionen in anderen Bereichen, wie industriellen Prozessen oder dem Mobilitätssektor, ist ebenso unabdingbar. Die Eisen- und Stahlindustrie ist dabei ein Industriezweig, der prozessbedingt sehr wesentlich auf fossilen Brennstoffen basiert und somit für einen nicht unerheblichen Anteil der anthropogenen Treibhausgasemissionen verantwortlich ist. Der Großteil des Stahls, ungefähr zwei Drittel in Europa, wird dabei heutzutage über die Hochofenroute auf Basis von Koks und Blaskohle erzeugt. Eine vielversprechende Möglichkeit, die  $\text{CO}_2$ -Emissionen in diesem Sektor zu senken, ist der Einsatz von Wasserstoff zur Reduktion von Eisenoxiden. Auf diese Weise kann das Reduktionsmittel Kohlenstoffmonoxid, je nach Art des Prozesses, teilweise oder komplett ersetzt werden. Durch eine Elektrolyse kann der dazu benötigte Wasserstoff nahezu emissionslos produziert werden, wenn regenerativ erzeugter Strom zur Verfügung steht. Dabei ist die alkalische Wasserelektrolyse eine etablierte Technologie zur Erzeugung großer Mengen an Wasserstoff.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Konzepte zum Wasserstoffeinsatz bei der Roheisenerzeugung im Hochofen betrachtet. Zum einen wird das Einblasen von Wasserstoff als ERM in die Formenebene oder den Schacht des Hochofens untersucht. Zum anderen wird der Einsatz von DRI im Hochofen betrachtet, welches zum Großteil mit Wasserstoff hergestellt wird. Beide Konzepte wurden bereits an anderer Stelle theoretisch untersucht, einige wichtige Aspekte jedoch nicht adressiert. So wurden u. a. die Auswirkungen dieser Maßnahmen auf die  $\text{CO}_2$ -Emissionen und

die Gesamtenergiebilanz des Prozesses nicht oder nicht im Detail betrachtet. Weiterhin fand kein Vergleich des Einsatzes unterschiedlicher DRI-Arten statt und der Einfluss verschiedener Einblastemperaturen von Wasserstoff als ERM wurde nicht untersucht. Darüber hinaus wurde die Auswirkung veränderter Betriebsbedingungen hinsichtlich der vorgegebenen AFT auf den Hochofenbetrieb unter Einsatz von Wasserstoff bisher nicht analysiert.

Die beschriebenen Konzepte werden diesbezüglich anhand von Simulationen mit einem Prozessmodell des Hochofens analysiert. Dabei handelt es sich um ein Energie- und Stoffbilanzmodell, das auf Basis von etablierten Stoffdaten und Methoden zur Berechnung chemischer Gleichgewichte erstellt wird. Für die Parametrierung und umfängliche Validierung des Modells werden Betriebsdaten genutzt. Anschließend werden die Annahmen, die Vorgehensweise und die Bewertungsmethoden der Simulationen deutlich herausgestellt und publizierte Betriebsdaten mit beispielhaften Simulationen erfolgreich nachvollzogen. Die Annahmen werden anhand von üblichen Betriebswerten ausgewählt und der Einfluss einiger wesentlicher Eingangsparameter auf wichtige Ausgabewerte (Koksrate, direkte CO<sub>2</sub>-Emissionen, notwendiger Sauerstoffanteil im Heißwind sowie die erforderliche Heißwindmenge u. a.) wird anhand von Sensitivitätsanalysen eingehend untersucht, um die Resultate der Simulationen besser einordnen und bewerten zu können. Dabei stellt sich heraus, dass die qualitativen Sensitivitäten aller betrachteten Ausgabewerte den physikalischen Erwartungen entsprechen. Sie weisen dabei die höchsten Sensitivitäten in Bezug auf die minimale AFT sowie die Heißwindtemperatur auf. Die Auswirkungen einer Änderung der Heißwindtemperatur sowie der Heißwindfeuchte können anhand von publizierten Erfahrungswerten erfolgreich verifiziert werden, während man dem Einfluss der AFT durch die Wahl der zu simulierenden Betriebsfälle gerecht wird.

Aufgrund unzulänglicher Informationen in der Literatur wird eine Methode zur Ermittlung der Zusammensetzung sowie der bei der Produktion anfallenden CO<sub>2</sub>-Emissionen der unterschiedlichen DRI-Arten entwickelt. Dabei werden vier verschiedene DRI-Arten in Betracht gezogen, von denen jeweils zwei durch den Midrex- und den Energiron-Prozess hergestellt werden. Diese DRI-Arten unterscheiden sich dabei in ihrer Zusammensetzung in erster Linie durch den Kohlenstoffgehalt (0,5-4,0 Gew.%). Zwei DRIs werden zum größten Teil auf Basis von Wasserstoff produziert (86 % und 96 %), wobei der verbleibende Anteil an Erdgas dem im DRI enthaltenen Kohlenstoff geschuldet ist. Die anderen zwei DRIs werden hingegen

ausschließlich mit Erdgas hergestellt. Infolgedessen variieren die direkten CO<sub>2</sub>-Emissionen vor Ort, die bei der Herstellung einer Tonne DRI emittiert werden, zwischen 2 kg/t<sub>DRI</sub> und 497 kg/t<sub>DRI</sub>.

Die CO<sub>2</sub>-Emissionen des Hochofenprozesses werden unter Berücksichtigung einer vollständigen Verbrennung des aus dem Hochofen austretenden Gichtgases berechnet. Dabei wird nicht berücksichtigt, inwiefern das Gichtgas innerhalb des integrierten Hüttenwerks verwendet wird. Die resultierenden Emissionen pro Tonne Rohstahl und Tonne Endprodukt können darauf aufbauend in einem nächsten Schritt bestimmt werden.

Für die Untersuchung des Einsatzes von Wasserstoff als ERM wird zunächst das Einblasen in die Formenebene unter gewöhnlichen Bedingungen betrachtet, welche beim Betrieb mit Blaskohle und Koks herrschen (minimale AFT von 2150 °C und Heißwindfeuchte von 15 g/m<sup>3</sup><sub>HW,n</sub>).

Dazu wird das Einblasen von verschiedenen Mengen an Wasserstoff und Wasserstoff in Kombination mit Blaskohle bei unterschiedlichen Einblastemperaturen simuliert (80, 500, 1000 und 1200 °C). Die Ergebnisse zeigen, dass der Koksbedarf pro Tonne Roheisen durch diesen Ansatz erheblich gesenkt werden kann und die CO<sub>2</sub>-Emissionen des Prozesses reduziert werden. Zur Bewertung der verschiedenen Betriebsfälle mit unterschiedlichen Wasserstoffmengen wird der spezifische Wasserstoffbedarf pro vermiedener Tonne CO<sub>2</sub> als ein zentrales Bewertungskriterium verwendet. Erwartungsgemäß bewirkt eine höhere Einblastemperatur eine größere Abnahme der erforderlichen Koksrate, da dem Hochofen durch den Wasserstoff auch sensible Wärme zugeführt wird. Im Ergebnis wird für einen optimalen Betrieb eine Menge von 27,5 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff bei einer Einblastemperatur von 1200 °C ermittelt (25,0 kg/t<sub>RE</sub> bei 1000 °C). Der spezifische Wasserstoffbedarf beträgt dabei 95,0 kg/t<sub>CO<sub>2</sub>,red</sub> (100,8 kg/t<sub>CO<sub>2</sub>,red</sub> bei 1000 °C). Es kann außerdem ermittelt werden, dass der kombinierte Betrieb mit Wasserstoff und Blaskohle als ERM im Hinblick auf die Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen weniger vorteilhaft ist. Bei den optimalen Betriebsbedingungen mit einer Wasserstoffmenge von 27,5 kg/t<sub>RE</sub> werden die CO<sub>2</sub>-Emissionen relativ zu einem Referenzfall (375 kg/t<sub>RE</sub> Koks, 120 kg/t<sub>RE</sub> Blaskohle) um einen Anteil von 21,4 % gemindert (18,3 % bei 1000 °C). Dies entspricht einer jährlichen Minderung von 0,63 Mt CO<sub>2</sub> – eq/a für einen mittelgroßen Hochofen einer Nennleistung von 6000 t<sub>RE</sub>/24h.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wird die Gesamtenergiebilanz des Hochofens analysiert. Diese ändert sich bei einem Betrieb mit Wasserstoff nicht wesentlich

im Vergleich zum Referenzfall. Der Einsatz von Wasserstoff führt jedoch zu einer starken Veränderung der Gichtgaszusammensetzung und dessen Auswirkungen innerhalb eines integrierten Hüttenwerks ist zu berücksichtigen.

Anschließend wird der Einfluss der zugrunde liegenden AFT als wichtiger Parameter des Hochofenbetriebs analysiert. Es ist festzustellen, dass die vorgegebene minimale AFT erwartungsgemäß eine große Auswirkung auf die mögliche Emissionsreduktion hat. Dementsprechend wird in einem nächsten Schritt das Einblasen von Wasserstoff verschiedener Einblastemperaturen unter angepassten Betriebsbedingungen simuliert, welche üblicherweise beim Betrieb mit Erdgas und Koks herrschen (minimale AFT von 1900 °C und Heißwindfeuchte von 5 g/m<sup>3</sup><sub>HW,n</sub>). Alle übrigen Eingangsparameter bleiben unverändert und eine gleichzeitige Nutzung von Blaskohle wird aufgrund der zuvor erläuterten Erkenntnisse und vor dem Hintergrund der niedrigen AFT nicht in Betracht gezogen. Unter diesen Bedingungen kann im optimalen Betrieb hinsichtlich des spezifischen Wasserstoffbedarfs eine größere Menge eingeblasen werden: 35,0 kg/t<sub>RE</sub> einer Einblastemperatur von 1200 °C (30,0 kg/t<sub>RE</sub> bei 1000 °C). Die CO<sub>2</sub>-Emissionen können in diesem Betriebsfall um beträchtliche 28,5 % relativ zum Referenzfall reduziert werden (23,2 % bei 1000 °C), was für einen mittelgroßen Hochofen einer jährlichen Minderung von 0,84 Mt CO<sub>2</sub> – eq/a entspricht. Der spezifische Wasserstoffbedarf beträgt in diesem Betriebspunkt 90,9 kg/t<sub>CO<sub>2</sub>,red</sub> (95,6 kg/t<sub>CO<sub>2</sub>,red</sub> bei 1000 °C). Bemerkenswert ist dabei, dass das Minimum des spezifischen Wasserstoffbedarfs in Abhängigkeit der eingesetzten Menge unter angepassten Betriebsbedingungen deutlich weniger ausgeprägt ist als unter Ausgangsbedingungen. Dies bedeutet, dass die angepassten Betriebsbedingungen für einen Betrieb mit Wasserstoffmengen, welche geringer als im optimalen Betrieb sind, vorteilhaft sind.

Schließlich wird vergleichend das Einblasen von Wasserstoff in den Schacht des Hochofens analysiert. Für diese Berechnungen gelten die Ausgangsbedingungen (minimale AFT von 2150 °C und Heißwindfeuchte von 15 g/m<sup>3</sup><sub>HW,n</sub>) und der Wasserstoff wird dem Gleichgewichtsreaktor einer Temperatur von 949 °C mit den Einblastemperaturen wie zuvor zugeführt. Da dies bei einem Betrieb ohne ERM unzulässig hohe AFTs bewirken würde, wird gleichzeitig eine möglichst kleine Menge an Blaskohle zur Regulierung der Flammentemperatur genutzt (50 kg/t<sub>RE</sub>). Aus den Simulationsergebnissen geht hervor, dass das Einblasen in den Schacht nahezu die gleiche Emissionsreduktion ermöglicht, wie das Einblasen in die Formenebene bei angepassten Betriebsbedingungen. Dies ist folgerichtig, da durch beide Prozessrou-

ten auf verschiedene Weisen die durch die Vorgabe der unteren Grenze der AFT resultierende thermische Limitierung umgangen wird.

