

**Abgaswärmenutzung in der Stahlerzeugung
mittels calciumbasierter thermochemischer
Hochtemperaturenergiespeicherung**

von der Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Georg Hartfuß
aus Potsdam

Hauptberichter: Univ.-Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. André Dietrich Thess
Tag der mündlichen Prüfung: 07. Juli 2022

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart

2022

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen meiner Stipendiendentätigkeit der Graduierten- und Forschungsschule „Effiziente Energienutzung Stuttgart“ (GREES) am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart entstanden. Ich möchte mich an dieser Stelle bei dem Vorstand von GREES, Prof. Dr.-Ing. Peter Radgen, sowie dem Geschäftsführer, Manuell Unger, für die Finanzierung meiner Arbeit bedanken. Das Stipendium war eine einzigartige Möglichkeit sich frei in das Thema der Abgaswärmenutzung in der Stahlerzeugung einzuarbeiten und neuartige Prozessansätze zu untersuchen. Insbesondere Herrn Unger gilt mein Dank für die gute Organisation der interessanten Exkursionen und Kolloquien von GREES sowie für die Verwaltung der Forschungsschule.

Des Weiteren möchte ich meinen Dank gegenüber Univ.-Prof. Dr.-techn. Günter Scheffknecht für die Begutachtung meiner Promotion und deren wissenschaftliche Betreuung aussprechen.

Prof. Dr. rer. nat. habil. André Dietrich Thess danke ich für die Übernahme der Zweitbegutachtung meiner Arbeit.

Den Angestellten des Stahlwerkes möchte ich ebenfalls meinen Dank für ihren Beitrag zum Gelingen meiner Arbeit und der guten Zusammenarbeit aussprechen. Ohne die Prozessdaten der Referenzanlage wäre die Durchführung meiner Arbeit nicht möglich gewesen. Der Blick der Praktiker und ihre zu recht kritischen Anmerkungen am Standort haben weiterhin wesentlichen Anteil an der Verbesserung des Konzeptes und meinem Verständnis für die Besonderheiten der Stahlerzeugung.

Mit ihren fachlichen Hinweisen und Bewilligungen haben zudem die Abteilungsleiter der Abteilung Dezentrale Energieumwandlung (DEU), Herr Reinhold Spörl und im späteren Verlauf der Arbeit Herr Max Schmid, zum Erfolg meiner Forschungsarbeit beigetragen und mir jegliche erdenkliche Freiheiten bei der Durchführung meiner Versuche gelassen. Nicht vergessen will ich in diesem Zusammenhang den technischen Mitarbeiter der Abteilung, Herrn Tim Seitz, für die Vorbereitung der Versuchsanlagen sowie Unterstützung während der Versuchsdurchführung und den Laborleiter des IFK, Herrn Wolfgang Roß, für die chemischen Analysen der Staubproben aus dem Referenzstahlwerk und die Einweisung in die von mir benötigte Laborausstattung.

Den Kollegen der Abteilung DEU will ich für das gute Arbeitsumfeld, die zahlreichen gemeinsamen Aktivitäten außerhalb des Arbeitsalltages und ihre allzeit offenen Ohren und Ratschläge danken.

Zu guter Letzt will ich meinen Eltern Petra und Thomas Hartfuß für ihre langjährige Unterstützung bis zum Abschluss dieser Arbeit danken.

Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Abgaswärmenutzung in der Stahlerzeugung mittels calciumbasierter thermochemischer Hochtemperaturenergiespeicherung“ selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.



Georg Hartfuß

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines Konzeptes für die Abgaswärmenutzung für die Elektrostahlerzeugung. Die Abgaswärmerückgewinnung in Elektrostahlwerken ist derzeit nicht der etablierte Stand der Technik in der Bundesrepublik Deutschland und so gehen bis zu 30 % des Energieeinsatzes des Lichtbogenofens verloren. Die korrosiven und erosiven Eigenschaften des Abgases erschweren den Einsatz von Abgaswärmeübertragern. Die batchweise Produktion erfordert zudem die Integration eines Wärmespeichers. Es ist aus diesen Gründen kein System zur wirtschaftlichen Rückverstromung der Abgaswärme verfügbar.

In dieser Arbeit wird daher ein neuartiges Konzept zur Abgaswärmeauskopplung und -speicherung erarbeitet. Zur Vermeidung des Einsatzes von Abgaswärmeübertragern wird die thermochemische Dehydrierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikeln im Flugstrom genutzt. Die Dehydrierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erfolgt endotherm, wobei Kalk und Wasserdampf gebildet werden. Die Auskopplung der Abgaswärme soll über das Einbringen des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in die Nachbrennkammer des Lichtbogenofens erfolgen. Das bestehende Abgassystem wird als Reaktionsstrecke für die Dehydrierung im Flugstrom genutzt. Die anschließende Abscheidung der heißen Kalkpartikel soll mit einem Zyklonabscheider realisiert werden. Ein Schüttgutbehälter dient zur Wärmespeicherung und dem Ausgleich von Schwankungen im Abgaswärmestrom. Zur exothermen Kalkhydrierung und Erzeugung von überhitztem Dampf zum Antrieb einer Entnahmekondensationsturbine wird eine blasenbildende Wirbelschicht verwendet. Die neugebildeten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikel werden anschließend gespeichert, bevor ein erneutes Einbringen in die Nachbrennkammer erfolgt.

Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Auslegung der Anlagen des Flugstromkonzeptes und deren Integration in das Referenzstahlwerk. Die thermochemische Zersetzung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Flugstrom ist bisher noch nicht untersucht worden, weshalb Versuche zur Bestimmung der Umsatzraten durchgeführt und mit anderen Arbeiten verglichen worden sind. Zum Vergleich des Flugstromkonzeptes mit anderen Konzepten zur Abgaswärmenutzung in der Elektrostahlherstellung und der Beurteilung des ökonomischen Potentials wird eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt. Es wird bei einer Förderung der Anlage mit einer Amortisationszeit von 6,1 Jahren gerechnet. Jedoch sind noch viele Forschungsfragen bis zur Marktreife des Prozesses unbeantwortet, welche in weiteren Projekten untersucht werden müssen.

Abstract

This thesis will discuss the feasibility of a concept for off-gas waste heat utilization for electric arc furnace steelmaking. Currently waste heat recovery is not implemented in most electric arc furnace steelmaking facilities in Germany. Therefore up to 30 % of the total energy input for secondary steelmaking is lost via off-gas waste heat. The application of off-gas waste heat exchangers is challenging due to the erosive and corrosive behavior of the waste gas stream and batch wise operation of the furnace, which requires the use of a heat storage system. Due to these reasons no economically feasible system for waste heat recovery by means of power generation is available.

Hence a novel process concept for extraction and thermal storage of off-gas waste heat is studied. To avoid the use of waste heat exchangers, thermal energy storage with Ca(OH)_2 is applied. The endothermic dehydration of Ca(OH)_2 forms lime and steam. The Ca(OH)_2 particles are injected inside the post-combustion chamber of the electric arc furnace and dehydrated by the hot off-gas in entrained flow conditions. The existing off-gas system is used as entrained flow reactor. The generated lime particles are separated downstream by a cyclone separator. A storage container is applied to store the hot lime particles and to balance the fluctuating off-gas waste heat flow. The continuous exothermic lime hydration takes place in a bubbling fluidized bed. The released heat generates superheated steam to power an extraction condensing turbine. The reformed Ca(OH)_2 -particles are then lead to a second storage container, before they are again injected inside the post-combustion chamber.

The main focus of the thesis is the basic design of the components for the entrained flow concept and their integration within a reference steel mill. The application of heat storage materials in an entrained flow concept was never studied before. Therefore, experiments were conducted to determine the dehydration rate of Ca(OH)_2 . The results of the experiments are compared to other studies. To evaluate the economic potential of the entrained flow approach and to compare the concept to other technologies, an economic efficiency analysis is performed. The payback time of the novel entrained flow concept is expected to be 6.1 years, if current state incentives are considered. Nevertheless, additional research is necessary before the concept could be used in an industry level.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	II
Eigenständigkeitserklärung	III
Kurzfassung.....	IV
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis.....	VI
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
1.1 Ziele zur Senkung der Klimaauswirkungen des deutschen Industriesektors	1
1.2 Die Stahlindustrie in der Bundesrepublik Deutschland	2
1.2.1 Die Erzeugung von Konverterstahl	3
1.2.2 Weiteres technisches Abgaswärmepotential in der Konverterstahlerzeugung	5
1.2.3 Die Erzeugung von Elektrostahl.....	6
1.2.4 Weiteres technisches Abgaswärmepotential in der Elektrostahlerzeugung	9
1.3 Stand von Forschung und Technik der Abgaswärmerückgewinnung in der Elektrostahlerzeugung.....	10
1.3.1 Forschungsprojekt Heat Recovery Steelmaking.....	10
1.3.2 Forschungsprojekt TESIN (thermische Energiespeicher für die Erhöhung der Energieeffizienz in Heizkraftwerken und Elektrostahlwerke)	12
1.3.3 Die iRecovery-Technologie der Firma Tenova.....	13
1.3.4 Georgmarienhütte GmbH - iRecovery Level 1	13
1.3.5 ESF Elbe-Stahlwerke Feralpi GmbH - iRecovery Level 2.....	14
1.4 Hemmnisse für die Implementierung von Abgaswärmerückgewinnungs- systemen in der Elektrostahlherstellung auf Basis bisheriger Projekte	16
1.4.1 Batch-Prozess	16
1.4.2 Staubeladung des Ofenabgases.....	17
1.4.3 chemische Zusammensetzung des Ofenabgases.....	18
1.4.4 mangelnde Wärmeabnehmer	18
1.5 Ziel der Arbeit.....	19
1.6 Bisherige Veröffentlichungen.....	20
2 Referenzanlage und deren Abgaswärmepotential	21

2.1	Betrachtung der Referenzanlage	21
2.2	Abgasmesswerte und -wärmepotential am Referenzlichtbogenofen	23
3	Grundlagen der thermochemischen Wärmespeicherung	26
3.1	Auswahl des Wärmespeichermaterials	28
3.1.1	Calciumcarbonat.....	29
3.1.2	Calciumhydroxid.....	31
4	Mögliche Verfahrensprinzipien.....	33
4.1	Indirekte Beladung des Ca(OH)_2 nach dem Prinzip eines Rauchrohrkessels	34
4.2	Direkte Beladung des Ca(OH)_2 in der Schüttung	36
4.3	Direkte Beladung des Ca(OH)_2 im Flugstrom	37
5	Anlagenauslegung des Flugstromkonzeptes.....	39
5.1	Eingangsbetrachtungen für die Anlagenauslegung.....	39
5.1.1	Recycling des EAFD/Kalk-Gemisches im Lichtbogenofen.....	39
5.1.2	Umstellung auf ein Quenchen mit Hallenluft.....	42
5.1.3	Bestimmung der Verweilzeit der Ca(OH)_2 -Partikeln im Abgassystem.....	44
5.1.4	Maximale Korngröße der Ca(OH)_2 -Partikel.....	45
5.2	Dehydrierung im Flugstrom.....	46
5.2.1	Literaturdaten zur Dehydrierung von Ca(OH)_2 -Partikeln	46
5.2.2	Experimentelle Untersuchung der Flugstromdehydrierung	48
5.3	Ca(OH)_2 -Massenstrom für die Wärmespeicherung	52
5.4	Auslegung des Zyklonabscheiders.....	54
5.4.1	Bauform des Zyklonabscheiders	55
5.4.2	Volumenstrom und Partikelbeladung am Zykloneintritt	56
5.4.3	Trennaufgabe des Zyklonabscheiders	58
5.4.4	Geometrie des Gleichstromzyklonabscheiders.....	59
5.4.5	Abscheiderate des Gleichstromzyklons im gesamten Betriebsbereich	61
5.4.6	Abgeschiedene Massenströme.....	63
5.4.7	Druckverlust des Gleichstromzyklons.....	64
5.5	Speichergröße	65
5.6	Dampferzeuger/Wirbelschichtreaktor	67
5.6.1	Grundlegender Aufbau des Wirbelschichtreaktors.....	67

5.6.2	Stoff- und Energiebilanz des Wirbelschichtreaktors	69
5.6.3	Fluidisierungsregime des Wirbelschichtreaktors.....	72
5.6.4	Wärmeübertragereinbauten des Wirbelschichtreaktors.....	77
5.6.5	Hydrierung des Kalkes in der Wirbelschicht.....	84
5.6.6	Partikeltrennung von EAFD und Kalk in der Wirbelschicht.....	88
5.7	Betrachtung der Dampfnutzung.....	89
5.8	Feststoffförderung.....	91
5.9	Energiebilanz der Abgaswärmerückgewinnung	93
6	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	95
6.1	Investitions- und Betriebskosten.....	96
6.2	Amortisationsrechnung.....	98
6.3	Vergleich des Flugstromkonzeptes mit den bestehenden Systemen.....	100
7	Weitere Optimierungspotentiale des Flugstromkonzeptes	101
7.1	Absenkung der Temperatur der Abgaswärmeauskopplung	101
7.2	Einbindung weiterer Abwärmequellen des Referenzstahlwerkes.....	103
7.3	Anpassung der Korngröße des eingesetzten $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$	104
7.4	Einbau einer Siebvorrichtung nach der Dampferzeugerwirbelschicht bzw. erfolgreicher Nachweis der Partikeltrennung in der Wirbelschicht.....	105
8	Weitere Untersuchungen und Forschungsaufgaben	105
8.1	Weitere Messkampagne	105
8.2	Untersuchung weiterer Anlagen, Industrieprozesse sowie Materialien	106
8.3	Aufbau einer Versuchsanlage bei einem Industriepartner	107
9	Zusammenfassung.....	109
10	Anhang	112
	Anhang 1: Die Bildung von Dioxinen und Furanen	112
	Anhang 2: Eigenschaften des EAFD	115
	Anhang 3: Inflation und Wechselkurse.....	116
11	Literaturverzeichnis.....	117

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
a	m	Abstand der Becher im Becherwerk
A	m ²	Fläche
Am	a	Amortisationszeit
Ar		Archimedes-Zahl
B	m	Breite
C _A		empirische Gaskonstante zur Wirbelschichtauslegung
c _w		Widerstandsbeiwert
c _p	J/(kg·K)	spezifische Wärmekapazität
d	m	Durchmesser
\bar{d}	m	Sauterdurchmesser
d _{p,10}	m	10 % der Partikelmasse mit kleineren Durchmesser
d _{p,50}	m	50 % der Partikelmasse mit kleineren Durchmesser
d _{p,90}	m	90 % der Partikelmasse mit kleineren Durchmesser
d _{x,50}	m	Trennkorngröße (Abscheidewahrscheinlichkeit 50 %)
EX		Wechselkurs
e	t _{CO2} /MWh	CO ₂ -Emissionsfaktor
F	N	Kraft
f _{RB}	%	Bündelfaktor der Verringerung des Wärmeübergangs
f _{Reib}	%	Reibungsbeiwert
Fö	€	Fördersumme
g	m/s ²	Erdbeschleunigung
G	€/a	Erlös
h	kJ/kg	spezifische Enthalpie
H	m	Höhe
H _R	kJ/mol	Reaktionsenthalpie
k	W/(m ² ·K)	Wärmedurchgangskoeffizient
k _{CO2}	€/t _{CO2}	CO ₂ -Vermeidungskosten
K	€	Kosten
l	m	freie Weglänge
L	m	Länge
l _{dia}	m	diagonale Teilung
l _h	m	horizontale Teilung
l _v	m	vertikale Teilung
l _{min}	m	minimaler Rohrabstand
m	kg	Masse
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
M	g/mol	molare Masse
\dot{M}	kg/(m ² ·s)	Massenstromdichte
n		Anzahl
Nu		Nusselt-Zahl
p	N/m ²	Druck

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
P	W	Leistung
Pr		Prandtl-Zahl
PI	%	Preisindex/Inflation
q	kJ/kg	spezifische Wärme
\dot{q}	W/m ²	flächenbezogener Wärmestrom
\dot{Q}	W	Wärmestrom
q _P	%/μm	Partikelhäufigkeit
r	m	Radius
R	J/(kg·K)	Gaskonstante
R _m	J/(mol·K)	universelle Gaskonstante (8,314 J/(mol·K))
R _{th}	K/W	thermischer Widerstand
Re		Reynoldszahl
s	m	Wandstärke
S	Nm/kg	spezifische Schöpfungarbeit
S ₀		Drallzahl
t	s	Zeit, Verweilzeit
\bar{t}	s	gemittelte Verweilzeit
T	K	Absoluttemperatur
u	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
v	m/s	Gasgeschwindigkeit
V	m ³	Volumen
\dot{V}	m ³ /s	Volumenstrom
W	N	Widerstandskraft
X	%	Reaktionsumsatz
\dot{x}	%	Dampfmassenanteil
\dot{x}_{kr}	%	kritischer Dampfmassenanteil
$\dot{x}_{\alpha, \min}$	%	Dampfgehalt am Ort des minimalen Wärmeübergangskoeffizienten
α	W/(m ² ·K)	Wärmeübergangskoeffizient
α_G	W/(m ² ·K)	Wärmeübergangskoeffizient durch Gaskonvektion
α_{gt}	W/(m ² ·K)	Wärmeübergangskoeffizient des Gases auf Tröpfchen
α_P	W/(m ² ·K)	Wärmeübergangskoeffizient durch Partikelkonvektion
α_{St}	W/(m ² ·K)	Wärmeübergangskoeffizient aus der Wärmestrahlung
γ		Akkommodationskoeffizient
Δ		Differenz
δ	°	Umlenkung im Drallerzeuger
ε		Emissionsgrad
ε_{hom}	%	volumetrischer Dampfanteil
η	Pa·s	dynamische Viskosität
η_{el}	%	elektrischer Wirkungsgrad
η_{Zyk}	%	Abscheidegrad Zyklon
ϑ	°C	Temperatur
κ	%	Einschnürbeiwert des Drallerzeugers
λ	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
μ	%	Massenanteil
μ_v	kg/m ³	Partikelbeladung
ξ	%	Druckverlustbeiwert
ρ	kg/m ³	Dichte
$\bar{\rho}$	kg/m ³	mittlere Dichte
σ	W/(m ² ·K ⁴)	Boltzmann-Konstante $\rightarrow 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/(m}^2\text{·K}^4\text{)}$
σ_s	N/m	Oberflächenspannung
ν	m ² /s	Kinematische Viskosität
τ	s	Zeit bis zum vollständigen Reaktionsumsatz
ψ	%	Gasanteil der Wirbelschicht
Ψ_{RB}	%	Hohlraumanteil im Rohrbündel
$\hat{\omega}$	%	Nichtgleichgewichtsfaktor

Abkürzung	Bedeutung
Aro	Aromaten
BAFA	Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle
BAR	beheizter Aschereaktor
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid, umgangssprachlich Löschkalk oder Kalkhydrat
CaCO ₃	Calciumcarbonat, umgangssprachlich Kalkstein
CaO	Calciumoxid, umgangssprachlich Kalk oder Branntkalk
CFD	Computational Fluid Dynamics
DIN	Deutsches Institut für Normung
DRI	Direct Reduced Iron, Eisenschwamm bzw. direkt reduziertes Eisenerz
EAF	Electric Arc Furnace, Lichtbogenofen
EAFD	Electric Arc Furnace Dust, Stahlwerksstaub
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
HD	Hochdruck
IFK	Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik
LD	Linz-Donawitz, Bezeichnung eines Konvertertyps, der in Linz-Donawitz entwickelt wurde
MIDREX	Midland Ross Experimental, ein Verfahren zur Herstellung von Eisenschwamm
Mio.	Millionen
ND	Niederdruck
ORC	Organic Rankine Cycle
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
s/EAF	steady Electric Arc Furnace, neue Bauform von Lichtbogenöfen
SMS	SMS Siemag, Anlagenbauer für die Metallurgiebranche
TE	Toxizitäts-Äquivalent
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VDI	Verein Deutscher Ingenieure e. V.
WB	Wirbelschichtbereich

Indizes (tiefgestellt)	Bedeutung
(2002)	auf das Jahr 2002 bezogen
(2014)	auf das Jahr 2014 bezogen
(2020)	auf das Jahr 2020 bezogen
(g)	gasförmig
(s)	fest
→	Richtung des Wärmeübergangs
A	Austragspunkt
a	außen
Abg	abgeschieden
Abs	Abscheidung
amb	Umgebung
Aus	Austritt
ax	axial
B	Becher
ber	berechnet
BG	Begleitelemente des Ca(OH)_2
BS	Blasensiden
BSt	Becherwerkstrang (Kette und Becher)
BW	Becherwerk
Ca(OH)_2	Calciumhydroxid
CaCO_3	Calciumcarbonat
CaO	Calciumoxid
CO_{2e}	CO_2 -Äquivalent
Cl	Chlor
Da	Dach
Dehy	Dehydrierung bzw. aus der Dehydrierung
DL	Dachleitung
DR	Drallerzeuger
DRI	direct reduced iron (Eisenschwamm)
EAF	dem Lichtbogenofen zugeführt
EAFD	electric arc furnace dust (Stahlwerksstaub)
Ein	Eintritt
el	elektrisch
eq	chemisches Gleichgewicht
exp	Probe aus dem Experimenten
F	Fluidisierungsmedium (hier Luft oder Dampf)
Fl	Fluor
g	Gasphase
Geb	Gebälse
Getr	Getriebe
ges	gesamt
gew	gewählt
Gurt	Förderband
H_2O	Wasser oder Wasserdampf
HM	Hot Metal, geschmolzenes Metall

Indizes (tiefgestellt)	Bedeutung
Hyd	Hydrierung
I bis IV	Nummerierung der Wirbelschichtbereiche bzw. Wärmeübertrager
in	innen
L	Lockerungspunkt
Lit	Literaturangabe
LS	liquid steel, Stahlschmelze
Luft	Luft
m	gemittelt
M	Motor
max	maximal
mb	maximale Leerrohrgeschwindigkeit/Beginn der Blasenbildung
min	minimal
mf	minimale Fluidisierung/Übergang vom Festbett zur Wirbelschicht
Modul 4,I	nach Förderkriterium I des BAFA-Modul 4
Modul 4,II	nach Förderkriterium II des BAFA-Modul 4
n	Normzustand
nDeyh	nach Dehydrierung
neu	neu, rein
nQ	nach dem Quenchen
OG	Ofenabgas
P	Partikel
r	radial
R	Rohr
RB	Rohrbündel
Ref	Referenzprobe
Richt	Richtwert oder Literaturangabe
RR	Rauchrohr
Sch	Schüttung (50 % Lückenvolumen)
Sp	Vorspannung
Spe	Speichermaterial
Stahl	Stahl
th	thermisch
TR	Tauchrohr
Tro	Tropfen
V	Verlust
Ver	verunreinigt
Verd	Verdampfer bzw. Verdampfung
vQ	vor dem Quenchen
W	Wand/Rohrwand
WB	Wirbelschichtbereich
z	Zentripetal
Zyk	Zyklonabscheider
α	Wärmeübergang
λ	Wärmeleitung
φ	tangential

Indizes (hochgestellt)	Bedeutung
0	Standardbedingungen
EP	nur eine Partikelart in der Wirbelschicht
"	Sattdampfzustand
'	Sattwasserzustand
*	radikalisches Zwischenprodukt

1 Einleitung

1.1 Ziele zur Senkung der Klimaauswirkungen des deutschen Industriesektors

Nach der Energiewirtschaft stellt die Industrie den zweitgrößten Emittenten von Treibhausgasen in der Bundesrepublik Deutschland dar (Abbildung 1).

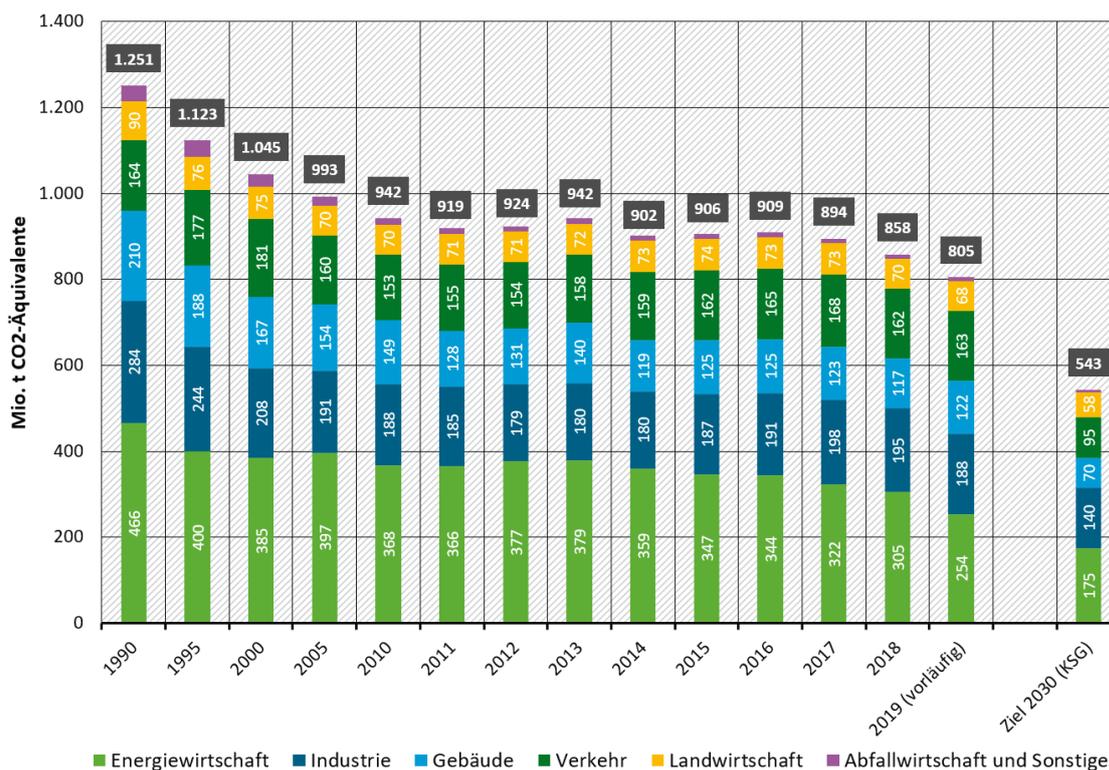


Abbildung 1: Treibhausgasemissionen nach Sektoren in der Bundesrepublik Deutschland zwischen 1990 und 2019 [1]

Im Klimaschutzplan 2050 hat die Regierung der Bundesrepublik Deutschland das Ziel ausgegeben, den Ausstoß von Treibhausgasen im Industriesektor gegenüber dem Referenzjahr 1990 um 80 bis 95 % zu reduzieren [2]. Als mittelfristiges Ziel des Klimaschutzplanes 2050 soll der Treibhausgasausstoß der Industrie bis zum Jahr 2030 um 49 bis 51 % gesenkt werden [2]. Im Zuge der geplanten Verminderung des Treibhausgasausstoßes der Industrie von 48 Mio.t_{CO₂e} im Vergleich von 2017 zu 2030 (Abbildung 1) rücken Themen wie Energieeffizienz und Abwärmerückgewinnung zunehmend in den Fokus von Politik und Betreibern von Industrieanlagen [2, 3]. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf Unternehmen der energieintensiven Industriezweige wie der Stahlerzeugung [2, 4]. In der Bundesrepublik Deutschland hat die Stahlindustrie einen besonderen Stellenwert.

Deutschland verfügt über die größten Stahlerzeugungskapazitäten in Europa und die siebtgrößten weltweit [5]. Es werden jährlich in deutschen Stahlwerken rund 42 Mio.t_{Stahl} erzeugt, welche überwiegend im Maschinen- und Automobilbau sowie im Baugewerbe eingesetzt werden [5]. In Summe hat die deutsche Stahlindustrie im Jahr 2017 Treibhausgase im Umfang von 36,677 Mio.t_{CO_{2e}} ausgestoßen [6, 7], was 18,5 % der deutschen Industrieemissionen und 4,1 % des gesamten Treibhausgasausstoßes der Bundesrepublik repräsentiert (vgl. Abbildung 1). Es zeigt sich alleine anhand dieser Zahlen der dringende Handlungsbedarf zur weiteren energetischen Optimierung der Stahlerzeugung, wenn die Ziele des Klimaschutzplanes 2050 erreicht werden sollen.

