

# DIE THEORIE DES HOCHOFENS

## DEFINITION DES HOCHOFENS:

Der Hochofen ist ein Gegenstromreaktor in welchem hauptsächlich Wärme und Sauerstoff ausgetauscht werden.

Kaltes Material, wie Sinter, wird beim Absenken im Hochofen durch die aufsteigenden heißen Reduziergase erwärmt und im Kontakt mit dem Gas reduziert. So wird aus Eisenoxyden Roheisen gebildet. Die Reduziergase CO und H<sub>2</sub> werden ihrerseits teilweise oxydiert zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O und verlassen als Gichtgas den Hochofen.

Es ist zuerst der Sauerstoff des Sinters welcher mit dem Kohlenmonoxid reagiert. Bei Temperaturen über 950°C reagiert der Sauerstoff dann direkt mit dem Kohlenstoff des Koks.

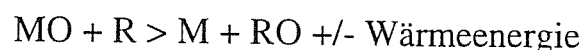
Je tiefer man in den Hochofen gelangt um so heftiger werden diese chemischen Reaktionen bis wir im Hochofengestell flüssiges Roheisen und Schlacke wiederfinden.

Der Stickstoff N<sub>2</sub> des Heisswindes nimmt an all den chemischen Reaktionen nicht teil, er dient nur als Wärmeträger.

## DIE REDUKTIONSREAKTION:

Als Reduktionsreaktion wird die Abgabe von Sauerstoff eines Stoffes (Oxid) an einen anderen Stoff, welcher selbst gieriger nach Sauerstoff ist, bezeichnet.

Im Hochofen läuft diese Reaktion nach folgender Gleichung ab:



MO ist das Metalloxid welches im Hochofen unter verschiedenen Formen auftritt:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hämatit (2 wertiges Eisen Fe <sup>++</sup> )
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetit
FeO	Wüstit

R ist das Reduktionsmittel, beim Hochofenprozess:

C	Kohlenstoff
CO	Kohlenmonoxid
H <sub>2</sub>	Wasserstoff

Das erschmolzene Metall enthält neben Fe etwa 4% Kohlenstoff in Lösung. Die anderen chemischen des Roheisens wie z.B. Si (0,5%), Mn (0,3%), P (1,5%), S (0,01%) machen weitere 2-3% aus, so dass Roheisen zu rund 93% aus Eisen Fe und zu 7% aus Verunreinigungen besteht. Dies war eine typische Analyse für Phosphor Roheisen welches heute fast nicht mehr erschmolzen wird,

Ein Hämatit Roheisen unterscheidet sich in der Hauptsache durch einen sehr niedrigen Phosphorgehalt von < 0,10% und in der Regel etwas höhere C und Si-Gehalte.

### DAS THERMISCHE PROFIL DES HOCHOFENS:

Die festen Stoffe werden dem Hochofen bei Umgebungstemperatur zugeführt und verlassen den Hochofen in flüssiger Form als Roheisen und Schlacke bei Temperaturen um 1450°C.

Das Reduziergas entsteht bei Temperaturen oberhalb 2000°C in der Blasformebene und verläßt den Hochofen mit 150°C.

Im Innern des Hochofens verändern sich die Temperaturen der festen Stoffe, der Flüssigkeiten und der Gase je nach dem Ort im Hochofen. Die Darstellung in einer Graphik der Temperaturen der festen Stoffe und der Gase in Abhängigkeit der Höhe des Hochofens wird als thermisches Profil des Hochofens bezeichnet.

Es fällt auf, daß im Hochofen eine bedeutende Zone existiert wo die Temperatur der Feststoffe und der Gase auf dem selben Temperaturniveau von 950°C sind. Dies ist die Zone der sogenannten "Thermischen Reserve".

Die Höhe der thermischen Reservezone ist für einen gegebenen Hochofen nicht konstant. Sie hängt von vielen Faktoren ab wie Windmenge und Windtemperatur, Sauerstoffanreicherung, Zusatzbrennstoff-Eindüsung an der Blasform usw.

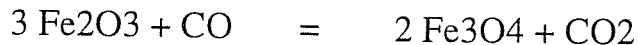
Mittels vertikaler Temperatursonden welche mit der Charge in den Hochofen abgelassen werden kann dieses Temperaturprofil gemessen werden. Beispiel HF4 Dunkerque.

## DIE CHEMISCHEN REAKTIONEN IM HOCHOFEN:

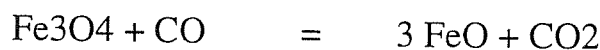
### 1. Die Reduktion des Eisenoxydes:

Ein Stück Eisenoxyd (Sinter) durchläuft folgende Reduktionsstufen auf seinem Weg von der Gicht ins Gestell:

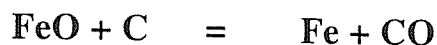
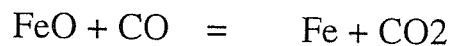
Im oberen Teil des Schachtes wird Hämatit in Magnetit umgewandelt:



welches dann zu Wüstit reduziert wird.



Im unteren Teil des Schachtes entsteht die metallische Phase des Eisens:



Für die drei ersten Gleichungen sieht man, daß das Reduktionsgas CO, welches bei der Verbrennung von Koks an der Blasform entsteht, zu CO<sub>2</sub> oxydiert wird.

Die Metalloxyde werden indirekt durch das CO reduziert, darum heißt diese Reduktion "Indirekte Reduktion".

Bei der letzten Gleichung hingegen erfolgt die Reduktion des Eisenoxydes direkt durch den Kohlenstoff, es ist dies die "Direkte Reduktion".

Die direkte Reduktion besitzt den Vorteil, daß sie das Reduktionsgas CO erzeugt. Sie hat den Nachteil, daß sie viel Wärme verbraucht.

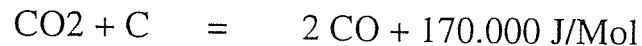
### 2. Umwandlungen des Reduktionsgases:

Der Heisswind verbrennt den Kohlenstoff des Koks nach folgender Gleichung:



Diese Gas steigt im Hochofen hoch und reduziert die Eisenoxide welches es begegnet. Dabei wird es teilweise zu CO<sub>2</sub> oxydiert. In Zonen mit hoher Temperatur ist diese Verbindung nicht stabil und zerfällt in Anwesenheit

von festem Kohlenstoff wieder nach der sogenannten "Boudouard-Reaktion":

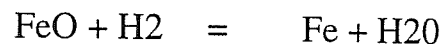


Diese Reaktion regeneriert demnach das Reduktionsgas, verbraucht aber Wärmeenergie.

Gleichzeitig wird das Wasser welches durch die Luftfeuchtigkeit des Heisswindes in den Hochofen gelangt, sowie das H<sub>2</sub> der Eindüsbrennstoffe mit dem Kohlenstoff reduziert:



Wasserstoff ist ebenfalls ein Reduktionsgas welches mit dem Eisenoxid reagiert:



Dies ist die Ursache warum im Gichtgas sowohl H<sub>2</sub> als auch H<sub>2</sub>O enthalten sind.