Für die geschilderte Wasserstoffmenge ist im optimalen Betrieb unter Ausgangsbedingungen eine Wasserelektrolyse einer Leistung von 394 MW erforderlich (1200 °C), während unter angepassten Betriebsbedingungen und einer Einblastemperatur von ebenfalls 1200 °C eine Elektrolyseleistung von 501 MW benötigt wird. In Anbetracht dieser Größenordnung der Elektrolysesysteme ist möglicherweise eine Elektrolyse von niedrigerer Leistung und ein Betrieb unter angepassten Betriebsbedingungen angemessen, welcher auch geringe spezifische Wasserstoffbedarfe bei kleinen eingeblasenen Mengen ermöglicht.

Danach wird basierend auf den berechneten CO<sub>2</sub>-Emissionen der DRI-Produktion der Einsatz der verschiedenen DRI-Arten im Hochofen simuliert. Dabei können bezüglich der resultierenden Abnahme der Brennstoffrate publizierte Daten bis zu einer DRI-Menge von 400 kg/t<sub>RE</sub> reproduziert werden. Über diesen Punkt hinaus (die genaue DRI-Menge hängt von der Art des verwendeten DRIs und Menge an ERMs ab) wird eine Abnahme der spezifischen Brennstoffeinsparung pro DRI-Menge festgestellt. Diese Tatsache ist auf veränderte Bedingungen bezüglich der Wärmeübertragung im oberen Teil des Hochofens zurückzuführen. Allerdings kann die pro Tonne Roheisen erforderliche Koksmenge durch diese Maßnahme erheblich gesenkt werden. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen des Prozesses werden auf diese Weise um 0,4-0,9 t pro Tonne eingesetztem DRI reduziert. Dabei sind die bei der DRI-Produktion anfallenden Emissionen bereits inbegriffen.

Darauf aufbauend wird die effizienteste Betriebsweise ermittelt, um eine möglichst große Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen zu erreichen: Mit 400 kg/t<sub>RE</sub> einer der beiden DRI-Arten, welche mit einem großen Anteil an Wasserstoff produziert werden, kann in einem mittelgroßen Hochofen eine jährliche Minderung von 0,79 Mt CO<sub>2</sub> – eq/a erreicht werden. Die Emissionen werden dabei um 26,5-26,7 % gegenüber dem Referenzfall reduziert. Die Produktion des notwendigen DRIs beinhaltet eine Verwendung von 3,3-13,3 kg/t<sub>RE</sub> Erdgas und 26,8-27,6 kg/t<sub>RE</sub> Wasserstoff, sodass eine Elektrolyseleistung von 388-395 MW erforderlich ist. Der spezifische Wasserstoffbedarf beträgt 74,8-76,5 kg/t<sub>CO<sub>2</sub>,red</sub>. Bei Nutzung eines DRIs, das hingegen ausschließlich mit Erdgas produziert wird, können die CO<sub>2</sub>-Emissionen um bis zu 13,8 % gesenkt werden (400 kg/t<sub>RE</sub> DRI).

Basierend auf einem Betrieb mit  $400 \text{ kg/t}_{\text{RE}}$  der verschiedenen DRI-Arten wird die Gesamtenergiebilanz des Hochofens analysiert. Es wird dabei festgestellt, dass, während die Energiezufuhr um nicht mehr als  $5,6\%$  sinkt, die Energieabgabe des Hochofens signifikant abnimmt (bis zu  $17,7\%$ ), was hauptsächlich auf eine geringere Gichtgasmenge zurückzuführen ist. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die DRI-Nutzung eine merkliche Abnahme der Gichtgastemperatur und eine wesentliche Änderung der Gichtgaszusammensetzung bewirkt. Daher müssen die Auswirkungen dieser veränderten Bedingungen auf das integrierte Hüttenwerk sorgfältig evaluiert werden.

Für beide Konzepte ist ein vergleichsweise großer alkalischer Wasserelektrolyseur erforderlich und die Verfügbarkeit von emissionslos erzeugtem Strom ist eine wichtige Voraussetzung. Die Reduktion der Emissionen um  $21,4\%$  unter Ausgangsbedingungen würde bspw. spezifische  $\text{CO}_2$ -Emissionen pro für die Elektrolyse eingesetzter Kilowattstunde Strom von  $184 \text{ g/kWh}$  ermöglichen, bevor die Minderung durch die Emissionen bei der Stromerzeugung ausgeglichen wird. Die spezifischen  $\text{CO}_2$ -Emissionen pro Kilowattstunde des deutschen Strommixes betragen im Jahr 2016 hingegen  $527 \text{ g/kWh}$ . Diese kurze Rechnung unterstreicht die genannte Notwendigkeit für regenerativ produzierten Strom.

Laut den vorliegenden Erkenntnissen wird durch das Einblasen von  $90,9\text{-}100,8 \text{ kg}$  Wasserstoff eine Tonne  $\text{CO}_2$  vermieden (hier sind nur Einblastemperaturen von  $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$  berücksichtigt). Diese Resultate können mit der theoretischen stöchiometrischen Untergrenze von  $91 \text{ kg}$  verglichen werden (mit  $4 \text{ kg H}_2$  können bei vollständiger Verbrennung  $44 \text{ kg CO}_2$  vermieden werden). Die angegebenen Werte werden allerdings nicht nur stöchiometrisch erreicht, sondern auch durch die einhergehende Wärmezufuhr. Durch den Einsatz von mit größtenteils durch Wasserstoff produziertem DRI kann im besten Fall ein spezifischer Wasserstoffbedarf von  $74,8 \text{ kg/t}_{\text{CO}_2,\text{red}}$  erreicht werden.

Ökonomische Untersuchungen der Konzepte werden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. In Anbetracht der Produktionskosten großer Wasserelektrolyseure von derzeit  $5\text{-}8 \text{ €/kg}_{\text{H}_2}$  und künftig möglicherweise  $3\text{-}6 \text{ €/kg}_{\text{H}_2}$  wird jedoch deutlich, dass die Vermeidung von  $\text{CO}_2$ -Emissionen der Roheisenerzeugung mit Hilfe von Wasserstoff hohe Kosten verursacht. Dennoch sehen manche Studien eine Marktfähigkeit von Direktreduktionsprozessen auf Wasserstoffbasis ab dem Jahr 2030. Dafür werden vermutlich Förderinstrumente erforderlich sein. Denkbar ist für die betrachteten Konzepte auch eine Nutzung anderer Märkte. Der Elektrolyseur

könnte etwa flexibel und netzdienlich betrieben werden, um Systemdienstleistungen zu erbringen. In Verbindung mit einem Wasserstoffspeicher könnte dabei die kontinuierliche Versorgung des Hochofens gesichert werden.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass mit dem verwendeten Prozessmodell kein vollständig exaktes Abbild der Realität möglich ist, da gewisse Vereinfachungen getroffen werden müssen. Hier ist zum einen hervorzuheben, dass die Kinetiken der ablaufenden Reaktionen nur in begrenztem Umfang berücksichtigt werden. Außerdem werden vereinfachend isotherme Gleichgewichtsreaktoren genutzt, auch wenn das vertikale Temperaturprofil des Hochofens sich in manchen Betriebsfällen möglicherweise etwas anders ausprägen würde. Weiterhin stellen die auf der Modellierung aufbauenden Simulationen eine Extrapolation über bekannte Betriebszustände hinaus dar, welche durch experimentelle Untersuchungen zu überprüfen sind. Es handelt sich bei den Berechnungen also, trotz einer fundierten Prozessmodellierung, um Prognosen.

Vor dem Hintergrund der dargestellten Ergebnisse und angesichts der Tatsache, dass einige Hochöfen schon mit hohen Mengen an Wasserstoff in Form von Erdgas betrieben werden und in anderen Hochöfen der Einsatz von DRI bereits erfolgreich erprobt wurde, stellen die hier untersuchten Konzepte dennoch mögliche Maßnahmen dar, um die CO<sub>2</sub>-Emissionen des Hochofens und der Roheisenerzeugung wesentlich zu reduzieren. Den Technologien kann ein großes Potential zugeschrieben werden, da die Hochofen/Konverterroute etwa zwei Drittel der jährlichen Stahlproduktion in Europa ausmacht. Außerdem erfordern diese Prozessrouten lediglich technische Neuerungen mit verhältnismäßig geringem Aufwand.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Konzepte, ihre Auswirkungen auf den Hochofenprozess sowie die resultierende Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen umfänglich analysiert. Die vorliegenden Ergebnisse bilden somit eine wichtige Grundlage für weitere Forschung sowie eine künftige technische Umsetzung. Empfehlenswert ist das Einblasen von Wasserstoff als ERM unter angepassten Betriebsbedingungen sowie die Nutzung von Wasserstoff zur DRI-Produktion, da auf diese Weise auch beim Einsatz von kleinen Wasserstoffmengen geringe spezifische Wasserstoffbedarfe erreicht werden können (74,8-90,9 kg/t<sub>CO<sub>2</sub>,red</sub>).

Vor einer Realisierung der Konzepte sind jedoch verschiedene Aspekte zu berücksichtigen und wissenschaftlich zu untersuchen. Im ersten Schritt ist die technische Umsetzung des Einblasens von heißem Wasserstoff in den Hochofen zu untersuchen.

Zum einen sollte dazu das Erhitzen von reinem Wasserstoff auf Temperaturen oberhalb von 1000 °C auf Basis von Prozessgasen (Gichtgas) in einem mit Winderhitzern vergleichbaren Brennschacht betrachtet und erprobt werden. Auf diese Weise könnte, wie in dieser Arbeit angenommen, zusätzlich verfügbare Gichtgasenergie diskontinuierlich im Batchbetrieb direkt für die Erhitzung genutzt werden. Alternativ ist eine elektrische Prozessgaserhitzung denkbar und ebenfalls zu erproben. Zum anderen ist ein unter sicherheitstechnischen Aspekten geeignetes Verfahren zum Einblasen des Wasserstoffs über die Blasformen in die Formenebene oder über ein ähnliches System in den Schacht des Hochofens zu entwickeln, wozu jeweils bereits Vorarbeiten existieren.

Anschließend muss der Einfluss der veränderten Gichtgaszusammensetzung auf den Energiehaushalt des jeweiligen integrierten Hüttenwerks sowie die vorhandene Verbrennungs- (u. a. Gasbrenner und Brennkammern) und Abgasreinigungstechnik analysiert werden. Darauf aufbauend können möglicherweise erforderliche Umbaumaßnahmen erkannt und umgesetzt werden.

Schließlich stellt sich die Frage nach der Verfügbarkeit von regenerativ erzeugtem Strom sowie den Kosten der Wasserstoffproduktion via Elektrolyse. Hier ist insbesondere zu ermitteln, inwieweit und durch welche Förderinstrumente das produzierende Gewerbe der Eisen- und Stahlindustrie unterstützt werden kann, um eine intensive Nutzung von Wasserstoff als Reduktionsmittel umzusetzen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die betrachteten Prozessrouten aussichtsreiche Möglichkeiten bieten, die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Produktion von Roheisen substanziell zu mindern. Wie dargestellt, bringt eine Realisierung einige Herausforderungen mit sich, jedoch ist eine Umstellung bestehender Produktionsprozesse in der untersuchten oder einer ähnlichen Form mittelfristig notwendig, um die Eisen- und Stahlerzeugung mit den weltweiten Klimaschutzziele in Einklang zu bringen. Langfristig sollte eine nachhaltige Stahlproduktion auf Basis von ausschließlich mit Wasserstoff betriebenen Direktreduktionsprozessen in Verbindung mit EAFs angestrebt werden.