Neben der Entwicklung von neuen Herstellungsverfahren für Roheisen, welche auf den Einsatz fossiler Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel verzichten, ist die Verbesserung bzw. Implementierung der Abgaswärmerückgewinnung von besonderer Bedeutung als kurz- und mittelfristiges Ziel für die weitere Optimierung der Stahlerzeugung [8–11]. Es soll daher im Folgenden die Stahlindustrie in Deutschland und das verfügbare technische Abgaswärmepotential betrachtet werden.

1.2 Die Stahlindustrie in der Bundesrepublik Deutschland

Im Jahr 2016 sind 42,1 Mio.t_{Stahl} in Deutschland erzeugt worden. In der Europäischen Union beträgt der Marktanteil der deutschen Stahlproduktion 26 %, was Deutschland mit Abstand zum größten europäischen Herstellerland für Stahl macht [5].

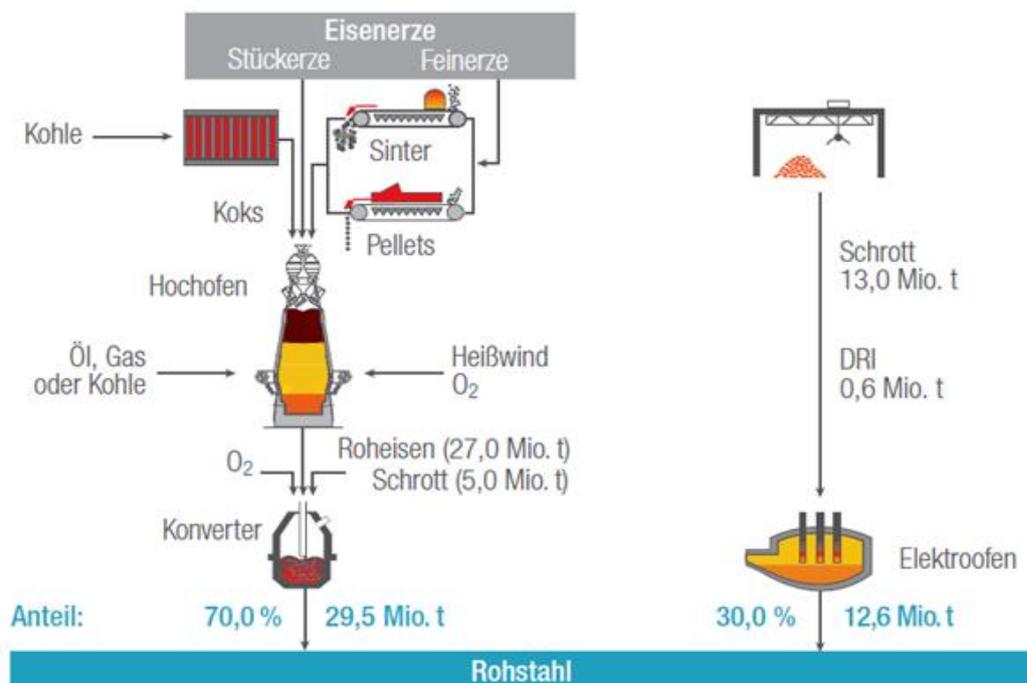


Abbildung 2: Anlagen zur Stahlerzeugung im Überblick: Hochofen/Konverter-Route (links) und Elektrostahl-Route (rechts) [5]

Die Stahlerzeugung erfolgt in Deutschland im Wesentlichen über zwei Herstellungsrouten, die Hochofen/Konverter- und Elektrostahlroute (Abbildung 2). Es gibt neben diesen zwei Herstellungspfaden nur eine Anlage in Hamburg, welche zur erdgasbasierten Direktreduktion genutzt wird [5]. Es ist dort eine MIDREX-Anlage zur Herstellung von direktreduziertem Eisen (DRI oder Eisenschwamm) mit einer maximalen Kapazität von 0,7 Mio.t_{DRI}/a installiert [5].

Zur Beurteilung des weiteren Abgaswärmenutzungspotentials werden zum Beginn der Arbeit die beiden üblichen Stahlerzeugungsverfahren betrachtet. Die Abgaswärmeströme werden ermittelt, die im Sinne der Aufgabenstellung genutzt werden können und das technische Potential zur weiteren Abgaswärmerückgewinnung ermittelt.

1.2.1 Die Erzeugung von Konverterstahl

Konverterstahl ist mit einem Produktionsanteil von ca. 70 % die am meisten angewendete Form der Stahlerzeugung, sowohl in Deutschland als auch weltweit [5]. Die Konverterstahlerzeugung ist Teil der Hochofen/Konverter-Route und erfolgt in Sauerstoffblas-Konvertern, welche Bestandteile von integrierten Hüttenwerken sind (Abbildung 2). Die Hüttenwerke verfügen im Allgemeinen über Hochofen, Anlagen zur Sinter- oder Pelleterzeugung, Kokereien, den eigentlichen Stahlkonvertern, häufig einem angeschlossenen Walzwerk und Kraftwerk. Die exakte Funktionsweise des gesamten Hüttenwerkes soll an dieser Stelle nicht eingehend erläutert werden und es sei stattdessen auf die Fachliteratur für ausführliche Informationen verwiesen [12, 13].

Es gilt lediglich festzuhalten, dass im ersten Produktionsschritt Sinter oder Pellets aus Eisenerz, Kalkstein und Koksgrus erzeugt werden, welche die Basis für den Möller (Hüttensprache für den Einsatzstoff des Hochofens) sind. Neben dem Erzsinter oder -pellets besteht der Möller aus Zuschlagstoffen wie Kalkstein, Dolomit und Koks. Im Hochofen erfolgen das Aufschmelzen des Möllers und Reduzieren des Eisenerzes zu Roheisen (Abbildung 2). Das Roheisen aus dem Hochofen hat jedoch noch einen Kohlenstoffgehalt von über 2 %, wodurch dieses Material für den industriellen Einsatz zu spröde ist und eine weitere Senkung des Kohlenstoffgehaltes erfolgen muss.

Der Verfahrensschritt der weiteren Reduzierung des Kohlenstoffgehaltes wird in der Hüttensprache „Frischen“ genannt und erfolgt in Stahlkonvertern (Abbildung 3), welche überwiegend nach dem hier beschriebenen Linz-Donawitz-Verfahren oder kurz LD-Verfahren arbeiten [14]. Nach dem Abstich aus dem Hochofen wird die flüssige etwa 1500 °C heiße Roheisenschmelze zum Frischen mit Torpedopfannen zum LD-Konverter transportiert.

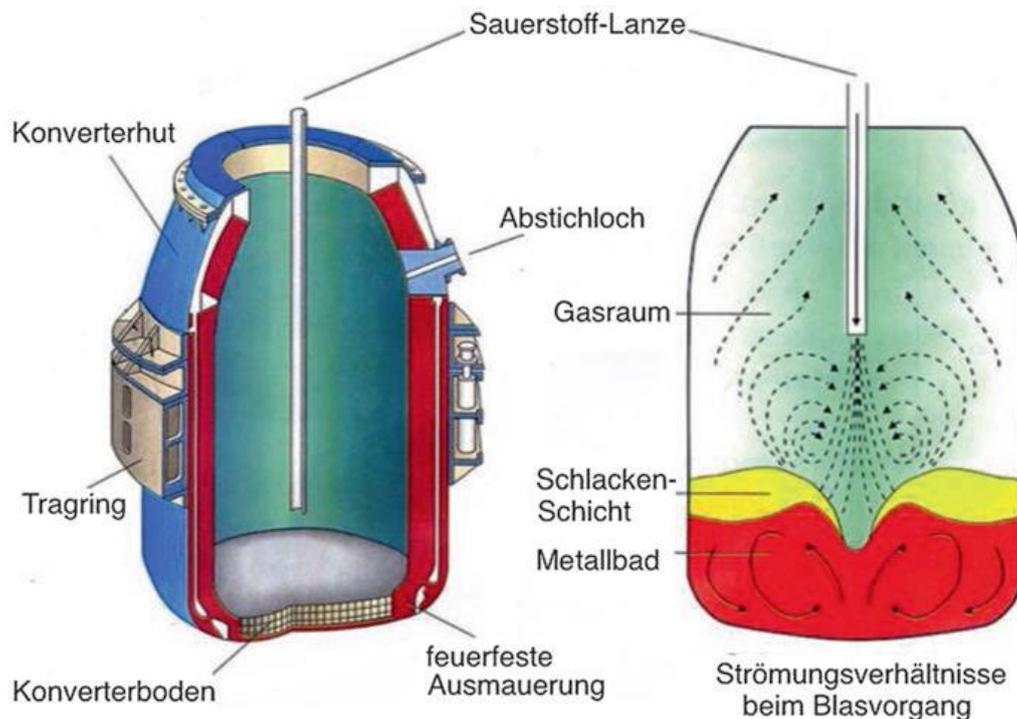


Abbildung 3: Aufbau eines LD-Konverters [12]

Die Einsatzstoffe des LD-Konverters sind das flüssige Roheisen, Stahlschrott und Zuschläge wie Kalk. Die Roheisenschmelze wird in den LD-Konverter gefüllt und Stahlschrott sowie die Zuschläge hinzugegeben. Moderne Konverter haben ein Fassungsvermögen von bis zu 400 t_{LS} [15].

Nach dem Befüllen des LD-Konverters wird über eine Lanze reiner Sauerstoff auf die Schmelze geblasen (Abbildung 3). Die Zugabe des reinen Sauerstoffes bewirkt die Oxidation des verbliebenen Kohlenstoffes in der Roheisenschmelze. Es entsteht Konvertergas, welches eine CO-Konzentration von bis zu 90 Vol.-% aufweist [14]. Die hohen Geschwindigkeiten, mit denen der Sauerstoff auf die Schmelze geblasen wird, sorgen für die Durchmischung des Schmelzbades. Der zugegebene Stahlschrott schmilzt und ein unzulässiger Anstieg der Temperatur beim Frischen wird vermieden [14]. Das Konvertergas wird in den Kühlkamin gesaugt und dort entweder vollständig oder teilweise durch das Ansaugen von Umgebungsluft oxidiert [14].

Es erfolgt ein weiterer Temperaturanstieg des Gastroms auf bis zu 2200 °C [16], wobei im Mittel die Gastemperatur bei rund 1500 °C liegt [14]. Nach dem Sauerstoffblasen bzw. Beenden des Frischens werden Rohstahl und Schlacke voneinander getrennt abgegossen und das Konvertergefäß von neuem gefüllt. Es handelt sich um einen Batch-Prozess, bei dem etwa 20 min. auf das Sauerstoffblasen und 25 min. auf das Chargieren entfallen [14].

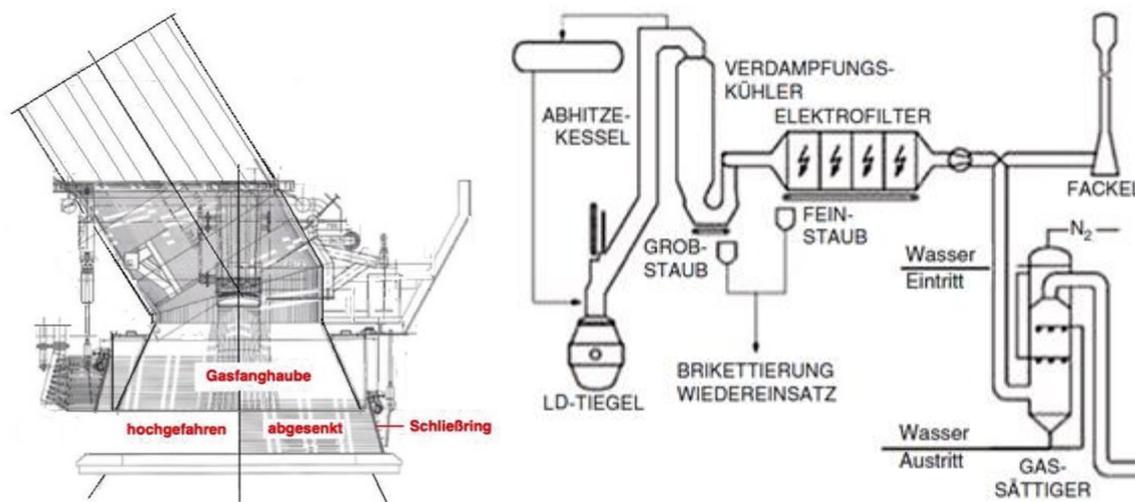


Abbildung 4: Aufbau des Kühlkamineintritts in den Kühlkamin (links) und Anlage zur Konvertergasaufbereitung mit unterdrückter Verbrennung (rechts) [12]

1.2.2 Weiteres technisches Abgaswärmepotential in der Konverterstahlerzeugung

Nach dem derzeitigen Stand der Technik wird das entstehende Konvertergas über einen wassergekühlten Kühlkamin abgesaugt (Abbildung 4). Durch den Spalt zwischen dem Konvertergefäß und der Gasfanghaube des Kühlkamins wird Umgebungsluft angesaugt, wodurch ein Teil des CO zu CO₂ oxidiert. Der CO-Gehalt des Konvertergases sinkt dadurch auf maximal 65 - 70 Vol.-% [14]. Über die Länge des Kühlkamins wird das Konvertergas auf eine Temperatur von ca. 900 °C abgekühlt, bevor es in die nachfolgende Entstaubungsanlage eintritt [14]. Die weitere Absenkung der Konvertergastemperatur vor der Entstaubung ist nur bedingt möglich, da ein Quenchen am Austritt des Kühlkamins erfolgen muss, um die Bildung von PCDD/F zu vermeiden (Anhang 1) [14]. Es wird hierzu ein Verdampfungskühler vor den Entstaubungsanlagen verwendet (Abbildung 4).

In Bezug auf die Abgaswärmenutzung gibt es momentan zwei Vorgehensweisen. Diese sind die unterdrückte und offene Verbrennung des Konvertergases. Bei der unterdrückten Verbrennung wird der sensible Anteil der Abgaswärme über die wassergekühlten Rohr-Steg-Rohr Wände des Kühlkamins abgeführt und zur Erzeugung von Sattdampf genutzt (Abbildung 4). Der Sattdampf wird anschließend in Dampftrommeln gesammelt und intern im Hüttenwerk als Prozessdampf zum Beispiel für die Vakuumherzeugung verwendet [14].

Die chemische Energie des Konvertergases wird genutzt, in dem bei einem CO-Gehalt von >25 Vol.-% das Konvertergas aufgefangen wird. Das Konvertergas, welches am Anfang und Ende des Frischens den geforderten CO-Gehalt nicht aufweist und nur einen geringen Heizwert aufweist, wird abgepackelt [14]. Zur Verminderung des CO-Abbrands wird der Luftspalt zwischen dem Konvertergefäß und der Gasfanghaube mit dem Schließring zugefahren, um möglichst wenig Luft anzusaugen (Abbildung 4). Nach der Entstaubung erfolgt die Einspeisung des Konvertergases in das Gasnetz des Hüttenwerkes und dessen Verwendung als Brenngas.

Das aufgefangene Konvertergas kann in der Kokerei, Sinterstraße, Winderhitzern oder in dem hütteeigenen Kraftwerk genutzt werden. Zusammenfassend gesagt, wird im Falle einer unterdrückten Verbrennung der sensible Energieanteil des Konverterabgases soweit wie möglich zur Dampferzeugung genutzt und dessen chemisch gebundener Energieanteil als Brenngas verwendet.

Die zweite derzeit angewendete Option ist die offene bzw. vollständige Verbrennung des Konvertergases im Kühlkamin. Es wird in diesem Fall ausreichend Umgebungsluft dem heißen Konvertergas zugeführt, um dieses vollständig zu oxidieren. Der gesamte Energieinhalt des Konvertergases (sensibler und chemischer Anteil) wird zur Erzeugung von Sattdampf genutzt. Die Nutzung des Konvertergases als Brenngas in anderen Teilen des Stahlwerkes entfällt. Der Grund für die Anwendung der vollständigen Verbrennung liegt in der geringeren Anlagenkomplexität [14]. Anlagen zur Speicherung und Reinigung des Konvertergases entfallen, weshalb diese Methode häufig in kleineren Hüttenwerken angewendet wird [14].

Es ist festzustellen, dass in der Konverterstahlerzeugung bereits eine Abgaswärmerückgewinnung angewendet wird. Beide erläuterten Verfahren, unterdrückte und offene Verbrennung, sind etabliert und Stand der Technik [13, 14]. Die Herstellung von Konverterstahl im integrierten Hüttenwerk weist zu dem bereits eine gute Verknüpfung der Stoff- und Energieströme zwischen den einzelnen Anlagen (Kokerei, Sinterstraße, Hochofen usw.) auf [13, 14].

Signifikante Senkungen des Energiebedarfs bzw. des CO₂-Fußabdruckes der Konverterstahlerzeugung werden nicht durch die Optimierung der Abgaswärmenutzung erwartet [14]. Es wird kein ungenutztes technisches Potential gesehen, welches die Entwicklung eines neuen Konzeptes zur Abgaswärmerückgewinnung rechtfertigt.

1.2.3 Die Erzeugung von Elektrostahl

Das zweite relevante Herstellungsverfahren für Stahl in Deutschland ist die Elektrostahlerzeugung mit einem Produktionsanteil von 30 % (Abbildung 2). Der Stahl wird in diesem Verfahren aus bereits vorreduziertem Einsatzmaterial wie Stahlschrott oder DRI in Elektrolichtbogenöfen erzeugt (Abbildung 2). Die Reduktion des Eisenerzes erfolgt hierbei üblicherweise werksextern. Folglich sind Elektrostahlwerke bedeutend kleiner und einfacher aufgebaut als integrierte Hüttenwerke. Der Hochofen zur Reduktion des Eisenerzes und damit verbundene Nebenanlagen wie Sinterstraßen und Kokereien entfallen (Abbildung 2). Neben dem Schrott oder DRI werden in diesem Verfahren ebenfalls Zuschlagstoffe wie Kalk für die Schlackebildung oder zum Einstellen der Legierung eingesetzt. Die im Folgenden beschriebenen Baugruppen und der Produktionsablauf sind grundsätzlich für jeden Lichtbogenofen gleich. Es gibt allerdings Unterschiede bezüglich des Fassungsvermögens des Ofens, elektrischer Leistung oder Art der Stromzufuhr (Wechsel- oder Gleichstrom).

Der hier beschriebene Produktionsablauf spiegelt dabei den etablierten Stand der Technik wieder [13]. Lichtbogenofenkonzepte, welche ein kontinuierliches Schmelzen ermöglichen wie Primetals Quantum [17] oder der SMS s/EAF [18] sind aktuell weltweit nur in geringer Zahl bzw. in Deutschland gar nicht im Einsatz und werden an dieser Stelle nicht analysiert.

Der Lichtbogenofen ist ein wassergekühltes, feuerfestausgemauertes Ofengefäß mit einem beweglichen Deckel, der das Ein- und Ausfahren der Elektroden sowie die Absaugung des Ofengases erlaubt (Abbildung 5). Zum Beginn des Produktionszyklus ist das Ofengefäß geleert, der Ofendeckel geöffnet und die Elektroden ausgefahren. Stahlschrott und Zuschläge werden über Körbe dem Ofen zugeführt, in der Hüttensprache chargiert. Die Körbe werden dazu über den Ofen gefahren und deren Boden geöffnet. Der Einsatzstoff fällt in das Ofengefäß. Nach dem Befüllen wird der Ofendeckel geschlossen und die Graphitelektroden über die entsprechenden Öffnungen im Ofendeckel eingefahren (Abbildung 5). Durch Einfahren der Elektroden und Anlegen der elektrischen Spannung zündet der Lichtbogen und der Energieeintrag in die Schmelze beginnt (Power-on). Der Lichtbogen hat eine Temperatur von bis zu 3500 °C [19].

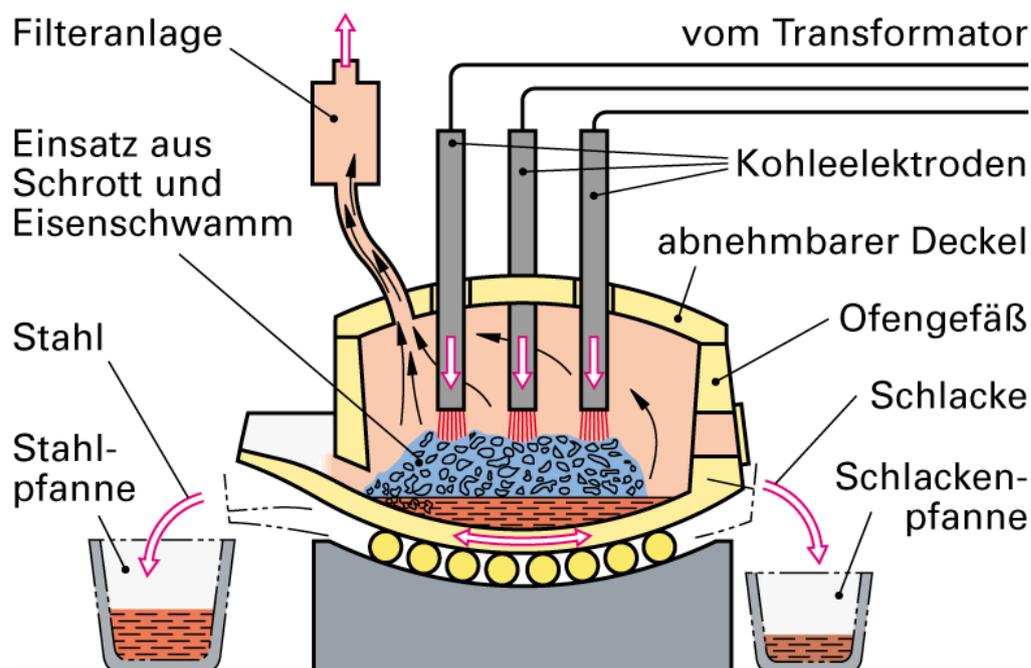


Abbildung 5: Aufbau des Lichtbogenofens [20]

Während dem Schmelzen wird aus der Schrottschüttung ein Schmelzbad und die Füllhöhe im Ofengefäß sinkt. Es kann nachchargiert werden, um das gesamte Volumen des Ofengefäßes auszunutzen. Der Lichtbogen wird ausgeschaltet (Power-off), die Elektroden ausgefahren, der Ofendeckel geöffnet und ein weiterer Schrottkorb chargiert.

Während des Chargierens wird Hallenluft durch das Abgassystem gesaugt. Staub, der beim Chargieren aufgewirbelt wird und verbliebenes CO werden aus der Schmelzhalle abgeleitet. Der Ablauf aus Chargieren und Schmelzen wird solange wiederholt, bis das Ofengefäß vollständig mit flüssigem Stahl gefüllt ist. Es werden dazu meistens zwei oder drei Schrottkörbe chargiert.

Zusätzlich werden kohlenstoffhaltiges Material und Kalk auf die Schmelze geblasen, welche zur Bildung einer Schaumslagge dienen [13, 21]. Die Schaumslagge schwimmt auf der Schmelze. Die Strahlungsverluste werden reduziert und die Hitzeeinwirkung auf den Ofendeckel verringert [13]. Der Verschleiß am Ofendeckel wird vermindert. Verunreinigungen aus dem Stahlschrott werden in der Schaumslagge gebunden und aus der Schmelze entfernt. Der Kalkeinsatz zur Slaggebildung variiert zwischen 40 bis 60 $\text{kg}_{\text{CaO}}/\text{t}_{\text{LS}}$ [22, 23].

Am Ende des Schmelzens erfolgt der Abstich des flüssigen Stahls. In einem ersten Schritt wird das Ofengefäß angekippt und die Schaumslagge abgezogen (Abbildung 5). Nach dem Slaggeabguss wird das Ofengefäß wieder aufgerichtet und der Stahl abgegossen (Abbildung 5).

Neben dem Einsatz von elektrischer Energie erfolgt ein zusätzlicher Energieeintrag durch das Einblasen von Erdgas, Sauerstoff und Kohlenstoff in das Ofengefäß [19, 24]. Der Sauerstoff oxidiert Verunreinigungen innerhalb des Einsatzmaterials, welche als Slagge aufschwimmen und aus der Stahlschmelze entfernt werden. Weiterhin wird die Schmelze gefrischt und es entsteht ein CO- und H_2 -haltiges Ofengas. Im Gegensatz zu den integrierten Hüttenwerken wird dieses Gas aber nicht aufbereitet oder in anderen Anlagen energetisch genutzt [13]. Der CO-Gehalt ist zu gering. Das Ziel ist es durch die Sauerstoffzugabe das Ofengas möglichst vollständig noch im Ofengefäß zu verbrennen und die Wärmefreisetzung für den Schmelzprozess zu nutzen [21, 24].

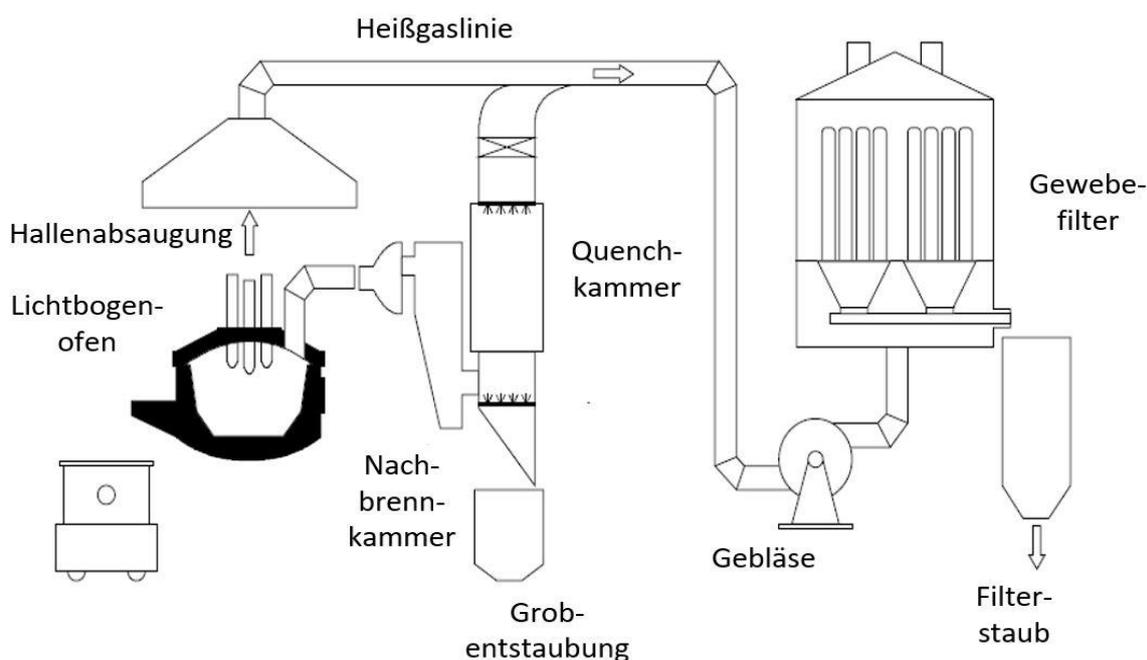


Abbildung 6: Anlagenschema der Referenzanlage [25]

Nach dem Verlassen des Ofengefäßes wird das Ofengas vollständig nachverbrannt, um die gesetzlich geforderten Emissionsgrenzwerte einhalten zu können. Das heiße Ofengas wird deshalb über das sogenannte vierte Loch und den Ofenkrümmer abgesaugt und in die Nachbrennkammer geleitet (Abbildung 6). Die Luftzugabe für die vollständige Nachverbrennung erfolgt über den Krümmerspalt zwischen Ofenkrümmer und Nachbrennkammer (Abbildung 6). Die Nachverbrennung ist erforderlich, da der vollständige Ausbrand des Ofengases im Ofengefäß durch die Sauerstoffzufuhr nicht sichergestellt werden kann. Aufgrund der hohen Temperaturen des Ofengases erfolgt die Zündung, sobald dieses mit dem Luftsauerstoff in Kontakt kommt.