Schlußendlich tritt das Reduktionsgas an der Gicht aus, mit folgenden Bestandteilen:

- CO<sub>2</sub>
- CO weil das Reduktionsgas nicht vollständig im Schacht ausgenutzt wird.
- N<sub>2</sub> welcher nicht an den chemischen Reaktionen beteiligt ist
- H<sub>2</sub> durch Eindüsung (z.B. Schweröl).
- H<sub>2</sub>O Luftfeuchtigkeit und Feuchte der Einsatzstoffe.

### 3. Die Reduktion der Nicht-Eisen-Oxyde:

Der Sinter welcher dem Hochofen zugeführt wird enthält nicht nur reine Eisenoxyde. Der Möller enthält folgende Nicht-Eisen-Oxyde:

- CaO      Kalk
- SiO<sub>2</sub>    Kieselsäure
- MgO      Magnesit
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    Korund

sowie weitere Oxyde wie MnO und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Verschiedene dieser Oxyde sind ebenfalls in der Koksasche enthalten.

Nur ein Teil der Nicht-Eisen-Oxyde wird im Kontakt mit Kohlenstoff bei hohen Temperaturen reduziert und werden im flüssigen Roheisen gelöst. Es sind dies in der Hauptsache Si, Mn und P.

Die nicht reduzierten Bestandteile des Möllers und der Koksasche bilden die Hochofenschlacke.

### DER WEG DER FESTEN STOFFE NACH UNTEN:

Die Umwandlung des Eisenoxydes in Roheisen geschieht in vier Etappen:

- Aufwärmen
- Reduktion
- Einschmelzen
- Aufkohlen

In den ersten Metern des Schachtes wird der Möller von Umgebungstemperatur auf 950°C gebracht. Die verschiedenen Eisenoxyde werden teilweise schon zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und FeO reduziert.

In der thermischen Reservezone geht die Reduktion weiter. Im unteren Teil der thermischen Reservezone liegt nur noch FeO vor sowie ein wenig verflüssigtes Metall.

Nach dem Verlassen der thermischen Reservezone werden die Stoffe schnell aufgewärmt und beginnen zu schmelzen wobei sie weiterhin durch das CO-Gas reduziert werden. In diesem Teil des Hochofens beginnt dann auch die direkte Reduktion durch den Kohlenstoff und die Regenerierung des CO-Gases. Die Temperaturen liegen im Bereich von 1000°C bis 1400°C und die erste Schlacke bildet sich.

Auf dem Niveau des Rastes (étalages) mit Temperaturen von 1400°C bis 1700°C reagieren die verflüssigten Oxyde miteinander, mit dem Reduktionsgas und dem Kohlenstoff und flüssige Schlacke und flüssiges Roheisen entsteht.

In der Verbrennungszone vor den Blasformen mit Temperaturen oberhalb von 2000° kommt das Roheisen in Kontakt mit dem weißglühenden Koks und nimmt dabei Kohlenstoff auf (Aufkohlung). Hierdurch wird die Schmelztemperatur des Roheisen abgesenkt.

Das Roheisen und die Schlacke tropfen nun durch das Koksgerüst in das Hochofengestell. Hier erfolgt die Trennung von Schlacke und Roheisen durch unterschiedliche Dichten.

Es bleibt hervorzuheben, daß im Hochofengestell die wichtige Entschwefelung des Roheisens erfolgt. Das Roheisen tropft auf seinem Weg ins Hochofengestell durch die Schlackenschicht. Abhängig von der Temperatur und der Basizität der Schlacke kann diese mehr oder weniger Schwefel binden. Unter dem Basizitätsindex "i" der Schlacke versteht man das Verhältnis von CaO / SiO<sub>2</sub>. Als "saure Schlacke" wird eine Schlacke mit  $i < 1,30$  bezeichnet. Eine "trockene" oder "kalkige Schlacke" hat einen  $i > 1,4$ . Bei  $i < 1,1$  kommt die Entschwefelung des Roheisens im Gestell zum Stillstand.

### DER WEG DER GASE NACH OBEN:

Koks enthält etwa 85% Kohlenstoff. Ein Teil dieses Kohlenstoffes wird bei der direkten Reduktion im unteren Teil des Schachtes und des Rastes verbraucht. Der Rest gelangt vor die Blasformen wo er mit dem Sauerstoff des Heiswindes verbrannt wird. Diese Verbrennung findet im sogenannten "Raceway" statt, einer Kavität von bis zu zwei Meter hinter der Blasform. Der Sauerstoffgehalt sinkt sehr schnell mit steigender Distanz von der Blasform. Das durch die Verbrennung gebildete CO<sub>2</sub> ist bei hohen Temperaturen sehr instabil und zerfällt sofort in CO (Boudouard). Diese Reaktion ist etwa 1 Meter von der Blasformnase abgeschlossen und das gebildete Gas besitzt eine hohe Temperatur von 1800°C bis 2000°C. Es besteht nur mehr aus CO, H<sub>2</sub> und dem inerten N<sub>2</sub>.

Dieses reduzierende Gas steigt im Hochofen nach oben und verläßt den Hochofen bei einer Temperatur von 100°C bis 200°C und einer typischen Gichtgasanalyse:

CO: 25 %    CO<sub>2</sub>: 15%    H<sub>2</sub>: 3%    N<sub>2</sub>: 57%

Der Gehalt von nur mehr 57% Stickstoff gegenüber rund 80% im Heiswind ist durch die Zunahme des Gasvolumens bei Gas bildenden Reaktionen zu erklären.

Um eine Tonne Koks zu verbrennen sind etwa 2800m<sup>3</sup> Luft notwendig wobei 3900m<sup>3</sup> Abgas gebildet werden. Der Gehalt an Stickstoff errechnet sich somit zu:

$$80 \times 2800 / 3900 = 57\%$$

Der N<sub>2</sub>- Gehalt und das Verhältnis CO<sub>2</sub> / CO sind wichtige Kenngrößen für die Beurteilung des Ofenganges denn ein hoher CO<sub>2</sub>- Gehalt beweist eine gute indirekte Reduktion und damit eine gute Gasausnutzung des Hochofens.

## DAS REDUKTIONSDIAGRAMM VON CHAUDRON

Eine Möglichkeit der Darstellung der Oxydationswege der Eisenoxyde ist das Diagramm nach Chaudron. Es ist ein Phasendiagramm der Existenz von Eisenoxyde in einer reduzierender Atmosphäre in Abhängigkeit der Temperatur. Es zeigt die Gleichgewichte von Gasmischen aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxyd mit den Oxyden des Eisens.

Das folgende "Heugabel"- Diagramm zeigt oben die Umwandlungskurve von Wüstit in metallisches Eisen und unten die Umwandlung von Magnetit in Wüstit.

Die Flächen zwischen den einzelnen Grenzkurven stellen dabei die Bereiche dar in welchen die angegeben Stoffe stabil sind. So ist zB bei einer Temperatur von 1000°C und einem Gas mit 20% Anteil CO und 80% Anteil CO<sub>2</sub> Magnetit in der stabilen Phase. Dies bedeutet in einem fließenden Gassystem in dem die Gasbestandteile konstant sind, dass Fe zu Wüstit und Wüstit zu Magnetit oxydiert werden.