# A Modellierung und Simulation

## A.1 Modellbeschreibung

**Tabelle A.1.:** Berücksichtigte Komponenten und FactSage-Datenbanken

Phase	FactSage-Datenbank	Komponenten
Gas	FactPS	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, SiO
Roheisen	FTmisc (Grundphase: Fe-liq)	Fe, C, Si, Mn
Schlacke	FToxid (Grundphase: A-Slag-liq)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , CaO, FeO, MgO
Feststoff	FactPS, FStel, FToxid	C, Fe, FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> C, FeSi, Si, SiO <sub>2</sub> , Mg, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ca, CaO, CaCO <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MnO, Mn

## A.2 Parametrierung, Validierung und Simulation

**Tabelle A.2.:** Eingangsparameter und Ausgabewerte der Parametrierung und Validierung im Abschnitt 3.2

Eingangsparameter	
Heißwindbestandteile (N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Druck des Heißwinds	bar
Druck des Gichtgases	bar
Möllerbestandteile (Pellets, Sinter usw.) und ihre Zusammensetzung (FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> C, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, CaCO <sub>3</sub> , MgO, MnO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Koksbestandteile inkl. flüchtiger Bestandteile und Asche (C, N, H, O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO, H <sub>2</sub> O)	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Bestandteile der Ersatzreduktionsmittel (C, N/N <sub>2</sub> , H/H <sub>2</sub> , O/O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, CaCO <sub>3</sub> , MgO)	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Temperaturen aller Edukte des Hochofens (Möllerbestandteile, Koks, Ersatzreduktionsmittel, Heißwind)	°C
Ausgabewerte	
Roheisenbestandteile (Fe, C, Si, Mn)	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Abstichtemperatur	°C
Gichtgastemperatur	°C
Gichtgasbestandteile (CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> )	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Schlackenbestandteile (SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO)	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Adiabate Flammentemperatur	°C
Kühlverluste	MJ/t <sub>RE</sub>

**Tabelle A.3.:** Betriebsdaten Hochofen 1 (Wertebereich von 12 Betriebsfällen) - Teil 1

Prozessgröße	Einheit	Wertebereich
Spezifische Erzeugung	$t_{RE}/h$	202-227
Koksmenge (trocken)	$kg/t_{RE}$	337-374
Blaskohlemenge (trocken)	$kg/t_{RE}$	104-150
Erdölmenge	$kg/t_{RE}$	0-13
Kunststoffmenge	$kg/t_{RE}$	0
Reduktionsmittel gesamt (trocken)	$kg/t_{RE}$	509-519
Kühlverluste	$MJ/t_{RE}$	366-528
Windmenge (ohne Sauerstoff)	$m_n^3/t_{RE}$	871-1017
Windtemperatur	$^{\circ}C$	1135-1196
Mischwindfeuchte	$g/m_n^3$	9,9-19,5
Sauerstoffgehalt Wind	Vol. %	23,0-25,8
Winddruck (absolut)	bar	4,0-4,4
Gichtgasmenge	$m_n^3/t_{RE}$	1392-1569
Gichtgastemperatur	$^{\circ}C$	81-119
Gichtgasdruck (absolut)	bar	2,3-2,7
CO-Anteil Gichtgas (trocken)	Vol. %	21,3-25,4
CO <sub>2</sub> -Anteil Gichtgas (trocken)	Vol. %	21,9-23,5
H <sub>2</sub> -Anteil Gichtgas (trocken)	Vol. %	3,9-4,6
N <sub>2</sub> -Anteil Gichtgas (trocken)	Vol. %	43,8-47,7
C-Anteil Roheisen	Gew. %	4,46-4,66
Si-Anteil Roheisen	Gew. %	0,52-0,64
Mn-Anteil Roheisen	Gew. %	0,11-0,17
Roheisentemperatur	$^{\circ}C$	1450-1468
Schlackenmenge	$kg/t_{RE}$	265-295
CaO-Anteil Schlacke	Gew. %	38,2-39,8
MgO-Anteil Schlacke	Gew. %	6,7-9,1
SiO <sub>2</sub> -Anteil Schlacke	Gew. %	38,3-39,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Anteil Schlacke	Gew. %	10,3-11,3

**Tabelle A.4.:** Betriebsdaten Hochofen 2 (Wertebereich von 4 Betriebsfällen) - Teil 1

Prozessgröße	Einheit	Wertebereich
Spezifische Erzeugung	t <sub>RE</sub> /h	75-89
Koksmenge (trocken)	kg/t <sub>RE</sub>	401-427
Blaskohlemenge (trocken)	kg/t <sub>RE</sub>	0
Erdölmenge	kg/t <sub>RE</sub>	35-54
Kunststoffmenge	kg/t <sub>RE</sub>	2-5
Reduktionsmittel gesamt (trocken)	kg/t <sub>RE</sub>	456-472
Kühlverluste	MJ/t <sub>RE</sub>	165-209
Windmenge (ohne Sauerstoff)	m <sub>n</sub> <sup>3</sup> /t <sub>RE</sub>	1022-1037
Windtemperatur	°C	1019-1074
Mischwindfeuchte	g/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>	21,1-29,8
Sauerstoffgehalt Wind	Vol. %	22,6-23,1
Winddruck (absolut)	bar	1,77-1,84
Gichtgasmenge	m <sub>n</sub> <sup>3</sup> /t <sub>RE</sub>	1570-1589
Gichtgastemperatur	°C	73-83
Gichtgasdruck (absolut)	bar	1,32
CO-Anteil Gichtgas (trocken)	Vol. %	22,5-22,9
CO <sub>2</sub> -Anteil Gichtgas (trocken)	Vol. %	22,3-22,7
H <sub>2</sub> -Anteil Gichtgas (trocken)	Vol. %	3,1-3,6
N <sub>2</sub> -Anteil Gichtgas (trocken)	Vol. %	44,7-45,2
C-Anteil Roheisen	Gew. %	4,26-4,44
Si-Anteil Roheisen	Gew. %	0,64-0,69
Mn-Anteil Roheisen	Gew. %	0,06-0,08
Roheisentemperatur	°C	1430-1454
Schlackenmenge	kg/t <sub>RE</sub>	213-252
CaO-Anteil Schlacke	Gew. %	38,5-39,1
MgO-Anteil Schlacke	Gew. %	7,6-8,6
SiO <sub>2</sub> -Anteil Schlacke	Gew. %	39,0-39,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Anteil Schlacke	Gew. %	10,5-11,2

**Tabelle A.5.:** Betriebsdaten Hochofen 1 (Wertebereich von 12 Betriebsfällen) - Teil 2

Prozessgröße	Einheit	Wertebereich
Menge Pellets	kg/t <sub>RE</sub>	464-658
Menge Stückerze	kg/t <sub>RE</sub>	167-445
Menge Sinter	kg/t <sub>RE</sub>	573-827
Menge Kalkstein	kg/t <sub>RE</sub>	15-41

**Tabelle A.6.:** Betriebsdaten Hochofen 2 (Wertebereich von 4 Betriebsfällen) - Teil 2

Prozessgröße	Einheit	Wertebereich
Menge Pellets	kg/t <sub>RE</sub>	875-1040
Menge Stückerze	kg/t <sub>RE</sub>	372-525
Menge Sinter	kg/t <sub>RE</sub>	0-75
Menge Kalkstein	kg/t <sub>RE</sub>	128-161

**Tabelle A.7.:** Zusammensetzung der wesentlichen Möllerbestandteile nach Datenabgleich auf Basis betrieblicher Daten (alle Angaben in Gew.%)

	Fe	MnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CaCO <sub>3</sub>	MgO	Andere
Pellets	66,1	0,1	3,8	0,6	0,5	-	0,1	0,1
Stückerz	63,1	-	7,2	1,1	0,1	-	0,5	0,2
Sinter	57,3	0,2	4,9	1,0	11,4	-	-	0,2
Kalkstein	0,1	-	1,0	0,2	-	97,3	0,4	0,1

**Tabelle A.8.:** Aschezusammensetzungen der Blaskohle, des Kokes und der DRIs auf Basis betrieblicher Daten (alle Angaben in Gew.%)

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Mn	Andere
Blaskohle	8,5	30,0	19,0	16,5	3,5	-	22,5
Koks	4,9	55,1	29,5	2,0	1,0	-	7,5
DRI	-	46,8	14,2	28,6	0,3	1,4	8,7

**Tabelle A.9.:** Eingangparameter der Simulationen in den Kapiteln 4 und 5

Parameter	Einheit
Menge an C und Si im Roheisen	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Menge an Fe im Roheisen (Kapitel 5)	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Druck des Heißwinds	bar
Heißwindfeuchte	g/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>
Druck des Gichtgases	bar
Drücke in den Gleichgewichtsreaktoren (als Ergebnis aus dem Heißwind- und dem Gichtgasdruck)	bar
Zusammensetzung der Möllerbestandteile (FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> C, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, CaCO <sub>3</sub> , MgO, MnO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)	jeweils in Gew.%
Menge aller Möllerbestandteile (Pellets, DRI usw.)	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Kokszusammensetzung inkl. flüchtiger Bestandteile und Asche (C, N, H, O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO, H <sub>2</sub> O)	jeweils in Gew.%
Koksmenge	kg/t <sub>RE</sub>
Eingeblasene Wasserstoffmenge	kg/t <sub>RE</sub>
Zusammensetzung der weiteren Ersatzreduktionsmittel (C, N/N <sub>2</sub> , H/H <sub>2</sub> , O/O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, CaCO <sub>3</sub> , MgO)	jeweils in Gew.%
Menge der Ersatzreduktionsmittel	kg/t <sub>RE</sub>
Temperaturen aller Edukte des Hochofens (Möllerbestandteile, Koks, Ersatzreduktionsmittel, Heißwind)	°C
Untere und obere Grenze der adiabaten Flammentemperatur	°C
Kühlverluste	MJ/t <sub>RE</sub>

**Tabelle A.10.:** Ausgabewerte der Simulationen in den Kapiteln 4 und 5

Parameter	Einheit
Menge an Mn im Roheisen	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Menge an Fe im Roheisen (Kapitel 4)	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Adiabate Flammentemperatur	°C
Heißwindbestandteile (N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Koksmenge	kg/t <sub>RE</sub>
Menge der Ersatzreduktionsmittel	kg/t <sub>RE</sub>
Menge der Möllerbestandteile Pellets, Sinter und DRI	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Abstichtemperatur	°C
Gichtgastemperatur	°C
Gichtgasbestandteile (CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> )	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Schlackenbestandteile (SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO)	jeweils in kg/t <sub>RE</sub>
Sämtliche im Modell enthaltenen Energie- und Stoffströme und ihre Zustandsgrößen (vgl. Abbildungen 3.1 und 3.2 auf den Seiten 54 und 57)	

**Tabelle A.11.:** Anpassungs- und Modellparameter der Simulationen in den Kapiteln 4 und 5

Anpassungsparameter
$k^* A$ -Wert der Heizzone $(k^* A)_{\text{HZ}} = 9,082 \cdot 10^{-2} \frac{\text{MJ}}{\text{t}_{\text{RE}} \text{K}}$
Gleichgewichtstemperatur $\vartheta_{\text{GGW,OO}} = 738 \text{ °C}$
Gleichgewichtstemperatur $\vartheta_{\text{GGW,UO,1}} = 949 \text{ °C}$
Modellparameter
Gleichgewichtstemperatur $\vartheta_{\text{GGW,UO,2}} = 1332 \text{ °C}$
Anteil des Kokes in der Wirbelzone $v_{\text{K,W}} = 60 \%$
Temperatur des Kokes beim Eintritt in die Wirbelzone $\vartheta_{\text{K,W}} = 1500 \text{ °C}$
Anteil des Kokes im Unterofen $v_{\text{K,UO}} = 40 \%$



# Abkürzungen und Symbole

## Abkürzungen

AFT	Adiabate Flammentemperatur
DRI	Direct reduced iron
EAF	Electric arc furnace
ERM	Ersatzreduktionsmittel
EU	Europäische Union
GO	Gleichungsorientiert
HBI	Hot briquetted iron
HO	Hochofen
HRG	Heißes Reduktionsgas
M	Modular
MAA	Mittlere Abweichung der Ausgabewerte
MAE	Mittlere Abweichung der Eingangsparameter
PMDR	Punkt der minimalen direkten Reduktion
RAFT	Raceway adiabatic flame temperature
PEM	Polymerelektrolytmembran

## Konstanten

$R$  Allgemeine Gaskonstante 8,3145 J/(mol K)