Zum Weiteren ist die Bildung von PCDD/F über die De-Novo-Synthese zu unterdrücken. In Elektrostahlwerken ist dies von besonderer Bedeutung, weil das Einsatzmaterial überwiegend aus durch Lacke und Öle verunreinigtem Stahlschrott besteht. Die Chlor- und Fluorbestandteile der Verunreinigungen, welche ins Ofenabgas gelangen, können während einer langsamen Abkühlung PCDD/F bilden. Die Mechanismen der Neubildung von PCDD/F werden in Anhang 1 ausführlich erläutert.

Am Austritt der Nachbrennkammer folgt häufig ein Quenchen zur schnellen Abkühlung des Abgases und Verkürzung der Verweilzeit des Ofenabgases im Bildungsfenster der PCDD/F zwischen 250 und 450 °C [13, 26]. Eine andere Alternative zur Vermeidung von PCDD/F-Emissionen ist der Einsatz von Adsorbentien zur Einbindung der gebildeten PCDD/F [13, 26]. Die Kühlung des Ofenabgases erfolgt in diesem Fall über einen wassergekühlten Abgaskanal und/oder ein Mischen mit Hallenluft. Eingesetzte Adsorbentien sind Aktivkohle, Braunkohlenkoks, Kalkhydrat oder Mischungen aus diesen Stoffen [13, 26]. Der Vorteil beim Einsatz der Adsorbentien ist, dass kein Wasser über das Quenchen verloren geht und der Dampfgehalt des Ofenabgases gering gehalten wird. Die Kühlung des Abgases muss erfolgen, da der Einsatz von Adsorbentien nur bei einer geringen Temperatur erfolgen kann, um ein Entzünden des Adsorbentien oder gar Explosionen im Abgassystem zu vermeiden [27]. Die Abgaswärme, welche über das Kühlwasser entkoppelt wird, wird über Kühlsysteme meist ungenutzt an die Umgebung abgeführt. Am Ende des Abgassystems wird in der Regel ein Gewebefilter zur Staubabscheidung eingesetzt [13].

1.2.4 Weiteres technisches Abgaswärmepotential in der Elektrostahlerzeugung

Derzeit erfolgt ein durchschnittlicher Energieeintrag von 690 kWh/t_{LS} in die Stahlschmelze von denen 140 kWh/t_{LS} über das Ofenabgas als Wärmeverlust aus dem Ofengefäß austreten [13]. Die momentan angewendete Nachverbrennung des Ofengases mit anschließendem Quenchen verdeutlicht, dass eine Abgaswärmerückgewinnung in Elektrostahlwerken momentan nicht implementiert ist. Zudem sieht auch das aktuelle Merkblatt der Europäischen Union zur bestverfügbaren Technik für die Stahl- und Eisenerzeugung keine Abgaswärmerückgewinnung in der Elektrostahlerzeugung vor [13].

In der gesamten Bundesrepublik sind aktuell nur zwei von 18 Elektrostahlwerken mit einem System zur Abgaswärmerückgewinnung ausgestattet. Es ergibt sich somit für die Elektrostahlerzeugung ein ungenutztes technisches Potenzial für die Entwicklung eines Verfahrens zur Abgaswärmerückgewinnung. Der Schwerpunkt der weiteren Betrachtungen wird folglich auf die Abgaswärmerückgewinnung von Elektrolichtbogenöfen gelegt.

Ein vertiefender Blick auf den Stand von Forschung und Technik in Bezug auf die Abgaswärmenutzung in der Elektrostahlerzeugung (Abschnitt 1.3) und bestehende Hemmnisse, welche die Implementierung von Abgaswärmerückgewinnungssystemen erschweren (Abschnitt 1.4), soll daher folgen. Es ist zu untersuchen weshalb das offensichtlich bestehende Abgaswärmepotenzial bisher in nur zwei Elektrostahlwerken genutzt wird.

1.3 Stand von Forschung und Technik der Abgaswärmerückgewinnung in der Elektrostahlerzeugung

Der aktuelle Stand der Technik sieht keine Abgaswärmerückgewinnung für Lichtbogenöfen vor. Jedoch ist das energetische Potenzial bereits erkannt worden und zwei entsprechende Anlagen sind innerhalb der Bundesrepublik Deutschland in Betrieb genommen und entsprechende Forschungsvorhaben durchgeführt worden. Einige der durchgeführten Forschungsarbeiten und die beiden bestehenden Industrieanlagen sollen an dieser Stelle analysiert werden und als Grundlage dienen, um Hemmnisse, welche bisher die Rückgewinnung der Abgaswärme an Lichtbogenöfen verhindern, herauszuarbeiten.

1.3.1 Forschungsprojekt Heat Recovery Steelmaking

Die Abgaswärmerückgewinnung in Elektrostahlwerken ist im Projekt Heat Recovery Steelmaking untersucht worden [16, 28]. Der Ansatz des Projektes ist es gewesen, die Abgaswärme mittels Wärmeübertragereinbauten in der Abgasleitung auszukoppeln, zu speichern und für die Stromerzeugung zu nutzen. Ein Schwerpunkt des Projektes hat auf der Untersuchung von möglichen Werkstoffen für die Abgaswärmeübertrager und unterschiedlichen Wärmespeichermedien gelegen [16, 28]. Es ist als Option für die Abgaswärmenutzung angenommen worden, dass in das Elektrostahlwerk ein Wärmespeicher mit einem Satttdampferzeuger bzw. Dampferzeuger für überhitzten Dampf integriert wird [16]. Der erzeugte Dampf mit einem Druck von 50 bar soll anschließend zum Antrieb einer Dampfturbine genutzt werden [16]. Zur Überbrückung der Stillstandszeiten des Ofens und Glättung des Abgaswärmestroms sind fünf Energiespeicherkonzepte basierend auf Phasenwechsel und sensibler Wärmespeicherung betrachtet worden [16].

Neben den Berechnungen zur Wärmespeicherung und -nutzung ist im April 2012 eine Pilotanlage bei den Stahlwerken Thüringen GmbH in Unterwellenborn installiert worden [16, 28, 29].

Die Aufgabe der Pilotanlage war die experimentelle Untersuchung der Erosions- und Korrosionswirkung des Ofenabgases auf die Abgaswärmeübertrager [16, 28]. Im Zuge von Versuchen sind vier Versuchswärmeübertrager aus mehreren Stahlwerkstoffen in der Direktabsaugung des Stahlwerkes installiert worden [16]. Als Wärmeträgermedium ist Salzschnmelze angewendet worden, da der Aufbau einer druckbeaufschlagten Versuchsanlage mit Wasser/Dampf-Kreislauf deren Auslegung nur unnötig verkompliziert hätte [16, 28]. Die Salzschnmelze hingegen weist eine höhere Energiespeicherdichte auf und kann bis zu einer Temperatur von 450 °C drucklos betrieben werden [16]. Die Sicherheitsrisiken bezüglich druckbeaufschlagter Teile entfallen, die Pilotanlage kann kleiner ausgeführt und einfacher bei der Thüringer Stahlwerken GmbH errichtet werden [16]. Der Verschleiß am Abgaswärmeübertrager wurde in Abhängigkeit der Salzschnmelzentemperatur im Bereich von 300 bis 380 °C untersucht [16].

Bereits während der Versuchskampagne sind Schäden am Abgaswärmeübertrager aufgetreten [16]. Die Standzeit des ersten Wärmeübertragers hat 61 Tage betragen, bevor eine Leckage zum Abbruch des Versuches geführt hat [16]. Es ist festgestellt worden, dass die Leckage auf die erosive Wirkung des staubbeladenen Ofenabgases zurückgeführt werden kann, weshalb die folgenden drei Versuchswärmeübertrager um einen Staubabweiser ergänzt worden sind [16]. Diese Wärmeübertrager sind anschließend zwei bis vier Monate lang betrieben worden, ohne dass weitere Leckagen aufgetreten sind [16]. Das Erosionsproblem konnte durch die Staubabweiser erfolgreich gelöst werden.

Neben dem Problem der Erosion an den Wärmeübertragerrohren ist es zu massiven Staubablagerungen und Korrosion bei allen Wärmeübertragern gekommen [16]. Trotz des Staubabweisers ist ein Materialabtrag von bis zu 0,64 mm/a bei einer Gasgeschwindigkeit von rund 15 m/s ermittelt worden [16]. Der Materialverlust an den Staubabweisern hat ungefähr 8 mm/a betragen [16]. Ohne den Staubabweiser steigt der Materialabtrag an den Rohren auf bis etwa 2 mm/a an [16]. Die Staubablagerungen auf den Wärmeübertragern sind nach zwei Monaten stellenweise bis zu 6 mm stark gewesen und ein durchschnittlicher Wert für die Belagbildung von 1,5 mm/Monat wurde ermittelt [16].

Es ist zum Projekt Heat Recovery Steelmaking anzumerken, dass Abgaswärmeübertrager in Elektrostahlwerken als Verschleißteile ausgelegt werden müssten und eine Schwachstelle des vorgeschlagenen Konzeptes darstellen [16]. Ein Beseitigen der Erosionseffekte durch Staubabweiser kann die Standzeit der Wärmeübertrager zwar verlängern, aber die korrosive Wirkung des Abgases trägt dennoch erheblich zu deren Verschleiß bei. Es ergibt sich ein Dilemma für die Anlagenauslegung. Zur Steigerung der Lebensdauer der Wärmeübertragerrohre müssten diese in ihrer Stärke überdimensioniert werden, was die Investitionskosten für die Abgaswärmenutzung auf der anderen Seite erhöht [16].

Die unterschiedlichen Optionen der Abgaswärmeverstromung sind mit einer Amortisationszeit von 4,4 bis 5,5 Jahren bewertet worden, wobei ein hoher Strompreis von 70 €/MWh_{el} angenommen worden ist [16]. Jedoch sind in der Stahlindustrie lediglich Amortisationszeiten von 3 bis 5 Jahren üblich [16]. Die untersuchten Abgaswärmenutzungskonzepte sind anscheinend zu aufwendig und kostenintensiv, um in Deutschland eingesetzt zu werden. Das Hauptproblem ist, dass der Einsatz von Abgaswärmeübertragern im Stahlwerk keine technisch leichte Aufgabe darstellt. Der Abgaswärmeübertrager stellt weiterhin in dem Konzept ein kritisches Bauteil dar, dessen Ausfall während des Betriebes nicht behoben werden kann.

1.3.2 Forschungsprojekt TESIN (thermische Energiespeicher für die Erhöhung der Energieeffizienz in Heizkraftwerken und Elektrostahlwerken)

Ein weiteres Forschungsprojekt zur Untersuchung der Abgaswärmerückgewinnung in Elektrostahlwerken ist das Projekt TESIN, welches vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., der Steag New Energies GmbH, der F.W. Brökelmann Aluminiumwerk GmbH & Co. KG, der Badische Stahl-Engineering GmbH und der Badische Stahlwerke GmbH durchgeführt worden ist [30]. Das Projekt ist vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) gefördert worden (Förderkennzeichen 03ESP011) und begann im Mai 2013 [31]. In Bezug auf die Elektrostahlwerke ist das Teilvorhaben C „Erstellung eines Referenzkonzepts und Potenzialanalyse für den Einsatz von Speichern in Elektrostahlwerken“ von Bedeutung [31]. Das Ziel des Teilvorhabens C ist es gewesen, einen sensibel/latent Wärmespeicher aus Salzschnmelze zu entwickeln. Die kontinuierliche Bereitstellung eines überhitzten Dampfmassenstroms aus der Abgaswärme zum Betrieb einer Dampfturbine sollte ermöglicht werden [32]. Zur Auskopplung der Abgaswärme wurden Heizflächen vorgesehen, welche von der Salzschnmelze durchströmt werden (Abbildung 7). Eine Mischung aus Kaliumnitrat, Natriumnitrit und -nitrat mit einem Erstarrungspunkt von 142 °C ist als Speichermaterial betrachtet worden und sollte innerhalb eines Temperaturbereiches von 225 °C bis 400 °C arbeiten (Abbildung 7).

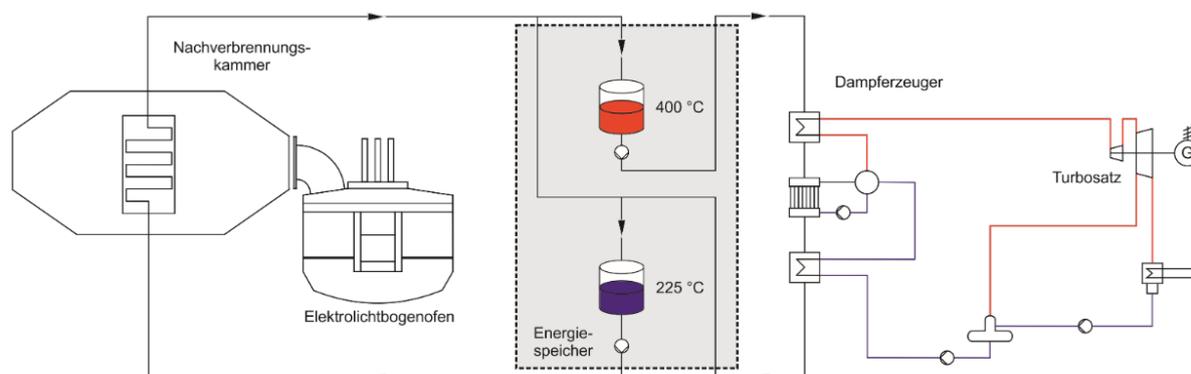


Abbildung 7: Anlagenkonzept des Teilvorhabens C im Projekt TESIN [32]

Ein Teil des Projektes TESIN ist die Bestimmung des Abgaswärmepotenzials bei der Badischen Stahlwerke GmbH gewesen, wozu Messungen von der Badische Stahl-Engineering GmbH im Abgassystem des Elektrolichtbogenofens durchgeführt worden sind [30]. Im zeitlichen Mittel beträgt die Abgastemperatur in der Nachbrennkammer des Lichtbogenofens 820 °C und der Volumenstrom des Ofenabgases 106.000 m³/h [32]. Das Potenzial der Wärmeauskopplung ist mit 10 MW_{th} beziffert worden und eine mögliche Stromerzeugung von 2,9 MW_{el} wurde erwartet [32]. Zum Ausgleich des schwankenden Abgaswärmestroms waren zwei kommunizierende Salzspeicher mit einem Gewicht von jeweils 70 t vorgesehen worden [32].

Nach der Potenzialanalyse und Grobauslegung des Prozesses ist das Teilprojekt C jedoch eingestellt und nicht weiter verfolgt worden. Die Gründe für die Aufgabe des Projektes waren die Größe der benötigten Salzspeicher und die erwarteten Schwierigkeiten beim Wiederaufstarten des Prozesses, sollte es zum vollständigen Erstarren der Salzschieme gekommen sein [33].

Aus dem Projekt TESIN ist zu schlussfolgern, dass für eine erfolgreiche Implementierung eines Systems zur Abgaswärmerückgewinnung die Größe des Wärmespeichers weiter reduziert werden muss. Das Ziel der weiteren Untersuchung muss es sein, ein Konzept zu entwickeln, welches eine bedeutend höhere Energiespeicherdichte als jene des Salzschiemenspeichers aufweist.

1.3.3 Die iRecovery-Technologie der Firma Tenova

Neben den vorgestellten Forschungsprojekten gibt es bereits zwei deutsche Elektrostahlwerke, die mit einem System zur Abgaswärmerückgewinnung ausgestattet sind. Die beiden Werke sind die Georgsmarienhütte GmbH in Georgsmarienhütte/Niedersachsen und die ESF Elbe-Stahlwerke Feralpi GmbH in Riesa/Sachsen [34]. In diesen Werken ist von der Firma Tenova jeweils ein Abgaswärmerückgewinnungssystem vom Typ iRecovery installiert worden und wird dort erfolgreich betrieben. Es ist zu untersuchen, warum das iRecovery-System nur in diesen beiden deutschen Elektrostahlwerken eingesetzt wird und bisher nicht an weiteren Standorten eingebaut worden ist bzw. welche Besonderheiten diese beiden Stahlwerke auszeichnen.

1.3.4 Georgsmarienhütte GmbH - iRecovery Level 1

Die Georgsmarienhütte GmbH ist ein Elektrostahlwerk in Georgsmarienhütte/Niedersachsen. Das Werk ist im Jahr 1856 als integriertes Hüttenwerk gegründet und bis zum Jahr 1994 als Hochofen/Konverter-Stahlwerk betrieben worden [35]. Im Jahr 1994 ist die Entscheidung getroffen worden, das Werk in ein Elektrostahlwerk umzuwandeln [35]. In Folge der Werksumstellung ist der Stahlkonverter durch einen 140 t-Gleichstrom-Elektrolichtbogenofen ersetzt worden [34]. Jedoch werden der ursprüngliche Kühlkamin des Stahlkonverters und einige Nebenanlagen weiter genutzt [36].

Im Jahr 2007 ist begonnen worden, den Kühlturm des alten Stahlkonverters in ein iRecovery-System Level 1 bzw. einen iRecovery Waste Gas Duct umzuwandeln [36]. Der iRecovery Waste Gas Duct lässt sich vereinfacht als Zwangsumlaufkessel zur Erzeugung von Satttdampf beschreiben (Abbildung 8). In den Rohr-Steg-Rohr-Wänden des Abgassystems wird Sattwasser mit einem Druck zwischen 13 und 23 bar teilweise verdampft [36]. Die Umlaufzahl des Systems variiert zwischen 8 und 20 [36]. Am Austritt des Abgassystems wird in einer Sammeltrömmel mit Tropfenabscheider der Satttdampf abgeschieden und das Sattwasser wieder rezirkuliert (Abbildung 8).

Um den Einbau von Wärmeübertragereinbauten in das Abgassystem und damit verbundene Erosions- bzw. Korrosionsprobleme zu vermeiden (Abschnitt 1.3.1), wird das Ofenabgas nur von der Eintrittstemperatur (max. 1800 °C) auf eine Temperatur von rund 650 °C heruntergekühlt [34]. Die Abgaswärme wird so ausschließlich über Wärmestrahlung an die Verdampferrohre übertragen. Dieses Vorgehen erlaubt die Rückgewinnung von ca. 42 % des gesamten Abgaswärmepotentials [34]. Die verbleibende Abgaswärme unterhalb der Temperatur von 650 °C wird weiterhin nicht genutzt.

Die Herausforderung den Batch-Betrieb des Lichtbogenofens mit Spitzen in der Dampferzeugung von 75 t/h zu verstetigen, ist mit der Integration von zwei Ruth-Dampfspeichern gelöst worden [36]. Es können in den Dampfspeichern bis zu 8 t Dampf zwischengespeichert und die kontinuierliche Dampfbereitstellung von 20 t/h gewährleistet werden [36].

Der erzeugte Satttdampf wird zur Vakuumerzeugung (7 t/h), der werksinternen Wärmeversorgung in den Wintermonaten (4 bis 7,5 t/h), der Speisewasservorwärmung (2 t/h) sowie zur Versorgung einer externen Luftzerlegungsanlage (3 t/h) genutzt [36]. Die Aufteilung der Dampfnutzung zeigt, dass der Satttdampf überwiegend werksintern, insbesondere für die Vakuumerzeugung, genutzt wird.

Es muss für die Implementierung des iRecovery Systems Level 1 eine ausreichend große Wärmenachfrage entweder werksintern oder in der näheren Umgebung des Stahlwerkes bestehen, um den erzeugten Satttdampf direkt nutzen zu können. Für viele Elektrostahlwerke in Deutschland ist dies jedoch nicht gegeben. Elektrostahlwerke, welche sich beispielsweise auf die Herstellung von Baustählen spezialisiert haben, betreiben keine Vakuumbehandlung oder Nebenanlagen mit einem signifikanten Prozessdampfbedarf. Es würde in diesen Werken nur die Deckung des Wärmebedarfes für die Gebäudeheizung oder die Versorgung von externen Wärmeabnehmern verbleiben. Die Nutzung des Dampfes zur Erzeugung von Eigenstrom wäre an diesen Standorten zu bevorzugen. Die Nutzung des Satttdampfes zur Stromerzeugung ist in Georgsmarienhütte jedoch nicht in Erwägung gezogen worden, da genügend Abnehmer für die direkte Dampfnutzung zur Verfügung stehen.

1.3.5 ESF Elbe-Stahlwerke Feralpi GmbH - iRecovery Level 2

In Riesa betreibt der italienische Stahlkonzern Feralpi Group ein Elektrostahlwerk, die Elbe Stahlwerke Feralpi GmbH, in welchem überwiegend Betonstahl erzeugt wird. Die Feralpi hat dort im Jahr 2014 ein iRecovery-System Level 2 in Betrieb genommen [34, 37].

Der Unterschied zum iRecovery-System Level 1 der Georgmarienhütte ist, dass hier ein zusätzlicher Rohrbündelwärmeübertrager (iRecovery Waste Heat Boiler) eingesetzt wird, um zusätzliche Abgaswärme unterhalb der Temperatur von 650 °C zurückzugewinnen (Abbildung 8). Es erfolgt zuerst der strahlungsdominierte Wärmeübertrag in der Nachbrennkammer (Level 1) und anschließend der konvektivdominierte Wärmeübertrag durch den Rohrbündelwärmeübertrager (Level 2) [34]. Das Ofenabgas wird mit beiden Wärmeübertragern auf eine Austrittstemperatur von ca. 200 °C abgekühlt. Die Bildung von Staubablagerungen auf den Wärmeübertragerrohren wird durch die Begrenzung der Eintrittstemperatur auf 650 °C in den Level 2 Rohrbündelwärmeübertrager und pneumatische Klopfer limitiert [34]. Das Erstarren sämtlicher Staubbestandteile wird somit sichergestellt. Die Beläge an den Wärmeübertragerrohren werden durch das Klopfen beseitigt und mittels eines Kettenförderers ausgeschleust [34, 38]. Die Neubildung von PCDD/F wird durch die schnelle Abkühlung des Ofengases auf 200 °C im Level 2 Rohrbündelwärmeübertrager begrenzt und zusätzlich wird vor dem Gewebefilter ein Aktivkohleadsorber eingedüst [37].

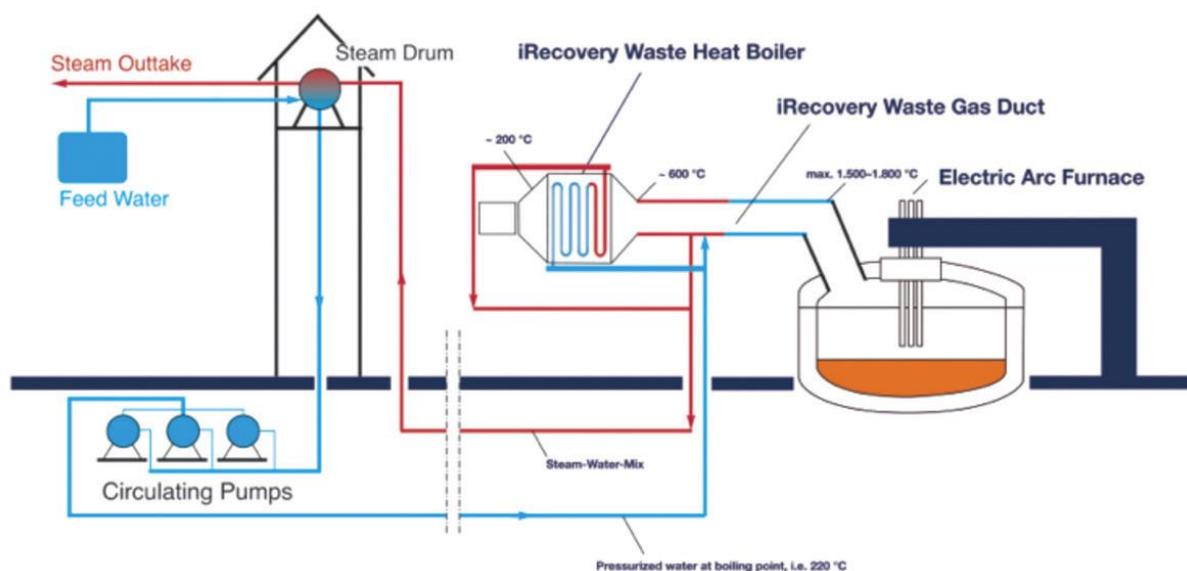


Abbildung 8: Schema des iRecovery-Systems von Tenova [34]

Insgesamt wird mit dem iRecovery Level 2 eine Abgaswärmerückgewinnung von 84 % erzielt [34]. Es werden durchschnittlich 25,3 MW_{th} ausgekoppelt und zur Erzeugung von Satttdampf mit einem Druck zwischen 27 und 35 bar verwendet [34]. Neben der Erweiterung des iRecovery-Systems ist ein weiterer Unterschied zur Georgsmarienhütte wie der erzeugte Satttdampf genutzt wird.

Das Elbe Stahlwerk produziert Baustahl, wodurch eine Vakuumbehandlung des Stahles nicht erforderlich ist. Es gibt daher keine nennenswerten werksinternen Verbraucher für den erzeugten Satttdampf. Allerdings kann in Riesa Satttdampf an die nahe gelegene Reifenfabrik Goodyear Dunlop Tires Germany GmbH geliefert werden [34, 37, 39].

Es ist dazu von den Stadtwerken Riesa eine 1,2 km lange Dampftrasse errichtet worden, welche den Satttdampf an die Übernahmestation des Heizkraftwerks Merzdorf leitet und von dort weiter zur Reifenfabrik [39]. An die Reifenfabrik werden 10 t/h geliefert [34, 38]. Der verbleibende Satttdampf im Umfang von ca. 20 t/h wird für den Antrieb eines ORC-Moduls der Firma Turboden genutzt [34, 38]. Das ORC-Modul wird mit Satttdampf einer Temperatur zwischen 228 und 245 °C versorgt und zur Verdampfung des Arbeitsmediums genutzt. Im Normbetriebszustand wird dem ORC-Modul eine Wärmeleistung von 13,5 MW_{th} zugeführt und damit eine elektrische Leistung von 2,56 MW_{el} zur Eigenstromversorgung des Stahlwerkes generiert, was einem Nettowirkungsgrad des ORC-Moduls von 18,9 % entspricht [38].

Das Elbe-Stahlwerk ist mit der Verbindung aus iRecovery-Systems Level 2 und ORC-Modul das erste Elektrostahlwerk weltweit, welches mit einer Anlage zur Abgaswärmerückverstromung ausgestattet worden ist [38]. Der Aufbau des beschriebenen Systems ist aber nur durch den Verkauf des Satttdampfes an die werksnahe Reifenfabrik finanzierbar gewesen [38]. Der Konzern Feralpi hatte zuerst die Installation des iRecovery-Systems Level 2 und ORC-Modul für sein Stahlwerk in Brescia/Italien vorgesehen [38].

Allerdings ließen sich dort trotz der staatlichen Subventionen von 60 €/MWh_{el} keine annehmbare Amortisationszeit realisieren und das System wurde stattdessen in Riesa aufgebaut, wo die Möglichkeit der direkten Nutzung des Satttdampfes durch die Reifenfabrik besteht [38]. Es ist somit festzuhalten, dass mit dem iRecovery-System eine reine Erzeugung von Eigenstrom wirtschaftlich nicht attraktiv ist und das System nur mit einer direkten Satttdampfnutzung wirtschaftlich betrieben werden kann. Es bleibt die Notwendigkeit von internen oder externen Wärmeabnehmern bestehen.

1.4 Hemmnisse für die Implementierung von Abgaswärmerückgewinnungssystemen in der Elektrostahlherstellung auf Basis bisheriger Projekte

Die Hemmnisse, welche die umfassende Abgaswärmenutzung in der Elektrostahlerzeugung derzeit verhindern, werden in diesem Abschnitt betrachtet und zusammengefasst. In der Literatur werden, je nach den getroffenen Annahmen für Anlagen zur alleinigen Abgaswärmerückverstromung an Lichtbogenöfen, Amortisationszeiten von 4 bis 6 Jahren genannt [16, 40]. In der Stahlerzeugung werden demgegenüber in der Regel nur Amortisationszeiten von maximal 5 Jahren toleriert [16].

