



Hochschule für Angewandte
Wissenschaften Hamburg
Hamburg University of Applied Sciences

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Fakultät Life Sciences

Vergleichende Untersuchung und Bewertung verschiedener wasserstoffbasierter
Direktreduktionsverfahren zur Senkung der Treibhausgasemissionen in der
Stahlproduktion

Bachelor-Arbeit

im Studiengang Verfahrenstechnik

vorgelegt von

Caroline Domnick

Matrikelnummer: [REDACTED]

Hamburg

am 14. März 2018

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Marc Hölling (HAW Hamburg)

Gutachter: Dr.-Ing. Sebastian Gellert (ArcelorMittal Hamburg GmbH)

Vorwort

In der vorliegenden Abschlussarbeit befasse ich mich mit der Problematik der Emissionen im Bereich der Stahlproduktion. Anregungen habe ich durch meinen betreuenden Professor Herrn Dr.-Ing. Marc Hölling erhalten, welcher langjährig in der Stahlindustrie tätig war. Durch seine aktiven Bemühungen im Bereich möglicher neuer Konzepte zur Emissionsreduzierung ist das Thema dieser literaturbasierten Arbeit entstanden.

In der heutigen Gesellschaft wird es immer wichtiger nachhaltige und umweltfreundliche Produktionskonzepte zu entwickeln und umzusetzen. Denn auch spätere Generationen sollen weiterhin von einer möglichst guten Lebensqualität profitieren. Dazu ist es aus meiner Sicht wichtig immer wieder neue klimaverbessernde und –erhaltende Ansätze zu erforschen und auszuarbeiten. Auf dieser Überlegung basiert die folgende Arbeit.

1 Inhalt

Abbildungsverzeichnis.....	3
Tabellenverzeichnis.....	3
Abkürzungsverzeichnis.....	4
Symbolverzeichnis.....	4
1 Einleitung und Motivation.....	5
2 Entwicklung der Treibhausgasemissionen.....	6
2.1 Stand der weltweiten CO ₂ -Emissionen.....	6
2.2 Stand der CO ₂ -Emissionen in Deutschland.....	8
2.3 Kohlenstoffdioxidemissionen in der Stahlproduktion.....	9
3 Stahlproduktion.....	11
3.1 Kohlenstoffdioxidemissionen im Hochofen- und Direktreduktionsverfahren.....	13
4 Anlagenkonzepte der Direktreduktion.....	15
4.1 Direktreduktion durch Midrex-Verfahren.....	15
4.2 Direktreduktion durch Circored-Verfahren.....	18
5 Chemische Reaktionskinetik.....	21
5.1 Grundlagen der physikalischen Chemie.....	21
5.2 Berechnung des chemischen Gleichgewichtes und der Gaszusammensetzung.....	24
5.3 Bestimmung der spezifischen Gasverbräuche.....	30
5.4 Stand der Forschung der Reaktionskinetik der wasserstoffbasierten Direktreduktion.....	33
6 Ausblick.....	37
7 Fazit.....	40
Literaturverzeichnis.....	41

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Weltweiter CO ₂ -Ausstoß in den Jahren 1960 bis 2016 (in Millionen Tonnen) [8].....	7
Abbildung 2: CO ₂ -Emissionen (in Millionen Tonnen) im Jahresvergleich 1990 bis 2016 von ausgewählten Ländern [9].....	7
Abbildung 3: Rohstahlerzeugung (in Millionen Tonnen) im Jahresvergleich 1990 bis 2016 von ausgewählten Ländern [10].....	8
Abbildung 4: CO ₂ -Emissionen (in Millionen Tonnen) in den Jahren 1990 bis 2015 in Deutschland [12]9	
Abbildung 5: CO ₂ -Emissionen bei Rohstahlerzeugung von 1990 bis 2010 und einer Prognose bis 2050 [13]	10
Abbildung 6: Prozesswege der Stahlherstellung [1].....	11
Abbildung 7: Darstellung der regionalen Verteilung des BOF- und EAF-Verfahrens [13].....	13
Abbildung 8: Gegenüberstellung CO ₂ -Emissionsquellen in der Rohstahlerzeugung mittels BOF und EAF [13]	14
Abbildung 9: vereinfachtes Fließbild der Direktreduktionsanlage von Midrex (bei ArcelorMittal Hamburg in Betrieb) [14].....	16
Abbildung 10: vereinfachtes Fließbild einer wasserstoffbasierten Direktreduktionsanlage von Midrex [15]	17
Abbildung 11: vereinfachtes Fließbild einer wasserstoffbasierten Circored-Anlage von Outotec [20] 19	
Abbildung 12: Gleichgewichtsdiagramm eines Eisen-Wasserstoff-Wasserdampf-Systems [26, p. 5]..	29

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Stoffwerte zur Berechnung des chemischen Gleichgewichtes, Enthalpie und Entropie bei Standardtemperatur und cp-Werte bei Reaktionstemperatur [30]	25
Tabelle 2: Übersicht der Ergebnisse zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten und Wasserdampfanteile	29
Tabelle 3: Normdichten ρ von Erdgas, Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid bei 0°C und 1,013 bar(abs) [33]	32

Abkürzungsverzeichnis

BF	Blast Furnance
BOF	Basic Oxygen Furnance
DRI	Direct Reduced Iron
EAF	Electric Arc Furnance
HBR	Hot Briquetted Iron

Symbolverzeichnis

A	präexponentieller Faktor	[l/mol·s]
c_i	Stoffmengenkonzentration	[mol/l]
$c_{p,i}$	spezifische Wärmekapazität	[J/mol·K]
E_A	Aktivierungsenergie	[kJ/mol]
G	Gibbs-Energie	[kJ/mol·K]
ΔG_R	Gibbs-Energie der Reaktion	[kJ/mol·K]
H	Enthalpie	[kJ/mol]
$\Delta H_{f,i}^0$	Standardbildungsenthalpie	[kJ/mol]
ΔH_R^0	Standardreaktionsenthalpie	[kJ/mol]
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
K	Gleichgewichtskonstante	[-]
K_i	spezifische Kosten	[€/h]
k	Geschwindigkeitskonstante	[l/mol·s]
M	molare Masse	[g/mol]
m	Masse	[kg]
\dot{m}	Massestrom	[kg/h]
n	Stoffmenge	[mol]
p_i	Partialdruck	[Pa]
p_0	Umgebungsdruck	[Pa]
R	allgemeine Gaskonstante	[kJ/mol·K]
S	Entropie	[J/mol·K]
$\Delta S_{f,i}^0$	Standardbildungsentropie	[J/mol·K]
ΔS_R^0	Standardreaktionsentropie	[J/mol·K]
ΔS_R	Reaktionsentropie	[J/mol·K]
T	Temperatur	[K]
T^0	thermodynamische Standardtemperatur	[K]
x_i	Stoffmengenanteil	[-]
ρ_i	Dichte	[kg/Nm ³]
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient	[-]

1 Einleitung und Motivation

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den theoretischen Möglichkeiten der Reduzierung des Ausstoßes von Kohlenstoffdioxid (CO_2) in der Stahlproduktion. Stahl ist einer der vielseitigsten und anpassungsfähigsten Werkstoffe der modernen Welt und besitzt dadurch einen hohen Stellenwert in den wichtigsten Industriesektoren, beispielsweise im Apparate- und Maschinenbau, Brückenbau, Stahlhochbau, Energie- und Umwelttechnik, Transport und Verkehr sowie der Verpackungsindustrie. Derzeitig werden in der europäischen Stahlindustrie rund 2.500 genormte Stähle produziert und darüber hinaus kundenspezifische Stahlsorten. Durch eine kontinuierliche Weiterentwicklung nimmt die Bandbreite der Stahlsorten jedes Jahr weiter zu. Schätzungsweise 30 neue Stahlsorten werden jährlich entwickelt, angepasst auf die spezifischen Anforderungen [1]. Um dies zu erreichen, kann zum einen die Zusammensetzung des Stahles variiert werden, aber auch die Bearbeitung während der Fertigung spielt eine zentrale Rolle. Das Ergebnis sind die auf die individuelle Aufgabe des Stahles angepassten Eigenschaften, zum Beispiel Warm- und Kaltformbarkeit, Verschleißfestigkeit, Umformverhalten, Hoch- oder Niedertemperaturbeständigkeit [2, p. 9].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Stahl einer der wichtigsten Werkstoffe weltweit ist und bereits 1200 v. Chr. hergestellt wurde [3]. Seitdem hat sich die Produktion wesentlich verändert und dieser stetige Prozess wird auch in Zukunft dauerhaft vorhanden sein. Im Fokus dieser Arbeit steht die Entwicklung zur kohlenstoffarmen bis zur kohlenstofffreien Roheisenproduktion, um so weiter in die Richtung einer klimafreundlicheren Produktion von Roheisen zu gelangen. Im Jahre 1997 in Kyoto wurde auf der Weltklimakonferenz das sogenannte Kyoto-Protokoll beschlossen, welches 2005 in Kraft trat [4, p. 6]. Hier wurden Ziele und verpflichtende Maßnahmen zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen festgehalten und stellen einen Meilenstein im Bereich des Klimaschutzes da. Um diesen Ansprüchen gerecht zu werden sind stetige Prozessoptimierung und Entwicklungen neuer Technologien von zentraler Bedeutung.

Vor diesem Hintergrund geht es im Folgenden darum, Potential und Möglichkeiten der Kohlenstoffdioxideinsparungen in der Stahlproduktion herauszukristallisieren und den Stand der Forschung darzustellen. Dazu werden zunächst verschiedene Anlagenkonzepte vorgestellt und anschließend die gegenwärtigen Erkenntnisse zur Reaktionskinetik erläutert.

2 Entwicklung der Treibhausgasemissionen

Im Zusammenhang mit dem Ziel der Einsparung von Kohlenstoffdioxid ist es hilfreich, zunächst die historische und aktuelle Situation der Treibhausgasemissionen allgemein, wie auch explizit von Kohlenstoffdioxid zu betrachten. Der Treibhauseffekt bezeichnet ein komplexes Klimaphänomen, das zu einer Verlagerung des Strahlungsgleichgewichtes in der Atmosphäre führt, wodurch sich die bodennahen Luftschichten erwärmen. Bei diesem Phänomen gibt es zum einen den natürlichen Treibhauseffekt und eine zusätzliche Verstärkung durch den Menschen, den anthropogenen Treibhauseffekt, welcher im Folgenden gemeint ist [5].

Die wichtigsten Gase, welche Einfluss auf den Treibhauseffekt haben, sind Wasserdampf (H_2O), Kohlenstoffdioxid (CO_2), Lachgas (N_2O), Methan (CH_4) und Ozon (O_3) [6]. Ein besonderes Augenmerk ist auf Kohlenstoffdioxid zu legen, da diese Emissionen im großen Maß durch Menschen gestiegen sind. Untersuchungen von Lufteinschlüssen im Gletschereis zeigen, dass der Kohlenstoffdioxidgehalt in der Atmosphäre für mehr als 400.000 Jahre zwischen Werten von 180 ppm in Kaltzeiten und 280 ppm in Warmzeiten lag. Mit dem Beginn der Industrialisierung stiegen die Werte in den letzten 200 Jahren um rund 30 % auf 368 ppm im Jahre 2000 [7, p. 2]. Seit diesen Erkenntnissen findet ein stetiger Prozess des Umdenkens und Verbesserns statt, welcher vor allem von europäischen Ländern vorangetrieben wird.

2.1 Stand der weltweiten CO_2 -Emissionen

Trotz wesentlicher Bemühungen im Bereich des Klimaschutzes sind die Werte der CO_2 -Emissionen weiter angestiegen mit der Folge, dass im Jahr 2011 eine Konzentration von 390,4 ppm in Alaska gemessen wurde [8]. In Abbildung 1 wird diese Aussage grafisch dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass seit Beginn der Aufzeichnungen die CO_2 -Emissionen stetig angestiegen sind. Dieser Trend zeigt sich bis heute, obwohl der Anstieg seit dem Jahr 2010 sichtbar nachgelassen hat und derzeit bei rund 35 Milliarden Tonnen CO_2 liegt [8].

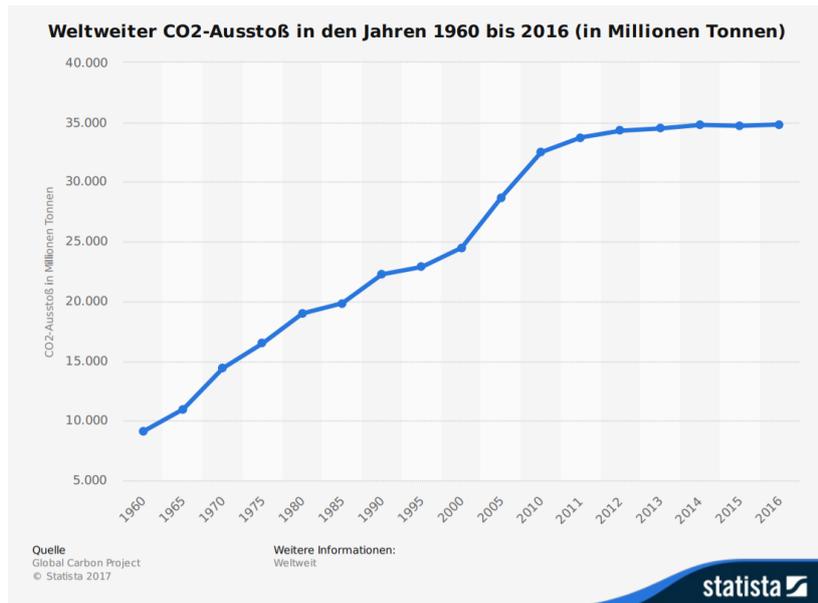


Abbildung 1: Weltweiter CO₂-Ausstoß in den Jahren 1960 bis 2016 (in Millionen Tonnen) [8]

Weltweit finden derzeit zwei gegenläufige Trends statt. Zum einen die Bemühungen der Einsparungen der Treibhausgasemissionen, besonders des Kohlenstoffdioxides und zum anderen das starke Wirtschaftswachstum der aufstrebenden Schwellenländer im asiatischen Raum wie beispielsweise China. In Abbildung 2 sind die CO₂-Emissionen im Jahr 1990 gegenüber dem Jahr 2016 von ausgewählten Ländern dargestellt.

