

Eisenerzeugung durch Direktreduktion von Eisenerzen mit Erdgas, Propan und Butan

1332

Von Walter Jansen und Peter Carstensen

1. Einführung

Die Eisen- und Stahlindustrie gehört zu den Grundstoffindustrien hochentwickelter Industriekulturen. Bei einer Weltproduktion von etwa 600 Millionen Tonnen Roheisen im Jahre 1974 produzierte die Bundesrepublik Deutschland davon 40 Millionen Tonnen. Infolge des konjunkturellen Einbruchs aufgrund der Weltwirtschaftskrise ging die Erzeugung 1975 auf 30 Millionen Tonnen zurück [1]. Trotz konjunktureller Einbrüche rechnen Experten damit, daß bereits 1985

die Roheisenproduktion die Grenze von 1 Milliarde Tonnen in der Welt überschreitet, obwohl immer neue Werkstoffe auf den Markt drängen.

Die Relevanz der Thematik „Eisen und Stahl“ für den Chemieunterricht ist unbestritten. Dabei kann man sich nicht auf die rein chemischen Aspekte beschränken, man muß vielmehr die komplexen Zusammenhänge, chemischer, technischer, geologischer, energetischer, wirtschaftlicher, gesellschaftlicher und geographischer Art versuchen einsichtig zu machen.

Der Schüler soll die Bedeutung des Eisens und die Weiterverarbeitungsmöglichkeiten kennenlernen, die Zusammenhänge und die Wechselwirkungen im wirtschaftlichen, technischen und politischen Bereich erkennen können, um sich ein eigenes Urteil über die Abhängigkeit, z. B. von den Rohstoffländern, und über neue Möglichkeiten in technischer und energetischer Hinsicht bilden zu können.

2. Geschichtliches

Die Bedeutung der Metalle für die Menschheitsentwicklung steht außer Frage; schon die Bezeichnung der Zeitalter der Menschheitsgeschichte nach Steinzeit, Bronzezeit, Eisenzeit weist darauf hin.

Zunächst gelang es dem Menschen etwa 3000 bis 2500 v. Chr. in Ägypten und Babylonien, die leicht zu reduzierenden Kupfer- und Zinnerze zu Bronze zu reduzieren und diese zu verarbeiten. Zwischen 1400 und 1300 v. Chr. lernten die Hethiter wohl als erste die schwierigere Erzeugung und Verarbeitung des Eisens beherrschen. Wohl wegen den überlegenen Eigenschaften des Eisens gelang ihnen der Aufstieg zur Großmacht innerhalb kurzer Zeit. Geschichtlich nachweisbar ist das Eisen auf deutschem Boden bis in den Beginn des ersten vorchristlichen Jahrtausends. Die „Eisenzeit“, etwa ab 800 v. Chr., trägt diesen Namen aufgrund der vielen Waffenfunde, die kunstvoll aus Eisen gefertigt waren.

Zufall, Beobachtung und Erfahrung haben die Kunst der Eisengewinnung überall dort entwickelt, wo reiche, leicht reduzierbare Eisenerze gefunden wurden und zugleich genügend Holz vorhanden war. Diese Erze wurden in Gruben oder niederen Schachtöfen in Hanglage mit Holzkohle reduziert. Die dazu benutzten Öfen, Rennöfen oder Rennfeuer genannt, betrieb man anfänglich mit natürlichem Luftzug. Später sorgten mechanische Hilfsmittel, z. B. handgetriebene Blasebälge, für den nötigen Luftzug. Das Erzeugnis war ein etwa kinderkopfgroßer, schlackendurchsetzter Klumpen schmiedbaren Eisens, den man auch Luppe nannte.