1.4.1 Batch-Prozess

Aus dem Prozessablauf der Elektrostahlherstellung in den bestehenden Lichtbogenöfen leiten sich unmittelbar einige der Hemmnisse für die Abgaswärmerückgewinnung ab. Das schwerwiegendste Problem ist, dass die eingesetzten Lichtbogenöfen keinen kontinuierlichen Schmelzprozess erlauben.

Sobald während des Chargierens der Ofendeckel geöffnet wird, fällt die Temperatur des Gasstroms, welcher durch das Abgassystem gesaugt wird, rapide ab [41]. Es tritt in diesen Zeiten überwiegend kalte Hallenluft anstelle des heißen Ofengases in das Abgassystem ein. Weitere Schwankungen der Abgastemperatur treten auf, wenn der Lichtbogen ausgeschaltet wird, was durch Störungen im Ofenbetrieb hervorgerufen werden kann. Auf der anderen Seite steigt die Temperatur innerhalb des Abgassystems schlagartig an, sobald der Ofendeckel wieder geschlossen und der Lichtbogen gezündet wird. Temperaturgradienten von mehreren Hundert Grad Celsius innerhalb weniger Sekunden können beim Öffnen oder Schließen des Ofendeckels bzw. Ein- und Ausschalten des Lichtbogens beobachtet werden [41]. Ein System zur Abgaswärmerückgewinnung muss folglich in der Lage sein, auf die schnellen Änderungen der Abgasbedingungen zu reagieren und diese auszugleichen.

Es ist ein Wärmespeicher in das System zu integrieren, um die kontinuierliche Wärmenutzung zu ermöglichen. Die Anlagenkomplexität wird zwangsläufig erhöht. In bestehenden Anlagen wird die Herausforderung der Wärmespeicherung durch den Einsatz von Ruth-Dampfspeichern gelöst. Der maximale Betriebsdruck dieser Speicher ist auf 55 bar begrenzt, was einer Betriebstemperatur von 270 °C entspricht [42]. Die alleinige effiziente und wirtschaftliche Erzeugung von Eigenstrom wird mit diesen Anlagen aber nicht ermöglicht (vgl. Abschnitt 1.3.4 und Abschnitt 1.3.5).

1.4.2 Staubbeladung des Ofenabgases

Eine weitere Herausforderung stellt die hohe Staubbeladung des Ofenabgases dar. Die genaue Menge an Staub variiert von Charge zu Charge, aber es ist von einer Staubbildung zwischen 10 und 30 $\text{kg}_{\text{EAFD}}/\text{t}_{\text{HM}}$ auszugehen [13]. Die Zusammensetzung des Staubes wird vorwiegend von der Zusammensetzung des Einsatzmaterials (Schrott oder DRI) beeinflusst [43].

Die Bildung des Staubes folgt mehreren Entstehungspfaden. Zum Einem werden feine Bestandteile der Einsatzstoffe wie zum Beispiel Metallspäne von der Ofenabsaugung erfasst und abgesaugt [44]. Zum Anderen werden durch das Platzen von Gasblasen an der Oberfläche des Schmelzbades feine Tröpfchen aus flüssiger Schmelze gebildet, welche ebenfalls abgesaugt werden [44]. Als Letztes werden niedrigsiedende Metalle wie Zink und Blei im Lichtbogenofen verdampft. Beim Abkühlen im Abgassystem kondensieren diese wieder oder bilden beim Oxidieren in der Nachbrennkammer stabile Metalloxide [44, 45]. Weiterhin reicht die Temperatur des Lichtbogens von 3500 °C aus, um zusätzlich in geringen Mengen Eisen zu verdampfen [44]. In der Folge dieses Effektes werden feinste Partikel im Ofenabgas gebildet. Nach der Grobentstaubung sind noch Staubgehalte von bis zu 25 $\text{g}_{\text{EAFD}}/\text{m}^3_{\text{n,OG}}$ zu erwarten [41].

In Kombination mit den hohen Abgasgeschwindigkeiten im Abgassystem von bis zu 40 m/s resultiert eine hohe erosive Wirkung des Abgasstroms [29, 41]. Der Einsatz von Wärmeübertragereinbauten wie bei konventionellen Abhitzekesseln wird dadurch erheblich erschwert.

Es müssen Maßnahmen zum Schutz vor Erosion erfolgen [16] und die Bildung von Staubablagerungen an den Anlagen zur Abgaswärmeauskopplung ist zu berücksichtigen oder durch Reinigungseinrichtungen zu limitieren [34, 46, 46]. Andernfalls ist mit zunehmender Verschmutzung eine Verschlechterung des Wärmeübergangs oder gar das Verblocken des Abgaswärmeübertragers zu erwarten [46].

1.4.3 Chemische Zusammensetzung des Ofenabgases

Der Schrott für die Elektrostahlherstellung ist durch Farben, Lacke und Öle verunreinigt, welche ihrerseits Schadstoffe wie Halogene oder Schwefel enthalten. Diese Stoffe sind insofern für die Abgaswärmerückgewinnung problematisch, da sie während des Schmelzvorganges in die Gasphase übergehen und über das Ofenabgas ausgetragen werden. Im weiteren Verlauf des Abgassystems können die Bildung von PCDD/F, Hochtemperaturkorrosion oder Salzablagerungen erfolgen. Die Bildung von PCDD/F wird weitergehend im Anhang 1 diskutiert. Es ergibt sich aus der Notwendigkeit, die Neubildung der PCDD/F zu verhindern, eine Beschränkung des Abgaswärmepotentials durch das Quenchen.

Die Hochtemperaturkorrosion, welche überwiegend durch Halogene hervorgerufen wird, erschwert wiederum vor allem den Einsatz von Wärmeübertragereinbauten. Es müssen hochwertige Materialien für deren Bau eingesetzt werden oder eine Überdimensionierung erfolgen, um akzeptable Standzeiten zu erreichen [16]. Die Kosten für das Abgaswärmerückgewinnungssystem steigen und dessen Einsatz wird ökonomisch nicht mehr tragbar.

1.4.4 Mangelnde Wärmeabnehmer

Abhängig von Standort und Aufbau des jeweiligen Elektrostahlwerkes gibt es neben den prozessbedingten noch weitere Hemmnisse. Wie eingangs bereits beschrieben, gibt es in vielen Elektrostahlwerken keine nennenswerten internen Abnehmer für Prozessdampf oder Warmwasser. Eine Ausnahme bilden Elektrostahlwerke, welche sich auf die Herstellung von Edelstählen spezialisiert haben. Dort kann eine weitere Vakuumbehandlung des Stahls erforderlich sein. Zur Erzeugung des Vakuums kann Dampf aus der Abgaswärmerückgewinnung genutzt werden [14, 36]. Alle anderen Werke sind in Deutschland mit den marktverfügbaren Systemen abhängig vom Anschluss externer Wärmeverbraucher wie angrenzende Industriebetriebe oder Wohngebiete. Wenn diese Voraussetzungen nicht gegeben sind, ist die Erzeugung von Prozessdampf oder Warmwasser zur Abgaswärmennutzung keine Option und es kann keine akzeptable Wirtschaftlichkeit erzielt werden.

Eine weitere Herausforderung bei der Wärmeversorgung stellt die Notwendigkeit einer Redundanz dar. Während schlechten Marktlagen oder Revisionen des Werkes wird die Stahlproduktion gedrosselt oder gar vollständig eingestellt. Es muss aber dennoch die vertraglich vereinbarte Wärmemenge an externe Abnehmer geliefert werden.

Der Aufbau und Betrieb der Redundanz ist ein zusätzliches Problem bei der Versorgung von externen Wärmeabnehmern. Es wäre daher vorteilhaft, ein System zu erarbeiten, welches alleine durch die Abgaswärmerückverstromung die geforderte Wirtschaftlichkeit erreicht. Eine solche Anlage kann unabhängig von Wärmeabnehmern betrieben werden und das Standorthemmnis entfällt.

1.5 Ziel der Arbeit

In bisherigen Forschungsprojekten und Industrieanlagen sind bereits Optionen zum Einsatz von sensibel/latent arbeitenden Wärmespeichern in Elektrostahlwerken untersucht worden (Abschnitt 1.3). Jedoch haben technische Herausforderungen und zu lange erwartete Amortisationszeiten eine flächendeckende Einführung der Abgaswärmerückgewinnung zur alleinigen Eigenstromerzeugung in deutschen Elektrostahlwerken verhindert. Zum aktuellen Zeitpunkt sind in Deutschland deshalb nur die zwei genannten Elektrostahlwerke, Georgsmarienhütte und Riesa, mit einem System zur Abgaswärmerückgewinnung ihrer Lichtbogenöfen ausgestattet. Die Abgaswärmenutzung konnte dort nur realisiert werden, weil die interne oder externe Nutzung von Prozessdampf möglich ist. Ein System zur Abgaswärmerückgewinnung, welches alleinig zur Erzeugung von Eigenstrom eingesetzt wird, ist nach dem Stand der Recherche nicht marktverfügbar bzw. in Deutschland wirtschaftlich zu betreiben.

Es soll daher untersucht werden, ob durch den Einsatz der thermochemischen Wärmespeicherung mit den Vorteilen einer höheren Energiespeicherdichte und Arbeitstemperatur ein verbessertes Konzept zur Auskopplung, Speicherung und Nutzung der Abgaswärme für die Elektrostahlerzeugung entwickelt werden kann. Es wird erwartet, dass die Verwendung kleinerer Speicher ermöglicht, höhere Wirkungsgrade der Stromerzeugung erreicht und die Investitionskosten gesenkt werden können.

Zum Beginn der Arbeit soll auf Basis der aus der Literaturrecherche gewonnenen Erkenntnisse ein Referenzstahlwerk gefunden werden. Aufbauend auf den Prozessdaten und der Anlagengeometrie des Referenzstahlwerkes ist ein Retrofitkonzept zur Abgaswärmenutzung zu erarbeiten. Es sind anschließend für die Referenzanlage Verfahren zur Auskopplung, Speicherung und Nutzung der Abgaswärme zu erarbeiten. Die bestehende Anlagentechnik der Referenzanlage soll dabei möglichst nur minimal verändert werden. Die erarbeiteten Verfahrenskonzepte sind anschließend bezüglich ihres Aufwandes zur Implementierung zu beurteilen. Es ist das Verfahren auszuwählen, welches am besten den Anforderungen der Referenzanlage gerecht wird, und dieses weiter zu entwickeln. Es soll anschließend eine grundlegende Auslegung der relevanten Anlagen zur Auskopplung der Abgaswärme, des Wärmespeichers und der Abgaswärmenutzung erfolgen. Die grundlegenden Eigenschaften wie Größe der Anlagen sowie notwendige Massenströme sollen bestimmt werden, um auf deren Basis eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung anhand einer Amortisationsrechnung durchzuführen.

Die Abschätzung der Amortisationszeit unter Berücksichtigung der Investitions- und Betriebskosten soll zeigen, ob das erarbeitete Konzept eine wirtschaftlich umsetzbare Möglichkeit der Abgaswärmerückgewinnung für Elektrostahlwerke in Deutschland darstellt. Ein Vergleich der Vor- und Nachteile gegenüber anderen Projekten ist abschließend durchzuführen. Zudem ist aufzuzeigen, welche Themengebiete noch tiefgehender zu untersuchen sind und welches Potenzial weitere Veränderungen an der Anlagentechnik oder erweiterte Betrachtungen der Referenzanlage bieten können.

1.6 Bisherige Veröffentlichungen

Im Laufe der Bearbeitung des Forschungsthemas „Abgaswärmennutzung in der Stahlerzeugung mittels calciumbasierter thermochemischer Hochtemperaturenergiespeicherung“ ist der Arbeitsfortschritt in mehreren Veröffentlichungen und auf Konferenzen vorgestellt worden.

1. Vortrag und Konferenzbeitrag:

G. Hartfuß, M. Schmid, G. Scheffknecht: „Waste heat recovery for EAF steelmaking via calciumbased energy storage“; 4th European Steel Technology and Application Days; 24.-28. Juni 2019; Düsseldorf

2. Vortrag und Konferenzbeitrag:

G. Hartfuß, M. Schmid, G. Scheffknecht: „Anlagenkonzept zur Abwärmerückverstromung in der Elektrostahlerzeugung“; 29. Deutscher Flammentag; 17.-18. September 2019; Bochum

3. Fachbeitrag in der Zeitschrift „Prozesswärme“:

G. Hartfuß, M. Schmid, G. Scheffknecht: „Abwärmennutzung in Elektrostahlwerken mittels thermochemischer Hochtemperaturenergiespeicherung (ASTHOS), Prozesswärme 08/2019; Seite 27-38; 2019; ISSN: 2567-3742

4. Journalbeitrag in Steel Research International:

G. Hartfuß, M. Schmid, G. Scheffknecht: „Off-gas Waste Heat Recovery for Electric Arc Furnace Steelmaking Using Calcium Hydroxide (Ca(OH)₂ Dehydration“; steel research international vo. 2000048; Seite 1-8; 2020

DOI: <https://doi.org/10.1002/srin.202000048>

2 Referenzanlage und deren Abgaswärmepotential

Während der Recherche zu Informationen für die Auslegung des Systems zur Abgaswärmerückverstromung wie Abgaswerte oder Anlagendimensionen hat sich gezeigt, dass die alleinige Verwendung von Literaturdaten nicht zielführend ist. Die meisten Veröffentlichungen stellen nur Abgasmesswerte für ein oder zwei Schmelzzyklen dar und geben nur unvollständige Werte für die Bestimmung des Abgaswärmepotenzials wieder [16, 47]. Weiterhin werden kaum die Geometrien der Abgassysteme beschrieben. Es ist erforderlich geworden, eine Kooperation mit einem Industriepartner zu schließen, um reale ausführliche Abgasmesswerte zu erhalten und definierte Geometrien für das Abgassystem eines Elektrostahlwerkes verwenden zu können. Aus Gründen der Geheimhaltung wird der Industriepartner in dieser Arbeit jedoch nicht genannt. Die Anfrage zur Kooperation ist im Sommer 2017 gestellt worden. Nach internen Abstimmungen seitens des Anlagenbetreibers konnte im Dezember 2017 der Datenaustausch erfolgen und mit der Auslegung des Prozesses begonnen werden.

2.1 Betrachtung der Referenzanlage

Bei der Referenzanlage handelt es sich um einen Lichtbogenofen, welcher zur Herstellung von Baustahl verwendet wird. Während jeder Ofencharge werden zwei Körbe chargiert. Jeder Schrottkorb enthält als Einsatzmaterial Stahlschrott und Kalk für die Schlackebildung. In geringem Maße kommt auch DRI zum Einsatz. Die Abstichttemperatur des Stahls liegt bei ca. 1600 °C. Entscheidend für die Abgaswärmenutzung der Referenzanlage ist die direkte Absaugung des heißen Ofengases über das vierte Loch im Ofendeckel. Die Absaugleistung der Direktabsaugung liegt bei maximal 150.000 m³/h. Das Ofengas wird über den Ofenkrümmer in die wassergekühlte Nachbrennkammer gesaugt (Abbildung 6). Unverbrannte Ofengaskomponenten (vorwiegend CO) werden durch die Zufuhr von Hallenluft über den Krümmerspalt nachverbrannt (Abbildung 6). Die Temperatur des Abgases steigt während der Nachverbrennung zeitweise auf über 1500 °C (Abbildung 10). Die Kühlleistung durch die Wärmeabgabe an die wasserdurchströmten Rohr-Steg-Rohr-Wände der Nachbrennkammer beträgt maximal 22 MW_{th} und im Durchschnitt rund 10 MW_{th}.

Die Nachbrennkammer hat eine Höhe von 12,5 m und eine Breite von 2,5 m, wobei der Boden eine Neigung von 50° aufweist (Abbildung 9). Über der Nachbrennkammer verläuft die Kranbahn zum Verfahren der Schrottkörbe und vor und hinter der Nachbrennkammer schließen unmittelbar die Arbeitsbereiche der Schmelz- und Gießhalle an. Der Austritt der Nachbrennkammer ist verengt und es wird das Ofenabgas scharf umgelenkt (Abbildung 9). Grober Staub wird über die Fliehkraftwirkung abgeschieden und in der Umlenkung gesammelt (Abbildung 9).

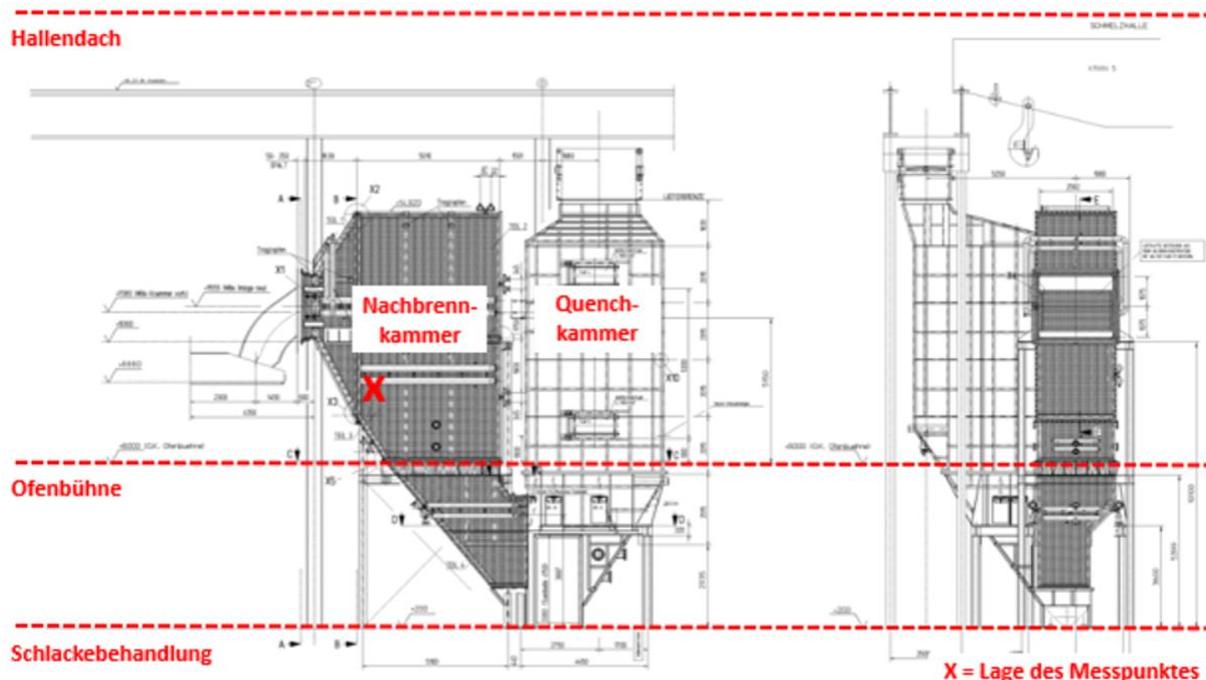


Abbildung 9: Nachbrenn- und Quenchkammer der Referenzanlage mit den Arbeitsebenen

Nach der Umlenkung bzw. Grobstaubabscheidung folgt eine Aufweitung des Abgassystems und es schließt sich die Quenchkammer an (Abbildung 9). Die Querschnittaufweitung bzw. Reduktion der Strömungsgeschwindigkeit verhindert ein Aufwirbeln des Grobstaubes. Der verbleibende Staubgehalt nach der Grobstaubabscheidung beträgt durchschnittlich noch $20 \text{ g}_{\text{EAFD}}/\text{m}^3$. Das Ofenabgas hat an diesem Punkt eine Temperatur oberhalb von $700 \text{ }^\circ\text{C}$, wenn im Ofen geschmolzen wird.

Zur Vermeidung der Neubildung von PCDD/F wird anschließend das Ofenabgas mit Wasser gequenchet. Das Ofenabgas wird schnellstmöglich auf eine Temperatur von ca. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die eingesetzte Menge des Sprühwassers ist über die Ausgangstemperatur der Quenchkammer so geregelt, dass das Wasser vollständig verdampft. Es werden in der Quenchkammer mehrere Wasserdüsen genutzt, welche im Mittel $16 \text{ m}^3/\text{h}$ verbrauchen. Die Größe der Quenchkammer ist vergleichbar mit der Nachbrennkammer (Abbildung 9).

Das abgekühlte Ofenabgas wird nach der Quenchkammer aus der Schmelzhalle über das Hallendach geleitet. Die verwendete Heißgasleitung bzw. Dachleitung hat einen Durchmesser von rund 2 m . Im weiteren Verlauf erfolgt auf dem Dach die Mischung des gequenchten Ofenabgases mit Hallenluft in der Heißgasleitung (vgl. Abbildung 6). Die Mischung des Abgases mit Hallenluft bewirkt eine weitere Abkühlung und Senkung der spezifischen Staubbelastung. Im Mittel liegt der Volumenstrom der Hallenabsaugung bei $650.000 \text{ m}^3/\text{h}$. Als letzte Reinigungsstufe folgt das Filterhaus mit den Gewebefiltern (Abbildung 6). Im Filterhaus sind zur Abscheidung des verbliebenen Feinstaubes Schlauchfilter installiert.

Der Einsatz von Adsorbentien zur Einbindung von PCDD/F ist an der Referenzanlage nicht vorgesehen. Die Reingaswerte liegen mit dem beschriebenen System zur Abgasnachbehandlung bereits unter den gesetzlich geforderten 4 mg/m_n^3 für Staub und $0,1 \text{ ng TE/m}_n^3$ für PCDD/F.

Es zeigt sich aus dieser Erläuterung der Referenzanlage, dass die Auskopplung der Abgaswärme möglichst nahe am Ofen erfolgen muss, um die Wärmeabfuhr über die wassergekühlten Wände der Nachbrennkammer zu minimieren. Des Weiteren wird die Wichtigkeit des Quenchens des Ofenabgases zur Vermeidung der PCDD/F-Bildung deutlich. Eine Umstellung auf den Einsatz von Adsorbentien zur Vermeidung der PCDD/F-Emissionen soll an dieser Stelle nicht beurteilt werden. Das Quenchen des Abgases soll weiterhin zur Unterbindung der De-Novo-Synthese erfolgen. Ebenfalls ist nun bekannt, dass Staubbeladungen von $20 \text{ g}_{\text{EAFD}}/\text{m}_n^3$, selbst nach der Grobstaubabscheidung noch auftreten. Eine weitere Herausforderung ist der geringe Bauraum, welcher in der Referenzanlage zur Verfügung steht. Es handelt sich um ein sehr kompaktes System mit kaum freiem Bauraum in unmittelbarer Nähe des Abgassystems. Innerhalb der Halle ist kein nennenswerter Platz für Anlagen zur Abgaswärmerückgewinnung verfügbar. Die benötigte zusätzliche Anlagentechnik muss idealerweise auf dem Dach oder außerhalb der Werkshalle installiert werden. Anderenfalls sind umfangreiche Umbauarbeiten erforderlich.

2.2 Abgasmesswerte und -wärmepotential am Referenzlichtbogenofen

Zum Schmelzen des Einsatzmaterials und dem Überhitzen der Stahlschmelze wird im Referenzstahlwerk ein mittlerer Energieeinsatz von 600 bis 700 kWh/t_{LS} aufgewendet, wobei rund 55 % dieser Energie durch elektrischen Strom über den Lichtbogen zugeführt werden. Im Durchschnitt hat der Lichtbogen der Referenzanlage eine elektrische Wirkleistung von ca. 56 MW_{el}. Die verbleibenden 45 % Energiezufuhr werden durch den Abbrand von Stahlbegleitstoffen, den Einsatz von Kohlenstoff oder Erdgas sowie durch die Nachverbrennung von Ofengasen innerhalb des Ofengefäßes aufgebracht. Allerdings werden lediglich 385 kWh/t_{LS} bzw. 58,5 % der eingesetzten Energie für das Schmelzen und Überhitzen des Stahls benötigt. Die restliche Energie ist derzeit als Verlust anzusehen, wobei 18,4 % des Energieeinsatzes über das Abgas, 11,4 % über die Schlacke und weitere 8,1 % über die Wasserkühlung verloren gehen [48]. Es wird also mit der Betrachtung des heißen Ofenabgases der größte Wärmeverlust untersucht.

Für die Prozessauslegung des Abgaswärmenutzungskonzeptes müssen die Abgaskennwerte anhand von gemessenen zeitlichen Verläufen untersucht werden. Die hier verwendeten Messdaten sind im Rahmen eines früheren Projektes seitens des Anlagenbetreibers aufgezeichnet und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt worden (Abbildung 10).

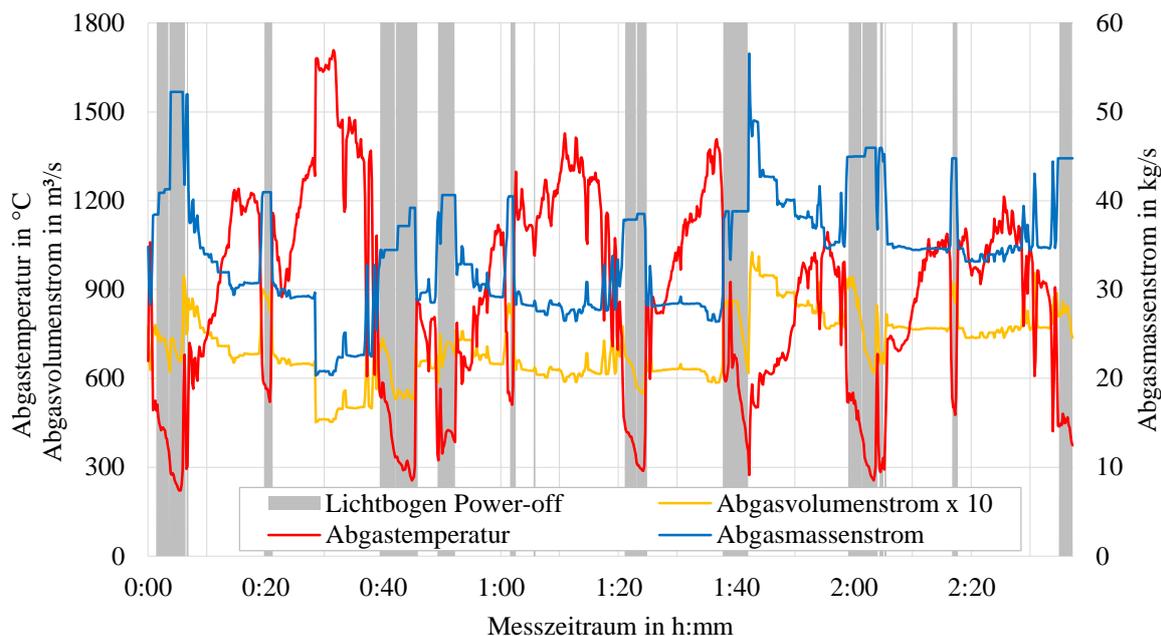


Abbildung 10: Zeitliche Verläufe für die Abgastemperatur und Volumenstrom nach den Messungen des Anlagenbetreibers

Die Messungen spiegeln einen Punkt im Abgassystem wieder, an dem bereits ein Drittel nach Nachbrennkammer vom Ofenabgas passiert worden ist (Messstelle in Abbildung 9). Es ist bereits ein Teil der strahlungsdominierten Wärmeabgabe an die wassergekühlten Wände der Nachbrennkammer in dieser Betrachtung enthalten. Die zeitliche Auflösung der verwendeten Messdaten beträgt zehn Sekunden pro Messwert.

Der Temperatur- und Massenstromverlauf zeigen die großen Fluktuationen, die beim batchweisen Schmelzprozess im Lichtbogenofen auftreten und die hohen Temperaturen innerhalb der Nachbrennkammer. Beim Zünden des Lichtbogens (Ende der grauen Bereiche/Abbildung 10) steigt die Abgastemperatur schlagartig auf über 600 °C an. Im Verlauf des Schmelzprozesses erhöht sich die Temperatur weiter auf mindestens 1200 °C und es werden Höchsttemperaturen von bis zu 1708 °C (0:31:40/Abbildung 10) erreicht. Während des Schmelzens schwankt der Abgasmassenstrom zwischen 20 und 42 kg_{OG}/s (Abbildung 10). In den Power-off Zeiten fällt die Abgastemperatur rapide ab (graue Bereiche/Abbildung 10). Innerhalb von zehn Sekunden können Temperaturänderungen von bis zu 520 °C auftreten (0:01:20/Abbildung 10).