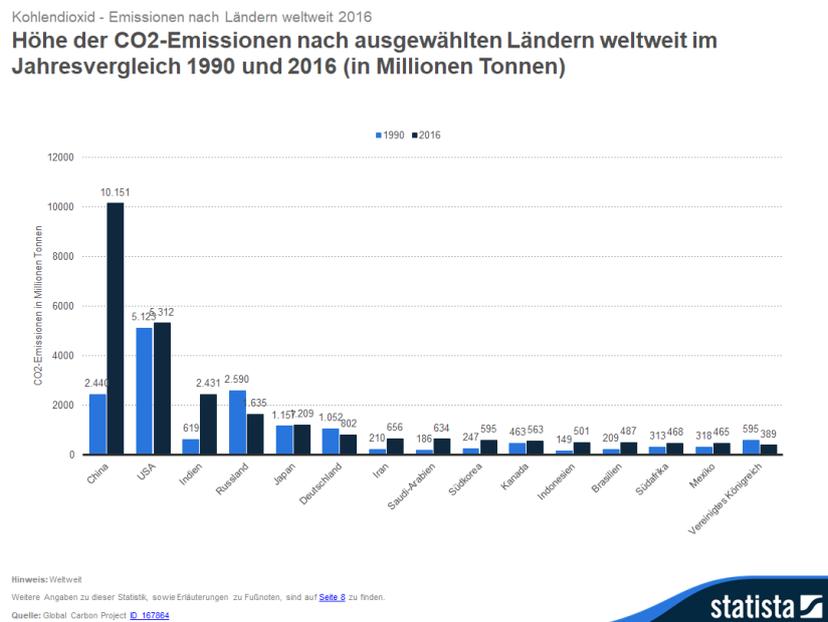


Abbildung 2: CO₂-Emissionen (in Millionen Tonnen) im Jahresvergleich 1990 bis 2016 von ausgewählten Ländern [9]

Daraus lässt sich eindeutig ableiten, dass sich die Emissionen in China vervierfacht haben und damit die höchste Wachstumsrate verzeichnen, was sich durch die Einsparungen in Deutschland nicht kompensieren lässt. Dieses enorme Wachstum der Wirtschaft wirkt sich auf die Emissionsausstöße aus, wie die Abbildung 3 darstellt.

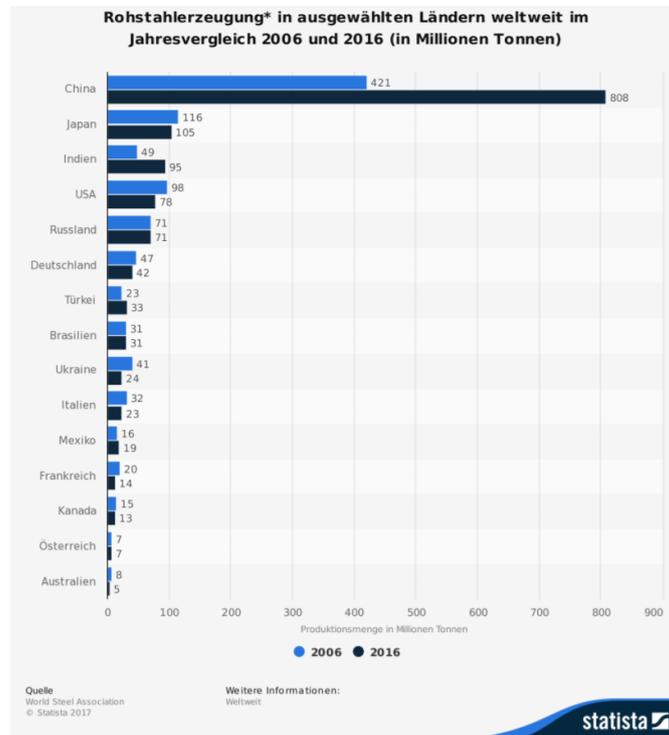


Abbildung 3: Rohstahlerzeugung (in Millionen Tonnen) im Jahresvergleich 1990 bis 2016 von ausgewählten Ländern [10]

Von 2006 bis 2016 hat sich die Rohstahlerzeugung in China fast verdoppelt. Bereits im Jahr 2011 betrug die Rohstahlerzeugung aus der Volksrepublik China 627 Mio. Tonnen und lieferte damit einen Anteil von 44,3 % an der weltweiten Stahlproduktion [11, p. 11], mit deutlich steigendem Trend, wie Abbildung 3 zeigt.

2.2 Stand der CO₂-Emissionen in Deutschland

Der Stand der Emissionsausstöße in Deutschland wird maßgeblich durch das Kyoto-Abkommen beeinflusst. Das Kyoto-Protokoll stellt die Richtlinien der europäischen und damit deutschen Umweltpolitik dar. In diesem Protokoll verpflichtete sich unter anderem die Europäische Union, die Treibhausgase um 8 % gegenüber dem Referenzjahr 1990 zu reduzieren [4, p. 6]. In Abbildung 4 sind die CO₂-Emissionen zwischen 1990 und 2015 in

Deutschland dargestellt. Es ist zu konstatieren, dass Deutschland in diesem Zeitraum die Ausstöße um rund 25 % reduzieren konnte.

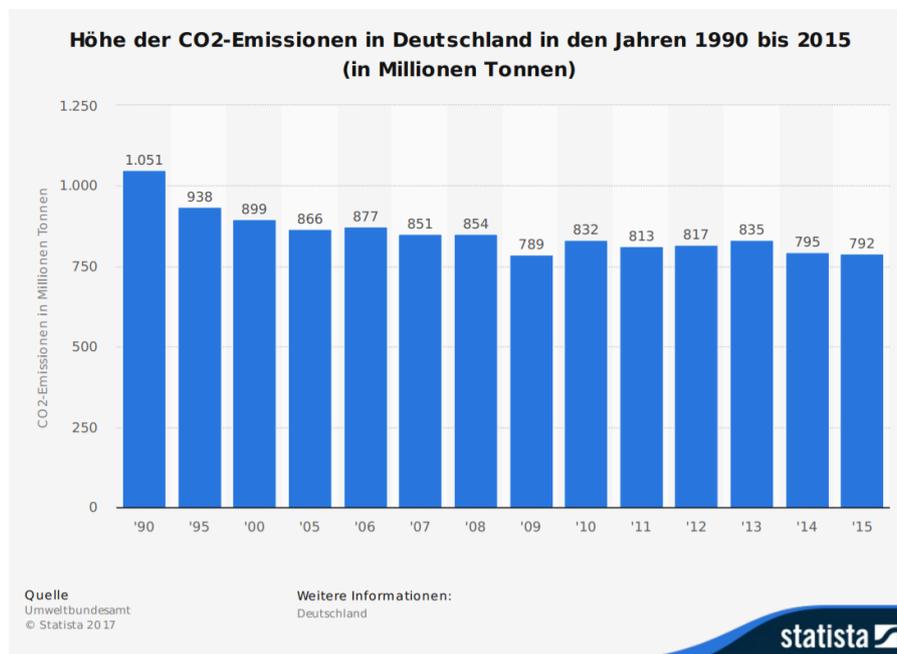


Abbildung 4: CO₂-Emissionen (in Millionen Tonnen) in den Jahren 1990 bis 2015 in Deutschland [12]

Im Jahre 2007 wurde das sogenannte „Integrierte Energie- und Klimaprogramm“ von der Bundesregierung beschlossen. Dieses Programm beinhaltet als zentralen Punkt weitere Emissionseinsparungen mit dem Ziel 40 % CO₂-Ausstöße gegenüber 1990 bis 2020 und 80 % bis 2050 zu erreichen [4, p. 7]. Dieses ambitionierte Ziel kann nur durch eine radikale Energiewende erreicht werden, bei der bereits existierende Techniken und Arbeitsweisen durch kohlenstofffreie Technologien ersetzt werden müssen.

2.3 Kohlenstoffdioxidemissionen in der Stahlproduktion

Von großer Bedeutung bezüglich möglichem Einsparungspotential ist die Energieeffizienz und dadurch mögliche Energieeinsparungen, da heutzutage (Stand: 20.03.2017) über 84,5 % der Treibhausgas-Emissionen bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe entstehen [6]. Die Stahlproduktion ist ein sehr energieintensiver Produktionsbereich der Industrie. Rund 7,5 % der gesamten weltweiten Energienachfrage entstehen durch die Stahl-/Eisenindustrie, was in der Industrie einen Anteil von 27 % bedeutet [11, p. 1]. Die Energie wird an unterschiedlichen Stellen in der Stahlproduktion benötigt, der größte Teil fließt in die

Rohstahlerzeugung, also die Reduktion der Eisenerze. In den Hochofenprozessen beispielsweise werden rund 80 % des Energiebedarfes für die Rohstahlerzeugung benötigt und nur 20 % für das Gießen und die Formgebung [11, p. 4]. Die von der Bundesregierung beschlossenen Einsparungsziele lassen sich nur durch das Entwickeln und Umsetzen neuer Technologien verwirklichen, wie Abbildung 5 zeigt.

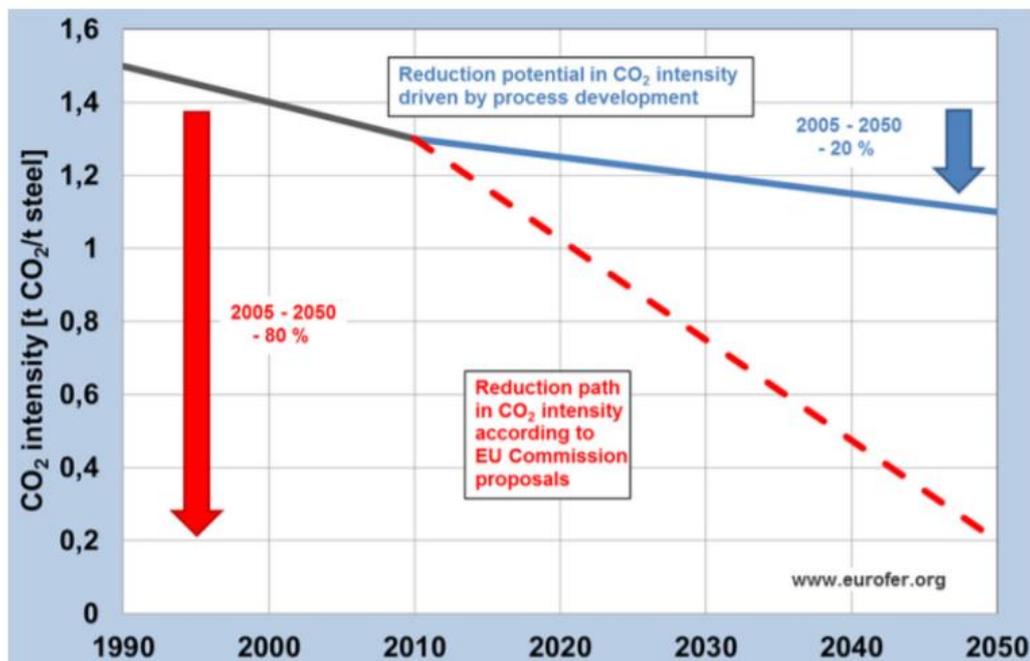


Abbildung 5: CO₂-Emissionen bei Rohstahlerzeugung von 1990 bis 2010 und einer Prognose bis 2050 [13]

Im Jahr 1990 lagen die CO₂-Emissionen pro Tonne Rohstahl bei 1,475 t. Dieser Wert konnte bis 2010 auf 1,371 t_{CO2}/t_{Rohstahl} reduziert werden [13]. In der Abbildung 5 sind die Ziele der Europäischen Union aufgetragen, gegenüber den thermodynamischen Möglichkeiten der Einsparungen durch Prozessoptimierungen (blaue Linie). Es zeigt sich eine große Differenz der gewünschten Ziele gegenüber den prozessbedingten Möglichkeiten. Diese Differenz lässt sich nur durch neue Prozesstechnologien, wie beispielsweise die Direktreduktion mittels Wasserstoff, verwirklichen.

3 Stahlproduktion

Das Ausgangsmaterial von Stahl sind Eisenerze, welche aus Eisenerzminen abgebaut werden. Diese Erze enthalten gebundenen Sauerstoff, welcher mittels Reduktion entfernt werden muss. Als Reduktionsmittel wird Kohlenstoff eingesetzt, welcher in unterschiedlichen Formen verwendet wird, beispielsweise als Feststoff in Form von Hochofenkoks oder als flüssiger Bestandteil in Form von Erdöl [1].

In der Stahlproduktion existieren derzeit zwei wesentliche Produktionsrouten. Zum einen die Rohstahlerzeugung mittels BF (Blast Furnance) und BOF (Basic Oxygen Furnance), wobei der sogenannte Sauerstoffstahl entsteht und zum anderen die Elektrostahlroute durch den EAF (Electric Arc Furnace) [13].