## Lateinische Buchstaben

$A$	$\text{m}^2$	Fläche
$a$	1	Aktivität
$a_{kj}$	1	Anzahl der Atome des $j$ -ten Elements in einem Molekül der $k$ -ten Komponente (Gleichungen 3.12 bis 3.17)
$b$	mol	Stoffmenge
$c_i$	$\text{mol}/\text{m}^3$	Stoffmengenkonzentration der Komponente $i$
$c_p$	$\text{J}/(\text{kg K})$	Spezifische isobare Wärmekapazität
$E$	J	Energie
$E_E$	$\text{kWh}/\text{m}_{\text{H}_2,\text{n}}^3$	Spezifischer Energiebedarf der Wasserelektrolyse
$f$	$\text{g}/\text{m}_\text{n}^3$	Absolute Feuchte
$f$	Pa	Fugazität
$G$	J	Gibbs-Potential
$g$	$\text{J}/\text{mol}$	Molares Gibbs-Potential
$h$	$\text{J}/\text{t}_{\text{RE}}$	Spezifische Enthalpie
$h$	$\text{J}/\text{mol}$	Spezifische Enthalpie
$h_{\text{chem}}$	$\text{J}/\text{kg}$	Unterer Heizwert
$i$	1	Laufvariable (Gleichungen 3.1 bis 3.9)
$j$	1	Laufvariable (Gleichungen 3.12 bis 3.17 und 3.21)
$K$	1	Gleichgewichtskonstante
$k$	1	Laufvariable (Gleichungen 3.10 bis 3.17 und 3.21)
$k$	$\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$	Wärmedurchgangskoeffizient
$k^*$	$\text{J}/(\text{t}_{\text{RE}} \text{m}^2 \text{K})$	Modifizierter Wärmedurchgangskoeffizient
$L$	-	Lagrange-Funktion
$M_{\text{DRI}}$	1	Metallisierung des DRIs
$M_{\text{M}}$	1	Metallisierung des Möllers

$m$	1	Anzahl Bestandteile (Gleichungen 3.10 bis 3.17)
$m$	kg/t <sub>RE</sub>	Spezifische Masse
$m_{BR}$	kg/t <sub>RE</sub>	Äquivalente Brennstoffrate
$m_{H_2,red}$	kg <sub>H<sub>2</sub></sub> /t <sub>CO<sub>2</sub>,red</sub>	Spezifischer Wasserstoffbedarf
$m_{DRI,red}$	t <sub>DRI</sub> /t <sub>CO<sub>2</sub>,red</sub>	Spezifischer DRI-Bedarf
$\dot{m}$	kg/s	Massenstrom
$\dot{m}_{RE}$	t <sub>RE</sub> /h	Nennleistung eines Hochofens
$NC$	1	Anzahl Elemente (Gleichungen 3.12 bis 3.17)
$n$	mol	Stoffmenge
$P$	W	Leistung
$p$	bar	Absoluter Druck
$p$	-	Parameter Modell
$p$	1	Stöchiometriefaktor (Gleichung 2.11)
$Q$	J/t <sub>RE</sub>	Spezifische Wärme
$q$	1	Stöchiometriefaktor (Gleichung 2.12)
$r$	1	Ersatzverhältnis
$r$	1	Stöchiometriefaktor (Gleichung 2.13)
$r_D$	1	Anteil direkter Reduktion
$r_{ID}$	1	Anteil indirekter Reduktion
$S$	J/K	Entropie
$s$	1	Sensitivität
$s$	J/(K mol)	Spezifische Entropie
$s$	1	Stöchiometriefaktor (Gleichung 2.14)
$T$	K	Temperatur
$t$	1	Anzahl Phasen (Gleichungen 3.10 bis 3.17)
$u_{H_2}$	1	Massebasierter Nutzungsgrad von Wasserstoff
$V$	m <sup>3</sup>	Volumen
$v_{K,UO}$	1	Koksanteil Unterofen
$v_{K,W}$	1	Koksanteil Wirbelzone
$v$	m <sub>n</sub> <sup>3</sup> /t <sub>RE</sub>	Spezifisches Volumen
$W$	W/K	Thermische Kapazität von Massenströmen

$w_i$	1	Massenanteil der Komponente $i$
$x_i$	1	Stoffmengenanteil der Komponente $i$
$y$	1	Stöchiometriefaktor Wüstit
$y$	-	Ausgabewert Modell

## Griechische Buchstaben

$\Delta_R G_T^p$	J/mol	Gibbs-Reaktionsenthalpie
$\eta_{\text{CO}}$	1	Chemische Gasausnutzung von Kohlenmonoxid
$\eta_{\text{H}_2}$	1	Chemische Gasausnutzung von Wasserstoff
$\eta_{\text{WE}}$	1	Thermischer Wirkungsgrad Winderhitzer
$\vartheta$	°C	Temperatur
$\lambda$	1	Lagrange-Multiplikator
$\bar{\mu}$	J/mol	Chemisches Potential
$\bar{\mu}^0$	J/mol	Chemisches Standardpotential
$\nu$	1	Stöchiometrischer Koeffizient
$\xi$	mol	Reaktionslaufzahl
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte (bei Gasen Normkubikmeter m <sub>n</sub> <sup>3</sup> )
$\varphi_i$	1	Volumenanteil der Komponente $i$
$\Psi$	-	Vektorfunktion

## Indizes

0	Ausgangszustand oder Basisfall
A	Abstich
ad	Adiabat
aus	Austretend
B	Beschickung
BK	Blaskohle
chem	Chemisch

---

D	Direkte Reduktion
E	Elektrolyse
EP	Endprodukt
ein	Eintretend
G	Gangart
G	Gas
GG	Gichtgas
GGW	Gleichgewicht
HW	Heißwind
HZ	Heizzone
ID	Indirekte Reduktion
K	Koks
KV	Kühlverluste
M	Möller
n	Normbedingungen ( $T_n = 273,15 \text{ K}$ , $p_n = 101\,325 \text{ Pa}$ )
OO	Oberofen
UO	Unterofen
phys	Physikalisch
RE	Roheisen
RG	Reduktionsgas
red	Reduziert
ref	Referenzfall
S	Schlacke
tot	Total
tr	Trocken
W	Wirbelzone
WE	Winderhitzer

## Exponenten

0	Kennzeichnung von metallischem Eisen ( $\text{Fe}^0$ )
0	Standardzustand ( $T^0 = 298,15 \text{ K}$ , $p^0 = 100\,000 \text{ Pa}$ )
c	Kondensierte Phase
g	Gasphase

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der betrachteten Konzepte: Durch Wasserelektrolyse erzeugter Wasserstoff als Ersatzreduktionsmittel im Hochofen und als Reduktionsmittel zur Produktion von DRI, das als Einsatzstoff im Hochofen genutzt wird . . . . .	4
2.1	Überblick über die Prozessrouten zur Eisen- und Stahlherstellung	8
2.2	Schematische Darstellung einer Hochofenanlage inklusive Winderhitzen . . . . .	11
2.3	Schematische Darstellung der wesentlichsten Vorgänge im Hochofen (links) und des Hochofenprofils (rechts) . . . . .	13
2.4	Schematische Darstellung der Schüttgutstruktur im Hochofen und des Temperaturverlaufs von Gas und Feststoff im Hochofen . . . .	15
2.5	Idealisierte Wärmeübertragung im Hochofen, dargestellt durch ein vereinfachtes Reichardt-Diagramm (oben), und qualitativer Temperaturverlauf von Gas (gestrichelte Linie) und Feststoff (durchgezogene Linie) im Hochofen (unten) . . . . .	17
2.6	Gleichgewicht des Eisen-Sauerstoff-Kohlenstoff-Systems (links) und des Eisen-Sauerstoff-Wasserstoff-Systems (rechts) im Hochofen . .	20
2.7	Baur-Glässner-Diagramm mit Messwerten für die chemische Gasausnutzung $\eta_{CO}$ . . . . .	21
2.8	Schematische Darstellung des Midrex-Prozesses . . . . .	39
2.9	Schematische Darstellung des Energiron-Prozesses . . . . .	39
2.10	Einfluss der Verwendung von DRI im Hochofen auf die Koksrate und die Produktivität in Abhängigkeit der Metallisierung des Möllers .	41
2.11	Schematische Darstellung der Zelle einer alkalischen Wasserelektrolyse . . . . .	45
3.1	Schematische Darstellung des Energie- und Stoffbilanzmodells des Hochofens . . . . .	54

3.2	Aspen Plus-Fließbild des entwickelten Modells . . . . .	57
3.3	Gesamtenergiebilanz des Hochofens auf Basis von Heizwerten . . .	58
3.4	Schematische Darstellung der Wirbelzone und der dazugehörigen Stoffströme . . . . .	58
3.5	Vergleich der Berechnungsergebnisse des Modells mit Betriebsdaten für verschiedene Datensätze und Ausgabewerte - Teil 1 . . . . .	64
3.6	Vergleich der Berechnungsergebnisse des Modells mit Betriebsdaten für verschiedene Datensätze und Ausgabewerte - Teil 2 . . . . .	65
3.7	Vergleich der Berechnungsergebnisse des Modells mit Betriebsdaten für verschiedene Datensätze und Ausgabewerte - Teil 3 . . . . .	66
3.8	Berechnung der adiabaten Flammentemperatur: Vergleich eigener Ergebnisse mit Berechnungen aus der Literatur . . . . .	68
3.9	Sensitivitätsanalyse der Ausgabewerte Heißwindmenge und Sauerstoffgehalt des Heißwinds . . . . .	75
3.10	Sensitivitätsanalyse der Ausgabewerte Koksrate und direkte CO <sub>2</sub> -Emissionen vor Ort . . . . .	76
3.11	Sensitivitätsanalyse der Ausgabewerte trockene Gichtgasmenge, Gichtgastemperatur sowie CO- und CO <sub>2</sub> -Anteil im trockenen Gichtgas .	77
3.12	Vergleich von Simulationsergebnissen mit Betriebsdaten aus der Literatur . . . . .	80
4.1	Koksrate für das Einblasen von Wasserstoff unterschiedlicher Temperaturen $\vartheta_{\text{ein}}$ unter Ausgangsbedingungen . . . . .	92
4.2	Ersatzverhältnis $r$ von Wasserstoff für unterschiedliche Einblastemperaturen $\vartheta_{\text{ein}}$ . . . . .	93
4.3	Unterer Heizwert und Wasserstoffanteil im trockenen Gichtgas bei $\vartheta_{\text{ein}} = 1200\text{ °C}$ . . . . .	94
4.4	Massebasierter Nutzungsgrad von eingeblasenem Wasserstoff sowie Wasserstoffmenge im Gichtgas bei $\vartheta_{\text{ein}} = 1200\text{ °C}$ . . . . .	95
4.5	Direkte CO <sub>2</sub> -Emissionen vor Ort sowie spezifischer Wasserstoffbedarf bei $\vartheta_{\text{ein}} = 1000\text{ °C}$ und $\vartheta_{\text{ein}} = 1200\text{ °C}$ . . . . .	96
4.6	Koksrate beim Einblasen von Wasserstoff bei $\vartheta_{\text{ein}} = 1200\text{ °C}$ und verschiedenen minimalen adiabaten Flammentemperaturen . . . .	100
4.7	Direkte CO <sub>2</sub> -Emissionen vor Ort beim Einblasen von Wasserstoff bei $\vartheta_{\text{ein}} = 1200\text{ °C}$ und verschiedenen minimalen adiabaten Flammentemperaturen . . . . .	101