Die Schlacke wurde durch Aufheizen und Schmieden entfernt, so daß dann dieses Eisen sofort in ein Fertigprodukt umgewandelt werden konnte. Durch mehr mechanische Hilfsmittel, Ausnutzung der Wasserkraft, entstanden aus den Rennöfen Stücköfen, die jedoch noch das gleiche

Erzeugnis lieferten. Mit der Erhöhung der Temperatur im Stückofen fiel jetzt das Erzeugnis flüssig an, nicht mehr teigig als Luppe. Die sofortige Verarbeitung war nicht mehr möglich; es mußte gefrischt werden, d. h. von den Fremdstoffen wie Kohlenstoff, Silicium, Mangan usw. befreit werden. Dies geschah in einem mit überschüssigem Wind betriebenen Holzkohlenfeuer in einer sauerstoffhaltigen und kohlendioxidreichen Atmosphäre. Das allmähliche Schwinden der Holzbestände zwang die Eisenhüttenleute zum Umdenken. Die neuen Brennstoffe waren Koks und Steinkohle. *Abraham Darby II*, Coalbrookdale, gelang es im Jahr 1709 mit Koks allein, Roheisen zu erblasen. Der erste Kokshochofen in Deutschland wurde im Jahr 1796 in Gleiwitz angeblasen. Auch heute noch werden etwa 90% des Roheisens in Kokshochöfen erzeugt. Alternativverfahren wurden mit der Ausweitung der Erdöltechnologie auf der Basis Erdöl oder Erdgas entwickelt. Sie werden als Direktreduktionsverfahren bezeichnet.

Aufsehen erregte im Jahre 1977 der Auftrag für den Salzgitter-Konzern im russischen Kursk ein gewaltiges Werk zur Erzeugung des Eisens nach einem Direktreduktionsverfahren zu errichten.

3. Eisenerzeugung unter Verwendung von Erdöl und Erdgas [2–9]

Wegen der Verteuerung des Hochofenkoks in den letzten Jahrzehnten wurden Wege gesucht, im Hochofen einen Teil des Kokses durch andere Reduktionsmittel wie Erdöl oder Erdgas zu ersetzen. Bisher ist es gelungen, Verfahren zu entwickeln, wo bis zu 70 kg Erdöl je erzeugter Tonne Roheisen eingesetzt werden. Diese Verfahren sind allerdings noch keine Direktreduktionsverfahren.

Den Direktreduktionsverfahren liegt der Wunsch zugrunde, durch Reduktion ein stahlähnliches Erzeugnis oder unmittelbar Stahl zu erhalten. Dabei soll der Umweg über die Zwischenstufe Roheisen vermieden werden. Beim Hochofen und anderen Verfahren, z. B. Elektroverfahren, fällt das Produkt in flüssiger Form an, bei den Direktreduktionsverfahren in fester oder teigiger Form. Das feste Endprodukt, Eisenschwamm genannt, ist ein stahlähnliches Erzeugnis. Das teigige Endprodukt, Luppen genannt, ist ein stahlartiges Zwischenmetall. Die Verarbeitung der Produkte findet hauptsächlich in Elektroöfen

statt. Eisenschammerzeugende Verfahren, die großtechnisch betrieben werden, sind

- a) das Wiberg-Verfahren
- b) das Purofer-Verfahren
- c) das Finseider-Verfahren
- d) Lurgi-Galluser-Verfahren
- e) Norwegische H-Iron-Verfahren
- f) Midland-Ross-Verfahren (Midrex-Verfahren).

In der Bundesrepublik werden großtechnisch das Purofer-Verfahren in Oberhausen und das Midrex-Verfahren in Hamburg betrieben. Ausgangsmaterial bei der Direktreduktion ist Eisenoxid in Form von Eisenerzen.

Als Reduktionsgas kann man Erdgas, Methan, Propan, Butan, Kohlenmonoxid und als Zumi schung zu anderen Gasen auch Wasserstoff verwenden.