Im ersten Schritt wird der Sauerstoffstahl im Hochofen vom Eisenerz zum Roheisen reduziert. Danach wird im Konverter mittels Sauerstoff das Roheisen zum Rohstahl reduziert. Dabei werden störende Begleitelemente, welche als Gangart bezeichnet werden, entfernt und der Kohlenstoffgehalt liegt anschließend bei unter einem Prozent. Bei Stahlproduktion mittels EAF wird im ersten Schritt Eisenschwamm, welcher einen sehr hohen Eisengehalt aufweist, mittels Direktreduktion erzeugt. Der Eisenschwamm wird im Elektro-Lichtbogenofen mit Schrott vermischt, um die gewünschte Materialgüte zu erzeugen und Gangartbestandteile zu entfernen [11].

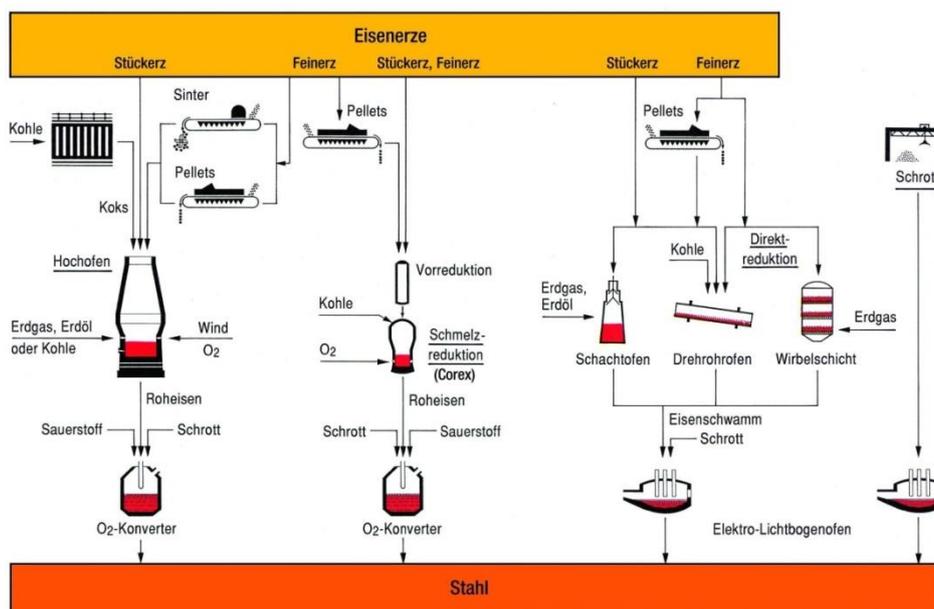


Abbildung 6: Prozesswege der Stahlherstellung [1]

In Abbildung 6 sind die Rohstahlherstellungsprozesse schematisch dargestellt. Im Folgenden werden die verschiedenen Prozesse von links nach rechts kurz beschrieben.

Die Hochofenroute stellt die am häufigsten verwendete Form der Rohstahlproduktion dar. Der Hochofen ist ein nach dem Gegenstromprinzip arbeitender Schachtofen, in welchem eine Vielzahl von chemischen und physikalischen Vorgängen ablaufen. Von oben wird dem Hochofen das Ausgangsmaterial zugeführt, welches in Form von Sinter, Pellets oder Stückerz vorliegt. Im unteren Teil des Ofens wird Heißluft mit Temperaturen um die 1300°C eingeblasen, ebenso zusätzliche Energieträger, beispielsweise Feinkohle oder Schweröl. In diesem Bereich vergast ein Teil des mit Koks und dem Zusatzbrennstoff eingebrachten Kohlenstoffs zu Kohlenstoffmonoxid, wodurch das Reduktionsgas entsteht. Durch diese Reaktionen werden Temperaturen um die 2300°C erreicht [2, p. 27]. Das Reduktionsgas steigt auf und bindet den im Eisen enthaltenen Kohlenstoff, wodurch die Reduktion der Erze erreicht wird. Die Gase werden im oberen Teil des Ofens abgezogen und der flüssige Roheisen am unteren Teil [1]. Dieses Roheisen enthält nicht erwünschte Begleitelemente, z.B. Silicium, Schwefel, Phosphor und immer noch Anteile von Kohlenstoff, welche im sogenannten Oxygenstahlkonverter abgetrennt werden. Dazu wird Sauerstoff eingeblasen, wodurch Verunreinigungen oxidiert werden und als Schlacke auf dem Metallbad aufschwimmen. Diese Schlacke wird vom Rohstahl getrennt, so dass letztlich der flüssige Rohstahl entsteht [1].

Die sogenannte Schmelzreduktion ist das einzige Verfahren, welches in direkter Konkurrenz zum Hochofenverfahren steht. Hierbei ist weder die Verkokung der Kohle noch das Sintern und des Eisenerzes notwendig, wodurch sich Energieeinsparungen von etwa 17 % gegenüber dem Hochofenprozess ergeben [11, p. 5]. Dieser zweistufige Prozess besteht aus einer Vorreduktion der Eisenerze mittels Direktreduktion, welcher anschließend unter Einsatz von Kohle und Sauerstoff zu einem hochofenähnlichen Roheisen reduziert wird. Die abschließende Abtrennung der Gangartbestandteile und somit Endreduktion erfolgt ebenfalls wie oben beschrieben im Oxygenstahlkonverter. Die einzigen sich in betrieblicher Anwendung befindenden Prozesse der Schmelzreduktion sind derzeit das Corex- und das Finex-Verfahren, wobei die Produktionsleistung eines Hochofens bei weitem nicht erreicht wird [1].

Ein weiteres etabliertes Verfahren ist die Direktreduktion mittels Schachtofen, Drehofen oder Wirbelschicht. Bei allen Prozessen ist entscheidend, dass die Erze im festen, nicht geschmolzenen Zustand zu Eisenschwamm in Form von DRI (Direct Reduced Iron) oder HBI (Hot Briquetted Iron) reduziert werden, da die Prozesse bei deutlich geringeren Temperaturen arbeiten als im Hochofenprozess. Auf das Drehofenverfahren wird im Folgenden nicht weiter eingegangen, da der Anteil an der Rohstahlproduktion nicht von Bedeutung ist. Als Reduktionsmittel bei der Direktreduktion mittels Schachtofen, wie auch Wirbelschicht, dient ein Synthesegasgemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, welches aus Erdgas hergestellt wird [1]. In Kapitel 4 werden zwei Anlagenkonzepte vorgestellt, welche nach dem Verfahren der Direktreduktion arbeiten, zum einen das Circored-Verfahren und zum anderen das Midrex-Verfahren.

3.1 Kohlenstoffdioxidemissionen im Hochofen- und Direktreduktionsverfahren

Wie in der Einleitung zu Abschnitt 3 beschrieben, sind die Hauptproduktionsverfahren der Rohstahlherstellung der BOF und EAF. In Abbildung 7 ist die prozentuale Verteilung der beiden Prozesse auf der Welt im Jahr 2015 dargestellt [13].

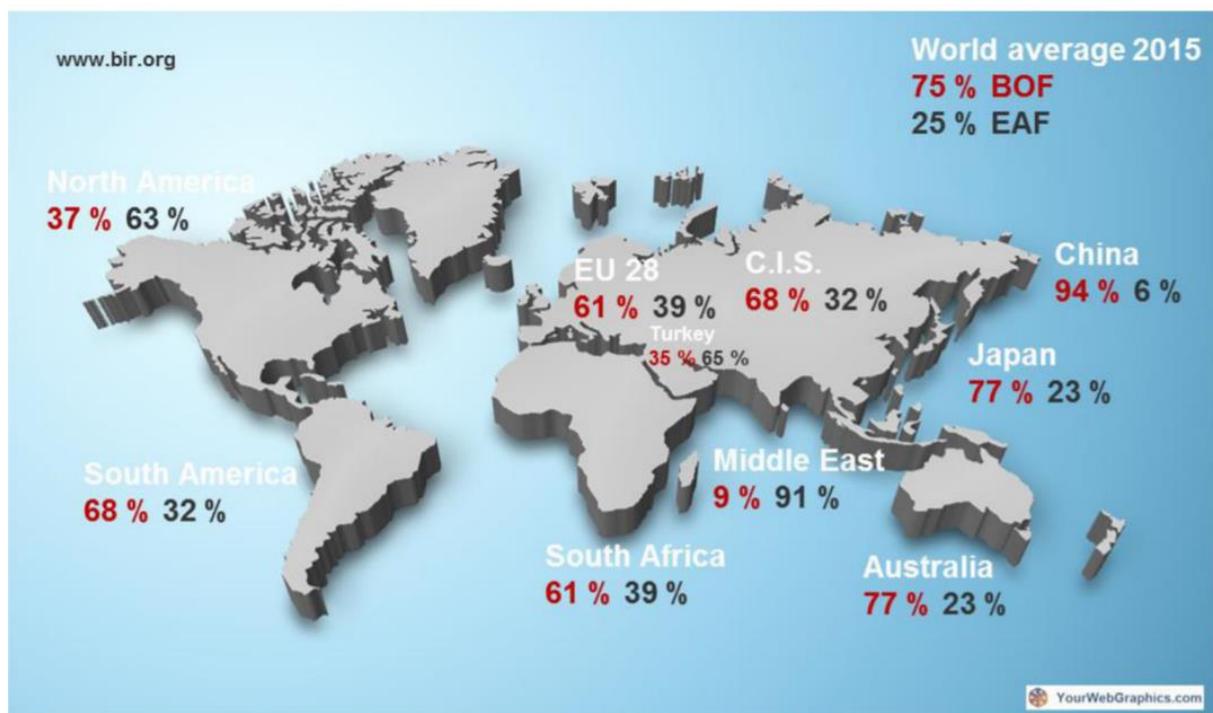


Abbildung 7: Darstellung der regionalen Verteilung des BOF- und EAF-Verfahrens [13]

Die Abbildung 8 macht deutlich, dass der Großteil, rund 75 %, durch die BOF-Verfahren produziert wird. Diese Tatsache und die damit einhergehenden hohen CO₂-Emissionen des BOF-Verfahrens zeigen den dringend notwendigen Handlungsbedarf in der Stahlindustrie. In Abbildung 8 ist das Verhältnis der spezifischen CO₂-Emissionen pro Tonne Rohstahl der zwei Hauptproduktionsverfahren dargestellt [13].

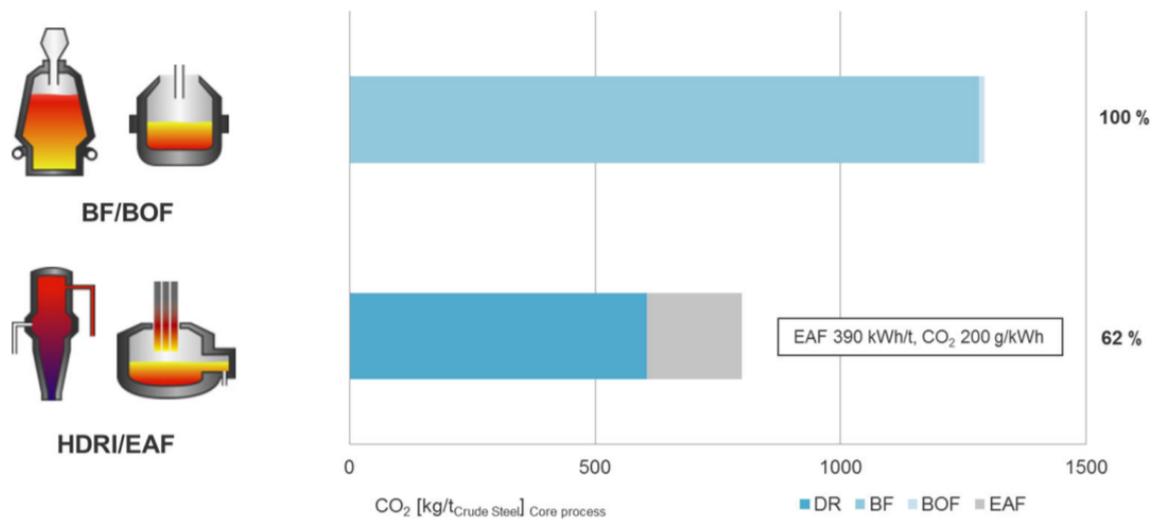


Abbildung 8: Gegenüberstellung CO₂-Emissionsquellen in der Rohstahlerzeugung mittels BOF und EAF [13]

Fast die gesamten CO₂-Emissionen des BOF-Verfahrens entstehen im Hochofen, wie Abbildung 8 zeigt. Es ist zu erkennen, dass nur ein schmaler Streifen im Hellblau des BOF (siehe Legende) aufgeführt ist und über 90 % im Blauton des BF sind. Zum einen entstehen diese durch den extrem hohen Energieaufwand, da das Prozessgas mit 1300°C in den Ofen eingeblasen wird. Zum anderen werden durch das Einbringen von Koks und kohlenstoffhaltigen Zusatzbrennmaterialien die CO₂-Emissionen in die Höhe getrieben. Diese Faktoren sind im EAF-Prozess nicht vorhanden, was zu niedrigeren Emissionen führt, ebenso wie die niedrigeren Prozessgastemperaturen, welche bei 980°C liegen. Ein weiterer Effekt, welcher sich positiv auf die Emissionswerte auswirkt, ist das Sauerstoff durch Wasserstoff gebunden wird und als Wasserdampf den Prozess verlässt [14].

4 Anlagenkonzepte der Direktreduktion

Im Folgenden werden zwei Anlagenkonzepte zur Direktreduktion von Eisenerzen vorgestellt. Die in Kapitel 3 erwähnten wesentlichen Unterschiede zum klassischen Hochofenverfahren bestehen darin, dass die Prozesse bei deutlich niedrigeren Temperaturen ablaufen, wodurch die Erze nicht aufgeschmolzen werden und als fester Eisenschwamm den Prozess verlassen. Weiterhin wird bei der Direktreduktion dem Prozess kein zusätzlicher Kohlenstoff, wie beispielsweise Koks, hinzugefügt.