Bei 40% Anteil CO und immer noch 1000°C liegt Wüstit in der stabilen Phase, das Magnetit wird zu Wüstit reduziert und Fe zu Wüstit oxydiert.

Um nun Wüstit zu Eisen zu reduzieren müssen Temperatur und Gaszusammensetzung so gewählt sein, dass der Schnittpunkt in die stabile Phase des Eisens zu liegen kommt, zB bei 1000°C muss wenigstens 60% CO im Gas enthalten sein damit die Reduktion von Wüstit zu Eisen abläuft.

Dass die Theorie nicht so weit von der Realität entfernt ist wurde bei HO 1 Schmelzern mittels recht aufwendigen Messungen nachgewiesen. Mit einer Vertikal- und Horizontal- Sonden wurde die Gaszusammensetzung im Ofen und längst der Wand ermittelt.

Die Resultate lassen fünf Zonen erkennen:

1. Reduktionzone des Wüstit.
2. Thermischen Reservezone.
3. Uebergangszone zur kohäsiven Zone bis 1200°C.
4. Kohäsive Zone zwischen 1200°C bis 1300°C
5. Direkt- Reduktionzone.

Die Eintragung ins Chaudron-Diagramm zeigt, dass die Reduktion des Magnetits im realen Hochofen etwa bei 600°C beginnt und in Richtung Wüstit geht.

In der thermischen Reservezone (2) wird der Sauerstoff des Wüstites entlang der Wüstit-Eisengrenze reduziert.

Beim Eintritt in die Uebergangszone (3) zur kohäsiven Zone ist rund ein Drittel des Sauerstoffes reduziert. Ein weiteres Drittel des Restsauerstoffes wird bis zum Eintritt in die kohäsive Zone reduziert. Von dort an läuft die direkte Reduktion.

### DAS RIST-DIAGRAMM

Eine relativ einfache Darstellung der Vorgänge in einem Hochofen ist durch das Rist- Diagramm möglich.

Im Rist-Diagramm gibt die x-Achse das Verhältnis der verbrauchten Reduktionsgasmenge zur gesamten Reduktionsgasmenge (O/C) an. Von Nullpunkt bis  $1 = \text{CO}$  wird Reduktionsgas erzeugt (Verbrennung des Kohlenstoffs an der Blasform). Die rechte Hälfte des Diagramms gibt dann in Richtung  $2 = \text{CO}_2$  den Verbrauch des Reduktionsgases an.

Auf der y-Achse sind die Mol-Verhältnis der Sauerstoffatome zu Eisenatome aufgetragen:  $\text{FeO} = 1\text{Atom}/1\text{Atom} = 1$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{Atome}/2\text{Atome} = 1,5$$

Die eingezeichnete Gerade (droite opératoire) zeigt die Änderung der Gaszusammensetzung während das Gas von unten nach oben durch den Ofen strömt und dabei den Restsauerstoff abbaut. Die indirekte und direkte Reduktion der Eisenoxyde werden als Projektion der Gerade auf die y-Achse sichtbar.

In das Diagramm sind ausserdem die  $\text{CO}_2$  Gehalte eingezeichnet die bei  $900^\circ\text{C}$  im Gleichgewicht mit den einzelnen Oxidationsstufen des Eisens stehen. Gaszusammensetzungen rechts von diesen Grenzwerten sind aus thermodynamischen Gründen verboten.

Die Steigung der Gerade ergibt den Brennstoffverbrauch des Hochofens (Kohlenstoffatome pro Eisenatom).

Der Schnittpunkt der Gerade mit  $y = 1,5$  ist aus der Gichtgasanalyse bekannt.

Im Rist-Diagramm können die Folgen von Veränderungen in der Fahrweise des Hochofens abgeschätzt werden, zB. Erhöhung der Windtemperatur, Sauerstoffanreicherung des Windes oder Einblasen von Kohlenstoff.

Jede Veränderung der Stellgrößen verändert die Position der Betriebsgerade und erlaubt damit eine Abschätzung der Folgen.



## MATHEMATISCHE MODELLE DES HO

Bei den sogenannten mathematischen Modellen des Hochofens wird versucht ein möglichst realitätsgenaues Modell des Hochofens zu erstellen. Hierbei werden natürlich wesentlich mehr Reaktionen berücksichtigt als bei der Aufstellung des Rist-Diagramms.

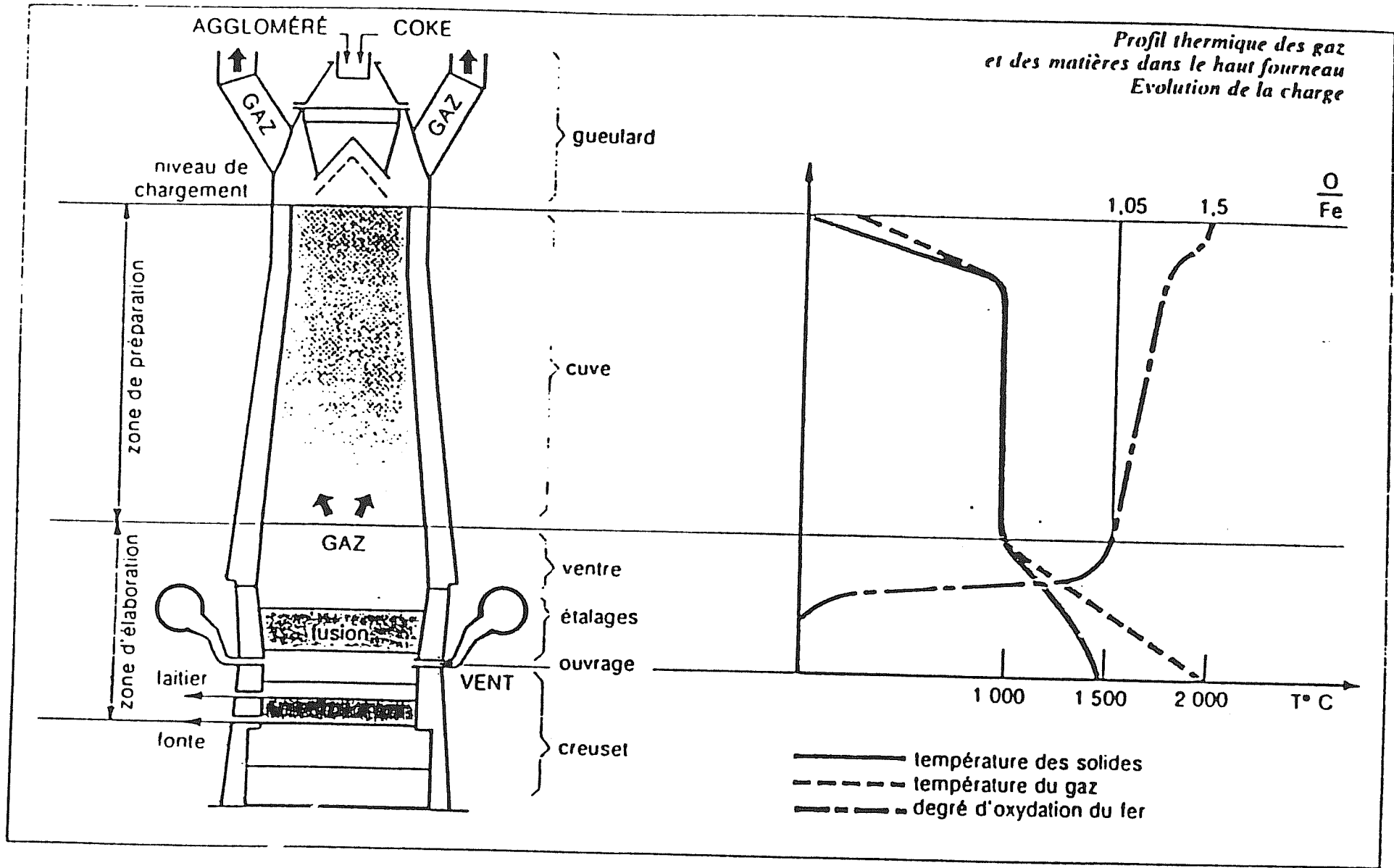
Der Ablauf wird auf eine grössere Anzahl von Stufen verteilt (zB. das 7-Stufen Modell). Es werden nicht nur chemische Reaktionen betrachtet sondern nach dem Gesetz der Erhaltung der Massen und Energien "Nichts geht verloren, alles verändert sich" Bilanz gezogen.