---

4.8	Ersatzverhältnis beim Einsatz von Wasserstoff ( $\vartheta_{\text{ein}} = 1200\text{ °C}$ ) kombiniert mit Blaskohle . . . . .	103
4.9	Massebasierter Nutzungsgrad von Wasserstoff ( $\vartheta_{\text{ein}} = 1200\text{ °C}$ ) bei gleichzeitigem Einblasen von Blaskohle . . . . .	103
4.10	Direkte CO <sub>2</sub> -Emissionen vor Ort beim Einblasen von Wasserstoff und Blaskohle . . . . .	104
4.11	Koksrate für das Einblasen von Wasserstoff unter Ausgangsbedingungen und angepassten Betriebsbedingungen . . . . .	106
4.12	Ersatzverhältnis für das Einblasen von Wasserstoff unter Ausgangsbedingungen und angepassten Betriebsbedingungen . . . . .	107
4.13	Direkte CO <sub>2</sub> -Emissionen vor Ort für das Einblasen von Wasserstoff unter Ausgangsbedingungen und angepassten Betriebsbedingungen . . . . .	108
4.14	Spezifischer Wasserstoffbedarf für das Einblasen von Wasserstoff unter Ausgangsbedingungen und angepassten Betriebsbedingungen . . . . .	109
4.15	Koksrate bzw. äquivalente Brennstoffrate für das Einblasen von Wasserstoff in der Formenebene unter angepassten Betriebsbedingungen und beim Einblasen in den Schacht . . . . .	112
4.16	Direkte CO <sub>2</sub> -Emissionen vor Ort für das Einblasen von Wasserstoff in der Formenebene unter angepassten Betriebsbedingungen und beim Einblasen in den Schacht . . . . .	113
4.17	Spezifischer Wasserstoffbedarf für das Einblasen von Wasserstoff in der Formenebene unter angepassten Betriebsbedingungen und beim Einblasen in den Schacht . . . . .	114
4.18	Spezifische Energiezufuhr für den Referenzfall und die Betriebsfälle mit Wasserstoffnutzung aus Tabelle 4.1 . . . . .	116
4.19	Spezifische Energieabgabe für den Referenzfall und die Betriebsfälle mit Wasserstoffnutzung aus Tabelle 4.1 . . . . .	117
4.20	Spezifische Energiezufuhr für den Referenzfall und die Betriebsfälle mit Wasserstoffnutzung unter angepassten Betriebsbedingungen aus Tabelle 4.3 . . . . .	118
4.21	Spezifische Energieabgabe für den Referenzfall und die Betriebsfälle mit Wasserstoffnutzung unter angepassten Betriebsbedingungen aus Tabelle 4.3 . . . . .	119
5.1	Äquivalente Brennstoffrate in Prozent als Funktion der Metallisierung des Hochofenmöllers für verschiedene DRI-Arten . . . . .	124

---

5.2	Anteil direkter Reduktion und Gasausnutzung des CO sowie Massen des Gichtgases, des Möllers und des Kokeses als Funktion der Metallisierung des Möllers . . . . .	125
5.3	Reichardt-Diagramm und qualitativer Temperaturverlauf im Hochofen unter idealisierten Bedingungen hinsichtlich der Wärmeübertragung ohne und mit Einsatz von DRI . . . . .	127
5.4	Äquivalente Brennstoffrate als Funktion der DRI-Menge im Möller für die verschiedenen Arten von DRI . . . . .	130
5.5	Gichtgastemperatur und adiabate Flammentemperatur für verschiedene Mengen der DRI-Arten HBI0,5 and DRI4,0 . . . . .	131
5.6	Direkte CO <sub>2</sub> -Emissionen vor Ort für den Einsatz der verschiedenen DRI-Arten im Hochofen unter Berücksichtigung der Emissionen der DRI-Produktion . . . . .	133
5.7	Spezifischer DRI-Bedarf pro reduzierter Tonne von direkten CO <sub>2</sub> -Emissionen vor Ort für die verschiedenen Arten von DRI . . . . .	134
5.8	Spezifische Energiezufuhr für die Verwendung der verschiedenen DRI-Arten (400 kg/t <sub>RE</sub> ) . . . . .	136
5.9	Spezifische Energieabgabe für die Verwendung der verschiedenen DRI-Arten (400 kg/t <sub>RE</sub> ) . . . . .	137
5.10	Spezifische Energiezufuhr für die Verwendung der verschiedenen DRI-Arten (200 kg/t <sub>RE</sub> ) . . . . .	138
5.11	Spezifische Energieabgabe für die Verwendung der verschiedenen DRI-Arten (200 kg/t <sub>RE</sub> ) . . . . .	139

# Tabellenverzeichnis

2.1	Primärenergiebedarf und CO <sub>2</sub> -Emissionen pro Tonne Endprodukt verschiedener Prozessrouten zur Stahlerzeugung . . . . .	9
2.2	Vergleich verschiedener stationärer Energie- und Stoffbilanzmodelle des Hochofens - Teil 1 . . . . .	33
2.3	Vergleich verschiedener stationärer Energie- und Stoffbilanzmodelle des Hochofens - Teil 2 . . . . .	34
2.4	Vergleich verschiedener stationärer Energie- und Stoffbilanzmodelle des Hochofens - Teil 3 . . . . .	35
2.5	Vergleich verschiedener stationärer Energie- und Stoffbilanzmodelle des Hochofens - Teil 4 . . . . .	36
3.1	Technische Daten der Hochöfen . . . . .	59
3.2	Ergebnisse der Parametrierung des Modells . . . . .	60
3.3	Zusammensetzung und Heizwerte von Blaskohle, Koks, Erdgas und Erdöl . . . . .	70
3.4	Für die Sensitivitätsanalyse variierte Eingangsparameter und Modellparameter . . . . .	73
3.5	Für die Sensitivitätsanalyse betrachtete Ausgabewerte . . . . .	74
3.6	Betrachtete Arten von DRI . . . . .	83
4.1	Optimale Betriebsfälle unter Einsatz von Wasserstoff und Ausgangsbedingungen im Vergleich zum Referenzfall . . . . .	98
4.2	Vergleich des Reduktionspotentials der CO <sub>2</sub> -Emissionen bei verschiedenen minimalen adiabaten Flammentemperaturen . . . . .	102
4.3	Optimale Betriebsfälle unter angepassten Betriebsbedingungen und Einsatz von Wasserstoff im Vergleich zum Referenzfall . . . . .	110
5.1	Energiebedarf der Produktion verschiedener DRI-Arten und emittierte direkte CO <sub>2</sub> -Emissionen vor Ort . . . . .	122

5.2	Punkt der minimalen direkten Reduktion für verschiedene DRI-Arten bei konstantem Einsatz von Blaskohle . . . . .	128
5.3	Punkt der minimalen direkten Reduktion für verschiedene DRI-Arten bei einer konstanten Koksrate von 300 kg/t <sub>RE</sub> und angepasster Blaskohlemenge . . . . .	131
5.4	Betriebsfälle mit minimalen direkten CO <sub>2</sub> -Emissionen vor Ort im betrachteten Bereich der DRI-Nutzung im Vergleich zum Referenzfall	133
5.5	Betriebsfälle unter Einsatz von jeweils 400 kg/t <sub>RE</sub> DRI2,0 und HBI0,5 sowie resultierende Minderung der direkten CO <sub>2</sub> -Emissionen vor Ort im Vergleich zum Referenzfall . . . . .	135
A.1	Berücksichtigte Komponenten und FactSage-Datenbanken . . . . .	149
A.2	Eingangsparameter und Ausgabewerte der Parametrierung und Validierung im Abschnitt 3.2 . . . . .	150
A.3	Betriebsdaten Hochofen 1 - Teil 1 . . . . .	151
A.4	Betriebsdaten Hochofen 2 - Teil 1 . . . . .	152
A.5	Betriebsdaten Hochofen 1 - Teil 2 . . . . .	153
A.6	Betriebsdaten Hochofen 2 - Teil 2 . . . . .	153
A.7	Zusammensetzung der wesentlichen Möllerbestandteile nach Datenabgleich auf Basis betrieblicher Daten . . . . .	153
A.8	Aschezusammensetzungen der Blaskohle, des Koks und der DRIs auf Basis betrieblicher Daten . . . . .	153
A.9	Eingangsparameter der Simulationen in den Kapiteln 4 und 5 . . .	154
A.10	Ausgabewerte der Simulationen in den Kapiteln 4 und 5 . . . . .	155
A.11	Anpassungs- und Modellparameter der Simulationen in den Kapiteln 4 und 5 . . . . .	155

---

# Literaturverzeichnis

- [1] Europäische Kommission (2011): *Energy Roadmap 2050*. <http://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union/2050-energy-strategy> (Zugriff am 04.04.2018).
- [2] Wörtler, M., Dahlmann, P., Schuler, F., Lungen, H. B., Voigt, N., Ghenda, J.-T. und Schmidt, T. (2013): *Steel's Contribution to a Low-Carbon Europe 2050 - Technical and Economic Analysis of the Sector's CO<sub>2</sub> Abatement Potential*. The Boston Consulting Group and Steel Institute VDEh.
- [3] Eurostat (2017): *Greenhouse gas emission statistics - emission inventories*. [http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Greenhouse\\_gas\\_emission\\_statistics](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Greenhouse_gas_emission_statistics) (Zugriff am 04.04.2018).
- [4] BIR (2016): *BIR Global Facts & Figures - World Steel Recycling in Figures 2010-2015*. Bureau of International Recycling (BIR). [http://www.mrai.org.in/site/assets/files/7763/world\\_steel\\_recycling\\_in\\_figures\\_2011-2015.pdf](http://www.mrai.org.in/site/assets/files/7763/world_steel_recycling_in_figures_2011-2015.pdf) (Zugriff am 04.04.2018).
- [5] Arens, M., Worrel, E., Eichhammer, W., Hasanbeigi, A. und Zhang, Q. (2017): *Pathways to a low-carbon iron and steel industry in the medium-term - the case of Germany*. In: Journal of Cleaner Production, **163**, 84-98: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.097>.
- [6] Midrex Technologies (2017): *2016 World Direct Reduction Statistics*. <http://www.midrex.com/assets/user/news/MidrexStatsBook2016.pdf> (Zugriff am 04.04.2018).
- [7] Tacke, K.-H. und Steffen, R. (2004): *Hydrogen for the reduction of iron ores - state of the art and future aspects*. In: Stahl und Eisen, **124** (4), 45-52.

- 
- [8] Hölling, M., Weng, M. und Gellert, S. (2017): *Bewertung der Herstellung von Eisenschwamm unter Verwendung von Wasserstoff*. In: Stahl und Eisen, **137 (6)**, 47-53.
- [9] Fishedick, M., Marzinkowski, J., Winzer, P. und Weigel, M. (2014): *Techno-economic evaluation of innovative steel production technologies*. In: Journal of Cleaner Production, **84**, 563-580: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.05.063>.
- [10] Worrell, E., Price, L., Neelis, M., Galitsky, C. und Nan, Z. (2008): *World Best Practice Energy Intensity Values for Selected Industrial Sectors*. Environmental Energy Technologies Division, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory LBNL-62806 Rev. 2.
- [11] Chatterjee, A. (2014): *Sponge Iron Production by Direct Reduction of Iron Oxide*. PHI Learning Private Limited, ISBN: 978-8120346598.
- [12] Ostrowski, E. J., Stephenson, R. L. und Kerckmar, D. A. (1999): *Use of DRI in Ironmaking*. In: Feinman, J. und Mac Rae, D. R. (Hrsg.): *Direct Reduced Iron: Technology and Economics of Production and Use*. The Iron & Steel Society, ISBN: 978-1886362314.
- [13] Schmöle, P. und Lungen, H. B. (2007): *Use of pre-reduced material in the blast furnace: metallurgical, ecological and economic aspects*. In: Stahl und Eisen, **127 (4)**, 47-54.
- [14] Midrex Technologies (2009): *Massive Savings in CO<sub>2</sub> Generation by Use of HBI*. [http://www.midrex.com/assets/user/media/DFM2009Q3-4\\_Massive\\_Savings\\_in\\_CO2\\_by\\_HBI.pdf](http://www.midrex.com/assets/user/media/DFM2009Q3-4_Massive_Savings_in_CO2_by_HBI.pdf) (Zugriff am 04.04.2018).
- [15] Huitu, K., Helle, M., Helle, H., Kekkonen, M. und Saxen, H. (2015): *Optimization of Midrex Direct Reduced Iron Use in Ore-Based Steelmaking*. In: Steel Research International, **86 (5)**, 456-465: <http://dx.doi.org/10.1002/srin.201400091>.