4.1 Direktreduktion durch Midrex-Verfahren

Das in diesem Kapitel vorgestellte Verfahren wurde von der Firma MIDREX Technologies Inc. entwickelt und die hier aufgeführten Informationen basieren auf den frei zugänglichen Berichten [15].

In Abbildung 9 ist das Prozessschema einer Midrex-Anlage dargestellt, welche auf Erdgas basiert und als Synthesegas ein Gemisch aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff verwendet. Das Kernstück der Anlage ist der Schachtofen, in welchem der Reduktionsvorgang stattfindet. Dieser wird von oben mit den Eisenerzen (Iron Oxide) beschickt, welche dann den Schachtofen durchlaufen, reduziert werden und letztlich als Eisenschwamm (DRI) am Ofenausgang ankommen. Im oberen Teil des Schachtofens findet die Vorreduktion der Eisenerze statt, welche im unteren Teil weiter reduziert werden. Die Verweilzeit der Erze liegt bei etwa acht Stunden, wovon zweidrittel Reduktionszeit ist und die restliche Zeit zur Kühlung benötigt wird. Der Eisenschwamm weist einen Metallisierungsgrad von rund 95 % auf [14]. Der Metallisierungsgrad ist definiert als Verhältnis von metallischem Eisen, also reines Eisen, zum Gesamteisen, dementsprechend noch in Erzen gebundenes Eisen [16, p. 304].

Im oberen Bereich des Schachtofens, wird das sogenannte Top-Gas abgezogen, welches dabei eine Temperatur von etwa 300°C hat [17]. Dieses durchläuft daraufhin einen Gaswäscher, in welchem zum einen Staub abgeschieden wird, so wie aber auch das während der Reaktion entstandene Wasser. Anschließend wird das Top-Gas in Prozessgas und Brenngas für den Reformier aufgeteilt, wobei 60 vol.-% im Prozessgas verbleiben. Das

Prozessgas durchläuft ein Gebläse, wird dann mit etwa 20 vol.-% Erdgas angereichert und in einem Vorwärmer auf Temperatur gebracht. Abschließend reagiert das Prozessgas im Reformer mittels Katalytrohren zum Reduktionsgas, welches mit rund 980°C in dem Schachtofen strömt. Das Reduktionsgas hat eine Zusammensetzung von 55 vol.-% Wasserstoff, 33 vol.-% Kohlenstoffmonoxid und kleinen Mengen an Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Methan [17].

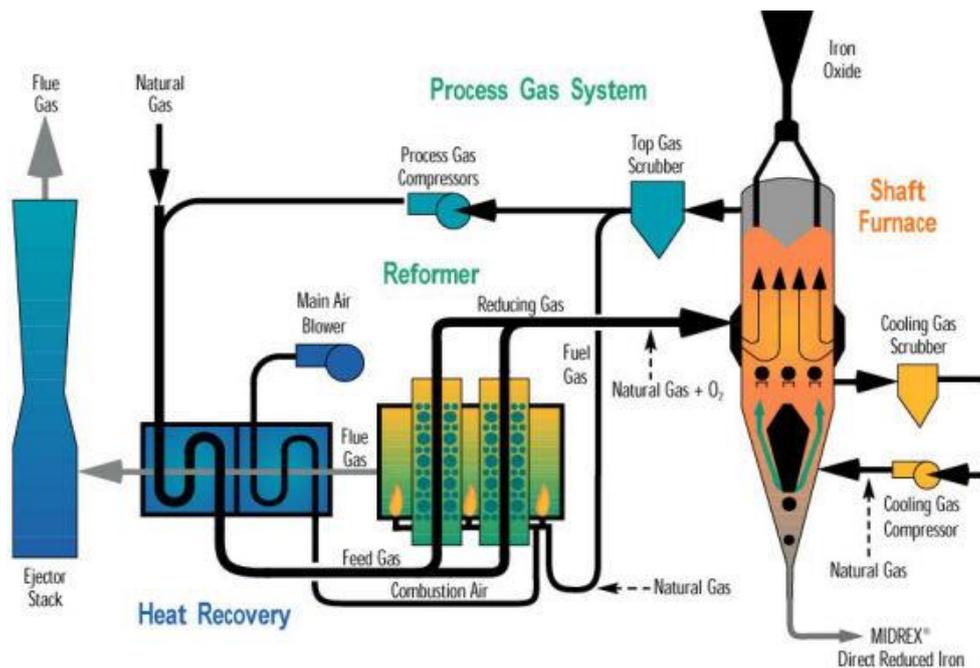


Abbildung 9: vereinfachtes Fließbild der Direktreduktionsanlage von Midrex (bei ArcelorMittal Hamburg in Betrieb) [14]

Das vom Top-Gas abgetrennte Brenngas wird mit vorgewärmter Umgebungsluft und Erdgas als Energielieferant für den Reformer genutzt. Das Abgas (Flue Gas) des Reformers verlässt diesen mit 1120°C und wird zur Wärmerückgewinnung (Heat Recovery) verwendet, wodurch es auf 280°C abgekühlt und letztlich in den Schornstein geleitet wird.

Das oben beschriebene Verfahren wird so beispielsweise bei ArcelorMittal Hamburg angewendet. Durch Prozessoptimierungen konnten zwischen den Jahren 2007 und 2014 mehr als 10 % der spezifischen CO₂-Emissionen eingespart werden [14]. Im Oktober 2017 wurde diese Art der Midrex-Anlage, welche in Zusammenarbeit von Midrex Technologies Inc. und Primetals Technologies errichtet wurde, in Texas von der voestalpine AG in Betrieb genommen. Die Anlage hat eine Produktionskapazität von 2 Millionen Tonnen HBI und ist damit dies weltweit größte dieser Art [18].

Als nächsten Schritt hin zu einer emissionsarmen Stahlproduktion hat Midrex ein wasserstoffbasiertes Anlagenkonzept entwickelt, welches in Abbildung 10 dargestellt ist. Die zentrale Funktion des Schachtofens bleibt erhalten, ebenso wie die Anlagenteile des Wäschers, Gebläses und Vorwärmers.

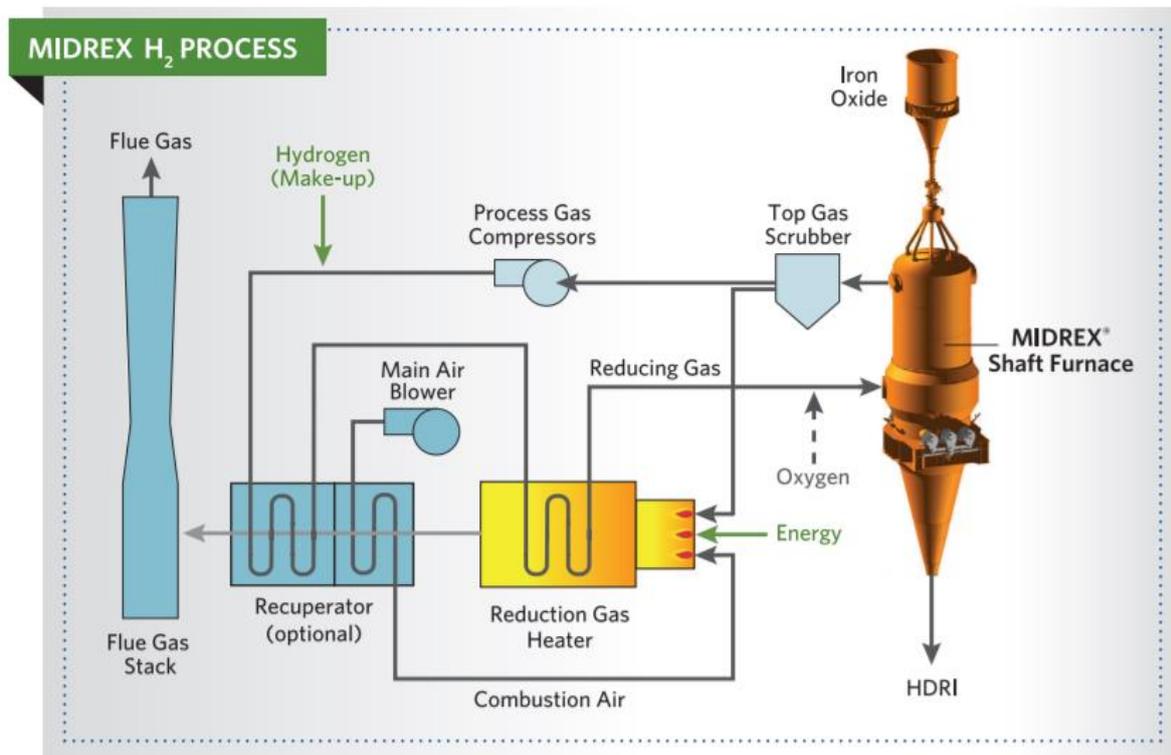


Abbildung 10: vereinfachtes Fließbild einer wasserstoffbasierten Direktreduktionsanlage von Midrex [15]

Der wesentliche Unterschied in einer wasserstoffbetriebenen Reduktionsanlage besteht darin, dass anstatt eines Reformers ein Gasheizgerät vorhanden ist. Dieser wird ähnlich wie der oben beschriebene Reformer mit einem Gemisch aus dem abgezogenen Top-Gas und Umgebungsluft betrieben. Zusätzlich muss an dieser Stelle eine große Menge Energie eingebracht werden, um das Reduktionsgas auf die geforderte Temperatur zu erhitzen. Um einen emissionsarmen Prozess zu gewährleisten sollte diese aus regenerativen Energiequellen stammen. Das größte Problem dieses Konzeptes liegt in der Beschaffung des Wasserstoffes, welcher derzeit energieintensiv und teuer ist. In Kapitel 6 wird die Problematik des Wasserstoffes näher erläutert.

4.2 Direktreduktion durch Circored-Verfahren

Der im Verlauf dieses Kapitels erläuterte Prozess, der Direktreduktion mittels Wirbelschichtverfahren, ist eine Entwicklung der Outotec GmbH, welche diesen Prozess im Jahr 2002 in der Zeitschrift Stahl und Eisen veröffentlichte [19]. Eine erste Pilotanlage wurde 1999 in Trinidad von der Outotec GmbH in Betrieb genommen, welche allerdings im Jahre 2001 die Produktion wieder einstellte, da die Anlage nicht die wirtschaftlichen Erwartungen erreichte [20].

In Abbildung 11 ist ein vereinfachtes Fließbild des Circored-Verfahrens dargestellt. Im Unterschied zur Midrex-Anlage erfolgt die Reduktion der Erze nicht in einem Anlagenteil, sondern in zwei hintereinander geschalteten Wirbelschichtanlagen, einer zirkulierenden Wirbelschicht und einer stationären Wirbelschicht.

Im ersten Schritt werden die Eisenfeinerze in einem Vorwärmer (CFB preheater) auf 850 – 900°C erwärmt. Der Vorwärmer ist eine zirkulierende Wirbelschichtanlage in Verbindung mit einem Vergaser, zum Einbringen der Partikel in den Prozess, und zwei Zyklonen zum Abscheiden der Partikel vom der Umgebungsluft, welche in diesem Schritt als Prozessgas verwendet wird. Das vorgewärmte Feinerz, welches eine Partikelgröße zwischen 0,1 mm und 1,0 mm aufweisen muss, wird anschließend zur Vorreduktion transportiert [20].

Im ersten Prozessschritt (CFB stage 1) werden die Partikel in einem zirkulierendem Wirbelschichtreaktor mit nachgeschaltetem Zyklon vorreduziert. Der Reaktor arbeitet bei einem Druck von 4 bar und mit einer Temperatur zwischen 630°C und 650°C. In der Wirbelschicht, welche von unten mit dem Prozessgas Wasserstoff durchströmt wird, herrschen hohe Gasgeschwindigkeiten, die zwischen 4 m/s und 6 m/s liegen. Durch das Einbringen hoher kinetischer Energie mittels hoher Gasgeschwindigkeiten und das Arbeiten bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen werden Stickingerscheinungen verhindert. Sticking ist ein unerwünschtes Phänomen, bei dem Partikel aneinander haften und Agglomerate bilden. Die Verweilzeiten in der Vorreduktion liegen zwischen 20 und 30 Minuten, wobei ein Metallisierungsgrad von etwa 70 % erreicht wird [19] [20] [21, p. 17].

Prozessgas abgekühlt (Process gas heat exchanger) und aufgearbeitet, indem mitgerissene Partikel über einen Zyklon (Multi-clone) abgeschieden werden und das entstandene Wasser über einen Prozessgaswäscher (Process gas scrubber) auskondensiert wird. Ein Teil des Prozessgasstromes wird abgetrennt und als Brennstoff verwendet, während der andere Teil wieder erhitzt wird und frischer Wasserstoff dazu gemischt wird, so dass der Kreislauf des Reduktionsgases von vorne beginnen kann.

5 Chemische Reaktionskinetik

Die chemische Reaktionskinetik befasst sich mit der Beschreibung von Abläufen und chemischen Reaktionen. Im Zentrum der Kinetik stehen die Reaktionsgeschwindigkeit und die damit einhergehende Verweilzeit der Stoffe im Reaktor, welche konzentrations- und temperaturabhängig sind. Um diese Fragestellungen untersuchen zu können, sind eine Vielzahl von Aspekten aus anderen ingenieurwissenschaftlichen Disziplinen erforderlich, wie die physikalische Chemie und die Wärme- und Stoffübertragung. Die physikalische Chemie ermöglicht mittels Gleichgewichtsberechnung eine Aussage über den maximal möglichen Umsatz, welcher anschließend Grundlage für die weitere Berechnung der Kinetik ist. Wenn letztlich alle Abhängigkeiten und Zusammenhänge bekannt sind, lässt sich ein Reaktor auslegen und ein Prozess optimieren [22, pp. 12-16].