Die chemische Reaktion zwischen den Oxiden und dem Reduktionsgas verläuft als Phasengrenzreaktion. Zuerst wird das Reduktionsgas adsorbiert – es kommt zur Oberflächenreaktion Gas-Feststoff, (d. h. der Sauerstoff wird aus dem Oxidgitter ausgebaut, Keimbildung und Keimwachstum beginnt) – und danach wird desorbiert. Wenn das Innere der Erze nicht zugänglich ist, erfolgt die Reduktion über Festkörperreaktionen und Diffusionsvorgängen zwischen den festen Reaktionspartnern. Durch den Sauerstoffausbau aus der Oxidoberfläche verändert sich örtlich das Metall-Eisen-Verhältnis. Das frei werdende Metall kann nur im geringen Umfang von der Oxidphase aufgenommen werden, bei Übersättigung scheidet diese Phase Metall oder ein niederes Metalloxyd aus. Weitere Keimbildungen erfolgen. Diese isolierten Eisenkeime breiten sich aus, berühren sich und wachsen zu einer Eisenschicht zusammen. Ob diese Eisenschicht porenfrei ist oder nicht, hängt einerseits von der Geschwindigkeit der Gasreduktion und den Metalldiffusionen und andererseits von den Reduktionsgasen ab. Wichtig ist eine weitgehende Reduktion des Erzstückes, wobei eine porige Oberfläche den Zugang zum Erzkern besser ermöglicht.

Methan und andere Kohlenwasserstoffe können bei genügend hohen Temperaturen direkt reduzierend auf Eisenerze wirken. Wahrscheinlicher ist aber zunächst, daß durch Crackprozesse und Teiloxidationen ein Reduktionsgas mit hohen Anteilen an H_2 und CO entsteht. Im Midrex- und Puroferverfahren werden aus Erdgas und den Gichtgasen eines gewöhnlichen Hochofens in einem Reaktor die Reduktionsgase (24–36% CO,

20–40% H_2 , 3–6% CH_4) gewonnen. Dies geschieht durch Umsatz des Erdgases mit Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxid an Katalysatoren. In einem Schachtofen werden bei Temperaturen von 800–900 °C die absinkenden Eisenerzpellets durch das aufsteigende Reduktionsgas reduziert.

Das Einsatzgut bleibt etwa 6,5 Std. in der Reduktionszone. Das Gassystem stellt einen kontinuierlichen Kreislauf dar. Mit zwei Wärmeaustauschern wird Energie eingespart. Die Pellets haben einen Gesamteisenoxidgehalt von 95%. Die Metallisierung erreicht einen Gesamteisengehalt von 95%. Der Kohlenstoffgehalt kann auf 0,8–2% eingestellt werden.

4. Direktreduktionsverfahren im Schulversuch

Die Erzeugung eines Eisenregulus in Hochofenmodellen ist aufgrund der Arbeiten von *K. H. Gärtner* [10] und *R. Bahnemann* [11] eindrucksvoll möglich. Besonders das letztere Funktionsmodell vermittelt einen wirklichkeitsnahen Eindruck vom Hochofenprozeß.

Auch das Direktreduktionsverfahren läßt sich als Schulversuch durchführen. Dazu wird eine Apparatur (Abb. 1) aus einem Quarzrohr ($\varnothing = 20$ mm, $l = 300$ mm) und mehreren Saugrohren zusammengestellt. Das Quarzrohr kann in einem Ofen aus Diatomitsteinen (Abb. 2) kräftig erhitzt werden. Das Quarzrohr wird mit Nimbaerz in Pelletform (Phywe Bst. Nr. 36 688.05) gefüllt. Als Reduktionsgase kann man Butan (Laborgaskartusche) oder Propan verwenden. Das erste Saugrohr (1) wird mit Barytwasser gefüllt, das zweite Saugrohr (2) zur Trocknung der Gase mit konz. Schwefelsäure. Das Saugrohr (3) im Anschluß an das Quarzrohr bleibt leer. Dann folgt Saugrohr (4) mit Barytwasser gefüllt und schließlich Saugrohr (5) mit Palladiumchloridlösung.

Zunächst läßt man das Gas durch die Anlage strömen, und nach negativem Ausfall der Knallgasprobe wird das austretende Gas am Lötrohr entzündet. In den Saugrohren sind keine Veränderungen beobachtbar.