Der schnelle Abfall tritt auf, da nach dem Ausschalten des Lichtbogens der Ofendeckel geöffnet wird und schlagartig kalte Hallenluft in das Abgassystem eintritt. In den Power-off Zeiten sinkt die Temperatur in der Nachbrennkammer auf bis zu 219 °C ab (0:05:30/Abbildung 10). Zeitgleich steigt der Massenstrom wegen der höheren Dichte des kalten Gasstroms auf bis zu 56,5 kg_{OG}/s (1:41:10/Abbildung 10).

Im Durchschnitt des gesamten Zeitbereiches liegt die Abgastemperatur an der Messstelle bei 876 °C und der Abgasmassenstrom bei 34 kg_{OG}/s. Die zu entwickelnde Anlage zur Abgaswärmehückgewinnung muss den schnellen Temperatur- und Massenstromschwankungen standhalten bzw. diese ausgleichen können.

Im Weiteren ist aus Abgastemperatur- und Massenstromverlauf das nutzbare Abgaswärmepotenzial \dot{Q}_{OG} zu berechnen. Die obere Temperatur des Dioxinbildungsfensters von 600 °C stellt die Grenze für die zulässige Abgaswärmeauskopplung dar. In den Betriebszuständen, in denen diese Temperatur unterschritten wird, ist die Abgaswärmeauskopplung unzulässig. Sobald das Abgas die 600 °C erreicht, muss das Quenchen erfolgen. Die Anforderung der Mindesttemperatur vor dem Quenchen von 600 °C ist in Abstimmung mit dem Betreiber der Referenzanlage festgelegt worden, um die Neubildung von PCDD/F sicher zu vermeiden. Die Berechnung des nutzbaren Abgaswärmepotenzials \dot{Q}_{OG} ergibt sich somit wie folgt (Gleichung 1). Die spezifische Wärmekapazität des Ofenabgases $c_{p,m,OG}$ wird entsprechend der Zusammensetzung des Abgases (siehe Tabelle 1) und den spezifischen Wärmekapazitäten der einzelnen Gaskomponenten bestimmt, wobei Stoffdaten der Quelle [49] verwendet werden.

$$\dot{Q}_{OG} = \begin{cases} \dot{m}_{OG} \cdot c_{p,m,OG} (\vartheta_{OG} - 600 \text{ °C}) & , \text{ wenn } \vartheta_{OG} > 600 \text{ °C} \\ 0 & , \text{ wenn } \vartheta_{OG} < 600 \text{ °C} \end{cases} \quad (1)$$

Zur weiteren Berechnung wird die spezifische Wärmekapazität des Abgases benötigt, welche von der Zusammensetzung des Ofenabgases abhängt. Der Anlagenbetreiber hat allerdings keine Messwerte der Abgaszusammensetzung innerhalb der Nachbrennkammer vorliegen. Im Zuge des Emissionsschutzes werden seitens des Anlagenbetreibers lediglich die Reingaswerte nach dem Gewebefilter überwacht. Die chemische Zusammensetzung des Ofenabgases in der Nachbrennkammer muss deshalb auf Basis von Literaturdaten angenommen werden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Angenommene Abgaszusammensetzung des Lichtbogenofens am Austritt der Nachbrennkammer auf Basis von [16] und [47]

Abgaskomponente	N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ O
Vol.-%	70	10	15	5

Es ergibt sich mit der Einschränkung der Mindesttemperatur von 600 °C ein nutzbares Abgaswärmepotenzial für den Lichtbogenofen zwischen 0 MW_{th} während des Chargierens oder Abstechens und 31,8 MW_{th} während des Schmelzens (0:31:30/Abbildung 11). Im zeitlichen Mittel ist ein Abgaswärmepotenzial von 13,29 MW_{th} auf einem Temperaturniveau von 600 °C nutzbar.

Es gibt somit für diesen Lichtbogenofen ein signifikantes Potenzial zur Auskopplung der Abgaswärme und Erzeugung von Eigenstrom für das Elektrostahlwerk. Zudem wird deutlich, dass mit der Sattdampferzeugung das exergetische Potenzial, welches die hohe Temperatur des Ofenabgases bietet, nicht voll ausgeschöpft wird (vgl. Abschnitt 1.3.3).

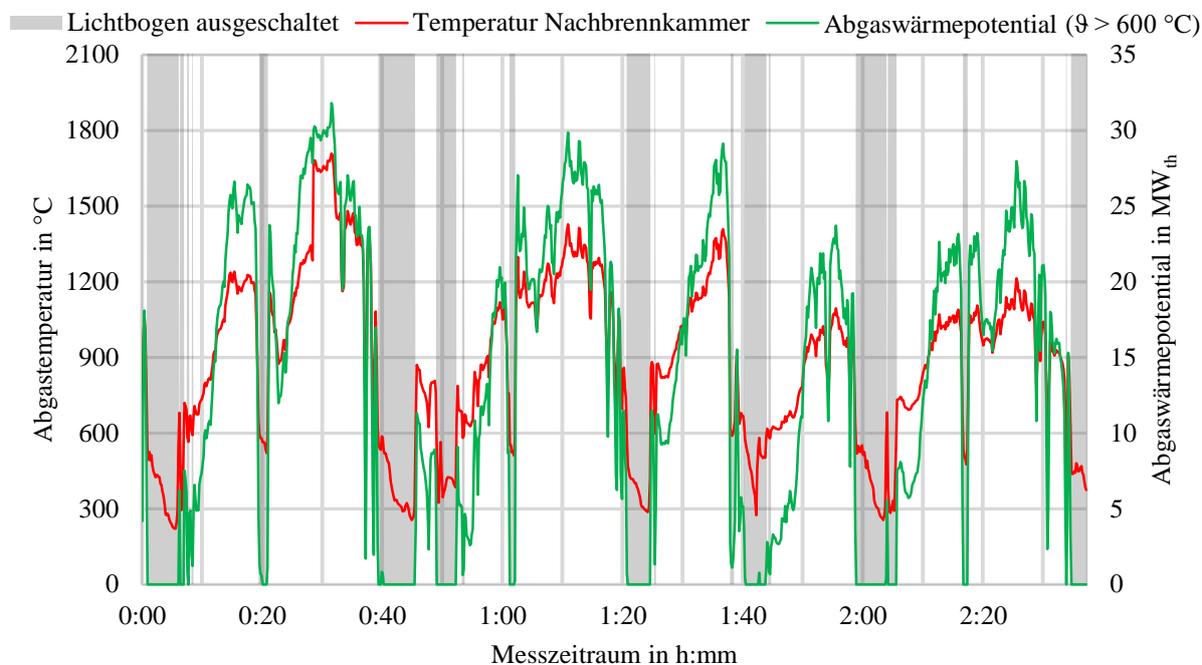


Abbildung 11: Abgaswärmepotential des Lichtbogenofens oberhalb einer Temperatur von 600 °C

3 Grundlagen der thermochemischen Wärmespeicherung

Nachdem Abgaswärmepotenzial und Temperaturniveau bekannt sind, sollen in diesem Abschnitt kurz die Grundlagen der thermochemischen Wärmespeicherung erläutert werden. Der Abschnitt erhebt keinen Anspruch auf eine vollständige Erläuterung der thermochemischen Wärmespeicherung. Es sollen nur jene Aspekte betrachtet werden, welche notwendig sind, um die Funktion der thermochemischen Wärmespeicherung, die Kriterien für die Auswahl des Wärmespeichermaterials und die spätere Anlagenauslegung zu verstehen. Für weiterführende Informationen wird auf die Fachliteratur verwiesen [50, 51]. Es werden grundsätzlich drei Wärmespeichertypen unterschieden, deren wesentliche Eigenschaften in Tabelle 2 zusammengefasst sind.

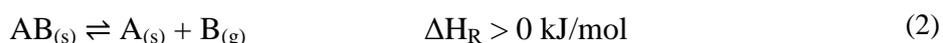
In den bisherigen Konzepten sind ausschließlich sensibel/latentarbeitende Wärmespeicher eingesetzt worden (Abschnitt 1.3). Die Beladung des Wärmespeichers erfolgt in diesem Wärmespeichertyp über das Erwärmen des Speichermaterials, einem anschließenden Phasenwechsel und ggf. Überhitzung des Wärmespeichers. Zur Entladung des Speichers wird das Speichermaterial abgekühlt und der Phasenwechsel umgekehrt.

Im Unterschied zu sensibel oder latenten Wärmespeichern nutzen thermochemische Wärmespeichermaterialien endotherme Stoffumwandlungen zur Einspeicherung der Wärme. Das Wärmespeichermaterial wird während der Beladung zersetzt und in einen anderen Stoff umgewandelt.

Tabelle 2: Eigenschaften unterschiedlicher Wärmespeichertypen im Überblick [51–53]

Wärmespeicherart	Sensibel	Latent	Thermochemisch
Energiespeicherdichte	< 50 kWh/m ³	50 - 100 kWh/m ³	250 - 400 kWh/m ³
Speicherwirkungsgrad	50 - 90%	75 - 90 %	75 - 100 %
Arbeitstemperatur	< 1000 °C	< 500 °C	< 1500 °C
Anlagenkomplexität	gering	mittel	hoch
Technische Reife	hoch	mittel	gering
Kosten	0,1 – 10 €/kWh	10 – 50 €/kWh	8 – 100 €/kWh

Es werden reversible Reaktionsmechanismen genutzt, um möglichst verlustfrei über mehrere Zyklen Wärme speichern und wieder freigeben zu können. Der wesentliche Vorteil in der Nutzung chemischer Umwandlungsprozesse liegt in der deutlich höheren Energiespeicherdichte, welche sich aus der Nutzung der Reaktionsenthalpie ergibt (Tabelle 2). Des Weiteren sind thermochemische Wärmespeicher in der Lage, bedeutend höhere Arbeitstemperaturen im Vergleich zu latent arbeitenden Wärmespeichern zu realisieren (Tabelle 2). Die Arbeitstemperatur wird durch die Lage des chemischen Gleichgewichtes des Reaktionsmechanismus bestimmt, welche ein wichtiges Entscheidungskriterium für das Einsatzgebiet des Speichermaterials ist. Das chemische Gleichgewicht ist von Druck und Temperatur abhängig. Gas-Feststoff-Reaktionen bieten sich für die thermochemische Wärmespeicherung an (Gleichung 2), weil die Trennung der Reaktionsprodukte $A_{(s)}$ und $B_{(g)}$ nach der Speicherbeladung bei diesem Reaktionstyp einfach zu realisieren ist.



Nach der Trennung der Reaktionsprodukte ist es theoretisch möglich, das Wärmespeichermaterial unendlich lange zu lagern und die Reaktionsenthalpie im Reaktionsprodukt $A_{(s)}$ zu speichern. Bei einer längeren Speicherdauer oder Abkühlung der Reaktionsprodukte $A_{(s)}$ und $B_{(g)}$ geht jedoch der sensible Anteil des Wärmeeintrages verloren und der Speicherwirkungsgrad sinkt.

Eine weitere Herausforderung stellt die Zyklenbeständigkeit des Wärmespeichermaterials dar [54]. Während den Be- und Entladezyklen kann sich aufgrund von Sintereffekten die Reaktivität des Wärmespeichermaterials verändern [54]. Ein weiteres Problem kann der Abrieb sein, wenn partikelförmiges Wärmespeichermaterial genutzt wird. Wärmespeicherpartikel mit verringerter Korngröße können in diesem Fall aus dem Reaktorsystem ausgetragen werden oder zu Verblockungen führen [54]. Es muss möglichst ein Austausch des Wärmespeichermaterials vorgesehen werden, um die Funktion des Wärmespeichers langfristig aufrecht zu erhalten.

Eine weitere Herausforderung beim Einsatz thermochemischer Wärmespeicher ist, dass Anlagenkonzepte erforderlich sind, welche neben der Wärmeübertragung, eine Führung der Stoffströme zum Trennen und Mischen der Reaktionspartner sowie dem Materialaustausch ermöglichen [51]. Die Wärmespeichersysteme können in offene und geschlossene Systeme unterschieden werden. Bei den offenen Systemen geht das gasförmige Reaktionsprodukt während der Beladung verloren und muss für Speicharentladung ersetzt und erneut zugeführt werden. Es ist möglich das Wärmespeichermaterial in einem offenen System direkt im Kontakt mit dem Wärmeträger (Abgas oder Dampf) zu beladen. Jedoch ist der Verlust des gasförmigen Reaktionsproduktes auszugleichen und es erfolgt ein Wärmeverlust. Dem gegenüber werden bei geschlossenen Systemen beide Reaktionsprodukte gespeichert. Der Stoffverlust wird vermieden, aber zusätzliche Anlagentechnik wird erforderlich. Der technische Aufwand ist in beiden Fällen höher als bei sensibel- oder latentarbeitenden Wärmespeichern. Die aufwändigere Anlagentechnik ist ein Grund, weshalb die thermochemische Wärmespeicherung in der Industrie noch nicht als etablierte Technik anzusehen ist.

In Bezug auf den untersuchten Anwendungsfall des Elektrostahlwerkes wird erwartet, dass die höhere Energiespeicherdichte von thermochemischen Wärmespeichern entscheidende Vorteile gegenüber den bereits beschriebenen Konzepten mit sich bringt (vgl. Abschnitt 1.3). Die höhere Energiespeicherdichte und Arbeitstemperatur sollen kleinere Wärmespeicher ermöglichen und den Wirkungsgrad der Eigenstromerzeugung verbessern. Eine Gegenüberstellung der Speichergrößen eines sensiblen Energiespeichers im Vergleich zu einem thermochemisch arbeitenden Wärmespeicher ist für die Referenzanlage bereits in [55] diskutiert worden. Der Nachteil der komplexeren Prozessführung soll abgewogen werden.

3.1 Auswahl des Wärmespeichermaterials

Die Auswahl des Wärmespeichermaterials hat entsprechend den Abgaswerten der Referenzanlage zu erfolgen (vgl. Abbildung 10 und Tabelle 1). Es ist eine Abnahme der Reaktivität des Wärmespeichermaterials mit steigender Zahl der Be- und Entladezyklen zu erwarten. Die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die -umsätze sinken und die Energiespeicherdichte nimmt ab. Zum Ausgleich dieses Effektes muss ein kontinuierlicher Austausch zwischen altem, verbrauchtem durch neues, chemisch aktives Wärmespeichermaterial vorgesehen werden. Zur Vermeidung von zusätzlichen Abfall- oder Deponiematerial soll für das Elektrostahlwerk ein Wärmespeichermaterial gewählt werden, welches in der Stahlerzeugung weiter genutzt werden kann.

Die vielversprechendste Option ist hier der Einsatz von calciumbasierten Wärmespeichermaterialien. Nach dem derzeitigen Stand der Technik werden in der Bundesrepublik Deutschland bis zu $60 \text{ kg}_{\text{CaO}}/\text{t}_{\text{LS}}$ zur Schlackebildung in der Elektrostahlerzeugung eingesetzt [23].

Der Kalk, welcher bei der Beladung von calciumbasierten Wärmespeichermaterial gebildet wird, kann aus dem Wärmespeicher abgezogen und in den Lichtbogenofen zurückgeführt werden. Zum Austausch wird entsprechend neues Wärmespeichermaterial zugeführt. Es fällt durch die interne Verwertung des Kalkes somit keine Abfallmasse an.

Als calciumbasierte Wärmespeicher sind zwei Materialien in Erwägung zu ziehen. Die beiden sind Calciumcarbonat (CaCO_3) und Calciumhydroxid (Ca(OH)_2). Die Eigenschaften der beiden Materialien sind näher zu analysieren, um das geeignete Wärmespeichermaterial für den Referenzfall auszuwählen.

3.1.1 Calciumcarbonat

Calciumcarbonat (CaCO_3) oder vereinfacht Kalkstein ist ein natürlich vorkommendes Gestein, welches zu den meist abgebauten Mineralien der Welt zählt. Der Abbau erfolgt an den Lagerstätten in der Regel im großen Maßstab im Tagebau und entsprechend gering fallen die Materialkosten mit $15 \text{ €/t}_{\text{CaCO}_3}$ aus [56]. Die Verwendung von Kalkstein als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Branntkalk (CaO) ist seit vielen Jahrhunderten bekannt. Während des Kalkbrennens wird Kalkstein auf Temperaturen oberhalb von 1100 °C erhitzt und thermochemisch zersetzt bzw. kalziniert (Gleichung 3).



Es entstehen beim Brennprozess Branntkalk und CO_2 . Branntkalk ist ein sehr reaktives Material, welches unter anderem als Bindemittel im Baugewerbe oder zur Herstellung von Löschkalk genutzt wird. Wird dem Branntkalk auf niedrigen Temperaturen wieder CO_2 zugeführt, karbonatisiert dieser erneut zu CaCO_3 und die Reaktionsenthalpie der Kalzinierung wird freigegeben (Gleichung 3). Der reversible Reaktionsmechanismus aus Kalzinierung und Karbonatisierung kann zur thermochemischen Wärmespeicherung genutzt werden. Der Vorteil dieses Reaktionspaares liegt in seiner hohen Reaktionsenthalpie und damit verbunden Energiespeicherdichte. Die Reaktionsenthalpie beträgt, bei einer Temperatur von 600 °C , $171,2 \text{ kJ/mol}_{\text{CaCO}_3}$ was einer Energiespeicherdichte von $2,34 \text{ GJ/m}^3$ bei vollständigem Stoffumsatz entspricht [57].

Zur Untersuchung der Eignung von CaCO_3 als Wärmespeichermaterial für die Referenzanlage ist zu betrachten, welche Temperatur erforderlich ist, um das CaCO_3 zu kalzinieren bzw. thermochemisch mit Wärme zu beladen. Es ist zwischen der indirekten und direkten Beladung des CaCO_3 zu unterscheiden. Im Falle der direkten Beladung im Kontakt mit dem Ofenabgas ist eine Veränderung des CO_2 -Partialdruckes nicht möglich, sondern es wird dieser durch die Zusammensetzung des Ofenabgases vorgegeben (Tabelle 1).

Beim direkten Beladen muss vom Überschreiten der Gleichgewichtstemperatur bei einem Partialdruck von rund 0,15 bar, entsprechend der CO_2 -Konzentration von 15 Vol.-%, im Ofenabgas ausgegangen werden (Tabelle 1). Das chemische Gleichgewicht der Kalzinierung ist dahin gehend zu überprüfen (Abbildung 12). Demgegenüber kann bei einer indirekten Beladung der CO_2 -Partialdruck über die Anlagenauslegung beeinflusst werden. Die Kalzinierung ist entsprechend dem chemischen Gleichgewicht nach Barin bei 600 °C nur möglich, wenn der CO_2 -Partialdruck unter 0,0028 bar liegt (Abbildung 12) was einer CO_2 -Konzentration von 0,28 Vol.-% entspricht. Es kann somit bei einer direkten Beladung des CaCO_3 nicht das vollständige Abgaswärmepotential ausgenutzt werden. Die Kalzinierung wäre erst bei einer Temperatur oberhalb von 780 °C möglich (vgl. Tabelle 1 und Abbildung 12).

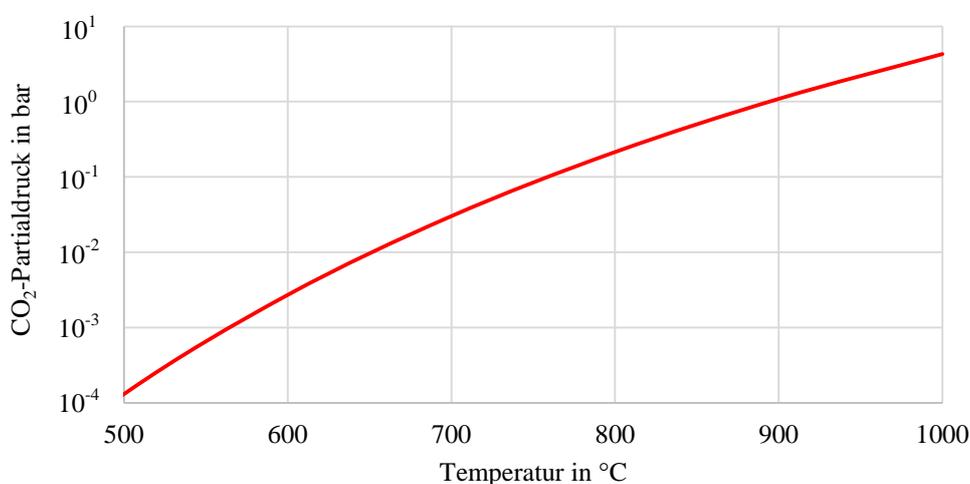


Abbildung 12: chemisches Gleichgewicht der Kalzinierung von CaCO_3 nach [58]

Bei einer indirekten Beladung des Wärmespeichers hingegen wäre eine große Menge Inertgas oder eine Absenkung des Absolutdruckes erforderlich, um eine Kalzinierung bei 600 °C zu ermöglichen. Beide Maßnahmen werden nicht als zielführend angesehen.

Die Betrachtung des chemischen Gleichgewichtes zeigt somit bereits, dass CaCO_3 kein geeignetes Wärmespeichermaterial für die Abgaswärmenutzung im Referenzfall ist. Eine vollständige Auskopplung des nutzbaren Abgaswärmepotenzials von 13,29 MW_{th} ist über den thermochemischen Wärmespeichermechanismus von CaCO_3 nicht mit technisch vertretbarem Aufwand zu realisieren. Es könnte überwiegend nur sensible Wärme mit dem CaCO_3 gespeichert werden, wodurch der größte Vorteil der thermochemischen Wärmespeicherung gegenüber sensibel/latent arbeitenden Wärmespeicherkonzepten entfällt. Der Einsatz von CaCO_3 ist für den Referenzfall nicht sinnvoll und eine Betrachtung der weiteren Eigenschaften von CaCO_3 muss nicht erfolgen.

3.1.2 Calciumhydroxid

Calciumhydroxid oder Löschkalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ist im Gegensatz zu CaCO_3 kein natürlich vorkommendes Abbauprodukt. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird aus Branntkalk über das Löschen mit Wasser hergestellt (Gleichung 4). Es ist bei der Verwendung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit höheren Kosten für das Wärmespeichermaterial als beim Einsatz von CaCO_3 zu rechnen. Der Materialpreis für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liegt zwischen 140 und 150 €/t_{Ca(OH)₂} [59].

Der Prozess des Kalklöschens heißt Hydrieren und erfolgt exotherm (Gleichung 4). Die Umkehrung dieser Reaktion, das Dehydrieren bzw. die thermochemische Zersetzung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hingegen erfolgt endotherm bei hohen Temperaturen. Dehydrierung und Hydrierung bilden einen reversiblen Reaktionsmechanismus, welcher zur thermochemischen Wärmespeicherung geeignet ist (Gleichung 4).



Im Vergleich zur Kalzinierung ist für die Dehydrierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ein bedeutend geringeres Temperaturniveau erforderlich (Abbildung 13). Im Ofenabgas des Lichtbogenofens mit einer Wasserdampfkonzentration von 5 Vol.-% bzw. einem Wasserdampfpartialdruck von 0,05 bar wird nur eine Temperatur von 385 °C benötigt, um das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Dehydrierung oder Wärmebelastung zu verschieben (Abbildung 13).

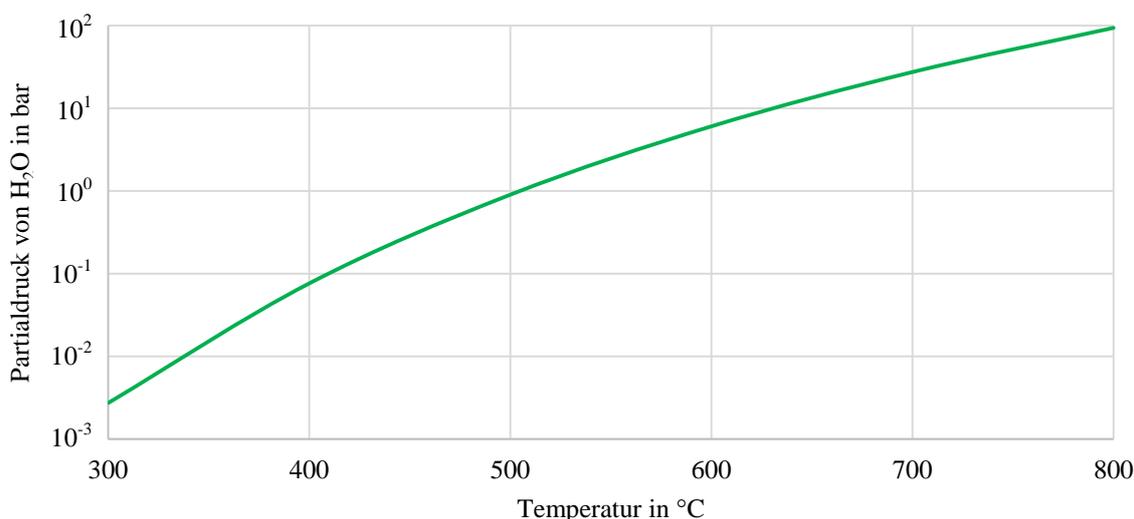


Abbildung 13: Chemisches Gleichgewicht der Dehydrierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nach [58]

Des Weiteren ist festzustellen, dass selbst in einer reinen Wasserdampfatosphäre mit einem Absolutdruck von 1,013 bar bereits eine Temperatur oberhalb von 519 °C zur Dehydrierung des Ca(OH)_2 ausreicht (Abbildung 13). Die Nutzung eines offenen oder geschlossenen Systems ist möglich. Das Ziel die Abgaswärme oberhalb von 600 °C auszukoppeln und thermochemisch zu speichern, kann immer gewährleistet werden, sobald der Lichtbogen im Betrieb ist (vgl. Abbildung 10). Die vollständige Dehydrierung des Ca(OH)_2 und das Erreichen der maximalen Energiespeicherdichte werden gewährleistet, sobald ausreichend lange Verweilzeiten durch die Anlagenauslegung vorgesehen werden.

Die maximal mögliche Energiespeicherdichte $q_{\text{Ca(OH)}_2}$, die erreicht werden kann, setzt sich aus dem Energiebedarf für das Erwärmen des Ca(OH)_2 ($c_{p,m,\text{Ca(OH)}_2} \cdot \Delta\vartheta_{\text{Ca(OH)}_2}$) bis zur Gleichgewichtstemperatur von 385 °C, der Reaktionsenthalpie der Dehydrierung ($X_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot \Delta H_{\text{Ca(OH)}_2}$) und dem Überhitzen des gebildeten Kalk ($c_{p,m,\text{Ca(OH)}_2} \cdot \Delta\vartheta_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot M_{\text{CaO}}/M_{\text{Ca(OH)}_2}$) zusammen (Gleichung 5). Bei einer weiteren Überhitzung ist ggf. ein Wärmeverlust für die sensible Erwärmung des entstehenden Wasserdampfes ($c_{p,m,\text{Ca(OH)}_2} \cdot \Delta\vartheta_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{Ca(OH)}_2}$) zu berücksichtigen (Gleichung 5). Als Beispiel für die Berechnung der Energiespeicherdichte wird von einer Anfangstemperatur des Ca(OH)_2 von 200 °C ausgegangen. Der gebildete Kalk wird anschließend auf die im Referenzstahlwerk maximal zulässige Temperatur von 600 °C überhitzt (Gleichung 5).

$$q_{\text{Ca(OH)}_2} = c_{p,m,\text{Ca(OH)}_2} \cdot \Delta\vartheta_{\text{Ca(OH)}_2} + X_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot \Delta H_{R,\text{Ca(OH)}_2} + c_{p,m,\text{CaO}} \cdot \Delta\vartheta_{\text{CaO}} \cdot \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}} \quad (5)$$

$$+ \left(c_{p,m,\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}} \right)$$

Unter den getroffenen Annahmen für den Einsatz von Ca(OH)_2 als Wärmespeichermaterial können 1811,5 kJ/kg $_{\text{Ca(OH)}_2}$ gespeichert werden [57]. Weitere 111,2 kJ/kg $_{\text{Ca(OH)}_2}$ müssen für die Überhitzung des Wasserdampfes aufgewendet werden und gehen bei einem offenen System verloren [57]. Anhand des Beispiels zeigt sich bereits die große Bedeutung der Reaktionsenthalpie zum Erreichen von hohen Energiespeicherdichten. Bei einer Erwärmung des Ca(OH)_2 von 200 °C, Dehydrierung bei 385 °C und Überhitzung des gebildeten Kalkes auf 600 °C werden 76 % der Wärme über die Reaktionsenthalpie der Dehydrierung gespeichert und nur 24 % sensibel. Da die Verringerung der Wärmespeichergröße und vollständige Ausnutzung des technischen Abgaswärmepotenzials wesentliche Aspekte für den erfolgreichen Einsatz des Abgaswärmerückgewinnungskonzeptes sind, wird Ca(OH)_2 als Wärmespeichermaterial für die weitere Anlagenauslegung genutzt. Die weiteren Eigenschaften des Ca(OH)_2 , welche für die Anlagenauslegung wichtig sind, wie dessen Reaktionskinetik werden im weiteren Verlauf der Arbeit betrachtet.