- [16] Pistorius, P. C. (2012): *Partially Reduced Feedstocks and Blast Furnace Iron-making Carbon Intensity*. In: Downey, J. P., Battle, T. P. und White, J. F. (Hrsg.): *International Smelting Technology Symposium: Incorporating the 6th Advances in Sulfide Smelting Symposium*. John Wiley & Sons, Inc. <http://dx.doi.org/10.1002/9781118364765.ch17>.
- [17] Schmöle, P. (2004): *Der Hochofen - fit für die Zukunft?* In: Stahl und Eisen, **136 (6)**, 31-40.
- [18] Barnes, R. S. (1975): *The use of hydrogen in steelmaking*. In: Iron Steel International, **June**: 227–230.
- [19] Astier, J., Krug, J. C. und De Lassat de Pressigny, Y. (1982): *Technico-economic potentialities of hydrogen utilization for steel production*. In: International Journal Hydrogen Energy, **7 (8)**, 671-679: [http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199\(82\)90192-6](http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199(82)90192-6).
- [20] Nogami, H., Kashiwaya, Y. und Yamada, D. (2012): *Simulation of Blast Furnace Operation with Intensive Hydrogen Injection*. In: ISIJ International, **52 (8)**, 1523-1527: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.52.1523>.
- [21] Yilmaz, C., Wendelstorf, J. und Turek, T. (2017): *Modeling and simulation of hydrogen injection into a blast furnace to reduce carbon dioxide emissions*. In: Journal of Cleaner Production, **154**, 488-501: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.162>.
- [22] Yilmaz, C. und Turek, T. (2017): *Modeling and simulation of the use of direct reduced iron in a blast furnace to reduce carbon dioxide emissions*. In: Journal of Cleaner Production, **164**, 1519-1530: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.043>.
- [23] Taube, K. (1998): *Stahlerzeugung kompakt - Grundlagen der Eisen- und Stahlmetallurgie*. Vieweg Verlag, ISBN: 978-3528038632.
- [24] VDEh (1998): *Stahlbibel*. Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), ISBN: 978-3514007413.

- [25] Babich, A., Senk, D., Gudenau, H. W. und Mavrommatis, K. T. (2008): *Ironmaking*. RWTH Aachen University - Department of Ferrous Metallurgy, ISBN: 978-3514008199.
- [26] Schenk, J. und Längen, H. B. (2016): *Potenziale der Direkt- und Schmelzreduktionsverfahren für eine effiziente Anwendung in Europa*. In: *Stahl Eisen*, **136** (6), 41-47.
- [27] World Steel Association (2009): *Steel Statistical Yearbook 2008*. <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:1044cace-dd58-4bf6-a59a-139249fd5170/Steel+statistical+yearbook+2008.pdf> (Zugriff am 04.04.2018).
- [28] Von Bogdandy, L. und Engell, H.-J. (1971): *The Reduction of Iron Ores: Scientific Basis and Technology*. Springer Verlag. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-10400-2>.
- [29] Geerdes, M., Toxopeus, H. und Van der Vliet, C. (2009): *Modern Blast Furnace Ironmaking - An Introduction*. IOS Press BV. <http://dx.doi.org/10.3233/978-1-60750-040-7-i>.
- [30] Ghosh, A. und Chatterjee, A. (2010): *Ironmaking and Steelmaking - Theory and Practice*. PHI Learning Private Limited, ISBN: 978-8120332898.
- [31] Jeschar, R., Dombrowski, G. und Hoffmann, G. (1996): *Produktionsintegrierter Umweltschutz bei Industrieofenprozessen unter besonderer Berücksichtigung der Stahlindustrie*. In: Brauer, H. (Hrsg.): *Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik*, 323-443. Springer Verlag. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-60943-5\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-60943-5_4).
- [32] Bosse, P. (2003): *Mathematisches Hochofenmodell zur Untersuchung der Austauschbarkeit von Koks durch Ersatzreduktionsmittel*. Dissertation, TU Clausthal.
- [33] Jeschar, R. und Pötke, W. (1977): *Der Hochofen als verfahrenstechnischer Reaktor*. In: *Erzmetall*, **30** (9), 375-381.

- [34] Stahlinstitut VDEh (2014): *Größter Hochofen Europas vor Modernisierung*. Stahlinstitut Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). <http://www.stahl-online.de/index.php/tks-groesster-hochofen-europas-vor-modernisierung> (Zugriff am 04.04.2018).
- [35] Bittner, H.-G. (1989): *Kokseinsparung durch Einblasen von Ersatzbrennstoffen, durch Windtemperaturerhöhung und durch Sauerstoffanreicherung am Beispiel des Hochofenverfahrens*. Dissertation, TU Clausthal.
- [36] Kitaev, B. I., Yaroshenko, Y. G. und Suchkov, V. D. (1967): *Heat Exchange in Shaft Furnaces*. Pergamon Press Ltd., ISBN: 978-1483154930.
- [37] Kitaev, B. I. (1945): *Heat Exchange in Shaft Furnaces*. In: Metallurgizdat, 496ff.
- [38] Heynert, G. und Hedden, K. (1961): *Temperaturprofil und Kinetik der Umsetzung im Hochofen*. In: Chemie Ingenieur Technik, **33** (7), 469-528.
- [39] Rist, A. und Meysson, N. (1967): *A Dual Graphic Representation of the Blast-Furnace Mass and Heat Balances*. In: Journal of Metals, **19** (4), 50-59: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF03378564.pdf>.
- [40] Reichardt, P. (1927): *Ein neues Wärmeschaubild des Hochofens*. In: Steel Research International, **1** (2), 77-101: <http://dx.doi.org/10.1002/srin.192700187>.
- [41] Reichardt, P. (1927): *Ein neues Wärmeschaubild des Hochofens*. Dissertation, Bergakademie Freiberg.
- [42] Meysson, N., Maaref, A. und Rist, A. (1965): *Emploi de Boulettes Prereduites au Haut Fourneau Etude Graphique (Die Verwendung von vorreduziertem Material im Hochofen - eine grafische Analyse)*. In: Revue de Metallurgie, **62**, 1161-1179 (auf Französisch).

- [43] Ohno, Y., Matsuura, M., Mitsufuji, H. und Furukawa, T. (1992): *Process Characteristics of a Commercial-scale Oxygen Blast Furnace Process with Shaft Gas Injection*. In: ISIJ International, **32** (7), 838-847: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.32.838>.
- [44] Turkdogan, E. T. (1978): *Blast furnace reactions*. In: Metallurgical Transactions B, **9** (2), 163-179: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02653682>.
- [45] Gibson, J. L. (2016): *On the Use of Pre-reduced Feed in the Blast Furnace Process*. Dissertation, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA.
- [46] Längen, H. B. und Yagi, J.-I. (2012): *Iron, 2. Blast Furnace Process*. In: ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag. [http://dx.doi.org/10.1002/14356007.o14\\_o01](http://dx.doi.org/10.1002/14356007.o14_o01).
- [47] Peacey, J. G. und Davenport, W. G. (1979): *The Iron Blast Furnace - Theory and Practice*. Pergamon Press, ISBN: 978-1483146782.
- [48] Oeters, F., Ottow, M., Senk, D., Beyzavi, A., Güntner, J., Längen, H. B., Koltermann, M. und Buhr, A. (2012): *Iron, 1. Fundamentals and Principles of Reduction Processes*. In: ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag. [http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a14\\_461.pub5](http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a14_461.pub5).
- [49] Schürmann, E., Zischkale, W., Ischebeck, P. und Heynert, G. (1960): *Reduktionsablauf und Temperaturprofil im Hochofen*. In: Stahl und Eisen, **80** (13), 854-861.
- [50] Jeschar, R. und Dombrowski, G. (1996): *Beurteilung und Bewertung der Nutzung von Kohlenstoff- und Kohlenwasserstoffträgern zur Eisenerzreduktion*. In: Stahl und Eisen, **116** (8), 81-87.
- [51] Agarwal, J. C. und Pratt, H. R. (1966): *The thermodynamic aspects of using partially reduced burdens*. In: The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, **18**, 224-227: <http://dx.doi.org/10.1007/BF03378418>.

- [52] Seetharaman, S., McLean, A., Guthrie, R. und Sridhar, S. (2014): *Treatise on Process Metallurgy, Volume 3: Industrial Processes*. Elsevier, ISBN: 978-0080969886.
- [53] Oettel, H. und Schumann, H. (2011): *Metallografie*. Wiley-VCH, ISBN: 978-3527322572.
- [54] Stahlinstitut VDEh (2015): *Stahl und Nachhaltigkeit - Eine Bestandsaufnahme in Deutschland*. Stahlinstitut Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). [http://www.stahl-online.de/wp-content/uploads/2013/12/Stahl\\_Nachhaltigkeit\\_2015\\_web.pdf](http://www.stahl-online.de/wp-content/uploads/2013/12/Stahl_Nachhaltigkeit_2015_web.pdf).
- [55] Großpietsch, K.-H., Lungen, H. B. und Theobald, W. (2001): *BAT an Hochöfen - eine Bestandsaufnahme zum derzeitigen Umweltschutz an Hochöfen*. In: Stahl und Eisen, **121** (5), 51-57.
- [56] Babich, A., Gudenau, H., Mavrommatis, K., Froehling, C., Formoso, A., Cores, A. und Garcia, L. (2002): *Choice of technological regimes of a blast furnace operation with injection of hot reducing gases*. In: Revista de Metalurgia, **38**, 288-305: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetal.2002.v38.i4.411>.
- [57] Fröhling, C. (2005): *Einblasen von Heißreduktionsgas und Reststoffen in den Hochofen - Einfluss auf den Koks- und Energieverbrauch*. Dissertation, RWTH Aachen.
- [58] Peters, M. und Schmöle, P. (2002): *Einblasen von Ersatzreduktionsmitteln in den Hochofen - Auswirkungen auf Metallurgie und Kosten*. In: Stahl und Eisen, **122** (4), 43-50.
- [59] Von Bogdandy, L. und Schaefers, W. (1962): *Vergleichbare Bewertung von Wasserstoffträgern für das Einblasen in das Hochofengestell*. In: Stahl und Eisen, **82** (1), 1-18.

- [60] Van der Stel, J., Hattink, M., Sert, D., Borlee, J., Hirsch, A., Zagaria, M., Eklund, N., Petersson, M., Sundquist, L., Sköld, B.-E., Feilmayr, C., Lin, R., Feiterna, A., Grant, M., Anseau, O., Adam, J., Kinnunen, K., Simoes, J. P. und Küttner, W. (2011): *Developments of the ULCOS Low CO<sub>2</sub> Blast Furnace Process at the LKAB Experimental BF in Lulea*. In: *Proceedings of METEC InSteelCon 2011*. 27. Juni - 1. Juli 2011, Düsseldorf, Deutschland.
- [61] Hirsch, A., Van der Stel, J. und Sert, D. (2012): *ULCOS top gas recycling blast furnace*. In: *Stahl und Eisen*, **132** (4), 31-40.
- [62] Watakabe, S., Miyagawa, K., Matsuzaki, S., Inada, T., Tomita, Y., Saito, K., Osame, M., Sikström, P., Ökvist, L. S. und Wikstrom, J.-O. (2013): *Operation Trial of Hydrogenous Gas Injection of COURSE50 Project at an Experimental Blast Furnace*. In: *ISIJ International*, **53** (12), 2065-2071: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.53.2065>.
- [63] Nishioka, K., Ujisawa, Y., Tonomura, S., Ishiwata, N. und Sikstrom, P. (2016): *Sustainable Aspects of CO<sub>2</sub> Ultimate Reduction in the Steelmaking Process (COURSE50 Project), Part 1: Hydrogen Reduction in the Blast Furnace*. In: *Journal of Sustainable Metallurgy*, **2**, 200-208: <http://dx.doi.org/10.1007/s40831-016-0061-9>.
- [64] Meijer, K., Denys, M., Lasar, J., Birat, J.-P., Still, G. und Overmaat, B. (2009): *ULCOS: ultra-low CO<sub>2</sub> steelmaking*. In: *Ironmaking and Steelmaking*, **36** (4), 249-251: <http://dx.doi.org/10.1179/174328109X439298>.
- [65] Abdul Quader, M., Ahmed, S., Dawal, S. Z. und Nukman, Y. (2016): *Present needs, recent progress and future trends of energy-efficient Ultra-Low Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Steelmaking (ULCOS) program*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **55**, 537-549: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.101>.