Nun werden die Brenner entzündet, während das Gas weiter durch das Quarzrohr strömt. Bei kräftigem Erhitzen lassen sich so Temperaturen von ca. 900 °C erreichen. Dabei wird der Gasdurchfluß so geregelt, daß am Lötrohr dauernd abgefackelt werden kann.

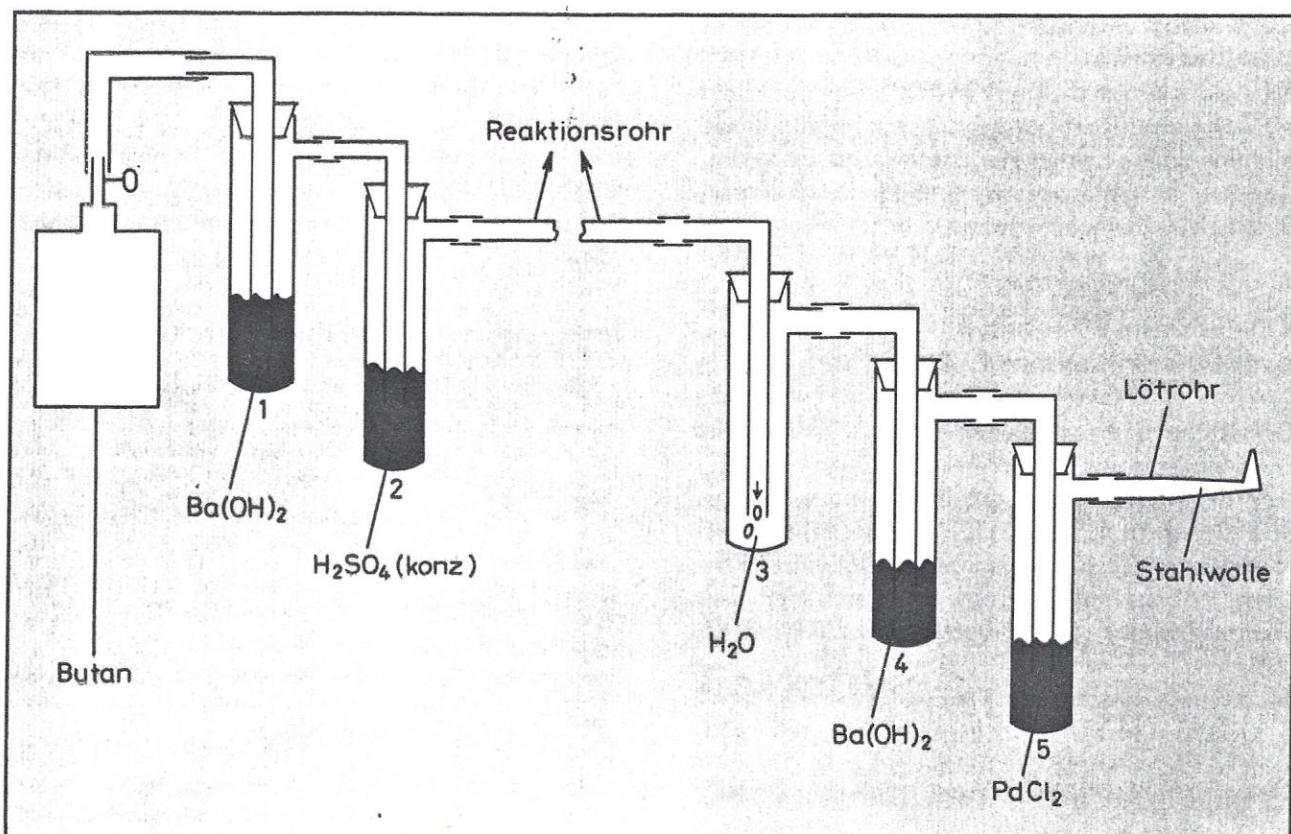


Abb. 1. Versuchsanordnung (Erklärung im Text)