4 Mögliche Verfahrensprinzipien

Die Betrachtung der möglichen Wärmespeichermaterialien hat gezeigt, dass Ca(OH)_2 für die thermochemische Abgaswärmeauskopplung und -speicherung das geeignete Material ist. Des Weiteren kann aus dem Projekt Heat Recovery Steelmaking (Abschnitt 1.3.1) die Lehre gezogen werden, dass die Anwendung von Abgaswärmeübertragern in Form von quer angeströmten Rohrbündeln nicht zielführend ist. Es muss mit erheblichen Erosions-, Korrosions- und letzten Endes Kostenproblemen gerechnet werden [16]. Die Beispiele des iRecovery-Systems zeigen zudem, dass derzeit eine Abhängigkeit von internen oder externen Wärmenutzern besteht, um ein System für die Abgaswärmerückgewinnung wirtschaftlich zu betreiben (vgl. Abschnitt 1.3.3).

Es wird daher in dieser Arbeit angestrebt, ein Konzept zu entwickeln, welches die effiziente Erzeugung von elektrischem Strom für die Deckung des Eigenbedarfs vom Stahlwerk ermöglicht. Die wesentliche Schwierigkeit ist es, die Abgaswärme auszukoppeln, da hier die Randbedingungen durch die Prozessführung des Lichtbogenofens und die Dimensionen der Referenzanlage bestimmend sind.

Jedes Verfahrenskonzept muss weiterhin folgenden Herausforderungen gerecht werden:

1. Die zusätzliche Anlagentechnik muss leicht in ein bestehendes Werk zu integrieren sein. Im Falle der Referenzanlage ist hier vor allem auf das Freihalten der Arbeitsbereiche in der Schmelz- und Gießhalle zu achten, welche vor und hinter dem Abgassystem angeordnet sind (Abbildung 9).
2. Es muss den diskontinuierlichen Betrieb des Lichtbogenofens ausgleichen können (Abbildung 10). Es ergibt sich daraus die Notwendigkeit einen Wärmespeicher in das System zu integrieren. Dieser muss zwingend in der Lage sein, die anlagenspezifischen Power-off-Zeiten während des Chargierens und Abstechens des Ofens überbrücken zu können.
3. Die schnellen Wechsel von Abgastemperatur und -massenstrom führen zur hohen thermischen und mechanischen Belastung der Aggregate, die in der Prozessauslegung berücksichtigt werden müssen. Die Bauteilbelastung wird zusätzlich durch die korrosive und erosive Wirkung des Abgases verstärkt. Es muss ein Verfahren erarbeitet werden, welches weitestgehend auf Einbauten im Abgassystem verzichtet und sehr dynamisch auf Änderungen des Abgaswärmestroms reagieren kann.
4. Die Beladung des Ofenabgases mit Staub bewirkt eine Belagbildung oder Erosion im Abgassystem. Die Verminderung von Wärmeübergängen und die Möglichkeit des Verblockens von Anlagen sind zu berücksichtigen [16, 46].

5. Es darf zur Vermeidung der PCDD/F-Neubildung die Abgastemperatur von 600 °C vor dem Quenchen nicht unterschritten werden. Ein weiteres Absenken der Abgastemperatur unter 600 °C ist auszuschließen. Das Anlagenkonzept muss dies sicherstellen können.
6. Für einen guten Wirkungsgrad der Stromerzeugung ist eine möglichst hohe Arbeitstemperatur des Wärmespeichers zu erreichen. Die maximale Temperatur ist im Fall des Lichtbogenofenabgases 600 °C. Die Auskopplung der Abgaswärme hat idealerweise auf diesem Temperaturniveau zu erfolgen. Hohe Grädigkeiten zur Verbesserung von Wärmeübergängen sollten nicht erforderlich sein.

Es sind im Zuge der Bearbeitung der Aufgabenstellung drei mögliche Verfahrensprinzipien betrachtet worden, wie die thermochemische Beladung des Ca(OH)_2 erfolgen kann. Es sind die Vor- und Nachteile jedes Konzeptes beurteilt worden. Am Ende ist für das erfolgversprechendste Konzept die weitere Anlagenauslegung und Beurteilung der Wirtschaftlichkeit durchgeführt worden.

4.1 Indirekte Beladung des Ca(OH)_2 nach dem Prinzip eines Rauchrohrkessels

Der erste untersuchte Ansatz zur thermischen Beladung des Ca(OH)_2 ist die indirekte Beladung nach dem Prinzip eines Rauchrohrkessels. Die Idee ist es, das Ofenabgas über Kanäle durch eine Schüttung oder Wirbelschicht aus Ca(OH)_2 -Partikeln zu führen und die Abgaswärme durch die Rauchrohrwände auf das Ca(OH)_2 zu übertragen. Wichtig ist zu beachten, dass zur Vermeidung der Erosion keine Rauchrohre quer zur Strömungsrichtung verbaut werden, was durch das Rohrrohr-Prinzip in jedem Fall gewährleistet wird. Beim Überschreiten der Temperatur des Gleichgewichtszustandes im Schmelzbetrieb des Lichtbogenofens wird das Ca(OH)_2 zu Kalk dehydriert und kann anschließend in einen Speicherbehälter überführt werden. Ein Vorteil dieses Konzeptes ist, dass keine Mischung zwischen Ofenabgas, Stahlwerksstaub und dem Ca(OH)_2 erfolgt. Das Wärmespeichermaterial wird nicht verunreinigt und nur durch den Partikelabrieb und chemische Degradation beeinflusst. Es kann ein geschlossenes Wärmespeicherkonzept realisiert werden.

Jedoch müssen Fouling und Korrosion an der Innen- und Außenseite der Rauchrohre beachtet werden. Es wird erwartet, dass die abgasseitige Belagbildung in den Rauchrohren durch Selbstreinigungseffekte bei einer Verengung des freien Rohrquerschnittes limitiert wird. Einer Verringerung des Wärmedurchgangskoeffizienten durch die Belagbildung muss aber Rechnung getragen werden.

Ein wesentlicher Nachteil ist der benötigte Bauraum. Aufgrund der Bauraumsituation der Referenzanlagen müssen alle Rauchrohre in die bestehende Nachbrennkammer integriert werden, da der Bereich um die Nachbrennkammer herum vollständig für Kranbahnen bzw. Fahrwege in Schmelz- und Gießhalle benötigt wird. Eine Vergrößerung bzw. ein vollständiger Neubau der Nachbrennkammer ist als nicht zielführend anzusehen und wird ausgeschlossen.

Zur Darlegung der notwendigen Baugröße soll für den ersten Schmelzzyklus die grundlegende Auslegung des Rauchrohrkessels betrachtet werden (Abbildung 10/ 0:06:30-0:19:40). Während des ersten Schmelzzyklus, welcher die größten Temperaturspitzen aufweist, liegt ein maximal nutzbarer Abgaswärmestrom \dot{Q}_{OG} von 26,6 MW_{th} und ein durchschnittlicher Abgaswärmestrom $\dot{Q}_{OG,m}$ von 15,2 MW_{th} vor (Abbildung 10). Für die Dauer des Schmelzzyklus ergibt sich eine auszukoppelnde Abgaswärmemenge Q_{OG} von 3,34 MWh_{th}, was 2,1 t_{Ca(OH)₂} bzw. 2 m³ für die Speicherung erfordert, wenn eine Wärmeaufnahme $q_{Ca(OH)_2}$ von 1922,7 kJ/kg_{Ca(OH)₂} angewendet wird (Gleichung 5). Das Ofengas strömt während des Schmelzzyklus im Mittel mit einem Volumenstrom \dot{V}_{OG} von 109,7 m³/s und einer Temperatur von 1200,3 °C in die Nachbrennkammer ein und bei 600 °C mit 79,8 m³/s aus. Für die überschlägige Auslegung wird ein Volumenstrom von 94,8 m³/s genutzt. Es wird für die Auslegung eine maximale Gasgeschwindigkeit von $v_{gew} = 30$ m/s innerhalb der Rauchrohre empfohlen, um den Druckverlust des Rauchrohrkessels gering zu halten [49]. Bei der Verwendung von 6“-Rohren nach DIN 2440 ($d_{in,RR} = 155,4$ mm) müssen entsprechend mindestens ein Anzahl n_{RR} von 167 parallelen Rohren verbaut werden (Gleichung 6).

$$n_{RR} = \frac{\dot{V}_{OG}}{v_{gew}} \cdot \frac{1}{(d_{in,RR})^2 \frac{\pi}{4}} \quad (6)$$

Es wäre bei einer angenommenen Grädigkeit $\Delta\vartheta$ zwischen den Rauchrohrwänden und dem Ofenabgas von 450 K eine Wärmeübertragerfläche A_{RR} von 337,8 m² zur Übertragung des durchschnittliche Abgaswärmestroms $\dot{Q}_{OG,m}$ von 15,2 MW_{th} erforderlich, wenn ein Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{OG \rightarrow RR}$ von 100 W/m²·K angenommen wird (Gleichung 7) [49].

$$A_{RR} = \frac{\dot{Q}_{OG,m}}{\alpha_{OG \rightarrow RR} \cdot \Delta\vartheta} \quad (7)$$

Für den Aufbau des Rauchrohrkessels wird angenommen, dass 200 6“-Rohre mit dem Innendurchmesser 155,4 mm und einer Länge von 5,35 m genutzt werden, um die benötigte Wärmeübertragerfläche zu schaffen. Bei diesen Dimensionen würde der Rauchrohrkessel faktisch die gesamte Nachbrennkammer der Referenzanlage einnehmen (vgl. Abbildung 9). Der Strömungsquerschnitt für das Ofenabgas würde auf 1,57 m² statt der bisherigen 8,3 m² im kleinsten freien Querschnitt der Nachbrennkammer verengt werden. Es würde durch den Rauchrohrkessel ein erheblicher Druckverlust erzeugt werden, welcher die Effizienz der Abgaswärmerückgewinnung signifikant verringert. Eine weitere Herausforderung ist die Führung der Stoffströme bei diesem Konzept. Der 600 °C heiße Kalk müsste ausgeschleust werden. Der Bereich um die Nachbrennkammer herum ist allerdings für die Grobentstaubung bzw. das Abgießen der Schlacke vorgesehen (Abbildung 9). Der Kalk müsste somit erst in einen anderen Teil des Stahlwerkes aus der Schmelz- bzw. Gießhalle gefördert werden, bevor die Hydrierung erfolgen kann.

Die Förderung von 600 °C heißem reaktivem Kalk durch die Gieß- bzw. Schmelzhalle ist sicherheitstechnisch sehr kritisch zu beurteilen und wird als nicht akzeptabel angesehen.

Aufgrund der zu erwartenden Dimensionen und den großen zu erwartenden Umbauarbeiten innerhalb der Nachbrennkammer bzw. der Erfordernis einer Feststoffförderung des heißen Kalkes ist der Ansatz schlussendlich verworfen worden.

4.2 Direkte Beladung des Ca(OH)_2 in der Schüttung

Die thermochemische Wärmespeicherung erlaubt die Beladung des Wärmespeichermaterials im direkten Kontakt mit dem Wärmeträger. Im Falle des Elektrostahlwerkes kann eine Schüttung oder Wirbelschicht aus Ca(OH)_2 direkt im Kontakt mit dem heißen Ofenabgas beladen werden. Die Dehydrierung erfolgt und der freigesetzte Wasserdampf wird mit dem abgekühlten Ofenabgas über die Dachleitung abgesaugt. Es bleibt der heiße Kalk zurück, welcher ausgeschleust, gespeichert und hydriert werden kann. Zur Nutzung des gesamten Abgaswärmepotentials muss die Beladung des Ca(OH)_2 direkt in der Nachbrennkammer erfolgen. In diesem Konzept muss ein Reaktorboden in die Nachbrennkammer eingebracht und diese um eine Einrichtung für das Ausschleusen des Kalkes erweitert werden. Sollte das Ca(OH)_2 nicht in der Nachbrennkammer eingebracht werden können, müssten zusätzlich Wärmeverluste über die Wände berücksichtigt werden. Der Aufwand für den Umbau ist bei diesem Ansatz geringer einzuschätzen als beim Einbau der Rauchrohre.

In der Nachbrennkammer trifft das Ofengas von oben auf die Ca(OH)_2 -Partikel, wodurch zumindest ein Austrag der Ca(OH)_2 -Partikel ausgeschlossen werden kann. Es ist aber hierbei der Druckverlust durch den Reaktorboden und die Ca(OH)_2 -Schüttung nachteilig zu bewerten. Eine weitere Herausforderung hierbei ist, dass in der Nachbrennkammer die Grobentstaubung des Ofenabgases noch nicht erfolgt ist. Es muss betrachtet werden, inwiefern die Verunreinigung des Wärmespeichermaterials negative Auswirkungen auf den Gesamtprozess hat bzw. wie die Trennung des ausgeschleusten Kalkes und Grobstaubes erfolgen kann. Staubgehalte von über $20 \text{ g}_{\text{EAFD}}/\text{m}_n^3$ sind zu erwarten. Zudem muss die Feststoffausschleusung wieder an einem Punkt des Stahlwerkes erfolgen, an dem kaum Bauraum zur Verfügung steht, um den heißen Kalk zu speichern und zu hydrieren. Eine Feststoffförderung der heißen Kalkpartikel ist erforderlich.

Da beim Prinzip der direkten Beladung der Ca(OH)_2 -Partikel in der Schüttung ebenfalls mit einem Druckverlust durch die Schüttung und den Reaktorboden zu rechnen ist und die Bauraumproblematik weiter bestehen bleibt, ist dieser Ansatz ebenfalls verworfen worden. Es wird als entscheidend angesehen, dass die Speicherung und Hydrierung der heißen Kalkpartikel nicht in der beengten Schmelz- bzw. Gießhalle erfolgt. Es ist eine Möglichkeit zu finden, wie auf das Ausschleusen des Kalkes durch zusätzliche Anlagenkomponenten verzichtet werden kann.

4.3 Direkte Beladung des Ca(OH)_2 im Flugstrom

Eine Möglichkeit, wie auf Wärmeübertragereinbauten verzichtet werden kann und die hohen Abgasgeschwindigkeiten sogar zielführend genutzt werden können, ist die Beladung des Ca(OH)_2 im Flugstrom. Hierbei sollen rieselfähige Ca(OH)_2 -Partikel direkt am Eintritt der Nachbrennkammer eingebracht und vom heißen Abgasstrom mitgerissen werden (Abbildung 14). Das Einbringen der Ca(OH)_2 -Partikel kann durch eine Dosiereinrichtung und Temperaturerfassung so geregelt werden, dass erst bei einer Abgastemperatur von über 600 °C der Partikeleintrag beginnt und nur die Menge an Ca(OH)_2 -Partikel in den Abgasstrom eingebracht wird, die notwendig ist, um diesen auf 600 °C abzukühlen. Die thermische Beladung des Ca(OH)_2 erfolgt wieder im direkten Kontakt mit dem heißen Ofenabgas. Das bestehende Abgassystem der Referenzanlage wird in diesem Konzept als Reaktionsstrecke genutzt (Abbildung 14). Umfassende Einbauten wie Abgaswärmeübertrager oder Reaktorböden in die Nachbrennkammer werden vermieden.

Die Verweilzeit der Ca(OH)_2 -Partikel im heißen Abgasstrom wird durch die Saugleistung des Abgasgebläses und Länge des Abgassystems vorgegeben. Es muss ermittelt werden, welche Reaktionsumsätze bzw. Energiespeicherdichten in der Referenzanlage erreicht werden können. Insbesondere ist zu prüfen, ob die Quenchkammer ausgeschaltet und als Reaktionsvolumen genutzt werden kann (Abbildung 14). Der Einsatz von Ca(OH)_2 -Partikeln, welche klein genug sind, um die Grobabscheidung passieren zu können, ist für dieses Vorgehen erforderlich. Eine Bestimmung der Trennkorngröße der Grobentstaubung muss durchgeführt werden.

Nachteilig bei dem Verfahren ist die Vermischung des EAFD mit den Ca(OH)_2 - bzw. Kalkpartikeln. Die Verunreinigung reduziert die Energiespeicherdichte und ggf. wird die Wiederverwertung des Kalkes als Schlackebildner für die Stahlerzeugung erschwert. Das Ausmaß und der Einfluss der Verunreinigung sind im weiteren Verlauf der Verfahrensauslegung zu analysieren. Die Wiederverwertung des Kalkes muss gewährleistet bleiben, um keine Abfallmasse zu erzeugen.

Nach dem Passieren der Reaktionsstrecke erfolgt die Abscheidung der gebildeten Kalkpartikel und ggf. eines Teils des EAFD. Die Mischtemperatur beträgt am Punkt der Abscheidung die geforderten 600 °C . Die Mischtemperatur soll über die eingedüste Masse an Ca(OH)_2 -Partikel geregelt werden. Das Unterschreiten der 600 °C kann in allen Betriebspunkten vermieden werden und die Anpassung an den Betriebszustand des Lichtbogenofens erfolgen. Zur Abscheidung der gebildeten Kalkpartikel wird die Verwendung eines Zyklonabscheiders als am erfolgversprechendsten angesehen (Abbildung 14). Zyklonabscheider können mit hohen Staubbelastungen betrieben werden, dem 600 °C heißen Ofengas widerstehen und weisen nur moderate Druckverluste auf.

Das Ziel, Wärmeübertragereinbauten zu vermeiden, wird mit der thermischen Beladung der Ca(OH)_2 -Partikel in Flugstrom und anschließenden Abtrennung im Zyklonabscheider erreicht. Weiterhin ist von Vorteil, dass der Austrag der heißen Kalkpartikel erst im weiteren Verlauf des Abgassystems erfolgt.

Die Kalkpartikel werden mit dem Ofenabgas über die Dachleitung aus der Schmelzhalle transportiert, wo mehr Bauraum für die weiteren Anlagen zur Speicherung und Hydrierung bzw. Wärmenutzung zur Verfügung steht. Die Arbeitsbereiche der Schmelz- bzw. Gießhalle werden nicht berührt.

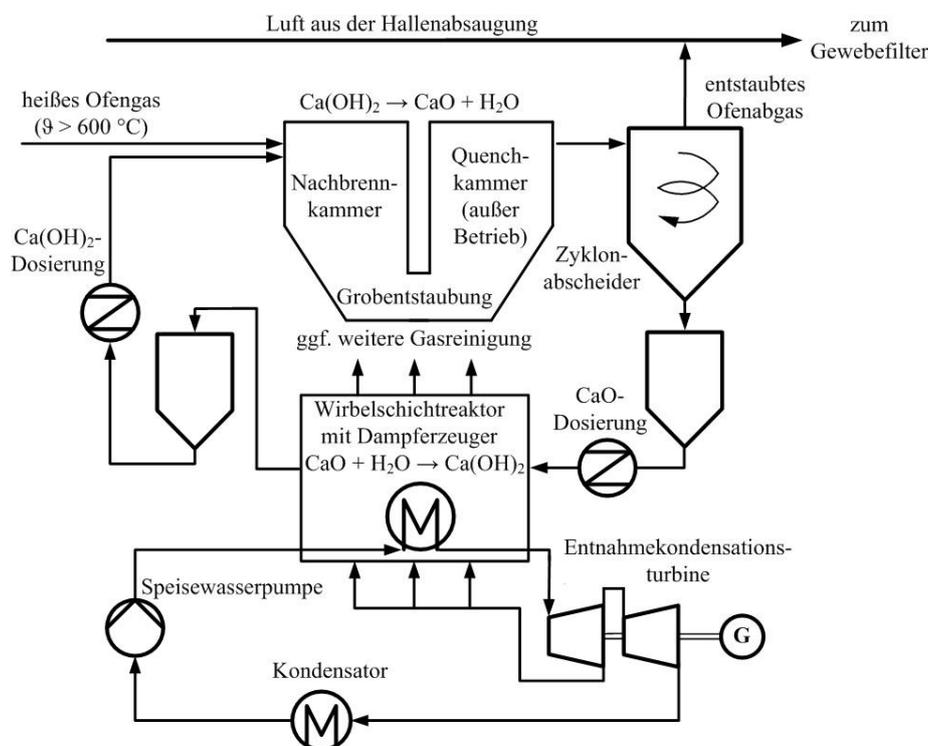


Abbildung 14: Prozessschaubild des Flugstromkonzeptes zur Abgaswärmenutzung [60]

Nach der Partikelabscheidung sollen die abgeschiedenen Partikel in einen Schüttgutbehälter fallen. Das partikelarme abgekühlte Ofenabgas wird anschließend wie bisher mit der Luft aus der Hallenabsaugung gemischt und zur weiteren Entstaubung zum Gewebefilter geleitet (Abbildung 14). Der Schüttgutbehälter dient als Wärmespeicher und gleicht den Wechsel zwischen Power-off- und Power-on-Zeiten des Lichtbogenofens aus. Der Ausgleich geschieht über die Änderung der Speicherfüllung. Während der Power-off-Zeiten wird der Wärmespeicher geleert und während des Schmelzbetriebes wieder gefüllt. Die benötigte Größe des Speichers ist zu berechnen.

Aus dem Schüttgutbehälter sollen die 600 °C heißen Kalkpartikel kontinuierlich in den anschließenden Wirbelschichtreaktor dosiert werden (Abbildung 14). Der Wirbelschichtreaktor dient dazu die ausgekoppelte Abgaswärme über die Hydrierung des Kalkes wieder freizusetzen. Es müssen eine Fluidisierung des Wirbelbettes mit Wasserdampf und ausreichend lange Verweilzeiten für die Hydrierung vorgesehen werden. Weiterhin soll in dem Wirbelschichtreaktor die Dampferzeugung für den Betrieb einer Dampfturbine erfolgen. Die notwendigen Rohrbündelwärmeübertrager sind in die Wirbelschicht zu integrieren.

Nach der Hydrierung folgt ein weiterer Schüttgutspeicher, in dem die wiedergebildeten Ca(OH)_2 -Partikel gespeichert und für die neuerliche Dosierung in die Nachbrennkammer vorgehalten werden (Abbildung 14). Der Feststoffkreislauf wird mit Fördereinrichtungen geschlossen. Zur Wärmenutzung bzw. Eigenstromerzeugung bietet sich eine Entnahmekondensationsturbine an, da diese über die Entnahme den Dampf für die Hydrierung des Kalkes bereit stellen kann (Abbildung 14). Die erfolgreiche Integration des Flugstromkonzeptes ist von einer Vielzahl von Randbedingungen abhängig. Insbesondere ist zu beurteilen, wie stark das Wärmespeichermaterial mit EAFD verunreinigt wird und ob der zu entnehmende verunreinigte Kalk als Schlackebildner genutzt werden kann. Die geringen Verweilzeiten im Abgassystem sind dahingehend zu überprüfen, welche Umsatzraten der Ca(OH)_2 -Partikel erreicht werden können. Das Ausschalten bzw. Vermeiden des Wasserquenches ist für das Erreichen von langen Verweilzeiten und das geplante Weiterleiten der Kalkpartikel aus der Schmelzhalle entscheidend. Es muss eine Möglichkeit gefunden werden, wie der Wasserquench am Austritt der Nachbrennkammer entfallen kann und die PCDD/F-Neubildung dennoch vermieden werden kann.

5 Anlagenauslegung des Flugstromkonzeptes

5.1 Eingangsbetrachtungen für die Anlagenauslegung

Die Implementierung des beschriebenen Flugstromkonzeptes zur Abgaswärmeauskopplung erfordert eine Umstellung der Quenchstrategie. Weiterhin sind die Vermischung der Ca(OH)_2 - bzw. Kalkpartikel mit dem EAFD und die weitere Verwendung der Feststoffe zu betrachten. Beide Punkte sollen diskutiert werden, bevor mit der Auslegung der Anlagenkomponenten begonnen wird, welche im direkten Zusammenhang mit der Abgaswärmeauskopplung, -speicherung und -nutzung stehen.

5.1.1 Recycling des EAFD/Kalk-Gemisches im Lichtbogenofen

Die Anwendung des Flugstromkonzeptes hat den Nachteil, dass es zu einer Vermischung von EAFD und Wärmespeichermaterial im Abgasstrom und der gemeinsamen Abscheidung im Zyklonabscheider kommt. Die chemische Zusammensetzung des EAFD ist stark von den Einsatzstoffen des Lichtbogenofens abhängig und es können in der Literatur große Bandbreiten für die Zusammensetzung und Korngrößen von EAFD gefunden werden. Der EAFD des Referenzstahlwerkes besteht überwiegend aus Eisenoxid (31,10 %), Zinkoxid (28,98 %) und Kalk (5,89 %) (Anhang 2). Andere Elemente wie Mangan, Silizium, Magnesium und Chlor treten nur in Massenkonzentrationen von unter 3 % auf (Anhang 2). Für die Rückführung des Gemisches in den Lichtbogenofen sind vorwiegend die Konzentrationen von Zink und Halogenen kritisch [43].

Der mittlere Partikeldurchmesser des Referenz-EAFD von $3,0\ \mu\text{m}$ deckt sich mit Angaben aus der Literatur [61–63]. Allerdings ist ein höherer Anteil an groben EAFD-Partikeln vorhanden, als in der Literatur angegeben wird. In der EAFD-Probe aus der Referenzanlage sind 90 % der Partikel kleiner als $25,2\ \mu\text{m}$. In der Literatur werden hingegen auch kleinere Werte genannt, welche unter $10\ \mu\text{m}$ liegen [61, 62].

Ausgehend von einer EAFD-Konzentration von $20\ \text{g}_{\text{EAFD}}/\text{m}^3$ nach der Grobabscheidung ist mit einem EAFD-Massenstrom von durchschnittlich $628\ \text{g}_{\text{EAFD}}/\text{s}$ zu rechnen, was am Tag einer Masse von $54,3\ t_{\text{EAFD}}$ entspricht. Es muss eine Möglichkeit gefunden werden, wie die EAFD-Anreicherung innerhalb des Feststoffkreislaufes stabilisiert werden kann. Ansonsten sinkt die Energiespeicherdichte des Wärmespeichermaterials, bis das Volumen des Speicherbehälters erschöpft ist oder die Förderrate in der Feststoffdosierung nicht mehr ausreicht. Das geplante Flugstromkonzept würde innerhalb kürzester Zeit kollabieren. Der Austausch von verunreinigtem mit reinem Kalk muss ermöglicht werden, ohne zusätzlichen Abfall oder Deponiematerial zu erzeugen. Der Ansatz zur Lösung dieser Herausforderung ist es den verunreinigten Kalk wieder in den Lichtbogenofen zurückzuführen, wo er als Schlackebildner fungieren soll. Für die Machbarkeit dieses Vorgehens ist zu beurteilen, mit welchem Maß an EAFD-Verunreinigung des Kalkes zu rechnen ist und ob die Rückführung des verunreinigten Kalkes Produktions- oder Qualitätsprobleme erwarten lässt. Die Verunreinigung des Kalkes wird im Flugstromkonzept durch zwei Effekte begrenzt.