- [66] Van der Stel, J., Hattink, M., Zeilstra, C., Louwerse, G., Hirsch, A., Janhsen, U., Sert, D., Grant, M., Delebecque, A., Diez-Brea, P., Adam, J., Anseau, O., Feiterna, A., Lin, R., Zagaria, M., Küttner, W., Schott, R., Eklund, N., Petterson, M., Boden, A., Sköld, B.-E., Sundquist, L., Simoes, J. P., Edberg, N., Lövgren, J., Bürgler, T., Feilmayr, C., Sihvonen, M., Kerkkonen, O., Babich, A. und Born, S. (2014): *ULCOS Top Gas Recycling Blast Furnace Process: Final Report*. <http://dx.doi.org/10.2777/59481>.
- [67] Zuo, G. und Hirsch, A. (2009): *The Trial of the Top Gas Recycling Blast Furnace at LKAB's EBF and Scale-up*. In: *La Revue de Metallurgie*, **106** (9), 387-392: <http://dx.doi.org/10.1051/metal/2009067>.
- [68] Helle, M. und Saxen, H. (2015): *Operation Windows of the Oxygen Blast Furnace with Top Gas Recycling*. In: *ISIJ International*, **55** (10), 2047-2055: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-083>.
- [69] Poos, A., Ponghis, N., De Woot, P. und Thirion, A. (1973): *Injection of Hot Reducing Gas into the Bosh of Blast Furnace No. 3 of the Seraing E Plant of Cockerill*. In: *Ironmaking Conference Proceedings*, **32**, 306-325: <http://library.aimehq.org/library/books/Ironmaking%20Proceedings%201973/Ironmaking%20Proceedings%201973%20-%20033.pdf>.
- [70] Agarwal, J. C., Brown, F. C., Chin, D. L., Stevens, G. S., Clark, R. und Smith, D. (1995): *Role of Hydrogen in Blast Furnaces to Improve Productivity and Decrease Coke Consumption*. In: *Ironmaking Conference Proceedings*, **45**, 584ff.
- [71] Schmöle, P. (2015): *The blast furnace - Fit for the future?* STAHL 2015, 12. November 2015, Düsseldorf.
- [72] Wendelstorf, J. (2015): *Prozessmodellierung in der Hochtemperaturverfahrenstechnik*. Habilitationsschrift, TU Clausthal, <http://dx.doi.org/10.21268/20160212-111545>.
- [73] Aris, R. (1999): *Mathematical Modeling - A Chemical Engineer's Perspective*. Academic Press. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690480623>.

- 
- [74] Mikles, J. und Fikar, M. (2007): *Process Modelling, Identification, and Control*. Springer Verlag. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-71970-0>.
- [75] Sieverdingbeck, A. (2001): *Zur Planung einer emissionsarmen Produktion in der Eisen- und Stahlindustrie*. Dissertation, Universität Karlsruhe.
- [76] Harvey, J.-P. und Gheribi, A. E. (2014): *Process Simulation and Control Optimization of a Blast Furnace Using Classical Thermodynamics Combined to a Direct Search Algorithm*. In: Metallurgical and Materials Transactions B, **45B**, 307-327: <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-013-0004-9>.
- [77] Jin, P., Jiang, Z., Bao, C., Lu, X., Zhang, J. und Zhang, X. (2016): *Mathematical Modeling of the Energy Consumption and Carbon Emission for the Oxygen Blast Furnace with Top Gas Recycling*. In: Steel Research International, **87 (3)**, 320-349: <http://dx.doi.org/10.1002/srin.201500054>.
- [78] Wartmann, R. (1982): *Mathematisches Modell des Hochofenprozesses*. In: Oeters, F. und Steffen, R. (Hrsg.): *Metallurgie - Teil I: Eisenerzeugung (Band 1)*. Verlag Stahleisen mbH.
- [79] Mandal, G. K., Sau, D. C., Das, S. K. und Bandyopadhyay, D. (2014): *A Steady State Thermal and Material Balance Model for an Iron Making Blast Furnace and Its Validation with Operational Data*. In: Transactions of the Indian Institute of Metals, **67 (2)**, 209-221: <http://dx.doi.org/10.1007/s12666-013-0338-7>.
- [80] Schultmann, F., Engels, B. und Rentz, O. (2004): *Flowsheeting-based simulation of recycling concepts in the metal industry*. In: Journal of Cleaner Production, **12**, 737-751: [http://dx.doi.org/10.1016/S0959-6526\(03\)00050-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0959-6526(03)00050-7).
- [81] Cameron, D., Morton, W. und Paterson, W. R. (1991): *Framework for Modelling of Metallurgical Processes*. In: Transactions of the institutions of mining and metallurgy / C, C11-C20.

- [82] Bi, X., Torssell, K. und Wijk, O. (1992): *Simulation of the Blast Furnace Process by a Mathematical Model*. In: ISIJ International, **32** (4): 470–480: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.32.470>.
- [83] Yamaoka, H. und Kamei, Y. (1992): *Theoretical Study on an Oxygen Blast Furnace Using Mathematical Simulation Model*. In: ISIJ International, **32** (6), 701-708: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.32.701>.
- [84] Hooey, P. L., Boden, A., Wang, C., Grip, C.-E. und Jansson, B. (2010): *Design and Application of a Spreadsheet-based Model of the Blast Furnace Factory*. In: ISIJ International, **50** (7), 924-930: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.50.924>.
- [85] Helle, H., Helle, M. und Saxon, H. (2011): *Nonlinear optimization of steel production using traditional and novel blast furnace operation strategies*. In: Chemical Engineering Science, **66**, 6470-6481: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2011.09.006>.
- [86] Bi, X., Torssell, K. und Wijk, O. (1992): *Prediction of the Blast Furnace Process by a Mathematical Model*. In: ISIJ International, **32**, 4: 481–488: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.32.481>.
- [87] Kopfle, J. T. (1999): *Direkt Reduction's Place in the World Steel Industry*. In: Feinman, J. und Mac Rae, D. R. (Hrsg.): *Direct Reduced Iron: Technology and Economics of Production and Use*. The Iron & Steel Society, ISBN: 978-1886362314.
- [88] Midrex Technologies (2014): *The Midrex process*. [http://www.midrex.com/assets/user/media/MIDREX\\_Process-Brochure.pdf](http://www.midrex.com/assets/user/media/MIDREX_Process-Brochure.pdf) (Zugriff am 04.04.2018).
- [89] Danieli und Tenova (2017): *ENERGIRON - DRI Technology by Tenova and Danieli*. [http://www.tenova.com/fileadmin/user\\_upload/tenova\\_products/steel\\_making\\_direct\\_and\\_pre\\_reduction\\_technologies/energiron\\_book\\_2014.pdf](http://www.tenova.com/fileadmin/user_upload/tenova_products/steel_making_direct_and_pre_reduction_technologies/energiron_book_2014.pdf) (Zugriff am 04.04.2018).

- [90] Kopfle, J. T. (1999): *The History of Direct Reduction*. In: Feinman, J. und Mac Rae, D. R. (Hrsg.): *Direct Reduced Iron: Technology and Economics of Production and Use*. The Iron & Steel Society, ISBN: 978-1886362314.
- [91] Panigrahi, R. und Dasgupta, I. (1999): *Direct Reduction Processes*. In: Feinman, J. und Mac Rae, D. R. (Hrsg.): *Direct Reduced Iron: Technology and Economics of Production and Use*. The Iron & Steel Society, ISBN: 978-1886362314.
- [92] Duarte, P. und Becerra, J. (2015): *High-carbon DRI with Energiron DR technology*. In: Stahl und Eisen, **135** (11), 153-160.
- [93] Ranzani da Costa, A., Wagner, D. und Patisson, F. (2013): *Modelling a new, low CO<sub>2</sub> emissions, hydrogen steelmaking process*. In: Journal of Cleaner Production, **46**, 27-35: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.07.045>.
- [94] Lockwood Greene (2000): *Ironmaking Process Alternatives Screening Study, Volume 1: Summary report*. Report on behalf of the Department of Energy, United States of America. [https://energy.gov/sites/prod/files/2013/11/f4/ironmaking\\_process.pdf](https://energy.gov/sites/prod/files/2013/11/f4/ironmaking_process.pdf).
- [95] Scarnati, T. M., Alvarez, I. und Sammt, F. L. (1999): *Use of DRI in Steelmaking*. In: Feinman, J. und Mac Rae, D. R. (Hrsg.): *Direct Reduced Iron: Technology and Economics of Production and Use*. The Iron & Steel Society, ISBN: 978-1886362314.
- [96] Midrex Technologies (2015): *DRI Products and Applications*. [http://www.midrex.com/assets/user/media/DRI\\_Products\\_Brochure\\_1.29\\_.15\\_2.pdf](http://www.midrex.com/assets/user/media/DRI_Products_Brochure_1.29_.15_2.pdf) (Zugriff am 04.04.2018).
- [97] Di Cecca, P., Barella, S., Mapelli, C., Ciuffini, A. F., Gruttadauria, A., Mombelli, D. und Bondi, E. (2016): *Use of DRI/HBI in ironmaking and steelmaking furnaces*. In: La Metallurgia Italiana, **4**, 37-42.

- [98] Kaushik, P. und Fruehan, R. J. (2005): *Behavior of Direct Reduced Iron and Hot Briquetted Iron in the Upper Blast Furnace Shaft: Part I. Fundamentals of Kinetics and Mechanism of Oxidation*. In: Metallurgical Transactions B, **37** (5), 715-725: <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-006-0055-2>.
- [99] Kaushik, P. und Fruehan, R. J. (2005): *Behavior of Direct Reduced Iron and Hot Briquetted Iron in the Upper Blast Furnace Shaft: Part II. A model of oxidation*. In: Metallurgical Transactions B, **37** (5), 727-732: <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-006-0056-1>.
- [100] Mergel, J., Carmo, M. und Fritz, D. (2013): *Status on technologies for Hydrogen Production by Water Electrolysis*. In: Stolten, D. und Scherer, V. (Hrsg.): *Transition to Renewable Energy Systems*. Wiley-VCH Verlag. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527673872.ch22>.
- [101] LeRoy, R. L. (1983): *Industrial Water Electrolysis: Present and Future*. In: Journal of Hydrogen Energy, **8** (6), 401-417: [http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199\(83\)90162-3](http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199(83)90162-3).
- [102] Guillet, N. und Millet, P. (2015): *Alkaline Water Electrolysis*. In: Godula-Jopek, A. (Hrsg.): *Hydrogen Production by Electrolysis*. Wiley-VCH Verlag. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527676507.ch4>.
- [103] Smolinka, T., Günther, M. und Garche, J. (2011): *Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien*. Studie im Auftrag der Nationalen Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie (NOW). [http://www.hs-ansbach.de/uploads/tx\\_nxlinks/NOW-Studie-Wasserelektrolyse-2011.pdf](http://www.hs-ansbach.de/uploads/tx_nxlinks/NOW-Studie-Wasserelektrolyse-2011.pdf).
- [104] ELB Elektrolysetechnik GmbH (2018): <http://elektrolyse.de> (Zugriff am 04.04.2018).
- [105] Adolf, J., Balzer, C. H., Louis, J., Schabla, U., Fishedick, M., Arnold, K., Pastowski, A. und Schüwer, D. (2017): *Shell Wasserstoff-Studie: Energie der Zukunft? Nachhaltige Mobilität durch Brennstoffzelle und H<sub>2</sub>*. Studie im Auftrag der Firma Shell erstellt durch das Wuppertal Institut. <http://www.shell.de/medien/shell-publikationen/shell-hydrogen-study.html>.