Sinn und Zweck der mathematischen Modelle sind zum einen ein Nachrechnen und die laufende Kontrolle eines bestehenden Prozesses. Die Ergebnisse der Nachrechnung (mit Fehlerausgleich!) können dann als Basis für eine Vorausberechnung dienen. So kann zB. ausgehend von einem konkreten Referenzfall untersucht werden welchen Einfluss Änderungen der Betriebsgrössen auf den Koksverbrauch haben werden.

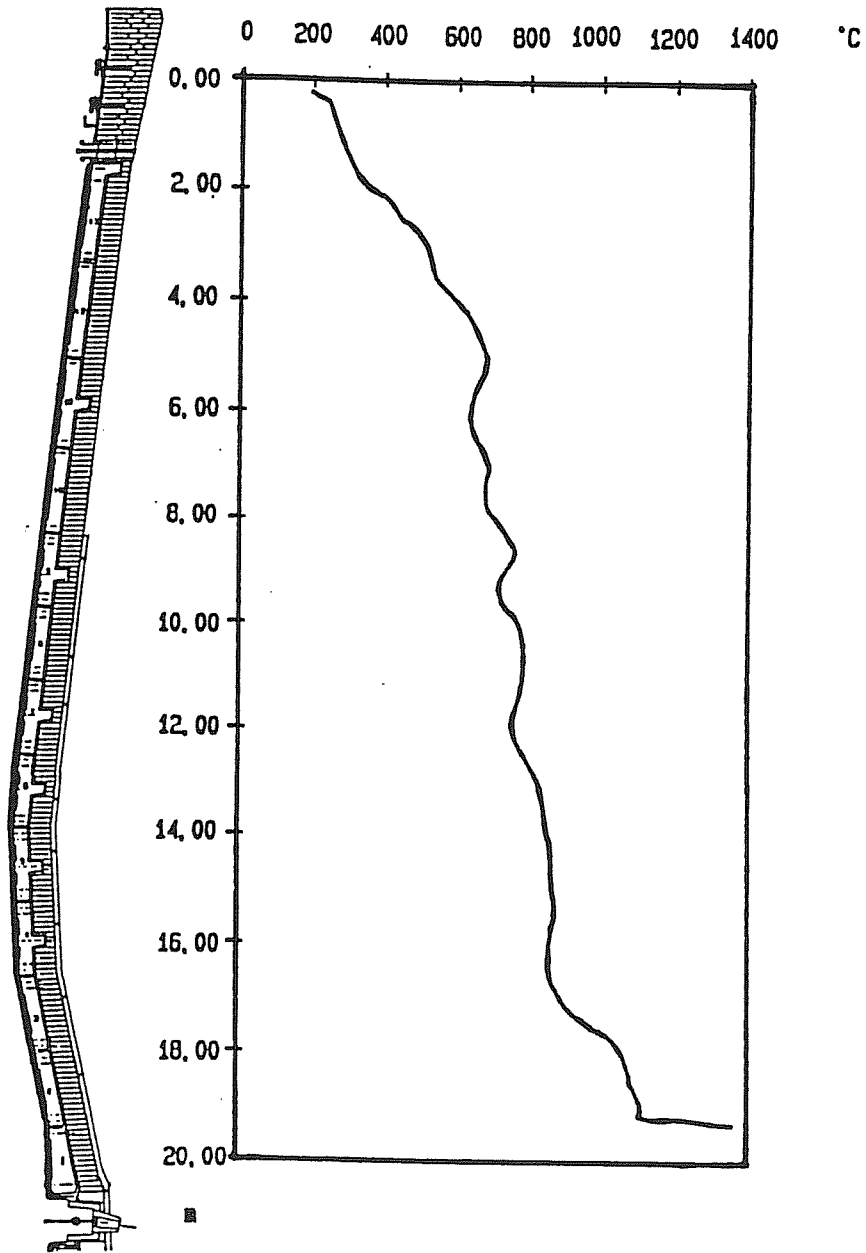
Jedes mathematische Modell ist aber nur so genau wie die Messgenauigkeit seiner Eingangsgrössen. Das folgende Bild zeigt welche Grössen Eingang in das Modell finden. Das Problem besteht darin, dass verschiedene Grössen schwer on-line zu bestimmen sind, zB. der Wassergehalt des Möllers oder des Koks.

Das Modell ist zudem sehr empfindlich was die Genauigkeit der Messungen betrifft. Hier muss besonders die Messung der Zusammensetzung des Gichtgases genannt werden. Eine Abweichung von 0,5% drückt sich in einer Schwankung des Brennstoffverbrauch von bis zu 15 kg Koks/t RE aus. Genauso verhält es sich mit der Feuchtigkeit des Koks welche nicht kontinuierlich gemessen wird.

Nichtsdestotrotz ist das mathematische Modell des Hochofens ein sehr gutes Instrument um frühzeitig Abdriften festzustellen und dann die nötigen Korrekturmassnahmen zu treffen, und sei es auch nur um eine Kontroll-Eichung der Messapparate auszulösen.