Der erste Effekt ist die unvollständige Abscheidung des EAFD im Zyklonabscheider. Der Zyklonabscheider und dessen Auslegung sollen an dieser Stelle nicht eingehender diskutiert werden. Die Auslegung und Berechnung der Abscheideleistung erfolgen später im Abschnitt 5.4. Vorerst ist lediglich festzuhalten, dass im Durchschnitt nur 14,7 % des EAFD abgeschieden werden (Abschnitt 5.4.5). Es treten bei einer 14,7 %-tigen Abscheidung des mittleren EAFD-Massenstroms von $628\ \text{g}_{\text{EAFD}}/\text{s}$ noch $92,7\ \text{g}_{\text{EAFD}}/\text{s}$ den Wärmespeicher ein und tragen zur Verunreinigung des Kalkes bei (Abschnitt 5.4.6). Demgegenüber wird für die Kalkpartikel eine Abscheiderate von 98,5 % erzielt (Abschnitt 5.4.5). Ein Kalkverlust von $77,9\ \text{g}_{\text{CaO}}/\text{s}$ tritt ein (Abschnitt 5.4.6). Nichtsdestotrotz würde selbst die teilweise Abscheidung des EAFD dessen Anreicherung nur verzögern und nicht begrenzen. Es würden täglich immer noch $8,46\ t_{\text{EAFD}}$ im Feststoffkreislauf verbleiben.

Zur Stabilisierung der Verunreinigung muss als zweite Maßnahme ein Teil des EAFD/Kalk-Gemisches aus dem Feststoffkreislauf abgezogen und durch neuen reinen Kalk ersetzt werden. Es wird ein Gleichgewichtszustand in der Verunreinigung des EAFD erreicht. Der Kalkbedarf des Lichtbogenofens soll zur Begrenzung der Verunreinigung mit $1,5\ t_{\text{CaO}}/\text{h}$ bzw. $416,7\ \text{g}_{\text{CaO}}/\text{s}$ aus dem Feststoffkreislauf gedeckt werden. Die Produktionsleistung des Referenzlichtbogenofens liegt bei $157,5\ t_{\text{HM}}/\text{h}$ und der Kalkbedarf zwischen $6,3\ t_{\text{CaO}}/\text{h}$ und $7,9\ t_{\text{CaO}}/\text{h}$ bzw. 40 und $50\ \text{kg}_{\text{CaO}}/t_{\text{HM}}$ [64]. Der verunreinigte Kalk deckt somit zwischen 19 % und 23,8 % des Kalkbedarfes für die Stahlerzeugung.

Die beiden beschriebenen Maßnahmen erlauben eine Begrenzung der EAFD-Verunreinigung bei 22,2 % bezogen auf die Kalkmasse (Gleichung 8). Dieser Wert bildet sich aus dem Verhältnis zwischen Zu- und Abfuhr von EAFD bzw. Kalk (Gleichung 8). Nach der Hydrierung des Kalkes macht die Verunreinigung des EAFD einen Massenanteil von 16,8 % aus (Gleichung 9).

$$\frac{m_{\text{EAFD}}}{m_{\text{CaO}}} = \frac{\dot{m}_{\text{EAFD,Zyk}}}{\dot{m}_{\text{CaO,EAF}}} \quad (8)$$

$$\frac{m_{\text{EAFD}}}{m_{\text{Ca(OH)}_2}} = \frac{m_{\text{EAFD}}}{m_{\text{CaO}}} \cdot \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}} \quad (9)$$

Bei der Rückführung des verunreinigten Kalkes in den Lichtbogenofen liegt der EAFD-Massenanteil bei 4,2 % bzw. 5,3 % bezogen auf den gesamten Kalkeinsatz. Zur Abschätzung der Eignung des Gemisches als Schlackebildner ist die Zusammensetzung des zurückgeführten EAFD zu betrachten (Anhang 2). Es ist dazu eine Analyse der EAFD-Partikel durchgeführt worden, deren Durchmesser größer als 30 μm ist. Innerhalb der groben Korngrößenfraktion des EAFD steigt der Eisenoxid- und Kalkanteil auf 50 % bzw. 8,67 % (Anhang 2). Zinkoxid tritt demgegenüber nur noch mit einem Massenanteil von 12,2 % auf (Anhang 2).

Es ist folglich eine weitere Abnahme des Zinkgehaltes zu erwarten, da nur überwiegend die größeren EAFD-Partikel vom Zyklonabscheider erfasst werden. Bezüglich des Halogengehaltes tritt eine noch größere Differenz zwischen dem gesamten und abgeschiedenen EAFD auf. Der Gehalt von Fluorid und Chlorid beträgt im gesamten EAFD 54,9 $\text{mg}_{\text{F}}/\text{kg}_{\text{EAFD}}$ und 4400 $\text{mg}_{\text{Cl}}/\text{kg}_{\text{EAFD}}$ im Vergleich zu 68,7 $\text{mg}_{\text{F}}/\text{kg}_{\text{EAFD}}$ und 242 $\text{mg}_{\text{Cl}}/\text{kg}_{\text{EAFD}}$ für den Korngrößenbereich $>30 \mu\text{m}$. Das Fluorid scheint sehr homogen über den gesamten Korngrößenbereich des EAFD verteilt zu sein, wohin gegen Chlorid vorwiegend in den feinen EAFD-Partikeln auftritt.

Zur weiteren Senkung der EAFD-Verunreinigung kann nach dem Ausschleusen des verunreinigten Kalkes eine Siebtrennung vorgenommen werden. Es sind dazu Versuche im Labormaßstab durchgeführt worden, bei denen eine Mischung aus Kalk und EAFD im Verhältnis 4:1 mit einer Siebdauer von zwei Minuten, bei einer Maschenweite von 90 μm klassiert worden ist. Anschließend ist die chemische Zusammensetzung der beiden Korngrößenfraktionen analysiert worden. In der Korngrößenfraktion $>90 \mu\text{m}$ sind nur noch 5,22% Zinkoxid und 3,9% Eisenoxid nachgewiesen worden (Anhang 2). Zink- und Eisenoxid haben demgegenüber zusammen 55 % der Korngrößenfraktion $<90 \mu\text{m}$ ausgemacht, was nahezu dem ursprünglichen EAFD entspricht (Anhang 2). Die Siebtrennung ist folglich ein geeignetes Mittel, um den Anteil an EAFD weiter zu reduzieren, bevor der verunreinigte Kalk in den Lichtbogenofen zurückgeführt wird. Aufgrund dieser Analysen wird davon ausgegangen, dass spätestens nach der Siebtrennung und den damit verbundenen geringen Konzentrationen von Zink und Halogenen der Einsatz des verunreinigten Kalkes im Lichtbogen möglich ist.

Der abgesiebte EAFD kann hingegen wie bisher der Zinkrückgewinnung zugeführt werden. Die hierfür geforderte Zinkkonzentration von über 18 % wird eingehalten [13].

Weiterhin spricht für die Machbarkeit der Rückführung von verunreinigtem Kalk, dass die Rückführung eines Teils des EAFD in den Lichtbogenofen ein Vorgehen ist, welches bereits zur Steigerung der Zinkkonzentration im EAFD empfohlen wird [13]. In der Literatur sind allerdings keine Angaben zur maximal möglichen Rückführrate zu finden. Die Kalkrückführung ist in zukünftigen Experimenten zu untersuchen, falls der Anlagenbetreiber über keine Erfahrungen bei der Rückführung von EAFD in den Lichtbogenofen verfügt.

5.1.2 Umstellung auf ein Quenchen mit Hallenluft

Bei der Anwendung des Flugstromkonzeptes ist die kurze Verweilzeit der Ca(OH)_2 bzw. Kalkpartikel im heißen Ofenabgas eine Herausforderung. Die Verweilzeit wird durch die Absaugleistung der Gebläse und der Dimensionen des Abgassystems vorgegeben. Zum Erreichen längerer Verweilzeiten stellt der Wasserquenchen am Austritt der Nachbrennkammer ein wesentliches Hindernis dar (vgl. Abbildung 9). Eine Verwendung des Wasserquenches würde nur Verweilzeiten zwischen 1 bis 1,5 Sekunden in der Referenzanlage ermöglichen.

Weiterhin gäbe es an dieser Stelle des Abgassystems noch eine hohe Beladung des Ofenabgases mit Grobstäuben und kaum verfügbaren Bauraum für einen Abscheider für die heißen Kalkpartikel und weitere Anlagentechnik. Es muss eine Möglichkeit gefunden werden, wie der Wasserquenchen ausgeschaltet werden kann ohne einen nachgeschalteten Einsatz von Adsorbentien zur Senkung der PCDD/F-Emissionen zu benötigen. Das Ziel ist es die Neubildung von PCDD/F weiterhin sicher zu vermeiden und keine zusätzlichen Kosten für die Implementierung und den Betrieb einer Adsorbenteneindüsung zu erzeugen.

Die Lösung ist das Verlegen des Punktes im Abgassystem, an dem Quenchen erfolgt, und Nutzung eines anderen Mediums für das Quenchen. Die Wassereindüsung wird ausgeschaltet und das Quenchen an den Austritt des einzubauenden Fliehkraftabscheiders gelegt (vgl. Abbildung 14). Bis zum Zyklonaustritt wird nach dem geplanten Flugstromkonzept die Abgastemperatur von 600 °C nicht unterschritten und eine unzulässige Neubildung von PCDD/F kann ausgeschlossen werden. Nach der Partikelabscheidung erfolgt das Mischen des 600 °C-heißen Ofenabgases mit Hallenluft. Es soll die Mischung dieser zwei Gasströme genutzt werden, um das Abgas unter die geforderten 250 °C zu quenchen. Das Umstellen des Quenches auf Luft ist nur zulässig, wenn ausreichend Hallenluft angesaugt wird, um das 600 °C-heiße Ofenabgas auf unter 250 °C abzukühlen (Gleichung 10).

Die Einschränkung ist hierbei die Ansaugleistung der Hallenabsaugung von maximal 900.000 m^3/h in der Referenzanlage, was einem Massenstrom von 250 $\text{kg}_{\text{Luft}}/\text{s}$ entspricht.

Zur Abschätzung der Durchführbarkeit des Luftquenchens wird der Betriebspunkt mit dem maximalen Abgaswärmestrom am Austritt des Zyklons betrachtet, welcher bei 2:30:40 auftritt (Abbildung 11). In diesem Betriebspunkt treten 43,0 kg_{OG}/s und 0,29 kg_{H₂O}/s aus der Dehydrierung des Ca(OH)₂ mit einer Temperatur von 600 °C aus dem Zyklonabscheider aus (Abschnitt 5.3). Der erforderliche Hallenluftmassenstrom \dot{m}_{Luft} für das Quenchen ergibt sich somit gemäß Gleichung 10. Die Gleichung 10 ist die nach dem erforderlichen Hallenluftmassenstrom \dot{m}_{Luft} aufgelöste Energiebilanz der Mischung heißen Ofenabgases \dot{m}_{OG} und dem Wasserdampfes aus der Dehydrierung $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O,Dehy}}$ mit der kalten Hallenluft \dot{m}_{Luft} . Die Hallenluft hat in dieser Betrachtung eine Temperatur ϑ_{Luft} von 40 °C und das Ofenabgas und der Wasserdampf eine Temperatur vor dem Luftquenchen ϑ_{vQ} von 600 °C. Selbst für den maximalen Wärmestrom, welcher seitens des Ofenabgases am Zyklonaustritt auftritt, wird für das Quenchen nur rund ein Drittel der maximal möglichen Hallenluft benötigt, um die Mischtemperatur ϑ_{nQ} von 250 °C zu erreichen (Gleichung 10). Der Ansatz des Luftquenchens mit Hallenluft ist somit erfolgsversprechend.

$$\dot{m}_{\text{Luft}} = \frac{(\dot{m}_{\text{OG}} \cdot c_{p,\text{OG}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O,Dehy}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}}) \vartheta_{\text{vQ}} - (\dot{m}_{\text{OG}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O,Dehy}}) \cdot c_{p,\text{nQ}} \cdot \vartheta_{\text{nQ}}}{(c_{p,\text{nQ}} \cdot \vartheta_{\text{nQ}}) - (c_{p,\text{Luft}} \cdot \vartheta_{\text{Luft}})} \quad (10)$$

Für die erforderliche Absenkung der Abgastemperatur ist ein Luftmassenstrom von ca. 94 kg_{Luft}/s bzw. ein Luftvolumenstrom von 337.250 m_n³/h erforderlich. Das Quenchen mit Hallenluft kann folglich durch die bestehende Anlagentechnik realisiert werden. Es handelt es sich hierbei allerdings um eine rein energetische Beurteilung des Luftquenchens.

Bei der praktischen Umsetzung muss zusätzlich auf ausreichende Turbulenz beim Mischen der Gasströme geachtet werden. Die Bildung von heißen Strähnen ist zu unterbinden, um die schnelle Abkühlung des gesamten Ofenabgases zu garantieren. Zusätzlich muss vom Anlagenbetreiber geprüft werden, ob es in der Mischgasleitung zum Filterhaus eine ausreichende Abkühlung gibt, um die maximale Eintrittstemperatur des Gewebefilters nicht zu überschreiten. Diese liegt in der Regel zwischen 125 °C und 130 °C [13]. Sollte eine der beiden genannten Bedingungen nicht erfüllt werden, müssen weitere Maßnahmen wie die Installation einer zusätzlichen Wassereindüsung am Austritt des Fliehkraftabscheiders getroffen werden.

Für die Referenzanlage werden diese Voraussetzungen als gegeben gesehen und das Abschalten des Wasserquenchens und Umstellung auf Hallenluft als möglich erachtet. Die ausgeschaltete Quenchkammer wird als Reaktionsraum zur Verlängerung der Verweilzeit beibehalten und der Zyklonabscheider an deren Ausgang positioniert. Ebenfalls bietet dieses Vorgehen den Vorteil, dass es eine Option für das Quenchen gibt, falls es Betriebsprobleme mit der Eindüsung der Ca(OH)₂-Partikel geben sollte. In diesem Fall ist das Quenchen mit Hallenluft nicht mehr ausreichend und es kann auf den existierenden Wasserquenchen der Referenzanlage zurückgegriffen werden. Eine Redundanz bleibt erhalten.

5.1.3 Bestimmung der Verweilzeit der Ca(OH)_2 -Partikel im Abgassystem

Es ist die Verweilzeit des Ofenabgases zwischen dem Eintritt in die Nachbrennkammer und dem Austritt aus der stillgelegten Quenchkammer für die Dehydrierung der Ca(OH)_2 -Partikel zu bestimmen, um Aussagen zum Reaktionsumsatz der Dehydrierung von Ca(OH)_2 -Partikeln im Flugstrom treffen zu können. Der anschließende Zyklonabscheider wird zu diesem Zeitpunkt noch nicht berücksichtigt, da dessen Bauform und Abmaße noch nicht feststehen. Zur Bestimmung der Verweilzeit sind Ergebnisse von CFD-Simulationen des Abgassystems bereitgestellt worden, wobei 600 °C-heiße Luft zur Abbildung des Ofenabgases genutzt worden ist.

Im Bezug auf den Volumenstrom innerhalb der Nachbrennkammer wird an dieser Stelle der Bestimmung der Umsatzraten und der Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydrierung vorgegriffen (Abschnitt 5.2.2). Es wird an dieser Stelle lediglich festgehalten, dass neben dem Ofenabgas zusätzlich Dampf, welcher aus der Dehydrierung stammt, bei der Betrachtung der Verweilzeit berücksichtigt werden muss. Der maximale Betriebsvolumenstrom bei dem eine Eindüsung erfolgt liegt bei 111,4 m³/s (1:42:40/Abbildung 22). Zu diesem Zeitpunkt befinden sich 110,9 m³/s des Ofenabgases und 0,5 m³/s Dampf aus der Dehydrierung in der Nachbrennkammer. Der minimale Volumenstrom, bei dem eine Ca(OH)_2 -Eindüsung erfolgt, beträgt 64,1 m³/s, welcher sich aus 57,1 m³/s Ofenabgas und 15,0 m³/s Wasserdampf aus der Dehydrierung zusammensetzt (0:28:30/Abbildung 22). Diese beiden Volumenströme stellen die Extrema dar, welche für die Bestimmung der Verweilzeit berücksichtigt werden müssen. Alle weiteren relevanten Betriebspunkte bewegen sich zwischen diesen Werten oder die Abgastemperatur von 600 °C wird unterschritten, weshalb diese für die Verweilzeitbestimmung vernachlässigt werden können.

Ergebnisse aus CFD-Simulationen, welche für die Referenzanlage bereitgestellt wurden, zeigen Verweilzeiten zwischen 4,0 s und 2,3 s für 64,1 m³/s bzw. 111,4 m³/s (Tabelle 3). Es steht somit nur eine sehr kurze Zeitspanne für die vollständige Dehydrierung der Ca(OH)_2 -Partikel und Überhitzung des gebildeten Kalkes im Abgassystem zur Verfügung.

Tabelle 3: Ergebnisse der CFD-Simulationen zur Verweilzeitbestimmung

Abgasvolumenstrom in m ³ /s	64,1	75,9	87,8	99,6	111,4
Verweilzeit in s aus CFD	4,0	3,4	2,9	2,6	2,3

Jedoch ist aber mindestens eine Verdopplung der Verweilzeit durch das Ausschalten des Wasserquenchens und die Nutzung der Quenchkammer als Reaktionsstrecke erreicht worden. Dennoch muss die Dehydrierung der Ca(OH)_2 -Partikel bereits nach zwei Sekunden signifikante Umsatzraten aufzeigen, um eine Verkleinerung des Wärmespeichers im Vergleich zu anderen Konzepten zu ermöglichen. Die Untersuchung des Partikelumsatzes während der Dehydrierung im Flugstrom erfolgt in Abschnitt 5.2.2.

5.1.4 Maximale Korngröße der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikel

Die Wärmespeicherpartikel sollen möglichst am Eintritt in die Nachbrennkammer eingedüst werden. Die verwendeten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikel müssen folglich klein genug sein, um von der Grobabscheidung abgeschieden zu werden (vgl. Abbildung 14). Die Grobabscheidung fungiert wie ein Umlenksichter, welcher zu große Partikel durch die Fliehkraftwirkung austrägt.

Die Beurteilung der Sichterwirkung erfolgt auf Basis der Geometrie der Umlenkung zwischen Nachbrenn- und Quenchkammer (Abbildung 9) sowie den bereitgestellten Simulationsergebnissen bzw. Abgasmesswerten (Abbildung 10). Die Strömungsgeschwindigkeiten entlang des äußeren Strömungsfadens betragen laut Informationen aus CFD-Simulationen des Anlagenbetreibers zwischen 7,25 und 12,1 m/s. Die Strömungsgeschwindigkeit wird als Tangentialgeschwindigkeit v_φ zur Berechnung der Sichterwirkung verwendet (Gleichung 12).

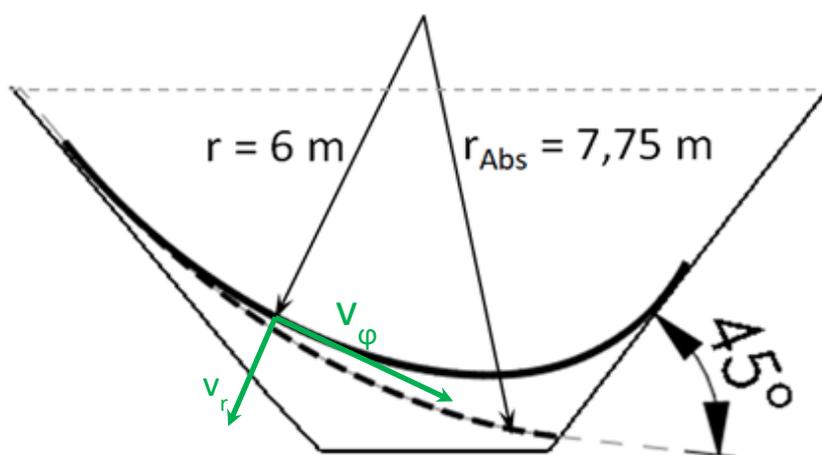


Abbildung 15: Skizze der Kurvenbahnen in der Grobabscheidung

Der äußere Umlenkradius r liegt bei rund 6 m, wobei das Gas tangential auf die Wand trifft (Abbildung 15/durchgezogene Linie). Es wird als Abscheidekriterium ein Auftreffwinkel von 45° zur Wand am Quenchkammereintritt definiert, was einer Abweichung von der Kurvenbahn von 1,75 m entspricht. Der Umlenkradius der Strömung vergrößert mit dem Abscheidekriterium r_{Abs} auf 7,75 m. (Abbildung 15/gestrichelte Linie). Es ergibt sich mit dieser Festlegung eine zulässige Radialgeschwindigkeit v_r der Kalkpartikel zwischen 1,6 und 2,6 m/s im relevanten Betriebsbereich.

Die Sichterwirkung der Grobabscheidung kann entsprechend dem Kräftegleichgewicht aus Zentrifugalkraft F_Z und Widerstandskraft W ermittelt werden (Gleichungen 11 bis 15). Die Gewichtskraft und Auftriebskraft des Partikels werden hierbei vernachlässigt, da bei Umlenksichtern die Zentrifugalkraft F_Z den weitaus dominierenden Abscheidemechanismus darstellt. Die Bestimmung der kinetischen Viskosität des Ofenabgases ν_{OG} erfolgt auf Basis der Abgaszusammensetzung (Tabelle 1) und bei einer Temperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Widerstandsbeiwert c_w der Kalkpartikel wird entsprechend der Näherung nach Kaskas ermittelt [65].

$$F_Z = W \quad (11)$$

$$F_Z = \rho_P \frac{\pi d_P^3}{6} \frac{v_\varphi^2}{r} \quad (12)$$

$$W(\text{Re}_P > 1) = c_w \frac{\rho_{OG}}{2} v_r^2 \frac{d_P^2 \pi}{4} \quad (13)$$

$$\text{mit } \text{Re}_P = \frac{d_P v_r}{\nu_{OG}} \quad (14)$$

$$\text{und } c_w = \frac{24}{\text{Re}_P} + \frac{4}{\sqrt{\text{Re}_P}} + 0,4 \quad (15)$$

Es ergibt sich aus der Berechnung der Grobabscheidung eine maximale Korngröße d_P für die verwendeten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikel von 334 μm bis 420 μm . Größere Partikel, welche eine höhere Radialgeschwindigkeit v_r bzw. Ablenkung aufweisen, würden abgeschieden werden. Es sind in der Referenzanlage somit Kalkpartikel einzusetzen, deren Durchmesser diese Größenordnung nicht übersteigt, da es ansonsten zu einem zu hohen Partikelverlust innerhalb der vorhandenen Grobentstaubung kommen würde.

5.2 Dehydrierung im Flugstrom

Neben der Abgastemperatur und -zusammensetzung sind bereits die maximale Größe der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikel und deren Verweilzeit im heißen Abgasstrom bekannt. Die Umsatzrate der Dehydrierung kann mit diesen Größen bestimmt werden. Es sind Literaturquellen ausgewertet worden, welche sich mit der Beschreibung der Dehydrierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ beschäftigen, um erste Aussagen über die zu erwartenden Umsatzraten treffen zu können.

5.2.1 Literaturdaten zur Dehydrierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikeln

Die thermochemische Wärmespeicherung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird meist für die Speicheranwendung in solarthermischen Kraftwerken untersucht. In diesen Anwendungen soll ein Teil der Solarwärme tagsüber gespeichert und nachts für die Dampferzeugung genutzt werden. Das Ziel ist es einen kontinuierlichen Betrieb des Solarkraftwerkes zu ermöglichen [66–68].

Weitere Anwendungen sind das Zwischenspeichern von Überschusswärme in Industrie- oder Kraftwerksprozessen für die Kurzzeit- oder saisonale Wärmespeicherung [69, 70]. In den genannten Anwendungsfällen werden ausschließlich Festbett- oder Wirbelschichtreaktoren zur Beladung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ betrachtet. Es sind daher vorwiegend Untersuchungen mit diesen Reaktortypen durchgeführt worden [66–70]. Nach der Kenntnis des Autors gibt es keine Untersuchung oder ein Anlagenkonzept, in dem die thermochemische Beladung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Flugstrom vorgesehen ist. Eine Untersuchung zu Umsatzraten von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikeln im Flugstrom konnte in der Literatur nicht gefunden werden.

Als erster Ansatzpunkt für die zu erwartenden Umsatzraten des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist unter anderem das Modell von Criado et al. betrachtet worden [68]. Als Grundlage für die Auslegung eines Wirbelschichtreaktors für die De- bzw. Hydrierung haben Criado et al. zahlreiche TGA-Tests durchgeführt und auf deren Basis ein empirisches Modell zur Beschreibung der Umsatzraten von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikeln hergeleitet. Die Parametervariation für die von Criado et al. durchgeführten Experimente ist in Tabelle 4 dargestellt, wobei für jedes Experiment jeweils ca. 3 mg Kalkstein verwendet worden sind. Die Gasgeschwindigkeit innerhalb der TGA lag in der Größenordnung von 5 cm/s [68]. Die entsprechenden Kalksteinproben sind in der TGA bei 800 °C gebrannt und anschließend hydriert worden, um $\text{Ca}(\text{OH})_2$ herzustellen. Für die genaue Beschreibung des Ablaufes der TGA-Experimente von Criado et al. wird auf Quelle [68] verwiesen.

Tabelle 4: Variationsbereich der Experimente von Criado et al. [68]

Herkunft des Kalksteins	Compostilla (89 % CaCO_3) und Imeco (98,7 % CaCO_3)
Korngrößenbereich	100 - 200 μm ; 400 - 600 μm ; 800 - 1000 μm ; 1000 - 2000 μm
Temperaturbereich	400 - 560 °C
Wasserdampfpartialdruck	0 - 1 bar

Im Anschluss der TGA-Experimente sind die zeitlichen Verläufe der Massenabnahme während der Dehydrierung von Criado et al. analysiert worden und eine empirische Gleichung zur Berechnung der Umsatzraten der Dehydrierung X_{Dehy} hergeleitet worden (Gleichung 16 bis 18). Die Korngröße d_p , Temperatur T und Wasserdampfpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ werden in dieser Gleichung berücksichtigt, um die Zeit für die vollständige Dehydrierung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikels τ_{Dehy} zu bestimmen (Gleichung 17 und 18). Die Lage des chemischen Gleichgewichtes $p_{\text{H}_2\text{O},\text{eq}}$ bezieht sich auf eine Regression der Daten von Barin et al. (Gleichung 18) [58].

$$X_{\text{Dehy}} = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau_{\text{Dehy}}} \right)^3 \quad (16)$$

$$\text{mit } \tau_{\text{Dehy}} = \frac{1}{\frac{1}{d_p} \cdot 7,3 \cdot 10^4 \exp\left(\frac{-60800}{R_m T}\right) (p_{\text{H}_2\text{O},\text{eq}} - p_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (17)$$

$$\text{und } p_{\text{H}_2\text{O},\text{eq}} = 2,30 \cdot 10^6 \cdot e^{(-11607/T)} \quad (18)$$

Zur Veranschaulichung der zu erwartenden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikelumsätze wird der Umsatz für 311 μm ($d_{p,90}$ der untersuchten Kalkpartikel/Abschnitt 5.4.3) dargestellt (Abbildung 16).

Zu beachten ist bei den dargestellten Verläufen der Reaktionsumsätze, dass nur jene für 500 °C und 550 °C innerhalb des von Criado et al. untersuchten Bereiches liegen (vgl. Tabelle 4). Es zeigt sich, dass die Temperatur einen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydrierung hat (Abbildung 16).

Bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C wird nach 2 s für 311 µm-Partikel nur ein Reaktionsumsatz von 8% erwartet. Demgegenüber kann bei 600 °C bereits mit einer 80%-tigen Dehydrierung gerechnet werden. 600 °C stellen für das Flugstromkonzept allerdings die Temperatur nach der thermochemischen Beladung der Ca(OH)_2 -Partikel dar (vgl. Abbildung 14). Im Durchschnitt geschieht die Eindüsung der Ca(OH)_2 -Partikel bei 1019 °C in die Nachbrennkammer und die Dehydrierung erfolgt bei bedeutend höheren Reaktionstemperaturen. Es sei hierzu nur die Umsatzrate der Dehydrierung bei 650 °C zu betrachten (Abbildung 16).