- [106] Grube, T. und Höhlein, B. (2013): *Kosten der Wasserstoffbereitstellung in Versorgungssystemen auf Basis erneuerbarer Energien*. In: Töpler, J. und Lehmann, J. (Hrsg.): *Wasserstoff und Brennstoffzellen*. Springer Verlag. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-37415-9\\_13](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-37415-9_13).
- [107] Barisic, M. (2014): *Alkalische Elektrolyse in der Industriellen Anwendung*. Tagung „Wind to Gas - Speicherlösung Elektrolyse“, IHK Gießen - Friedberg, 26. November 2012, Gießen, <http://pm.seufert.org/doku/ELB-Pr%C3%A4sentation-A-26-11-2012-Barisic.pdf>.
- [108] Sterner, M. und Stadler, I. (2014): *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Springer Vieweg Verlag. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-37380-0>.
- [109] Haug, P., Kreitz, B., Koj, M. und Turek, T. (2017): *Process modelling of an alkaline water electrolyzer*. In: *Journal of Hydrogen Energy*, **42** (24), 15689-15707: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.031>.
- [110] Santos, D. M. F., Sequeira, C. A. C. und Figueiredo, J. L. (2013): *Hydrogen Production by Alkaline Water Electrolysis*. In: *Quimica Nova*, **36** (8), 1176-1193: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000800017>.
- [111] AspenTech (2018): *Aspen Plus*. <http://www.aspentech.com/products/engineering/aspen-plus> (Zugriff am 04.04.2018).
- [112] Doherty, W., Reynolds, A. und Kennedy, D. (2015): *Process simulation of biomass gasification integrated with a solid oxide fuel cell stack*. In: *Journal of Power Sources*, **277**, 292-303: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.125>.
- [113] Herdem, M. S., Farhad, S., Dincer, I. und Hamdullahpur, F. (2014): *Thermodynamic modeling and assessment of a combined coal gasification and alkaline water electrolysis system for hydrogen production*. In: *Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 3061-3071: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.068>.

- [114] Schaaf, T., Grünig, J., Schuster, M. und Orth, A. (2014): *Speicherung von elektrischer Energie im Erdgasnetz – Methanisierung von CO<sub>2</sub>-haltigen Gasen*. In: Chemie Ingenieur Technik, **86** (4), 476-485: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201300144>.
- [115] Müller, K., Geng, J., Völkl, J. und Arlt, W. (2012): *Energetische Betrachtung der Wasserstoffspeicherung ins Erdgasnetz*. In: Chemie Ingenieur Technik, **84** (9), 1513-1519: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201200023>.
- [116] Hökfors, B. (2014): *Phase chemistry in process models for cement clinker and lime production*. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:696534/FULLTEXT01.pdf>. Dissertation, Umea University, Umea, Schweden.
- [117] Eriksson, G. und Königsberger, E. (2008): *FactSage and ChemApp: Two tools for the prediction of multiphase chemical equilibria in solutions*. In: Pure Appl. Chem., **80** (6), 1293-1302: <http://dx.doi.org/10.1351/pac200880061293>.
- [118] Bale, C. W., Belisle, E., Chartrand, P., Deckerov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., Jung, I.-H., Kang, Y.-B., Melancon, J., Pelton, A. D., Robelin, C. und Peterson, S. (2009): *FactSage thermochemical software and databases — recent developments*. In: Calphad, **33** (2), 295-311: <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2008.09.009>.
- [119] Bale, C. W., Belisle, E., Chartrand, P., Deckerov, S. A., Eriksson, G., Gheribi, A. E., Hack, K., Jung, I.-H., Kang, Y.-B., Melancon, J., Pelton, A. D., Peterson, S., Robelin, C., Sangster, J., Spencer, P. und Van Ende, M.-A. (2016): *FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016*. In: Calphad, **54** (Teil 1), 35-53: <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2016.05.002>.
- [120] CRCT (2017): *FactSage Publications and Posters*. Centre for Research in Computational Thermochemistry (CRCT). [http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs\\_publications.php](http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_publications.php) (Zugriff am 04.04.2018).

- [121] Almpanis-Lekkas, O., Weiss, B. und Wukovits, W. (2016): *Modelling of an ironmaking melter gasifier unit operation with multicomponent/multiphase equilibrium calculations*. In: Journal of Cleaner Production, **111 (Teil A)**, 161-171: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.050>.
- [122] Weber, R. (2013): *Combustion Fundamentals with Elements of Chemical Thermodynamics*. Institute of Energy Process Engineering and Fuel Technology, TU Clausthal, ISBN: 978-3897209213.
- [123] Pfennig, A. (2004): *Thermodynamik der Gemische*. Springer Verlag. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-18923-4>.
- [124] Koukkari, P. (2014): *Introduction to constrained Gibbs energy methods in process and materials research*. VTT technology, ISBN: 978-9513881344. <http://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2014/T160.pdf>.
- [125] Eriksson, G. und Hack, K. (1990): *ChemSage - A computer program for the calculation of complex chemical equilibria*. In: Metallurgical and Materials Transactions B, **21B**, 1013-1023: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02670272>.
- [126] Hack, K. (2014): *The SGTE Casebook - Thermodynamics at work*. Woodhead Publishing, ISBN: 978-1845692155.
- [127] Eriksson, G. (1971): *Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria - III. SOLGAS, a Computer Program for Calculating the Composition and Heat Condition of an Equilibrium Mixture*. In: Acta Chemica Scandinavica, **25**, 2651-2656: <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.25-2651>.
- [128] Joos, F. (2006): *Technische Verbrennung - Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*. Springer Verlag. <http://dx.doi.org/10.1007/3-540-34334-2>.
- [129] Kalinowski, W. und Krüger, W. (1992): *Bewertung unterschiedlicher Wärmebilanzgleichungen für die Berechnung der theoretischen Verbrennungstemperatur*. In: Neue Hütte, **37 (10/11)**, 357-364.

- [130] Zhu, L., Wu, K., Zhang, E.-H., She, Y., Zhan, W.-L. und Liu, Q.-H. (2015): *A Modified Model for Calculation Theoretical Flame Temperature in Blast Furnace and Its Application*. In: Journal of Iron and Steel Research, International, **22** (1), 9-14: [http://dx.doi.org/10.1016/S1006-706X\(15\)60002-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1006-706X(15)60002-4).
- [131] Abdel Halim, K. S., Andronov, V. N. und Nasr, M. I. (2009): *Blast furnace operation with natural gas injection and minimum theoretical flame temperature*. In: Ironmaking and Steelmaking, **36** (1), 12-18: <http://dx.doi.org/10.1179/174328107X155240>.
- [132] Heinschke, M. (1981): In: Neue Hütte, **26** (5), 165-169.
- [133] Tovarovskij, I. G. (1987): *Vervollkommnung und Optimierung der Parameter des Hochofenprozesses*. In: Metallurgija, Moskau (auf Russisch).
- [134] Jarosevskij, S. L. (1988): *Herstellung von Roheisen bei Verwendung von Kohlenbrennstaub*. In: Metallurgija, Moskau (auf Russisch).
- [135] Vegman, E. F. (1989): *Band 1 von 2: Erzvorbereitung und Hochofenprozess*. In: *Roheisenerzeugung (auf Russisch)*.
- [136] Peters, M., Mohnkern, H. und Lüngen, H. B. (1994): *Ways and Means for Low Coke Blast Furnace Operation*. First International Congress on Science and Technology of Ironmaking (ICSTI '94), Sendai, Japan.
- [137] Hartig, W., Langner, K., Lüngen, H. B. und Stricker, K. P. (2000): *Measures for Increasing the Productivity of Blast Furnaces*. In: Metallurgical plant and technology (MPT) international, **19** (4), 42-51.
- [138] Ponghis, N., Poos, A., De Woot, P. und Thirion, A. (1973): *Injection de gaz reformes chauds au haut fourneau 3 de COCKERILL-Seraing E (Einblasen von heißem Reduktionsgas in den Hochofen 3 von COCKERILL-Seraing E)*. In: C.I.T., **11**, 2353-2365 (auf Französisch).

- [139] Agarwal, J. C., Brown, F. C., Chin, D. L. und Stevens, G. S. (1998): *Results of ultra high Rates of Natural Gas Injection into the Blast Furnace at ACME Steel Company*. In: *2nd International Congress on the Science and Technology of Ironmaking/57th Ironmaking Conference proceedings*, Bd. 57, 443–462: <http://gta.gastechnology.org/reflibrary/CRABFACme.pdf>. 22.–25. März 1998, Toronto, Canada.
- [140] Brandi, H. T., Ischebeck, P. und Beer, H. (1963): *Einblasen von Schweröl bei hohen Windtemperaturen, voll vorbereitetem Möller und Sauerstoffzusatz*. In: *Stahl und Eisen*, **83** (24), 1541-1546.
- [141] Belevtsov, G. A., Krasavtsev, N. I., Mishchenko, N. M., Soldatkin, A. I. und Sharkevich, L. D. (1962): *Investigation of blast-furnace operation using natural gas*. In: *Stal*, **6**: 410–413.
- [142] Dean, E. R. (1961): *Utilization of Fuel Gas By Injection Through Blast Furnace Tuyeres*. Annual Winter Meeting of the Eastern States Blast Furnace and Coke Oven Association, 10. Februar 1961, Pittsburg, Pennsylvania.
- [143] Noji, F., Otabe, S.-I. und Ohmori, K. (1971): *Injection of Reducing Gas into Blast Furnace (FTG-Process)*. In: *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, **11** (1): 197–200.
- [144] Morales, J. (2015): *Economics with High-Carbon DRI from ENERGIRON DR Technology*. Middle East Iron and Steel Conference, 15. Dezember 2015, Dubai, Vereinigte Arabische Emirate.  
<http://www.metalbulletin.com/events/download.ashx/document/speaker/7916/a0ID000000X0kGhMAJ/Presentation>.
- [145] Carpenter, A. (2012): *CO<sub>2</sub> abatement in the iron and steel industry*. International Energy Agency (IEA) Clean Coal Centre, ISBN: 978-9290295136.
- [146] Morales, J. (2015): *ENERGIRON - The innovative Direct Reduction Technology*. Iranian Iron and Steel Conference, 16. September 2015, Kish Island, Iran. <http://www.metalbulletin.com/events/download.ashx/document/speaker/7962/a0ID000000X0kHrMAJ/Presentation>.

- [147] Pelton, A. D. und Bale, C. W. (1999): *Thermodynamics*. In: Feinman, J. und Mac Rae, D. R. (Hrsg.): *Direct Reduced Iron: Technology and Economics of Production and Use*. The Iron & Steel Society, ISBN: 978-1886362314.
- [148] Icha, P. und Kuhs, G. (2017): *Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990 – 2016*. Umweltbundesamt. [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2017-05-22\\_climate-change\\_15-2017\\_strommix.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2017-05-22_climate-change_15-2017_strommix.pdf).
- [149] Poos, A. und Ponghis, N. (1991): *Möglichkeiten und Probleme des Einblasens sehr hoher Kohlenstaubmengen in den Hochofen*. In: *Stahl und Eisen*, **111** (8), 69-75.
- [150] Bernasowski, M. (2014): *Theoretical Study of the Hydrogen Influence on Iron Oxides Reduction at the Blast Furnace Process*. In: *Steel Research International*, **85** (4), 670-678: <http://dx.doi.org/10.1002/srin.201300141>.
- [151] Desai, B., Ramna, R. V. und Sathaye, J. M. (2008): *Effect of hot reducing gas (HRG) injection on blast furnace operational parameters: theoretical investigation*. In: *Ironmaking and Steelmaking*, **35** (1), 43-50: <http://dx.doi.org/10.1179/174328107X203859>.
- [152] Ujisawa, Y., Nakano, K., Matsukura, Y., Sunahara, K., Komatsu, S. und Yamamoto, T. (2005): *Subjects for Achievement of Blast Furnace Operation with Low Reducing Agent Rate*. In: *ISIJ International*, **45** (10), 1379-1385: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.45.1379>.