Im Verlauf dieses Kapitels werden zunächst die Grundlagen der physikalischen Chemie vorgestellt, welche den allgemein anerkannten Regeln der Technik entsprechen und aus der *Chemischen Reaktionstechnik* von Erwin Müller-Erlwein stammen. Basierend auf der Theorie wird beispielhaft die Gleichgewichtslage der Wasserstoffreduktion bei 800°C berechnet und mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen. Abschließend wird der Stand der Forschung in der Reaktionskinetik der wasserstoffbasierten Direktreduktion vorgestellt.

5.1 Grundlagen der physikalischen Chemie

Die physikalische Chemie liefert die grundlegenden Beziehungen und Größen einer Reaktion, welche zur weiteren reaktionstechnischen Berechnung benötigt werden. Im Unterschied zur Reaktionskinetik ist hierbei der zeitliche Verlauf bedeutungslos, ebenso wie die Art des Reaktors, in welchem die Reaktion abläuft. Ausschließlich der Anfangs- und der Endzustand werden betrachtet, wobei die Reaktionsenthalpie und die Gleichgewichtskonstante zwei elementare Größen darstellen [22, p. 37].

Die Reaktionsenthalpie ΔH_R ist ein Maß für die Energie eines isobaren, thermodynamischen Systems, wobei das H aus dem englischen stammt und für heat content (Wärmeinhalt) steht [23]. Eine Reaktion wird als exotherm bezeichnet, wenn $\Delta H_R < 0$ ist. Dies bedeutet, dass das System bei der Reaktion Wärme freisetzt. Das Gegenteil ist eine endotherme Reaktion, bei

der $\Delta H_R > 0$ ist und dem System Energie zugeführt werden muss, damit die Temperatur konstant bleibt und die Reaktion ablaufen kann. Mittels der Reaktionsenthalpie lässt sich berechnen, wie groß die Reaktionswärme ist und wie die Änderung der Temperatur im Reaktionssystem abläuft [22, p. 37].

Die Gleichgewichtskonstante K gibt an, ob das chemische Gleichgewicht unter bestimmten Bedingungen und im gewünschten Ausmaß auf der Seite der Produkte liegt. Die Gleichgewichtskonstante ist im Massenwirkungsgesetz definiert und basiert auf den Stoffmengenkonzentrationen c_i [mol/l] und den stöchiometrischen Koeffizienten v_i [-] der Produkte und Edukte, wie in Gleichung (2) beschrieben. Dazu muss zunächst die Stöchiometrie der ablaufenden Reaktion bekannt sein (Gleichung 1). [24, p. 109]



Im Massenwirkungsgesetz werden die Konzentrationen der Reaktionsprodukte in den Zähler, die Konzentrationen der Ausgangsstoffe in den Nenner geschrieben und multiplikativ verknüpft. Die stöchiometrischen Koeffizienten fließen als Exponenten der jeweiligen Konzentration in die Gleichung ein, so dass folgende Gleichung (2) entsteht [24, p. 109].

$$K(T) = \frac{c_C^{v_C} \cdot c_D^{v_D}}{c_A^{v_A} \cdot c_B^{v_B}} \quad (2)$$

An Stelle der Stoffmengenkonzentrationen können auch andere Konzentrationsmaße verwendet werden, zum Beispiel Partialdrücke bei Gasreaktionen oder Stoffmengenanteile. Besondere Bedeutung hat die Gleichgewichtskonstante für die industrielle Technik, da es die Bedingungen eingrenzt unter denen bei einer Reaktion die maximale Ausbeute erzielt werden kann [25].

Ein alternativer Rechenweg zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten ist über die thermodynamischen Zusammenhänge der Enthalpie, Entropie, Gibbs-Energie und spezifischen Wärmekapazitäten möglich. Die spezifische Wärmekapazität c_p beschreibt, wie viel Energie einem Stoff zugeführt werden muss, damit die Temperatur um ein Kelvin erhöht werden kann. Dabei werden die spezifischen Wärmekapazitäten entweder bei konstantem Druck bestimmt und als c_p bezeichnet, oder bei konstantem Volumen, wobei sie als c_v bezeichnet werden [26]. Wie oben erläutert, lässt die Enthalpie H eine Aussage für die

abgegebene oder aufgenommene Wärmemenge einer Reaktion zu. Die Entropie S ist ein Maß für den Ordnungszustand und damit für die innere Stabilität eines Systems. Je größer die Ordnung eines Systems ist, desto kleiner ist die Entropie. Die Entropie steigt bei einer chemischen Reaktion immer, da sich keine Stoffe von alleine in einen geordneten Zustand überführen [27]. In der Technik sind die Entropie und die Enthalpie eng miteinander verbunden, weil sie zur Bestimmung der Gibbs-Energie G benötigt werden, wie im Verlauf des Kapitels noch gezeigt wird. Durch die Bestimmung der Gibbs-Energie kann eine Aussage darüber getroffen werden, ob in einem geschlossenen System bei konstanter Temperatur sowie konstantem Druck eine Reaktion spontan ablaufen kann oder nicht. Ist $\Delta G=0$ befindet sich das System im Gleichgewicht und es findet keine Reaktion statt. Eine Reaktion wird als exergonisch bezeichnet, wenn $\Delta G < 0$ und läuft dann spontan ab. Wenn allerdings $\Delta G > 0$ kann eine Reaktion nur erzwungen werden, z.B. durch die Zufuhr von Wärme und wird dann als endergonisch bezeichnet [28] [29]. Um alle Berechnungen durchführen zu können, muss die Stöchiometrie der Reaktion bekannt sein, sowie die Standardbildungsenthalpien $\Delta H_{f,i}^0$, Standardbildungsentropien $\Delta S_{f,i}^0$ und spezifischen Wärmekapazitäten der einzelnen Komponenten, welche sich aus Literaturquellen ermitteln lassen [22, p. 37].

Zunächst wird die Standardreaktionsenthalpie ΔH_R^0 mittels der Standardbildungsenthalpien bei der thermodynamischen Standardtemperatur T^0 (298 K) bestimmt (Gleichung 3), ebenso wie die Änderung der spezifischen Wärmekapazitäten (Gleichung 4).

$$\Delta H_R^0 = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f,i}^0 \quad (3)$$

$$\Delta c_p = \sum \nu_i \cdot c_{p,i} \quad (4)$$

Anschließend kann aus den beiden Ergebnissen die Reaktionsenthalpie bei der Reaktionstemperatur T bestimmt werden (Gleichung 5).

$$\Delta H_R = \Delta H_R^0 + \int_{T^0}^T \Delta c_p dT \quad (5)$$

Die Standardreaktionsreaktionsentropie wird zunächst ähnlich wie die Enthalpie aus den Standardreaktionsentropien der Komponenten bei der thermodynamischen Standardtemperatur T^0 gebildet (Gleichung 6) und anschließend bei der Reaktionstemperatur T berechnet (Gleichung 7).

$$\Delta S_R^0 = \sum \nu_i \cdot S_{f,i}^0 \quad (6)$$

$$\Delta S_R = \Delta S_R^0 + \int_{T^0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (7)$$

Aus den errechneten Werten lässt sich abschließend die Gibbs-Energie, welche auch als freie Reaktionsenthalpie bezeichnet wird, berechnen (Gleichung 8). Aus der Gibbs-Energie wird die Gleichgewichtskonstante K bei der Reaktionstemperatur T (Gleichung 9) bestimmt, wobei die allgemeine Gaskonstante R einen Wert von 8,314 kJ/kmol·K hat.

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R \quad (8)$$

$$K = e^{\frac{-\Delta G_R}{R \cdot T}} \quad (9)$$

Um die Gleichgewichtskonstante K bei anderen Temperaturen zu ermitteln, muss nahezu der gesamte Rechenweg erneut durchlaufen werden [22, p. 39].

Um nun beispielsweise die Zusammensetzung des Reduktionsgases bei der Direktreduktion zu bestimmen, werden in Gleichung (2) die Partialdrücke oder Stoffmengenanteile eingesetzt und anschließend mit Gleichung (9) gleichgesetzt, so dass daraus Gleichung (10) entwickelt wird.

$$K = \frac{\frac{p_{H_2O}}{p_0}}{\frac{p_{H_2}}{p_0}} = \frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}} = e^{\frac{-\Delta G_R}{R \cdot T}} \quad (10)$$

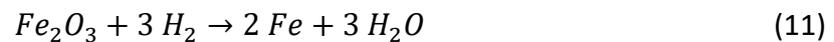
5.2 Berechnung des chemischen Gleichgewichtes und der Gaszusammensetzung

Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Berechnung des chemischen Gleichgewichtes der Direktreduktion bei 800°C mittels der in Kapitel 5.1 beschriebenen thermodynamischen Grundlagen. Zum Vergleich wird die Gleichgewichtskonstante K im Anschluss über zwei aus der Literatur stammenden Formeln berechnet. In Tabelle 1 sind die zur Berechnung notwendigen Stoffdaten aufgelistet, welche aus dem Buch *Physikalische Chemie* von Peter W. Atkins und Julio de Paula stammen [30].

Tabelle 1: Stoffwerte zur Berechnung des chemischen Gleichgewichtes, Enthalpie und Entropie bei Standardtemperatur und c_p -Werte bei Reaktionstemperatur [30]

Stoff	$\Delta H_{f,i}^0$ [kJ/mol]	$\Delta S_{f,i}^0$ [J/mol·K]	c_p [J/mol·K]
Fe	0	27,28	45,00
FeO _x	-271,96	60,75	55,40
H ₂ (g)	0	130,69	28,82
H ₂ O (g)	-241,82	188,83	33,58

Die stöchiometrische Gleichung der Gesamtreduktion ist in Gleichung (11) dargestellt.



Diese Gesamtreduktion teilt sich in zwei Reduktionsstufen auf, welche im unteren und im oberen Teil des Schachtofens ablaufen. Im unteren Teil tritt das frische Reduktionsgas ein und reagiert mit den bereits vorreduzierten Eisenerzen nach der in Gleichung (12) beschriebenen Reaktion [17].



Die Reaktion ist ausschlaggebend für die Vorreduktion der Erze im oberen Bereich des Schachtofens, da das chemische Gleichgewicht der Gleichung (12) die Konzentration des Reduktionsgases in der oberen Zone bestimmt. In dieser Zone reagieren die Eisenerze mit dem aus der unteren Zone stammenden Reduktionsgas nach der in Gleichung (13) dargestellten Formel.



Um die Lage des chemischen Gleichgewichtes der Gleichung (12) zu bestimmen, werden zunächst mittels Gleichung (3) und (4) die Standardreaktionsenthalpie und die Änderung der spezifischen Wärmekapazitäten bestimmt.

$$\Delta H_R^0 = \nu_{Fe} \cdot \Delta H_{f,Fe}^0 + \nu_{H_2O} \cdot \Delta H_{f,H_2O}^0 - \nu_{FeO} \cdot \Delta H_{f,FeO}^0 - \nu_{H_2} \cdot \Delta H_{f,H_2}^0$$

$$\Delta H_R^0 = 1 \cdot 0 \frac{kJ}{mol} + 1 \cdot \left(-241,82 \frac{kJ}{mol} \right) - 1 \cdot \left(-271,96 \frac{kJ}{mol} \right) - 1 \cdot 0 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta H_R^0 = 30,14 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta c_p = \nu_{Fe} \cdot c_{p,Fe} + \nu_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O} - \nu_{FeO} \cdot c_{p,FeO} - \nu_{H_2} \cdot c_{p,H_2}$$

$$\Delta c_p = 1 \cdot 45 \frac{J}{mol \cdot K} + 1 \cdot 33,58 \frac{J}{mol \cdot K} - 1 \cdot 28,82 \frac{J}{mol \cdot K} - 1 \cdot 55,4 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta c_p = -5,64 \frac{J}{mol \cdot K} = -0,00564 \frac{kJ}{mol \cdot K}$$

Auf Basis dieser beiden Werte kann im nächsten Schritt die Reaktionsenthalpie bei 800°C ermittelt werden. Dazu muss das in Gleichung (5) dargestellte Integral gelöst werden, so dass sich der folgende Rechenweg ergibt.

$$\Delta H_R = \Delta H_R^0 + \Delta c_p \cdot (T - T^0)$$

$$\Delta H_R = 30,14 \frac{kJ}{mol} + \left(-0,00564 \frac{kJ}{mol \cdot K} \right) \cdot (1073,15K - 298,15K)$$

$$\Delta H_R = 25,769 \frac{kJ}{mol}$$

Mit Hilfe von Gleichung (6) und (7) werden anschließend erst die Standardreaktionsentropie und dann die Reaktionsentropie bei 800°C berechnet.

$$\Delta S_R^0 = \nu_{Fe} \cdot \Delta S_{f,Fe}^0 + \nu_{H_2O} \cdot \Delta S_{f,H_2O}^0 - \nu_{FeO} \cdot \Delta S_{f,FeO}^0 - \nu_{H_2} \cdot \Delta S_{f,H_2}^0$$

$$\Delta S_R^0 = 1 \cdot 27,28 \frac{J}{mol \cdot K} + 1 \cdot 188,83 \frac{J}{mol \cdot K} - 1 \cdot 60,75 \frac{J}{mol \cdot K} - 1 \cdot 130,69 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta S_R^0 = 24,67 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta S_R = \Delta S_R^0 + \Delta c_p \cdot \ln\left(\frac{T}{T^0}\right)$$

$$\Delta S_R = 24,67 \frac{J}{mol \cdot K} + \left(-5,64 \frac{J}{mol \cdot K} \right) \cdot \ln\left(\frac{1073,15K}{298,15K}\right)$$

$$\Delta S_R = 17,45 \frac{J}{mol \cdot K} = 0,01745 \frac{kJ}{mol \cdot K}$$

Im letzten Schritt werden die freie Reaktionsenthalpie und die Gleichgewichtskonstante mittels Gleichung (8) und (9) berechnet.