TEMPERATURE / HAUTEUR



JUILLET 1990

FIG. 1

SONDAGES VERTICAUX HF4

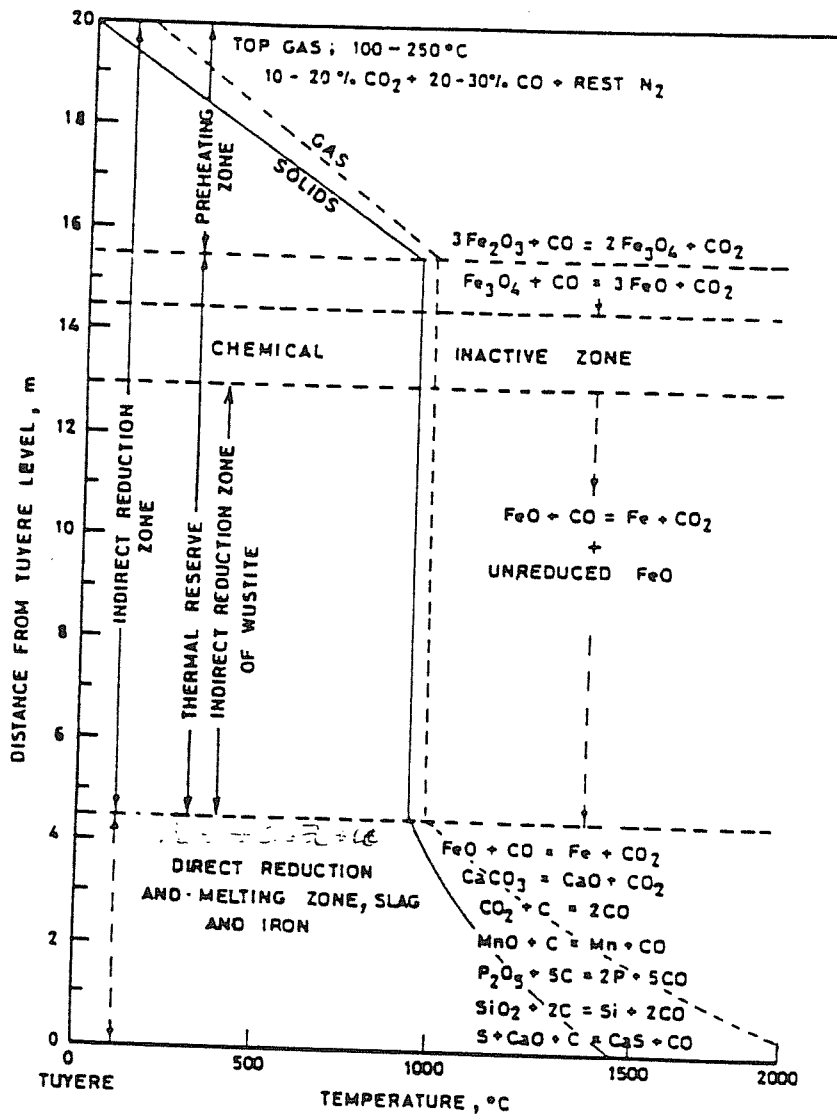


Bild 11: Idealisierter Temperaturverlauf von Gas und Beschickung oberhalb der Blasformebene

Gichtgas mit 21% CO, 21% CO<sub>2</sub>, 2% H<sub>2</sub>,  
 Rest N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O; T = 100 - 150°C, Heizwert H<sub>v</sub> = 2500 - 4180 kJ/Nm<sup>3</sup>