Schon nach kurzer Zeit beobachtet man im Saugrohr (4) die Bildung von BaCO_3 , und in das Saugrohr (3) tropft flüssiges Wasser. Nach einiger Zeit (ca. 5 Minuten) ist auch eine Schwarzfärbung der PdCl_2 -Lösung sichtbar. Die Reduktion ist nach 10–15 Minuten beendet. Der Abdeckstein des Ofens wird abgenommen, und nach kurzer Abkühlungsdauer wird das Reaktionsprodukt aus dem Quarzrohr genommen. Es ist durch abgeschiedenen Kohlenstoff schwarz gefärbt.

Versuchsauswertung:

a) Das Reaktionsprodukt und das ursprüngliche

Nimbaerz werden mit einem Magneten geprüft. Ergebnis: Nur das Reaktionsprodukt wird angezogen.

- Mit einem Leitfähigkeitsprüfer wird die elektrische Leitfähigkeit des Erzes und des Reaktionsprodukts geprüft. Ergebnis: Nur das Reaktionsprodukt leitet den elektrischen Strom.
- Einige Stücke des Reaktionsprodukts und des Erzes werden in Reagenzgläsern mit halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Ergebnis: Nur das Reaktionsprodukt entwickelt Wasserstoffgas.

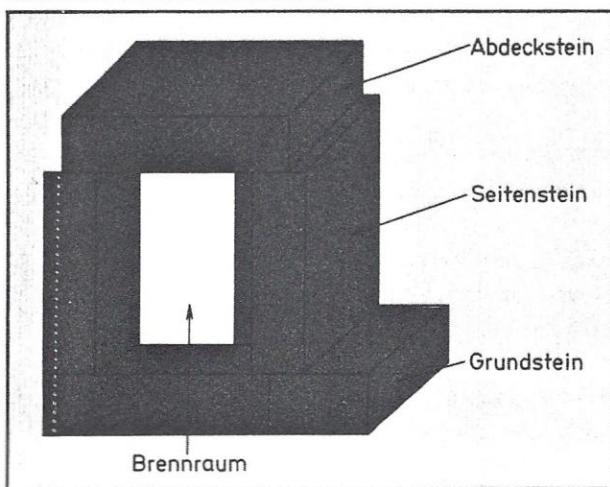
Man schließt daraus, daß durch Reduktion des Nimbaerzes (Fe_2O_3) mit Butan und Propan metallisches Eisen entstanden ist.

Als weitere Reaktionsprodukte kann man im Saugrohr (3) Wasser, im Saugrohr (4) Kohlendioxid und im Saugrohr (5) Kohlenmonoxid sowie andere PdCl_2 -Lösung reduzierende Gase wie z. B. Ethen und Propen als Crackprodukte des Butan oder Propan nachweisen. In einer vereinfachten Darstellung ergibt sich als Reaktionsgleichung:



Der Versuch läßt sich auch mit Methan (Erdgas) durchführen. Allerdings ist dem Erdgas in unse-

Abb. 2. Ofen aus Diatomitsteinen



ren Städten neben Stickstoff auch immer Kohlenstoffdioxid zugemischt.

Im Anschluß an diesen Versuch kann dann auf die technische Realisierung, insbesondere auf die Bildung eines geeigneten Reduktionsgases, einem Gemisch aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan eingegangen werden.

5. Didaktische Einordnung in ein Unterrichtskonzept „Eisen“

Der Rahmen eines solchen Unterrichtskonzepts kann hier nur angedeutet werden. Erstrebenswerte Hilfsmittel sind: Multimediale Unterrichtseinheit „Eisen und Stahl“ [12], Hochofenfunktionsmodell und (für die Sekundarstufe II) ein elektrischer Röhrenofen und ein Thermoelement zur Demonstration des *Boudouard-Gleichgewichts* [13].