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R$$

$$\Delta G_R = 25,769 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1073,15\text{K} \cdot 0,01745 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta G_R = 7,043 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 7043 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G_R}{R \cdot T}}$$

$$K = e^{\frac{-7043 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}}{8,314 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \cdot 1073,15\text{K}}}$$

$$K = 0,4541$$

Durch das Umformen von Gleichung (10) und Einsetzen von Gleichung (14) ergeben sich Gleichung (15) und (16). Mit Hilfe von Gleichung (16) lässt sich die Zusammensetzung des Reduktionsgases, welches in die obere Zone strömt, berechnen.

$$K = \frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}$$

$$x_{H_2O} + x_{H_2} = 1 \quad (14)$$

$$K = \frac{x_{H_2O}}{1 - x_{H_2O}} \quad (15)$$

$$x_{H_2O} = \frac{K}{1 + K} \quad (16)$$

$$x_{H_2O} = \frac{0,4541}{1 + 0,4541} = 0,3123$$

Daraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass bei einer Reaktionstemperatur von 800°C und einem zugeführten Reduktionsgas aus reinem Wasserstoff in der unteren Zone des Schachtofens durch die Reduktion 31,32 vol.-% Wasserdampf entsteht. Dieses Gemisch aus 68,68 vol.-% Wasserstoff und 31,32 vol.-% Wasserdampf ist die Zusammensetzung des Reduktionsgases zur Vorreduktion in der oberen Zone.

Um diese Aussage zu überprüfen, wird eine empirisch ermittelte Funktion aus dem Buch *Stoff- und Wärmeumsätze bei der Reduktion von Eisenerzen* herangezogen, welche in Gleichung (17) gezeigt ist [31, p. 53]. Durch einsetzen der Reaktionstemperatur in Kelvin, ergibt sich die Gleichgewichtskonstante, aus welcher sich letztlich nach Gleichung (16) die Gaszusammensetzung ermitteln lässt.

$$K = e^{\frac{-1953K}{T} + 1,0221} \quad (17)$$

$$K = e^{\frac{-1953K}{1073,15} + 1,0221}$$

$$K = 0,4503$$

$$x_{H_2O} = \frac{0,4503}{1 + 0,4503} = 0,3105$$

Eine weitere Möglichkeit des Vergleiches zwischen Berechnung und Literatur ermöglicht das Buch *Metallurgical Thermochemistry* von O. Kubaschewski und C. B. Alcock. Mit Hilfe der im Anhang des Buches aufgelisteten Zusammenhänge ergibt sich Gleichung (18), für die Berechnung der Gibbs-Energie in Abhängigkeit von der Temperatur [32, p. 380].

$$\Delta G_R = 4410 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} - 2,52 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot K} \cdot T \quad (18)$$

$$\Delta G_R = 4410 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} - 2,52 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot K} \cdot 1073,15K$$

$$\Delta G_R = 1705,668 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = 7,142 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 7142 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

Daraus lässt sich, analog zur thermodynamischen Berechnung, die Gleichgewichtskonstante und die Gaszusammensetzung mittels Gleichung (9) und (16) ermitteln.

$$K = e^{\frac{-7142 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}}{8,314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot K} \cdot 1073,15K}}$$

$$K = 0,4491$$

$$x_{H_2O} = \frac{0,4491}{1 + 0,4491} = 0,3099$$

Zusätzlich wird das Gleichgewichtsdiagramm des Systems aus Eisen, Wüstit, Magnetit und einem Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch betrachtet, wobei das Ablesen zu einem groben Richtwert führt. In der Abbildung 12 ist das Gleichgewichtsdiagramm dargestellt und mit einer grünen Linie ist die Gleichgewichtsgewichtslage bei 800°C markiert. Bei der in diesem Abschnitt beispielhaft berechneten Gleichgewichtslage, stellt sich wie in Abbildung 12 gezeigt, ein Gemisch aus etwa 33 vol.-% Wasserdampf und 67 vol.-% Wasserstoff ein.

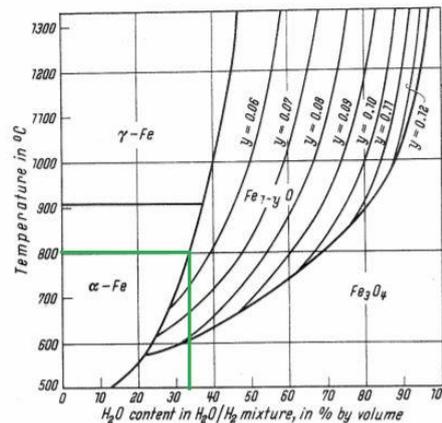


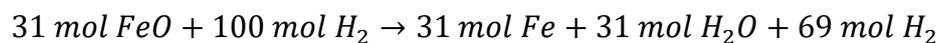
Abbildung 12: Gleichgewichtsdiagramm eines Eisen-Wasserstoff-Wasserdampf-Systems [31, p. 5]

Abschließend lässt sich festhalten, dass die in diesem Abschnitt durchgeführte Berechnung korrekt ist. Unterdessen zeigt sich, dass es keinen exakten Wert gibt, da alle Berechnungsansätze auf empirisch ermittelten Formeln basieren. In Tabelle 2 ist zu erkennen, dass die berechneten Werte nur geringfügig voneinander abweichen, was beispielsweise bei anderen Temperaturen oder literarischen Quellen nicht zwangsweise gegeben sein muss.

Tabelle 2: Übersicht der Ergebnisse zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten und Wasserdampfanteile

Quelle	Thermodynamische Berechnung	Oeters/Saatci [31]	Kubaschewski/Alcock [32]	Gleichgewichtsdiagramm [31]
Gleichgewichtskonstante K [-]	0,4541	0,4503	0,4491	-
Wasserdampfanteil x_{H_2O} [vol.-%]	31,23	31,05	30,99	33,00

Wie zu Beginn dieses Kapitels erläutert, ist das chemische Gleichgewicht entscheidend für die Zusammensetzung des Reduktionsgases, welches in die obere Zone strömt und somit wie viel Eisenoxid reduziert wird. In der folgenden Beispielrechnung werden 100 mol Wasserstoff zur Reduktion eingesetzt und es wird ein Wasserdampfanteil von 31 vol.-% aus der vorherigen Gleichgewichtslagenberechnung zu Grunde gelegt. Aus den 100 mol Wasserstoff entstehen durch die Reduktion und die Lage des Gleichgewichtes 31 mol Wasserdampf. Der entstehende Wasserdampf ist maßgebend für das Binden der Sauerstoffatome aus den Erzen, weshalb 31 mol Eisenoxid umgesetzt werden können.



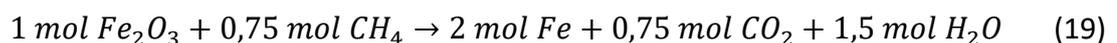
Die 31 mol Eisenoxid sind das Ergebnis der Vorreduktion des Eisen(II)-oxides, welches auf Grund der Stöchiometrie mit 15,5 mol in das System eintritt. Dies hat zur Folge, dass 46,5 mol Sauerstoff durch entstehenden Wasserdampf gebunden werden.



Da zu Beginn angenommen wurde, dass 100 mol Wasserstoff eingesetzt werden und sich daraus letztlich 46,5 mol Wasserdampf bilden, liegt die Ausgangskonzentration des Wasserdampfes bei 46,5 vol.-% bei einer Reaktionstemperatur von 800°C und reinem Wasserstoff als Reduktionsgas.

5.3 Bestimmung der spezifischen Gasverbräuche

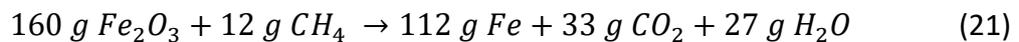
Die Bestimmung der spezifischen Gasverbräuche erfolgt durch die Stöchiometrie der Gesamtreaktion. In Gleichung (19) ist die ideale Reaktionsgleichung für die Direktreduktion von Eisenerzen mittels Erdgas dargestellt [17].



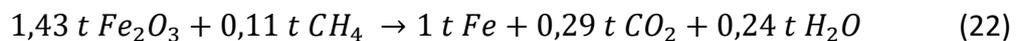
Um den spezifischen Erdgasverbrauch pro Tonne Eisen ermitteln zu können, werden die Massen der einzelnen Komponenten nach Gleichung (20) berechnet, wobei M die molare Masse ist und n die Stoffmenge.

$$m = n \cdot M \quad (20)$$

Daraus ergibt sich die ideale Reaktionsgleichung der Massen, welche in Gleichung (21) gezeigt ist.

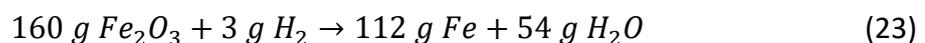


Um Prozesse miteinander vergleichbar zu machen ist es hilfreich die spezifischen Emissionen und Gasverbräuche auf das Produkt zu beziehen und somit eine Normierung zu erreichen. In diesem Fall bedeutet es, dass alle Masseangaben der Komponenten der Gleichung (21) durch 112 dividiert werden, um so alle Werte für die Produktion von einem Gramm Roheisen zu ermitteln. Abschließend werden die Werte auf eine Tonne Roheisen hochgerechnet, da die Aussage für die Produktion von einem Gramm keine technische Relevanz hat, so dass letztlich Gleichung (22) entsteht.



Die in Gleichung 22 gezeigte ideale Massebilanz für die Direktreduktion von Eisenerzen mittels Erdgas zeigt, dass für die Produktion von einer Tonne Roheisen 0,11 t Erdgas benötigt werden und daraus 0,29 t Kohlenstoffdioxid entstehen.

In Kapitel 5.1 ist in Gleichung (11) die Stöchiometrie der Gesamtgleichung der Reduktion mittels Wasserstoff abgebildet, welche wie oben beschrieben die Grundlage für die Massebilanz darstellt. Die Kalkulation der Massen erfolgt analog zu der in diesem Abschnitt beschriebenen Berechnung, so dass zunächst Gleichung (23) entwickelt wird und daraus Gleichung (24) entsteht.



Der Vergleich der beiden spezifischen Massebilanzen zeigt, dass bei der Direktreduktion doppelt so viel Wasser entsteht, da alle Sauerstoffatome die aus dem Eisenoxid gelöst werden sich an Wasserstoff binden und zu Wasserdampf werden. Bei der Reduktion mit Hilfe von Erdgas wird die Hälfte der Sauerstoffatome zu Wasserdampf und die andere wird zu Kohlenstoffdioxid.

Aus der spezifischen Massebilanz lassen sich die spezifischen Gasverbräuche in Nm^3/h berechnen. Dazu wird eine Produktivität von 80 t/h Eisenschwamm gefordert, da dies näherungsweise der derzeitigen Auslastung der Midrex-Anlage bei ArcelorMittal entspricht. Weiterhin werden zur Berechnung die Normdichten ρ_i der Komponenten benötigt, welche in Tabelle 3 aufgelistet sind.

Tabelle 3: Normdichten ρ von Erdgas, Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid bei 0°C und 1,013 bar(abs) [33]

Komponente	Normdichte ρ [kg/Nm^3]
Erdgas CH_4	0,79
Wasserstoff H_2	0,089

In Gleichung (25) ist das Vorgehen zur Umrechnung der Massenströme \dot{m} in die Volumenströme \dot{V} gezeigt, wobei F der Umrechnungsfaktor auf die geforderte Produktivität ist.

$$\dot{V} = \frac{F \cdot \dot{m}}{\rho_i} \quad (25)$$

Für Wasserstoff ist die Rechnung im Folgenden beispielhaft dargestellt und das Ergebnis für Erdgas aufgeführt. Der spezifische Gasverbrauch von reinem Wasserstoff liegt bei $24.270 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und ist damit mehr als doppelt so groß, wie der von Erdgas.

$$\dot{V}_{\text{H}_2} = \frac{80 \cdot 27 \frac{\text{kg}_{\text{H}_2}}{\text{h}}}{0,089 \frac{\text{kg}}{\text{Nm}^3}}$$

$$\dot{V}_{\text{H}_2} = 24270 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$$

$$\dot{V}_{\text{CH}_4} = 11134 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$$

Im nächsten Schritt kann über die spezifischen Gasverbräuche und die aktuellen Preise für Erdgas und Wasserstoff eine Aussage über die Kosten getroffen werden. Diese Aussage betrifft nur die Materialverbräuche des chemischen Systems der Direktreduktion. Die indirekten Kosten für die Energieverbräuche werden bei dieser Betrachtung nicht einbezogen. Die Internetplattform der *EEX Group* nennt einen Preis von 10,05 €/t für Kosten

für CO₂-Emissionen (Stand: 03.03.2018) [34]. Die Preise für Wasserstoff und Erdgas sind dem Artikel *Future of Direct Reduction in Europe medium and long-term perspectives* entnommen. Hier wird ein Preis von 0,4663 €/Nm³ für Wasserstoff aufgerufen und der Erdgaspreis liegt bei 0,0339 €/kWh [35]. Mit Hilfe des Heizwertes von Erdgas, welcher zwischen 8,4 kWh/Nm³ und 10,4 kWh/Nm³ [36], lässt sich der Erdgaspreis umrechnen, so dass er umgerechnet mit einem Wert von 0,3254 €/kWh in die Berechnung einfließt. In Gleichung (25) und (26) sind die durch die Reduktionsgasrohstoffe und Emissionen entstehenden Kosten berechnet.

$$K_1 = 11134 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \cdot 0,3254 \frac{\text{€}}{\text{Nm}^3} + 80 \cdot 0,29 \frac{t_{\text{CO}_2}}{\text{h}} \cdot 10,05 \frac{\text{€}}{t_{\text{CO}_2}}$$

$$K_1 = 3856,16 \frac{\text{€}}{\text{h}}$$

$$K_2 = 24270 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \cdot 0,4663 \frac{\text{€}}{\text{Nm}^3}$$

$$K_2 = 11317,10 \frac{\text{€}}{\text{h}}$$

Die Kosten für die Reduktion mittels Wasserstoff liegen bei 11.317 Euro pro Stunde und sind damit um das Dreifache höher als bei der erdgasbasierten Direktreduktion. Dies ist zum einen den höheren spezifischen Gasverbräuchen, wie auch den höheren Wasserstoffpreisen geschuldet, welche in Kapitel 6 näher erläutert werden.