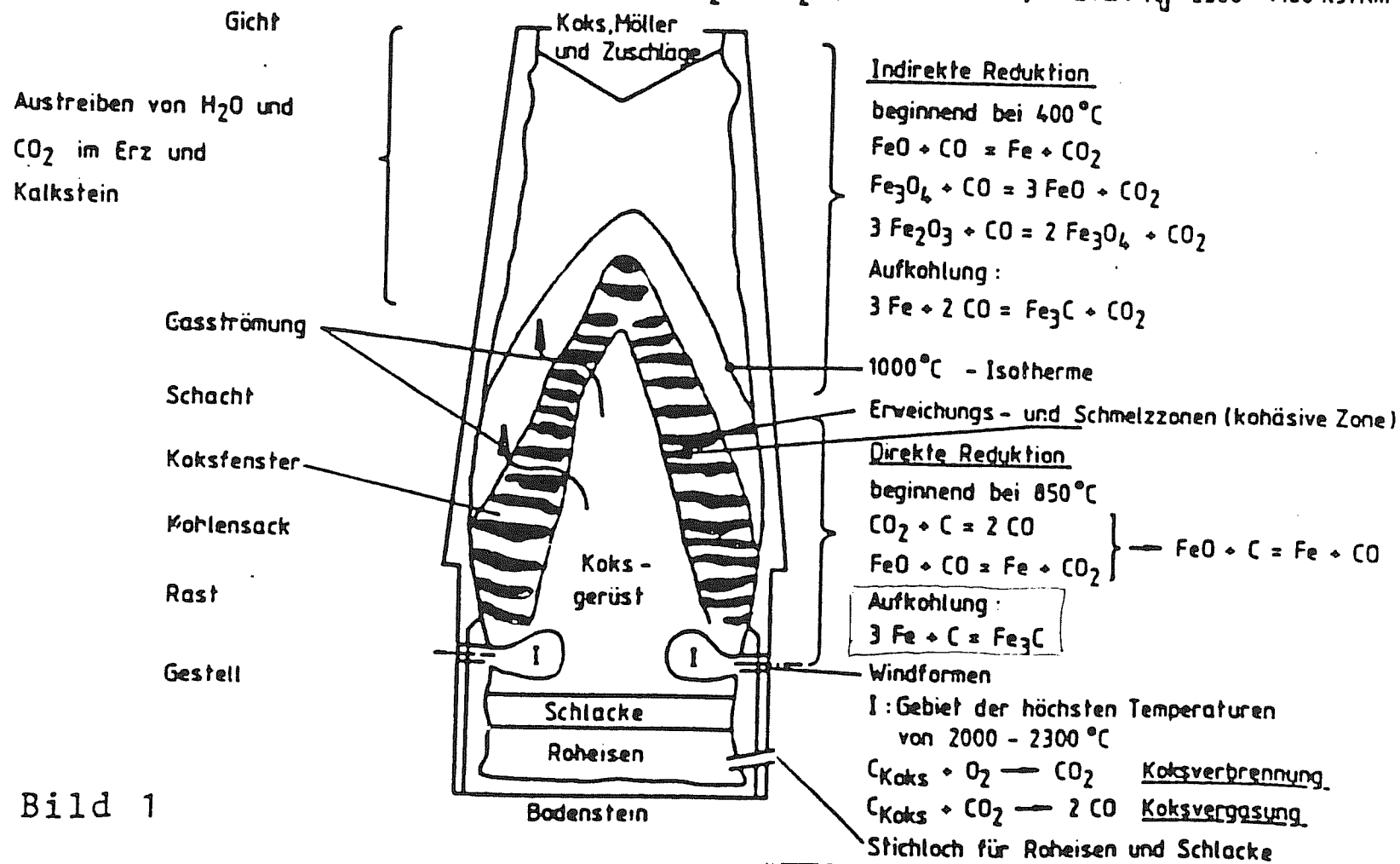


Bild 1

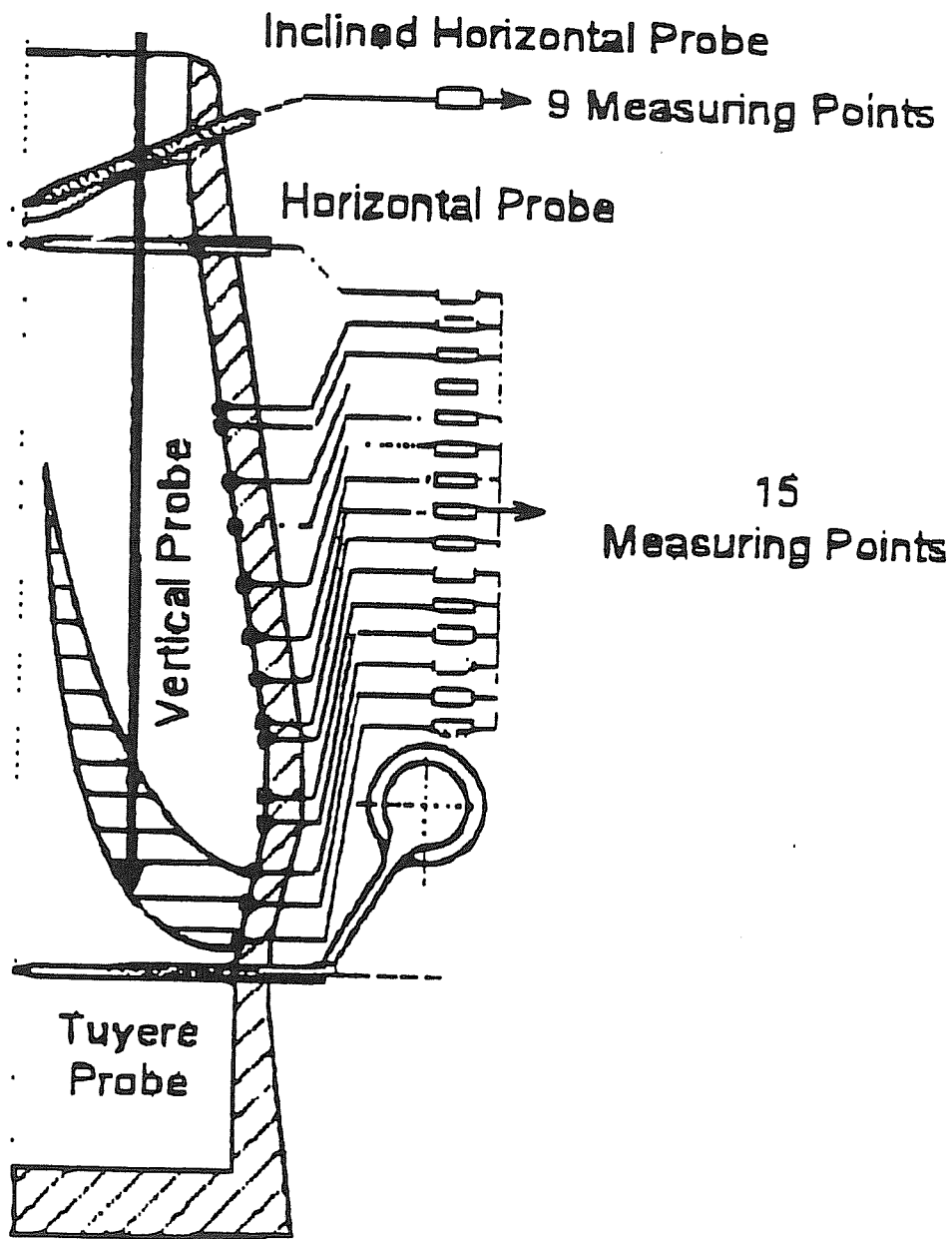


Fig. 1 Selected measuring technique  
BF 1 Schwelgern

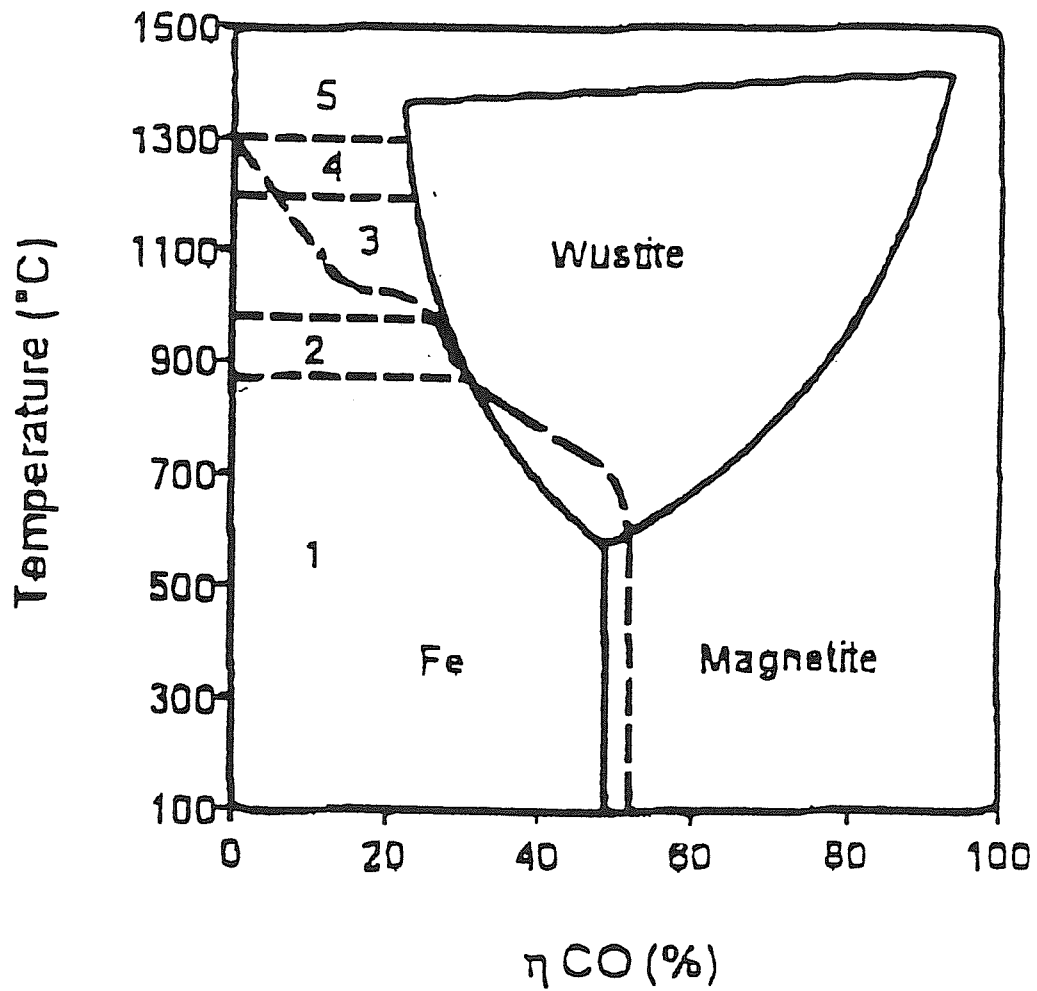