Eine Gliederung könnte wie folgt aussehen:

- Metalle und Menschheitsgeschichte, geschichtliche Entwicklung der Eisenerzeugung
- Entstehung von Eisenerzen, Abbau und Verfahren zur Aufbereitung
- Aufbereitungs- und Anreicherungsverfahren
- Wiederholung, Festigung des Oxidations- und Reduktionsbegriffes in Schüler- und Demonstrationsversuchen (PbO , CuO , Fe_2O_3 mit C und H_2)
- Hochofenaufbau, Beschickung, allgemeine Funktion des Hochofens und chemische Reaktion im Hochofen
- Hochofenprozeß am Hochofenfunktionsmodell
- *Boudouard-Gleichgewicht* $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{ CO}$
- Alternativen zum Hochofenprozeß am Direktreduktionsversuch zur Eisenschwammerzeugung

In allen Bereichen müssen die wirtschaftlichen und technischen und gesellschaftlichen Probleme mit erarbeitet werden.

Literatur

- [1] Chemiewirtschaft in Zahlen 1977. Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt 1977
- [2] Zum Stand der Direktreduktion. In: Neue Hütte, Zeitschrift für Entwicklung, Gewinnung, Umformung und Prüfung metallischer Werkstoffe. Hrsg.: Montanwissenschaftliche Gesellschaft der DDR in der Kammer der Technik, Leipzig 1974, 19. Jahrgang, Heft 2, S. 65f.
- [3] R. Durrer, Verhüttung von Eisenerzen. Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf, 2. Aufl. 1954, S. 4f., 46–48
- [4] Reduktion von Eisenerzen mit Öl und Erdgas. In: Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2228. Hrsg.: Minister für Wissenschaft und Forschung, Johannes Rau, Opladen 1972, S. 7f.
- [5] Gemeinfäßliche Darstellung des Eisenhüttenwesens, herausgegeben vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Düsseldorf, 17. Aufl. 1971, S. 43
- [6] Einblasen von Kohlenwasserstoffen in Hochöfen. In: Neue Hütte, Leipzig, Heft 7/1964, 9. Jahrgang, S. 398–400
- [7] G. Papst und G. Post, Direktreduktion von Eisenerzen – die Energiealternative der Stahlindustrie. Gas-Wärme-International, 25/1976, Nr. 6, S. 292
- [8] L. von Bogdandy und H.-J. Engell, Die Reduktion der Eisenerze. Springer-Verlag Berlin und Verlag Stahleisen G.m.b.H., Düsseldorf 1967, S. 323
- [9] F. Lüth, Neue Entwicklung der Einspritzverfahren von Heizöl in den Hochofen. Klepzig Fachberichte 81 (1973), H. 7, Eh. 74, S. 301f.
- [10] K. H. Gaertner, Hochofenmodell. MNU 22, Heft 5 (1969) und IPN-Curriculum Chemie, Didaktische Anleitung zur Unterrichtseinheit C. 1.6. Klett-Verlag 1973, S. 89–92
- [11] R. Bahnemann, Hochofenfunktionsmodell. Phrywe Mitteilungen 1975, S. 4–7, Bestellnummer: 36688.88
- [12] R. Fladt, K. Günther und A. Kemper, Multimediale Unterrichtseinheit Eisen und Stahl. Klett-Verlag, Best.-Nr. 3-12-999800-4
- [13] W. Jansen, Demonstrationsversuch zur Temperaturabhängigkeit des Boudouard-Gleichgewichts. PRAXIS (Chemie) 19, 201–203 (1970)
- [14] K. H. Koch, Chemie und Technologie des Eisens (PRAXIS Schriftenreihe Chemie, Bd. 26). Aulis Verlag, Köln 1973

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. Walter Jansen, Fachbereich IV, Abt. Chemie, Universität Oldenburg, Ammerländer Heerstraße, 2900 Oldenburg

Peter Carstensen, Seminar für Chemie, PH Flensburg, Mürwikerstraße 77, 2390 Flensburg