5.4 Stand der Forschung der Reaktionskinetik der wasserstoffbasierten Direktreduktion

Wie in Kapitel 4 erläutert besteht der wesentliche Unterschied einer Midrex-Anlage zu einer Circored-Anlage in den aufgegebenen Eisenerzen, wodurch sich letztlich auch die verschiedenen Parameter, beispielsweise die Verweilzeiten ergeben. Midrex-Anlagen reduzieren Stückerze, wohingegen Circored-Anlagen Feinerze umsetzen. In Bezug auf die Reaktionskinetik ist dies ein zentraler Faktor bei der Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion gibt an, wie viele Teilchen pro Zeit umgesetzt werden [24, p. 92].

Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse basieren auf Untersuchungen von Eisenerzreduktionen in Laboren und liefern Erkenntnisse über das komplexe Zusammenspiel der teilweise gegeneinander wirkenden Phänomene. Im Jahr 1998 veröffentlichte eine Forschungsgemeinschaft der TU Clausthal und dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung einen Abschlussbericht über die *Grundlagenuntersuchung zur umweltfreundlichen Reduktion von Eisenerz mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Gemischen* [37]. Das Ziel der Forschung ist es, die Auswirkungen der verschiedenen Phänomene auf die Umsatzgeschwindigkeit zu kennen, um so die Verweilzeiten bestimmen zu können.

Die Eisenerzreduktion besteht aus Teilschritten, welche sowohl räumlich als auch zeitlich miteinander gekoppelt sind. Bei der Reduktion von Eisenerzstücken strömt das Reduktionsgas zwischen diesen hindurch und bildet dabei um jedes Stück eine Strömungsgrenzschicht. Über diese Grenzschicht, die sogenannte adhärierende Gasschicht, erfolgt der Stoffaustausch zwischen der Gasphase und der Oxidoberfläche. Das reduzierende Gas gelangt durch die Erzporen in das Stück hinein und das gebildete Gas, das Reduktionsprodukt, durch die Poren hinaus. An der Phasengrenze zwischen Oxid-Schicht und adhärierender Schicht läuft die eigentliche chemische Reaktion ab. Die Reaktion besteht aus der Adsorption des reduzierenden Gases, dem Ausbau des Sauerstoffes aus dem Oxidgitter und der Desorption des Reduktionsproduktes. In der ersten Zeit der Reduktion wird die Reaktionsgeschwindigkeit hauptsächlich durch die oben beschriebene Phasengrenzreaktion bestimmt. Die entstandene Eisenschicht ist sehr dünn, wodurch die Reaktion oberflächlich und oberflächennah abläuft. Je weiter fortgeschritten die Reduktion ist, desto dicker wird die Eisenschicht welche durchdrungen werden muss, um auch im Inneren die Sauerstoffmoleküle aus dem Oxid-Gitter zu lösen. Dadurch werden die Diffusionswege länger, weshalb bei fortgeschrittener Reduktion die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist. Diese Aussage deklariert die Forschungsgemeinschaft in ihrem Abschlussbericht, ohne eine mengenmäßige Aussage zu treffen [37, p. 214]. Ergänzend wird die Phasengrenzreaktion genauer analysiert. Das Ergebnis ist, dass die Anwesenheit von Eisen die Phasengrenzreaktion autokatalytisch beschleunigt. Dies wirkt sich positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, bis der Einfluss der Diffusion größer wird als die Phasengrenzreaktion [37, p. 216].

Die Untersuchung der Reduktion von Feinerzen in einem Wirbelschichtprozess hat ergeben, dass die Umsatzgeschwindigkeit nicht durch die Gasdiffusion gesteuert wird. Die Transportwege der Sauerstoffmoleküle sind kurz, wodurch die Phasengrenzreaktion den größten Einfluss hat [37, p. 202].

Von zentraler Bedeutung bei der Wirbelschichttechnologie sind das Sticking und die Anwesenheit von entstehendem Wasserdampf. Sticking stellt die Bildung von Agglomeraten da. Diese Agglomerate können nicht mehr fluidisiert werden, was letztlich zum Zusammenbruch der Wirbelschicht und damit dem Erliegen des Prozesses führt. Das Phänomen des Stickings ist stark erzabhängig, wodurch eine quantitative Aussage nicht möglich ist. Die Untersuchungen haben ergeben, dass unabhängig von den Erzsorten Sticking erst nach Auftreten einer metallischen Eisenphase beginnt [37, p. 262]. Die Anwesenheit von Wasserstoff hat ebenfalls einen negativen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Ursache liegt in der Anlagerung von Wasserdampf an den Partikeln, wodurch die zur Reaktion notwendige Phasengrenzfläche blockiert wird. Dies wird als Ursache dafür angegeben, dass die gemessenen Gaszusammensetzungen nicht den thermodynamischen Gleichgewichten entspricht. Dadurch liegt die Gasausnutzung unterhalb den theoretisch bestimmten Werten [37, p. 203].

Die oben beschriebenen Erkenntnisse geben keine detaillierten Auskünfte über die Reaktionsgeschwindigkeit, welche von zentralem Interesse ist. Die Reaktion von zwei Teilchen findet statt, wenn diese bei einem Zusammenstoß ausreichend Energie mitbringen um sich zu verbinden. Diese notwendige Energie ist abhängig von der kinetischen Energie, also der Geschwindigkeit der Teilchen und deren Flugrichtung. Daraus lässt sich schließen, dass nicht jeder Zusammenprall zu einer Reaktion führt, sondern nur die Stöße, welche ein Mindestmaß an Energie überwinden, die sogenannte Aktivierungsenergie E_A . Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zusammenstoß eine Reaktion zur Folge hat, wird von der Höhe der Aktivierungsenergie bestimmt. Gleichzeitig sind solche Reaktionen auch temperaturabhängig, da die Geschwindigkeiten der Teilchen von der Temperatur abhängen. Je höher diese ist, desto höher ist die kinetische Energie, also die Geschwindigkeit der Teilchen [38]. Dieser komplexe Zusammenhang wird in der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 26) abgebildet, welche 1889 von Svante August Arrhenius empirisch ermittelt wurde [39].

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad (26)$$

Die Gleichung stellt die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur dar, wobei R die allgemeine Gaskonstante ist und A der sogenannte präexponentielle Faktor. Dieser Faktor ist eine Konstante, welche auch als Stoßfaktor bezeichnet wird, und ein Maß für die Anzahl der Stöße darstellt, bei denen eine Reaktion stattfindet [38]. Um letztlich eine Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeit treffen zu können, müssen also die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor bekannt sein.

Im Jahr 2017 veröffentlichten Jeongseog Oh und Dongsoon Noh den Artikel *The reduction kinetics of hematite particles in H_2 and CO atmosphere* [40]. In der vorgestellten Untersuchung wird mittels thermogravimetrischer Analyse die Reduktion von Eisenerzen durch Wasserstoff analysiert. Thermogravimetrie ist ein Messverfahren zur Bestimmung der Gewichtsveränderung eines Stoffes in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Änderungen des Gewichtes werden über eine Thermowaage analysiert. Die Probe wird in einem geschlossenen Reaktionsraum von einem Gas umströmt, um so entstehende Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsraum zu bringen und eine mögliche Rückreaktion zu verhindern. Das Gas ist entweder ein inertes Gas oder ein Gemisch aus einem inerten Gas und einem zur Reaktion benötigtem Gas, wie beispielsweise Wasserstoff zur Reduktion von Eisenerzen. Durch das Entfernen der Sauerstoffmoleküle aus dem Oxid-Gitter, wird die Probe leichter, was sich über die Thermowaage detektieren lässt [41]. Als Ergebnis der Untersuchungen werden Aktivierungsenergien aufgeführt, welche sich nur auf Feinerze beziehen und mit literarischen Werten verglichen werden. Dabei beziehen sich die Aktivierungsenergien auf die globale Reaktion von Fe_2O_3 zu Fe , ohne auf die vorhandenen Zwischenreaktionen einzugehen. Die Versuche ergeben eine Aktivierungsenergie von 13,5 kJ/mol in einem Temperaturbereich zwischen 800°C und 1300°C. Zum Vergleich werden Werte von 32 kJ/mol bis 96 kJ/mol in einem Bereich von 300°C bis 1050°C aufgeführt [40]. Die breite Streuung der Ergebnisse ist extrem hoch und lässt keine exakte Aussage zu, welche Werte für einen großtechnischen Prozess zutreffend wären. Zusätzlich zu der großen Spannbreite der Ergebnisse wird der Stoßfaktor nicht in die Bewertung miteinbezogen, so dass letztlich keine Einordnung oder grobe Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit möglich ist.

6 Ausblick

Die Bedeutung von Erdgas wird in naher Zukunft ansteigen, da es als Übergangslösung im Energiewandel eine entscheidende Position einnimmt. Der Gebrauch von Erdgas stellt eine bezüglich der entstehenden Emissionen umweltfreundlichere Option dar, als beispielsweise Kohle. Bei der Verbrennung von Kohle entstehen neben Kohlenstoffdioxid auch noch schädliche Gase wie Schwefeldioxid. Durch innovative Technologien kann die wachsende Nachfrage von Erdgas vorübergehend gestillt werden, so dass letztlich der fossile Energieträger Kohle abgelöst werden könnte. Doch als dauerhafte Lösung kommt dies nicht in Frage, da der extreme Anstieg der Erdgasnachfrage unweigerlich einen Preisanstieg zur Folge hätte. Es lässt sich festhalten, dass der Bedarf an Erdgas zunächst gedeckt werden kann und die Kernfrage ist, durch welche Energiequellen Erdgas langfristig ersetzt werden kann. Der Einsatz von Erdgas stellt nur eine Zwischenlösung dar, denn auch hier entstehen Emissionen, welche langfristig minimiert werden müssen [42]. Um die zukünftigen Entwicklungen in der wasserstoffbasierten Direktreduktion abschätzen zu können, ist es entscheidend, wie sich zum einen die Kosten für CO₂-Emissionen entwickeln und zum anderen die Preise für Wasserstoff.

Im Jahr 2005 wurden die sogenannten Emissionszertifikate für Unternehmen, welche Emissionen ausstoßen, in der Europäischen Union eingeführt. Diese Verschmutzungsrechte, die derzeit für rund 10 €/t_{CO₂} erworben werden können, sollen den europäischen Kohlenstoßdioxidausstoß reduzieren. Bei der Einführung der Zertifikate wurden eine große Menge an kostenlosen Zertifikaten vergeben, wodurch die Preise für die Verschmutzungsrechte sehr niedrig waren und es kaum Anreiz zum Sparen gab [43]. Dieser Problematik ist sich das Europäische Parlament bewusst geworden und durch einen aktuellen Beschluss, welcher Anfang Februar 2018 verabschiedet wurde, soll der Preis für den Ausstoß klimaschädlicher Gase erhöht werden. Um dies zu erreichen soll die Gesamtmenge der erlaubten Zertifikate ab dem Jahr 2021 um jährlich 2,2 % sinken. Durch die Verknappung des Angebotes soll der Preis für die Emissionszertifikate in die Höhe getrieben werden, wodurch der Anreiz zum Sparen wachsen soll. Eine Ausnahmeregelung soll für besonders energieintensive Unternehmen bestehen bleiben, wie Stahlwerke und Unternehmen zur Zement- und Düngemittelproduktion. Die Bedingung für kostenlose Zertifikate ist, dass die Produktionsverfahren auf dem neusten technischen Stand sind.

Damit soll erreicht werden, dass die Produktion solcher Unternehmen ins europäische Ausland umgelagert wird [44].

Die derzeitige Sachlage des Wasserstoffes ist komplex und zukünftige Entwicklungen lassen sich nur schwer einschätzen, da im Bereich der Wasserstoffherstellung viele Forschungsprojekte stattfinden. Wasserstoff wird seit über einem Jahrzehnt als alternative zu fossilen Energieträgern gesehen, doch der Wandel schreitet nur langsam voran. Die zentrale Problematik liegt in den natürlichen Vorkommnissen von Wasserstoff, welches immer in gebundener Form existiert und daher durch chemische Reaktionen aus den Verbindungen gelöst werden muss. Die Erzeugung von Wasserstoff liegt derzeit bei rund 600 Milliarden Nm³/a weltweit, wovon etwa 20 Milliarden Nm³ in Deutschland produziert werden. Weltweit werden 96 % des erzeugten Wasserstoffes durch Reformierung und partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen produziert und nur rund 4 % auf Basis von Wasserstoffelektrolyse [45].

Die Dampfreformierung von Erdgas ist das mit Abstand am weitesten verbreitete Verfahren zur Wasserstofferzeugung und fast die Hälfte des weltweit gewonnenen Wasserstoffes entsteht auf diesem Wege. Dabei wird Erdgas bei hohen Temperaturen um 1120°C, mit einem Katalysator, meistens Nickel, aufgespalten [17]. Die Reformierung ist ein Mehrstufenprozess. Der erste Prozessschritt ist die sogenannte Methan-Vergasung, welche in Gleichung (27) beschrieben ist. Dabei reagiert Erdgas mit Wasserdampf zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff [46, p. 53].