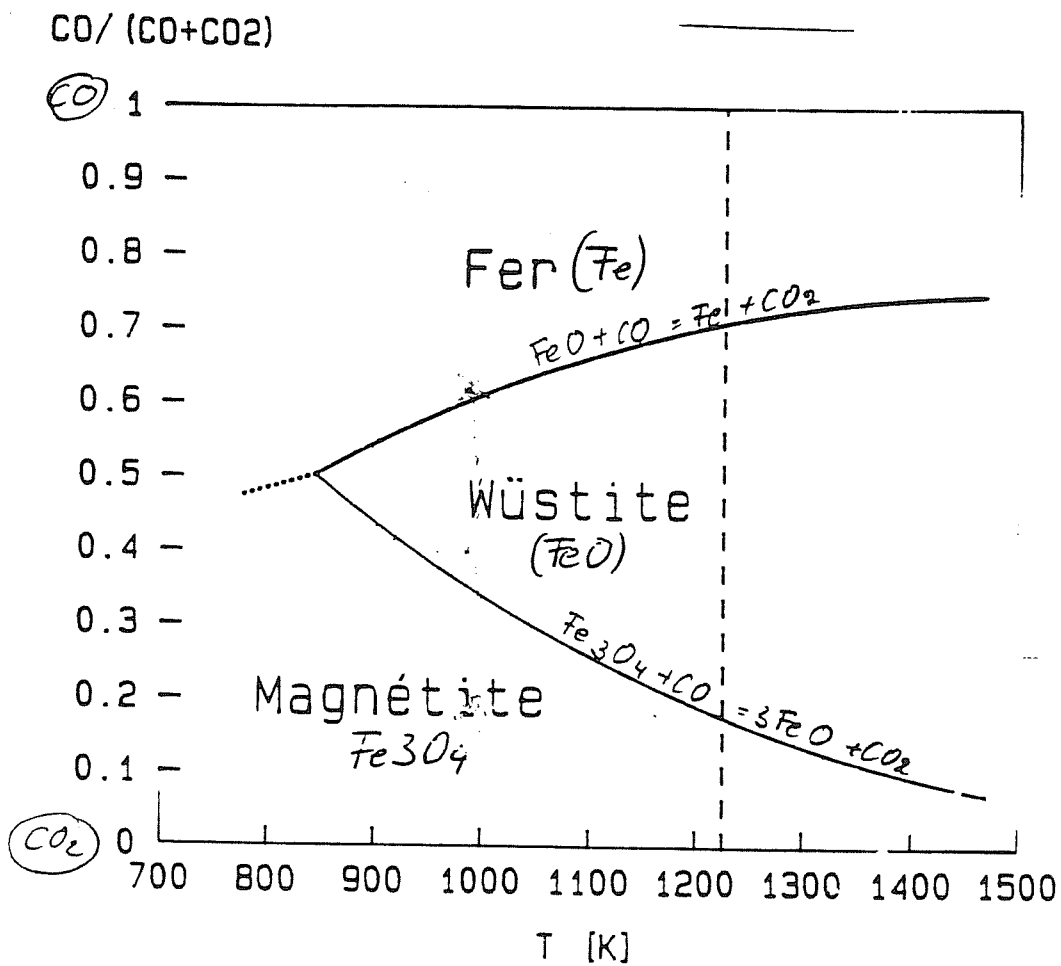


Fig. 13: Gas flow range in the half radius shown in the reduction diagram

# DIAGRAMME DE CHAUDRON

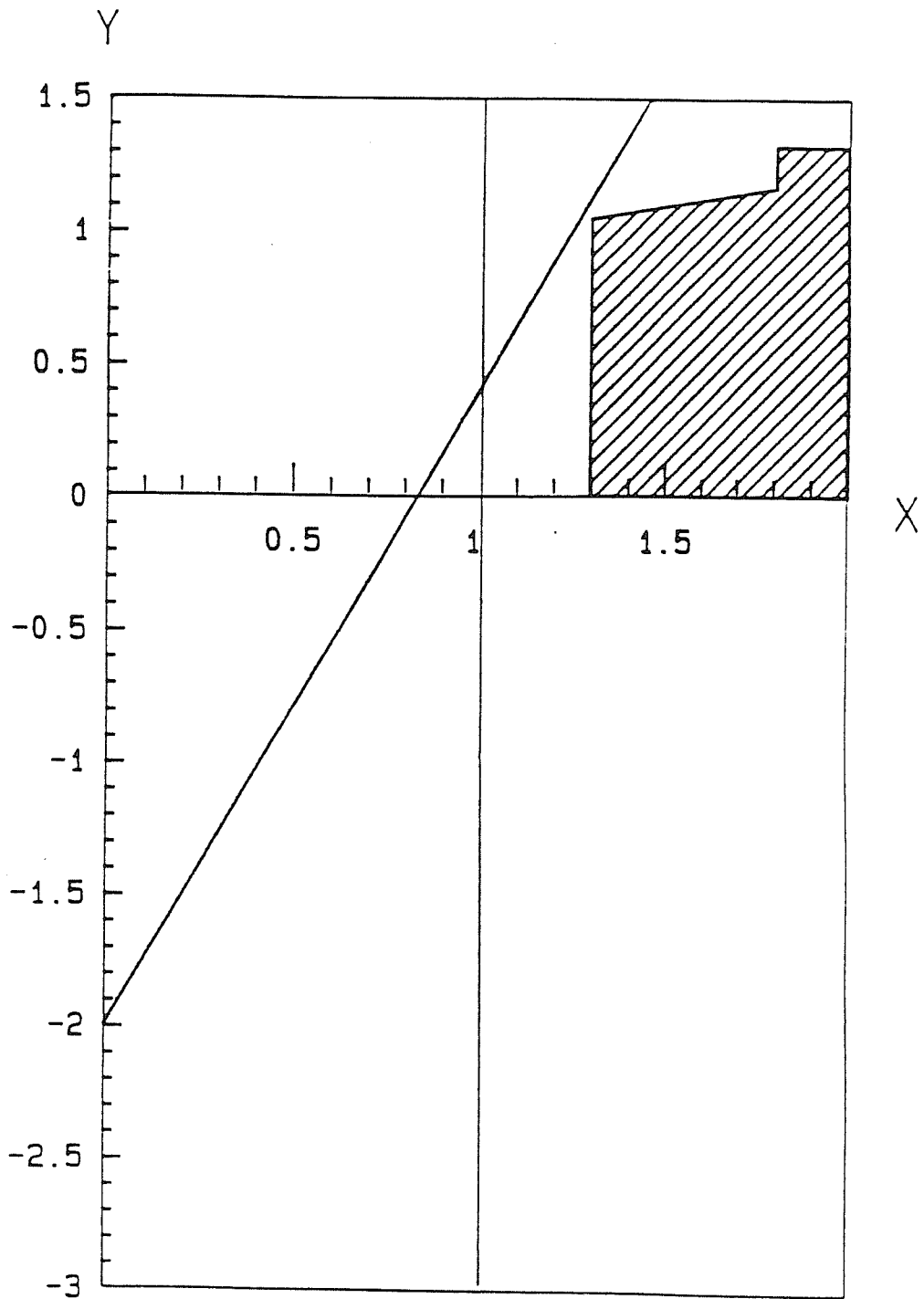
(Etats d'oxydation du fer)