Im zweiten Schritt, bei der Shift-Reaktion, wird durch die Umsetzung von Kohlenstoffdioxid mit Wasserdampf weiterer Wasserstoff erzeugt, sowie Kohlenstoffdioxid (Gleichung 28) [46, p. 53].



Durch die entstehenden Emissionen ist die Dampfreformierung keine klimafreundliche Alternative, welche zusätzlich auf fossilen Rohstoffen basiert und daher keine langfristige Lösung darstellt. Eine Möglichkeit zur Optimierung der Emissionsausstöße dieses Verfahrens ist es, das entstehende Kohlenstoffdioxid im großen Maßstab aufzufangen und zu lagern. An

Technologien, welche dies ermöglichen, wird geforscht, aber eine Lösung im industriellen Maßstab steht derzeit nicht zur Verfügung [46, p. 49].

Als Schlüsseltechnologie wird die Wasserelektrolyse gesehen. Die großtechnische Umsetzung steht noch in der Anfangsphase, da der Prozess extrem energieaufwändig und teuer ist. Bei der Wasserelektrolyse wird Wasser durch die Zufuhr von elektrischem Strom in Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten. Der Energiebedarf ist dabei extrem hoch, denn für die Produktion von einer Energieeinheit Wasserstoff werden 1,4 Energieeinheiten Strom benötigt [46, p. 55]. Da elektrischer Strom vorwiegend aus fossilen Brennstoffen erzeugt wird, macht die Erzeugung derzeit wenig Sinn, vor dem Grundgedanken der emissionsfreien Produktion. Wenn der Strom allerdings aus regenerativen Quellen, wie beispielsweise Windkraftanlagen stammt, könnte der Wasserstoff durch Elektrolyse emissionsfrei produziert werden und so letztlich emissionsfreier Stahl produziert werden.

Im Januar 2018 wurde von der österreichischen Umweltverträglichkeitsbehörde die Inbetriebnahme der weltweit größten Elektrolysepilotanlage in Linz genehmigt. Beteiligt an dem Projekt H2Future sind die voestalpine AG, VERBUND AG, Siemens AG und Austrian Power Grid AG, sowie die wissenschaftlichen Partner K1-MET (Kompetenzzentrum für metallurgische und umwelttechnische Verfahrensentwicklung) und ECN (Energy research Centre of the Netherlands). Das Ziel ist es die innovative, emissionsfreie Produktion von Wasserstoff im industriellen Maßstab zu testen und einen nachhaltigen Prozess auf den Weg zu bringen [47] [48].

7 Fazit

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass derzeit zwei Anlagenkonzepte zur wasserstoffbasierten Direktreduktion von Eisenerzen existieren und im industriellen Maßstab umgesetzt werden könnten. Bei dem Einsatz von reinem Wasserstoff in einer Midrex-Anlage würden bei einer Betriebstemperatur von 800°C 46,5 vol.-% Wasserdampf entstehen. Daraus resultiert, dass nach dem Abscheiden des Wasserdampfes über 50 % des eingespeisten Gases erneut verwendet werden könnten. Die spezifischen Gasverbräuche von Wasserstoff sind mehr als doppelt so hoch, wie die bei einer erdgasbasierten Direktreduktion, wodurch sich bei einem höheren Preis auch höhere Kosten ergeben.

Im Bereich der Reaktionskinetik stehen vollständige Forschungserkenntnisse bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit noch aus. Es existieren Berichte zur Aktivierungsenergie, wobei keinerlei Informationen zum Stoßfaktor der Reaktion bekannt sind. Daher lässt sich feststellen, dass es noch ungeklärte Fragen im Bereich der Reaktionskinetik gibt und Ergebnisse in naher Zukunft wünschenswert wären.

Abschließend lässt sich festhalten, dass das Einsparpotential von Emissionen in der Stahlproduktion extrem hoch ist und eine vollständige Einsparung theoretisch möglich ist. Die entscheidende Problematik stellt die Wasserstoffherstellung dar und die dabei entstehenden Produktionskosten. Da in den nächsten Jahren ein Anstieg der Kosten für Kohlenstoffdioxidemissionen zu erwarten ist, ist die Umstellung auf reinen Wasserstoff als Reduktionsgas in naher Zukunft realistisch. Vor dem Hintergrund des Klimawandels und dem Bestreben diesem entgegenzuwirken, ist es zwingend notwendig im Bereich der Erforschung der Reaktionskinetik der wasserstoffbasierten Direktreduktion zu handeln, ebenso wie bei der emissionsfreien, industriellen Herstellung von Wasserstoff.

Literaturverzeichnis

- [1] Stahl-Online, „Stahlerzeugung,“ [Online]. Available: <http://www.stahl-online.de/index.php/themen/stahltechnologie/stahlerzeugung/>. [Zugriff am Januar 2018].
- [2] A. Sieverdingbeck, Zur Plaunung einer emissionsarmen Produktion in der Eisen- und Stahlindustrie, Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 2001.
- [3] Römpf, „Stahl,“ 2002. [Online]. Available: <https://roempf.thieme.de/roempf4.0/do/data/RD-19-03687>. [Zugriff im Januar 2018].
- [4] T. B. C. Group, „CO2 Bilanz Stahl - Ein Beitrag zum Klimaschutz,“ 2010. [Online]. [Zugriff am Januar 2018].
- [5] Römpf, „Treibhauseffekt,“ 2009. [Online]. Available: <https://roempf.thieme.de/roempf4.0/do/data/RD-20-02558>. [Zugriff am Januar 2018].
- [6] Umweltbundesamt, „Treibhausgas-Emissionen,“ 2017. [Online]. Available: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/treibhausgas-emissionen>. [Zugriff am Januar 2018].
- [7] G. S. Michael Lucht, Emissionshandel, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
- [8] G. C. Projekt, „statista.com,“ 2012. [Online]. Available: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/37187/umfrage/der-weltweite-co2-ausstoss-seit-1751/>. [Zugriff am Januar 2018].
- [9] G. C. Projekt, „statistia.com,“ 2017. [Online]. Available: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167864/umfrage/co-emissionen-in-ausgewaehlten-laendern-weltweit/>. [Zugriff am Januar 2018].
- [10] W. S. Association, „statista.com,“ 2017. [Online]. Available: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/159595/umfrage/produktion-von-rohstahl-monatsvergleich-februar-2009-und-2010/>. [Zugriff am Januar 2018].
- [11] A. Gerspacher, M. Arens, D. W. Eichhammer und F. Institute, „Zukunftsmarkt Energieeffiziente Stahlherstellung,“ Karlsruhe, 2011.
- [12] Umweltbundesamt, „statista.com,“ 2017. [Online]. Available: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/2275/umfrage/hoehe-der-co2-emissionen-in-deutschland-seit-1990/>. [Zugriff am Januar 2018].
- [13] I. K. Thomas Buergler, „Direct Reduction Technology as a Flexible Tool to Reduce the CO2 Intensity of Iron and Steelmaking,“ *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, pp. 14-19, 20

Dezember 2016.

- [14] D. M. Hölling, *Direktreduktion bei der ArcelorMittal Hamburg GmbH*, 2016.
- [15] C. M. Ravenscroft, „Direct from Midrex, 3rd Quarter 2017,“ MIRDEX Technologies Inc., 2017.
- [16] S. Hasse, *Giesserei Lexikon*, Freiburg: Fachverlag Schiele & Schön GmbH, 2008.
- [17] D. M. Hölling, *Vorlesungsskript Chemische Verfahrenstechnik 1*, 2017.
- [18] „voestalpine: weltweit größte HBI-Direktreduktionsanlage,“ *Stahl-online.de*, [Online]. Available: <http://www.stahl-online.de/index.php/voestalpine-weltweit-groesste-hbi-direktreduktionsanlage/>. [Zugriff am Februar 2018].
- [19] P. W. H. E. Steven A. Elmquist, „Operational results of the Circored fine ore direct reduction plant in Trinidad,“ *Stahl und Eisen*, pp. 59-64, 2002.
- [20] H. E. B. R. Dirk Nuber, „Circored fine ore direct reduction,“ *Stahl und Eisen*, 2006.
- [21] P. D.-I. H. W. Gudenau, „Eisenerzreduktion in der Wirbelschicht mit wasserstoffreichen Gasen,“ Amt für amtliche Veröffentlichungen der Europäischen Gemeinschaften, Luxemburg, 1998.
- [22] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionskinetik*, Wiesbaden: B. G. Teubner Verlag, 2007.
- [23] *chemie.de*, „Enthalpie,“ [Online]. Available: <http://www.chemie.de/lexikon/Enthalpie.html>. [Zugriff im Februar 2018].
- [24] J. Hoinkis, *Chemie für Ingenieure*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
- [25] Römpf, „Massenwirkungsgesetz,“ 2004. [Online]. Available: <https://roempf.thieme.de/roempf4.0/do/data/RD-13-00714>. [Zugriff im Februar 2018].
- [26] Römpf, „spezifische Wärmekapazität,“ 2002. [Online]. Available: <https://roempf.thieme.de/roempf4.0/do/data/RD-19-03274>. [Zugriff im März 2018].
- [27] U. Ulm, „Entropie S,“ [Online]. Available: https://www.uni-ulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.251/Didactics/thermodynamik/INHALT/ENTROP IE.HTM. [Zugriff im März 2018].
- [28] Römpf, „Entropie,“ 2006. [Online]. Available: <https://roempf.thieme.de/roempf4.0/do/data/RD-05-01234>. [Zugriff im März 2018].
- [29] U. Ulm, „freie Enthalpie G,“ [Online]. Available: https://www.uni-ulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.251/Didactics/thermodynamik/INHALT/G.HTM. [Zugriff im März 2018].

- [30] J. d. P. Peter W. Atkins, Physikalische Chemie, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.
- [31] A. S. Frank Oeters, Stoff- und Wärmeumsätze bei der Reduktion von Eisenerzen, Düsseldorf: Verlag Stahleisen mbH, 1985.
- [32] C. B. A. O. Kubaschewski, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1979.
- [33] Römpp, „Dichten,“ 2014. [Online]. Available: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-04-01291>. [Zugriff im Februar 2018].
- [34] „EEX Group,“ [Online]. Available: <https://www.eex.com/de/marktdaten/umweltprodukte/spotmarkt/european-emission-allowances#!/2018/03/02>. [Zugriff im März 2018].
- [35] H. O. C. B. S. J. R. G. M. Robert Millner, „Future of Direct Reduction in Europe medium and long-term perspectives,“ 2016.
- [36] L. G. GmbH, „Datentabelle,“ [Online]. Available: http://www.linde-gas.at/internet.lg.lg.aut/de/images/1007_rechnen_sie_mit_wasserstoff_v110550_169419.pdf. [Zugriff im März 2018].
- [37] D.-I. K.-H. T. P. D.-I. W. P. Dr.-Ing. R. Steffen, „Grundlagenuntersuchungen zur umweltfreundlichen Reduktion von Eisenerz mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Gemischen,“ Europäische Kommission, Luxemburg, 1998.
- [38] P. D. R. Strey, „Reaktionskinetik,“ Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Köln, 2009.
- [39] Römpp, „Arrhenius-Gleichung,“ 2004. [Online]. Available: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-01-03312>. [Zugriff im März 2018].
- [40] D. N. Jeongseog Oh, „The reduction kinetics of hematite particles in H₂ and CO atmospheres,“ Elsevier, 2017.
- [41] „Thermogravimetrie,“ [Online]. Available: <https://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-5053/4.pdf>.
- [42] G. Geyer, „Blick in die Zukunft der Energiebranche,“ 2017. [Online]. Available: <http://www.businessportal-norwegen.com/2017/10/13/blick-in-die-zukunft-der-energiemaerkte/>. [Zugriff im März 2018].
- [43] C. A. e.V., „Zukunft Emissionshandel,“ [Online]. Available: <https://co2abgabe.de/2017/02/17/zukunft-emissionshandel-medieninfo-17-02-2017/>. [Zugriff im März 2018].
- [44] Wirtschaftswoche, „EU-Parlament stimmt für Reform des CO₂-Emissionshandels,“ [Online]. Available: <https://www.wiwo.de/technologie/green/analysten-erwarten-preisanstieg-eu->

- parlament-stimmt-fuer-reform-des-co2-emissionshandels/20932952.html. [Zugriff im März 2018].
- [45] J. S. K. B. A. S. J. F. P. Eduard Bäck, „Wasserstoff als Reduktionsmittel für die Eisen- und Rohstahlerzeugung,“ *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, pp. 96-102, 2015.
- [46] J. J. Romm, *Der Wasserstoff-Boom*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [47] „voestalpine und Partner bauen größte industrielle Wasserstoffpilotanlage,“ *stahl-online.de*, [Online]. Available: <http://www.stahl-online.de/index.php/voestalpine-und-partner-bauen-groesste-industrielle-wasserstoffpilotanlage/>. [Zugriff im Februar 2018].
- [48] „voestalpine.com,“ [Online]. Available: <http://www.voestalpine.com/group/de/media/presseaussendungen/2017-02-07-voestalpine-siemens-und-verbund-bauen-pilotanlage-fuer-gruenen-wasserstoff-am-standort-linz/>. [Zugriff im März 2018].
- [49] D. M. F. Dr. Joachim Nitsch, „Eine vollständig regenerative Energieversorgung mit Wasserstoff - Illusion oder realistische Perspektive,“ *Forum für Zukunftsenergie e.V.*, Stuttgart, 2005.