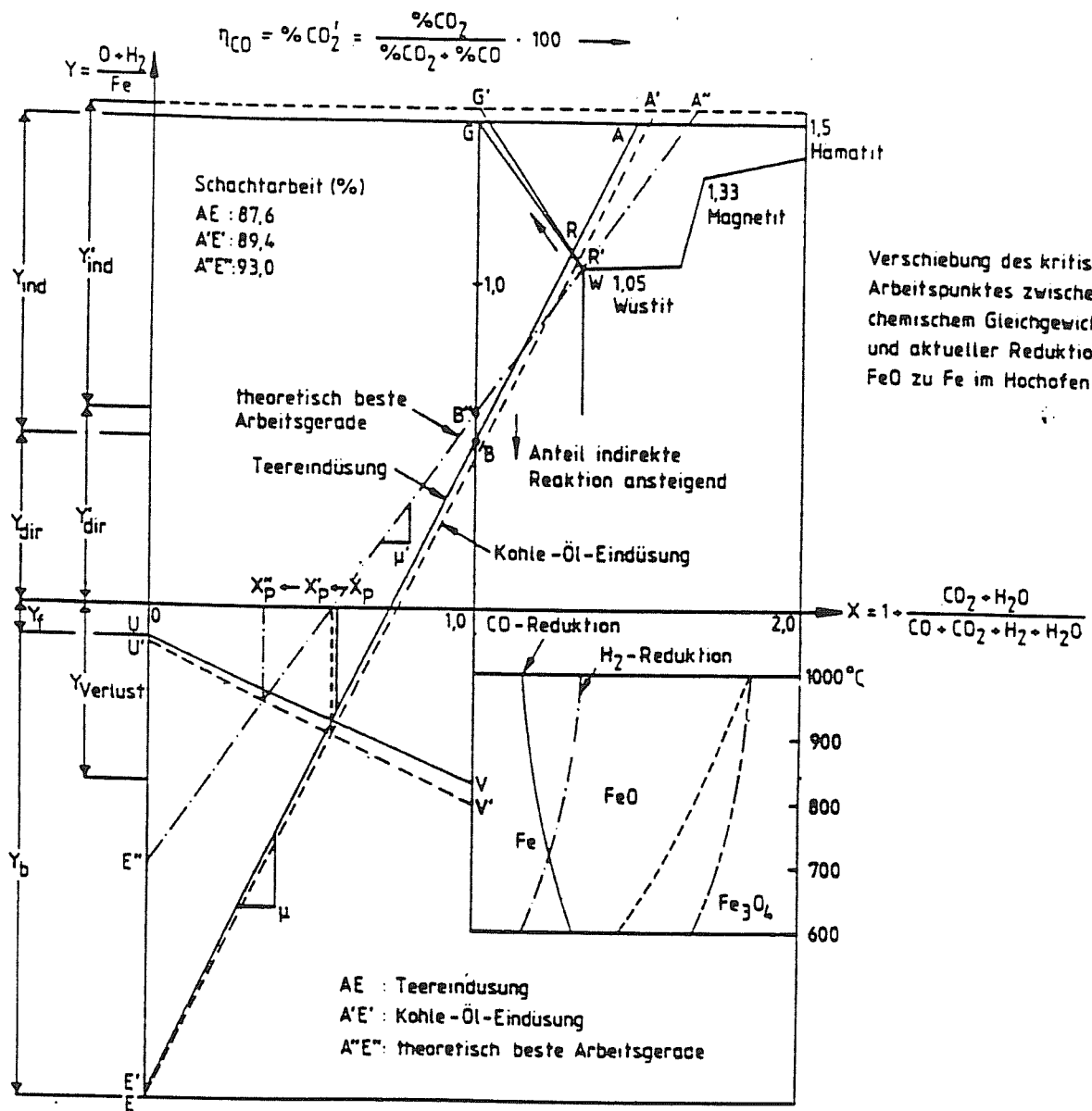




# DIAGRAMME OPÉRATOIRE



ECP/LEM



$$E = \frac{O_{\text{Atome im Wind}}}{Fe_{\text{Atome im Ausgangserz}}}$$

$$Y_b = \frac{O_{\text{Atom aus Wind}}}{1 \text{ Atom Fe}}$$

$$0 - U \equiv Y_f = \frac{O_{\text{Atom aus Direktrreduktion von SiO}_2, MnO, P_2O_5}}{1 \text{ Atom Fe}}$$

$$Y_{dir} = \frac{O_{\text{Atom aus Direktrreduktion von Eisenoxiden}}}{1 \text{ Atom Fe}}$$

$$Y_{ind} = \frac{O_{\text{Atom aus Indirektrreduktion von Eisenoxiden}}}{1 \text{ Atom Fe}}$$

$$1,0 - V \equiv Y_{Verlust} = \frac{\text{Wärmeverlust im Unterofen}}{1 \text{ Atom Fe}}$$

$\mu$  und  $\mu' = \frac{C_{\text{Atom}}}{Fe_{\text{Atom}}} \equiv$  Steigung der Geraden ~ zum Brennstoffverbrauch

MATIERES MINERALES

Analyse { % Fe = Fe<sub>c</sub>  
 % FeO = FeO<sub>c</sub>  
 % CO<sub>2</sub> = CO<sub>2c</sub>  
 O/Fe = γ<sub>o</sub>

COKE

Analyse { % C = C<sub>k</sub>  
 % H<sub>2</sub> = H<sub>2k</sub>

GAZ

Analyse { % CO  
 % CO<sub>2</sub>  
 % H<sub>2</sub>  
 % N<sub>2</sub>

LAITIER

Analyse % S = S<sub>L</sub>  
 ‰ Laitier = M<sub>L</sub>

FONTE

Analyse { % Fe = Fe<sub>f</sub>  
 % C = C<sub>f</sub>  
 % Si = Si<sub>f</sub>  
 % Mn = Mn<sub>f</sub>  
 % P = P<sub>f</sub>

INJECTION

DJ kg/h

Analyse pondérale { % C = C<sub>J</sub>  
 % H<sub>2</sub> = H<sub>J</sub>  
 % N<sub>2</sub> = N<sub>J</sub>  
 % O<sub>2</sub> = O<sub>J</sub>

VENT NATUREL

DV Nm<sup>3</sup>/h

humidite H<sub>u</sub> g/Nm<sup>3</sup>

OXYGENE

DO Nm<sup>3</sup>/h

Fig.1 MODELE MATHEMATIQUE TEMPS REEL  
DONNEES ET MESURES  
 (HF sans additions métalliques dans la charge)