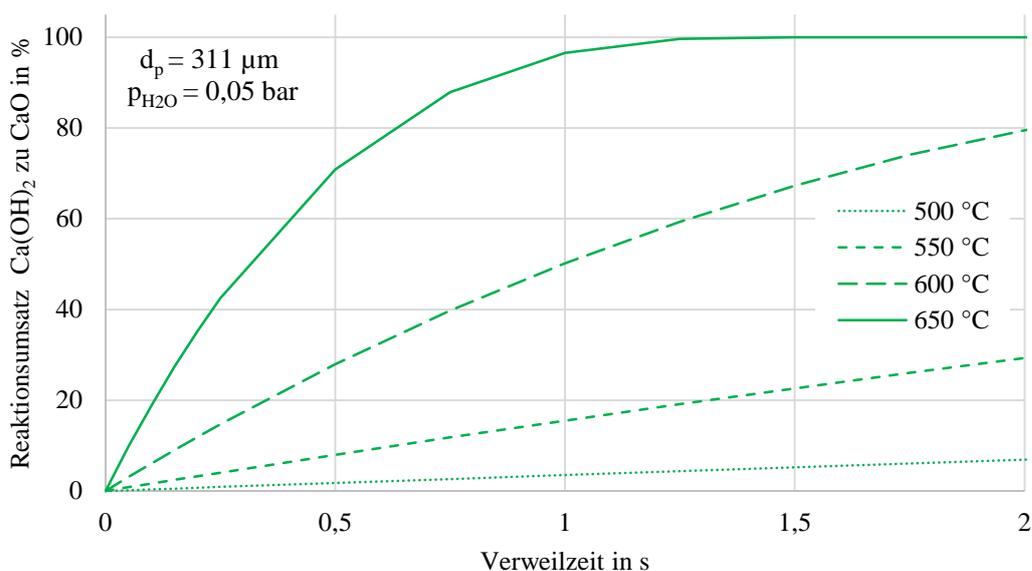


Abbildung 16: Reaktionsumsätze der Dehydrierung nach dem Modell von Criado et al. [68]

Ein vollständiger Umsatz der Ca(OH)_2 -Partikel innerhalb von weniger als 2 s und folglich ein Erreichen der maximal möglichen Energiespeicherdichte kann im Flugstromkonzept erwartet werden (vgl. Tabelle 3 und Abbildung 16).

5.2.2 Experimentelle Untersuchung der Flugstromdehydrierung

Nach dem Modell von Criado et al. ist von einem vollständigen Umsatz der Ca(OH)_2 -Partikel auszugehen. Allerdings gibt es in dem Modell die Einschränkung, dass es auf TGA-Untersuchungen beruht und die Reaktionsbedingungen innerhalb des Flugstroms, insbesondere die hohe Strömungsgeschwindigkeit, nicht abbildet.

Die Dehydrierung von Ca(OH)_2 -Partikeln in Flugstrom musste folglich experimentell untersucht werden. Die Flugstromversuche sollen Aufschluss darüber geben, ob bei der Dehydrierung der Ca(OH)_2 -Partikel im Flugstrom ähnliche oder gar höhere Umsatzraten wie nach dem Modell von Criado et al. erwartet werden können. Die Ca(OH)_2 -Partikel für die Flugstromexperimente sind aus Kalkstein des Steinbruchs Messinghausen (Rheinkalk 0,1-0,3 mm) mit einem CaCO_3 -Gehalt von 98,2 % erzeugt worden. Der Kalkstein wird dazu unter Luftatmosphäre im elektrisch beheizten Wirbelschichtreaktor ELWIRA des IFK auf 900 °C erhitzt und die Temperatur so lange gehalten, bis am Austritt des Reaktors eine CO_2 -Konzentration von unter 0,5 Vol.-%, also nahezu die CO_2 -Konzentration von Luft gemessen worden ist [71]. Anschließend sind die Kalkpartikel abgekühlt und in reiner Dampf Atmosphäre hydriert worden. Die Reaktorheizung wurde ausgeschaltet und Dampf zur Fluidisierung in den Reaktor gegeben, bis eine Temperatur von 300 °C im Wirbelbett gemessen worden ist.

Das Erreichen der Temperatur von 300°C zeigt an, dass das chemische Gleichgewicht weit in den Bereich der Hydrierung verschoben wurde (Abbildung 13). Die Korngrößenverteilung der erzeugten Ca(OH)_2 -Partikel ist als Referenz mit einem Malvern Mastersizer 3000 bestimmt worden (Tabelle 5).

Tabelle 5: Korngrößenverteilung des verwendeten Ca(OH)_2 für die Dehydrierungsversuche

Perzentil	$d_{p,10}$	$d_{p,50}$	$d_{p,90}$
Partikeldurchmesser	127,5 μm	235,7 μm	406,0 μm

Die Dehydrierungsversuche sind mit den erzeugten Ca(OH)_2 -Partikeln im elektrisch beheizten Reaktor DIVA des IFK durchgeführt worden (Abbildung 17). Der Reaktor DIVA hat eine Höhe von 12,4 m und einen Durchmesser von 70 mm [71]. Die elektrische Heizung erlaubt eine maximale Reaktortemperatur von bis zu 900 °C [71].

Für die Durchführung der Flugstromversuche ist der DIVA-Reaktor um eine Dosierungsanlage für die Ca(OH)_2 -Partikel, einen Zyklonabscheider und eine Wasserdampfmessung (FTIR) am Reaktorausstritt erweitert worden (Abbildung 17). Das FTIR ist zur Messung des Wasserdampfgehaltes gewählt worden, weil es erlaubt die Wasserdampfkonzentration mit einer zeitlichen Auflösung von 5 Sekunden zu messen. Es wird ermöglicht Änderungen in der Wasserdampfkonzentration des Gasstroms und den Dehydrierungsraten zwischen den einzelnen Versuchen schnell zu erfassen und zu beurteilen.

Die Temperatur des Reaktors wird über dessen Steuerung vorgegeben und mit elektrischen Heizschalen geregelt. Die Einstellungen der Fluidisierung geben den Wasserdampfpartialdruck und die Verweilzeit für den Flugstrom vor. Es wird angenommen, dass die Gas- und Partikelverweilzeit gleich sind. Zur Verringerung der Verweilzeit muss der Gasvolumenstrom zur Fluidisierung entsprechend erhöht werden.

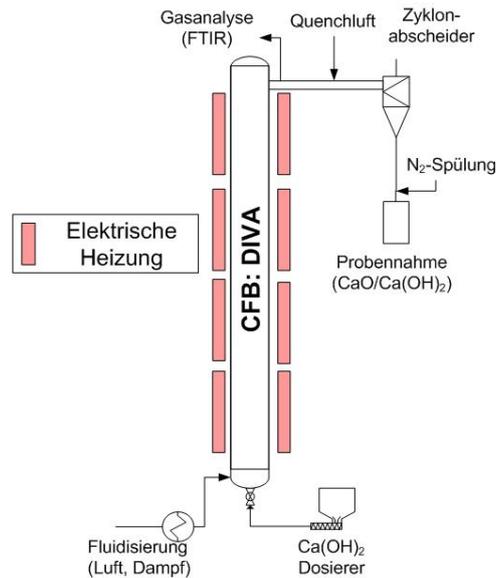


Abbildung 17: Aufbau des DIVA-Reaktors für die Dehydrierungsversuche

Die Luftzufuhr wird über einen MassFlowController und die Dampfmenge über die Förderleistung der Dampferzeugerpumpe sowie die Heizleistung des externen Verdampfers eingestellt. Das FTIR am Austritt des Reaktors dient zur Kontrolle des Wasserdampfgehaltes zu Beginn des Versuches. Sobald die passende Fluidisierung und eine stabile Reaktortemperatur ($\pm 5\text{ °C}$ vom Vorgabewert) erreicht worden sind, wird die Eindüsung der Ca(OH)_2 -Partikel mit einer Förderrate von $1,5\text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}/\text{h}$ gestartet. Aufgrund des Wärmebedarfes für die Dehydrierung der Ca(OH)_2 -Partikel fällt mit dem Beginn der Partikeleindüsung die Reaktortemperatur und die Reaktorheizung muss nachregeln. Sobald sich wieder die vorgegebene Reaktortemperatur eingestellt hat, werden Partikelproben am Reaktoraustritt genommen (Abbildung 17). Zur Partikelabscheidung ist ein Zyklonabscheider angebracht worden, welcher die $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ -Partikel aus dem Gasstrom abscheidet und einem Probenglas zuführt.

Vor dem Zykloneintritt wird Druckluft dem Gasstrom zugeführt, um die Temperatur auf etwa 250 °C zu senken und die Dehydrierung zu stoppen. Es erfolgt zusätzlich eine ständige Spülung des Probenglases mit Stickstoff, um die Partikelprobe weiter abzukühlen und den Kontakt mit Wasserdampf nach der Abscheidung zu vermeiden. Die nachträgliche Hydrierung der Partikelprobe soll verhindert werden. Der Variationsbereich der Flugstromversuche wird in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Variation der Reaktionsparameter für die Flugstromdehydrierung

Reaktionsparameter	Variationsbereich
Reaktortemperatur in $^{\circ}\text{C}$	450 und 500
Verweilzeit in s	3 bis 6
Wasserdampfkonzentration in Vol.-%	0 bis 30

Im Anschluss an die Versuche sind die Dehydrierungsraten mit einer TGA Leco 700 ermittelt worden. Zur Ermittlung der Umsatzraten X_{Dehy} werden die genommenen Partikelproben bei 600 °C geglüht bis Massenkonstanz erreicht wird. Es kann durch die Gewichtsabnahme während des Glühens ($m_{\text{g,amb}} - m_{600^\circ\text{C}}$) bestimmt werden, welcher Reaktionsumsatz X_{Dehy} in den Flugstromversuchen erzielt worden ist (Gleichung 19 und 20).

$$X_{\text{Dehy}} = 1 - \frac{\mu_{\text{Ca(OH)}_2, \text{exp}}}{\mu_{\text{Ca(OH)}_2, \text{ref}}} \quad (19)$$

$$\text{mit } \mu_{\text{Ca(OH)}_2, \text{exp}} = \frac{1}{m_{\text{g,amb}}} \left(\frac{m_{\text{g,amb}} - m_{600^\circ\text{C}}}{\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}}} \right) \quad (20)$$

Es wird die Gewichtsabnahme der Probe während des Glühens ($m_{\text{g,amb}} - m_{600^\circ\text{C}}$) betrachtet. Die Gewichtsabnahme ($m_{\text{g,amb}} - m_{600^\circ\text{C}}$) gibt Aufschluss über den Restgehalt an Ca(OH)_2 innerhalb der Probe $\mu_{\text{Ca(OH)}_2, \text{exp}}$, da die Gewichtsabnahme ($m_{\text{g,amb}} - m_{600^\circ\text{C}}$) bei dieser Temperatur ausschließlich aus der Dehydrierung des verbliebenen Ca(OH)_2 resultiert (Gleichung 19). Die Annahme, dass nur Dampf durch die Dehydrierung des verbliebenen Ca(OH)_2 innerhalb der Probe zu Gewichtsabnahme ($m_{\text{g,amb}} - m_{600^\circ\text{C}}$) beiträgt erlaubt eine Berechnung des Ca(OH)_2 -Massenanteils in der Probe $\mu_{\text{Ca(OH)}_2, \text{exp}}$ über das Verhältnis der molaren Massen von Ca(OH)_2 $M_{\text{Ca(OH)}_2}$ und Wasserdampf $M_{\text{H}_2\text{O}}$ (Gleichung 20). Abschließend wird der Ca(OH)_2 -Massenanteil der Probe $\mu_{\text{Ca(OH)}_2, \text{exp}}$ mit dem Ca(OH)_2 -Massenanteil des Referenzmaterials $\mu_{\text{Ca(OH)}_2, \text{ref}}$, welches nicht im Flugstrom dehydriert wurde, ins Verhältnis gesetzt, um die Umsatzrate X_{Dehy} zu bestimmen (Gleichung 19).

Die Umsatzraten, welche in den TGA-Analysen ermittelt worden sind, werden mit dem empirischen Modell nach Criado et al. verglichen (Abbildung 18). Der Vergleich mit den Umsatzraten aus den Flugstromversuchen zeigt, dass die Dehydrierung der Ca(OH)_2 -Partikel im Flugstrom bedeutend schneller abläuft als in den TGA-Versuchen (Abbildung 18). Der Grund für die schnellere Umsetzung wird in der höheren Turbulenz und dem daraus resultierenden besseren Wärme- und Stoffübergang von der Gasatmosphäre auf die Ca(OH)_2 -Partikel vermutet.

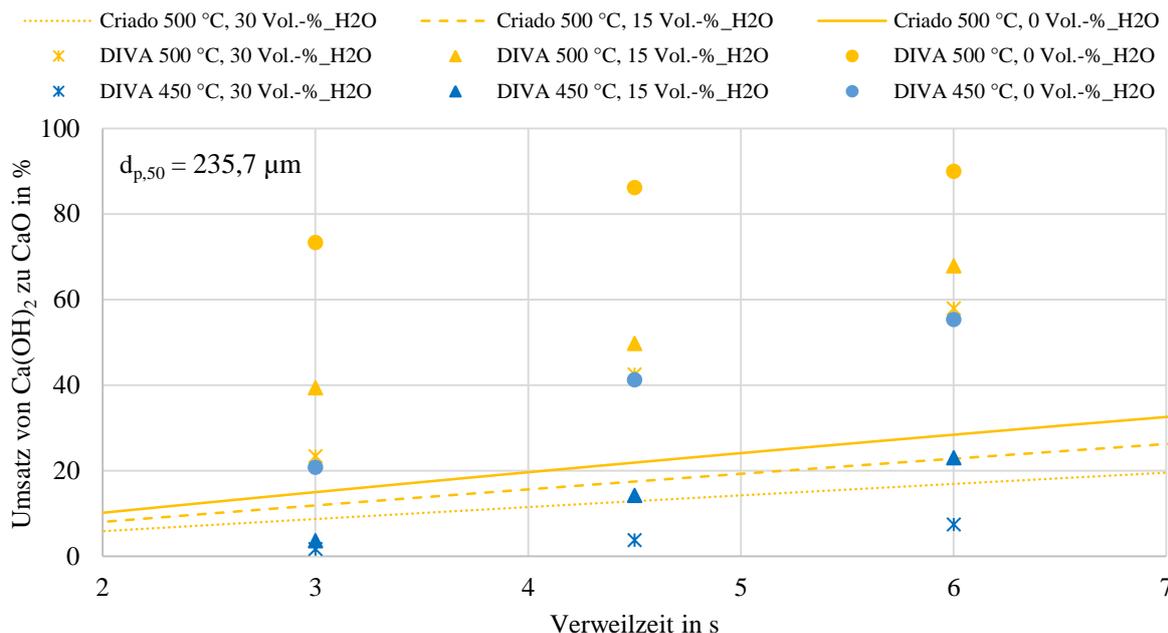


Abbildung 18: Ermittelte Umsatzraten der Flugstromversuche im Vergleich zum empirischen Modell von Criado et al. [68]

Es kann folglich weiterhin mit einer vollständigen Dehydrierung der Ca(OH)_2 -Partikel nach der Eindüsung in die Nachbrennkammer der Referenzanlage gerechnet werden. Die Verweilzeit zwischen der Eindüsung der Ca(OH)_2 -Partikel und dem Zyklonabscheider ist ausreichend, um die vollständige Dehydrierung der Ca(OH)_2 -Partikel zu erlauben und die maximal mögliche Energiespeicherdichte zu erreichen.

5.3 Ca(OH)_2 -Massenstrom für die Wärmespeicherung

Nach dem das Modell von Criado et al. [68] und da die durchgeführten Flugstromversuche am IFK einen vollständigen Partikelumsatz im Abgassystem des Lichtbogenofens erwarten lassen, kann die Energiespeicherdichte des Ca(OH)_2 berechnet werden. Aus der Energiespeicherdichte ergibt sich anschließend der benötigte Ca(OH)_2 -Massenstrom, welcher in die Nachbrennkammer eingedüst werden muss. Dieser Partikelmassenstrom wird für die Auslegung des Zyklonabscheiders und Bestimmung der Speichergröße benötigt.

Die Energiespeicherdichte der Ca(OH)_2 -Partikel setzt sich aus der sensiblen Erwärmung des Ca(OH)_2 bis zur Gleichgewichtstemperatur, der Reaktionsenthalpie der Dehydrierung und der sensiblen Überhitzung des gebildeten Kalkes auf 600 °C zusammen (Gleichung 5). Es wird für das Konzept von einer Eindüsung der Ca(OH)_2 -Partikel mit einer Temperatur von 200 °C ausgegangen (Gleichung 5). Die Temperatur bei der die Dehydrierung des Ca(OH)_2 erfolgt liegt für 0,05 bar bei 385 °C (Abbildung 13).

Aufgrund der weiteren Erwärmung ist nach der Dehydrierung noch die Überhitzung des freigesetzten Wasserdampfes bis zur angestrebten Temperatur von 600 °C zu berücksichtigen. Die Wärme, die zur Dampfüberhitzung aufgewendet wird, ist als Verlust zu definieren, da mit dem Flugstrom ein offenes Reaktorkonzept verwendet wird. Der überhitzte Dampf passiert den Zyklonabscheider und wird nicht energetisch genutzt.

In Summe ist für das Erwärmen, Dehydrieren und Überhitzen eine spezifische Wärmemenge von 1922,7 kJ/kg_{Ca(OH)₂} erforderlich (Gleichung 5). Es können 1811,5 kJ/kg_{Ca(OH)₂} für die Wärmespeicherung genutzt werden und 111,2 kJ/kg_{Ca(OH)₂} gehen über die Dampfüberhitzung verloren (Gleichung 5). Es ist möglich 94,2 % des nutzbaren Abgaswärmepotenzials von 13,29 MW_{th} zu speichern. Der ausgekoppelte Wärmestrom beträgt folglich 12,53 MW_{th} und der Dampfverlust 760 kW_{th}. Der Massenstrom der einzudüsenden Ca(OH)₂-Partikel $\dot{m}_{\text{Ca(OH)}_2}$ ergibt sich aus dem Quotienten von nutzbarem Abgaswärmestrom $\dot{Q}_{\text{OG}(\vartheta>600^\circ\text{C})}$ und Energiespeicherdichte der eingedüsten Partikel (Gleichung 21).

$$\dot{m}_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{\dot{Q}_{\text{OG}(\vartheta>600^\circ\text{C})}}{q_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot 0,812 + q_{\text{EAFD+BG}} \cdot 0,188} \quad (\text{Vereinfachung } q_{\text{EAFD+BG}} = 0 \text{ kJ/kg}) \quad (21)$$

Neben dem Wärmespeichermaterial Ca(OH)₂ werden weiterhin EAFD und Begleitelemente des Ca(OH)₂ wie Si₂O oder Fe₂O₃ in die Nachbrennkammer eingedüst. Begleitelemente des Ca(OH)₂ wie Si₂O oder Fe₂O₃ machen etwa 2 % der Gesamtmasse des untersuchten Materials aus und die Verunreinigung des Ca(OH)₂ durch den EAFD beträgt 16,8 %. Die sensible Wärmeaufnahme von EAFD und der Begleitelemente des Ca(OH)₂ $q_{\text{EAFD+BG}}$ ergibt sich gemäß Gleichung 22.

$$q_{\text{EAFD+BG}} = \sum \mu_i \cdot [h_i(600^\circ\text{C}) - h_i(200^\circ\text{C})] \quad (22)$$

Die spezifischen Enthalpien h der jeweiligen Bestandteile i von EAFD und Begleitelementen des Ca(OH)₂ werden in Anhang 2 aufgeführt. In Summe würden durch die sensible Erwärmung der EAFD und der Begleitelemente $q_{\text{EAFD+BG}}$ rund 356 kJ/kg Abgaswärme aufgenommen. Bezogen auf den Massenanteil von 18,8 % werden durch die sensible Erwärmung von EAFD und Begleitelementen ($q_{\text{EAFD+BG}} \cdot 0,188$) etwa 67 kJ/kg aufgenommen.

Jedoch wird zur Vereinfachung davon ausgegangen, dass nur das Ca(OH)₂ zur Wärmespeicherung beiträgt. Alle anderen Feststoffbestandteile werden nicht in der Energiespeicherdichte berücksichtigt (Gleichung 21). Diese Vereinfachung wird getroffen, da nicht von einer homogenen Zusammensetzung des EAFD über die gesamte Betriebszeit und innerhalb des Prozesses ausgegangen werden kann.

Dies zeigte sich bereits in der vorhergehenden Betrachtung des möglichen Recycling des mit EAFD verunreinigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (vgl. Abschnitt 5.1.1 und Anhang 2). Weiterhin würde die Energiespeicherdichte der Begleitelemente und des EAFD nur zu rund 4 % zur Energiespeicherdichte der Partikelmischung beitragen. Der Massenstrom, welcher sich durch die Vereinfachung der Gleichung 21 ergibt, fällt somit für weiteren Verlauf der Arbeit um 4 % höher aus. Für die weitere Auslegung der benötigten Anlagentechnik und anschließenden Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wird dieser Fehler im Rahmen der Prozessentwicklung als akzeptabel angesehen.

Der Massenstrom für die Abgaswärmeauskopplung in der Referenzanlage beträgt maximal 20,35 kg/s (0:31:30/Abbildung 19). Während den Power-off-Zeiten wird die Eindüsung gestoppt. Im zeitlichen Mittel müssen 8,49 kg/s des mit EAFD verunreinigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in die Nachbrennkammer eingedüst werden.

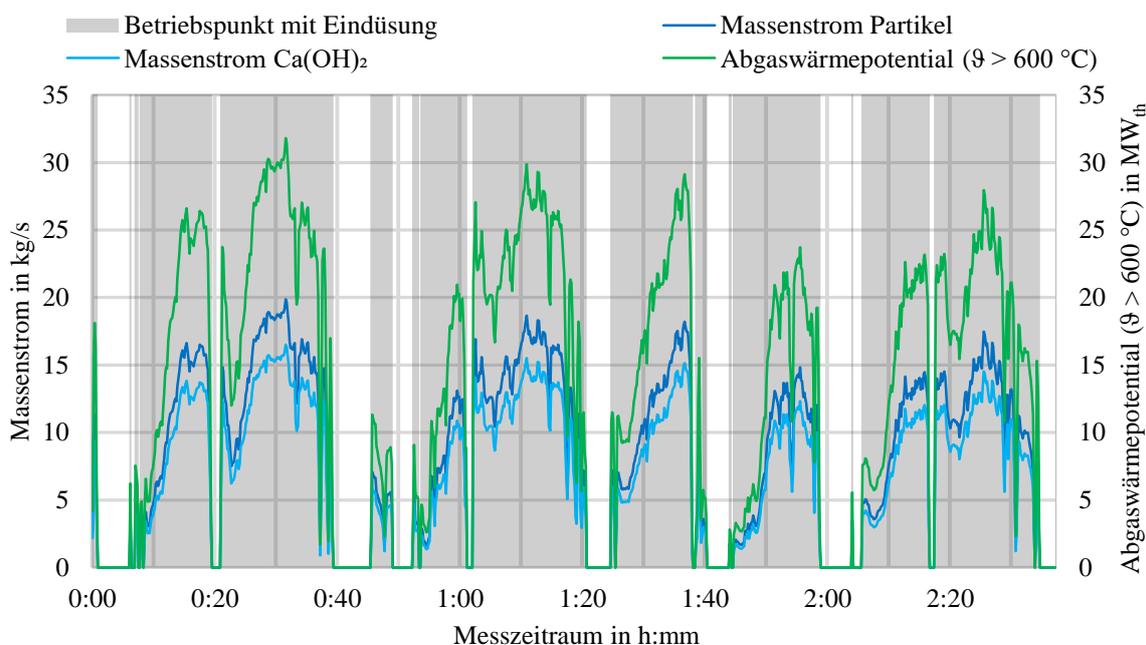


Abbildung 19: Zeitverlauf des Massenstroms der Partikeleindüsung in die Nachbrennkammer

5.4 Auslegung des Zyklonabscheiders

Nach der Beladung der Wärmespeicherpartikel im Flugstrom muss möglichst die gesamte Masse der thermochemisch dehydrierten Partikel aus dem abgekühlten Abgasstrom abgeschieden und dem Speicherbehälter zugeführt werden (Abbildung 14). Aufgrund der Temperatur von 600 °C und dem großen Abgasvolumenstrom ist ein Zyklonabscheider am geeignetsten für die gestellte Trennaufgabe angesehen worden.

Andere Trennverfahren wie Filter oder Wäscher können in dem Referenzfall nicht angewendet werden. Entweder ist der Volumenstrom oder die Temperatur zu hoch für den Betrieb einer solchen Anlage oder das Verfahren basiert auf dem Einsatz von Wäschern [72]. Es sind demgegenüber Zyklonabscheider bekannt, die bei Drücken von bis zu 100 bar und Temperaturen von 1400 °C betrieben werden [73].

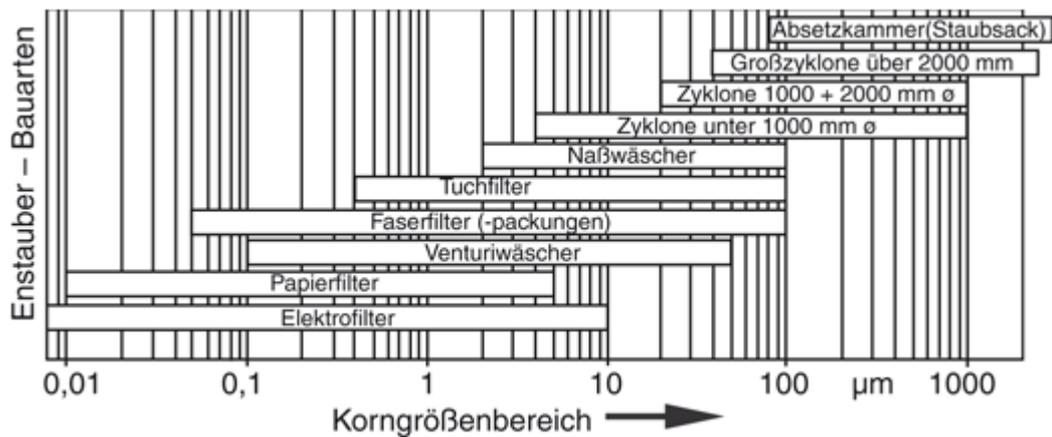


Abbildung 20: Abscheideleistungen von unterschiedlichen Trennapparaten im Vergleich [72]

Die Trennleistung des Zyklonabscheiders muss ausreichen, um die thermisch beladenen Kalkpartikel zu erfassen (Abbildung 14). Großzyklone können Partikel ab einer Korngröße von 40 µm abscheiden, was für die Kalkpartikel ausreicht (Abbildung 20).

5.4.1 Bauform des Zyklonabscheiders

Nach dem Verlassen der stillgelegten Quenchkammer wird das Ofenabgas über die Dachleitung abgeführt, bevor das Mischen mit Hallenluft erfolgt (Abbildung 6). Über der Quenchkammer folgt sofort das Dach und innerhalb der Schmelz- und Gießhalle verläuft eine Kranbahn zum Verfahren der Schrottkörbe (Abbildung 9). Es ist somit kein nennenswerter Bauraum innerhalb der Produktionshalle verfügbar und die Partikelabscheidung muss auf dem Dach oder innerhalb der Dachleitung erfolgen. Die Dachleitung hat einen Durchmesser von ca. 2 m und eine Länge von 20 m, bevor die Mischung mit Hallenluft erfolgt.

Zur Lösung der Trennaufgabe bietet sich die Verwendung eines horizontalen Gleichstromzyklonabscheiders an. Im Gegensatz zu den üblicheren Gegenstromzyklonabscheidern wird der Drall der Strömung nicht durch den exzentrischen Eintritt des Gases sondern durch einen Drallerzeuger, innerhalb der Strömung, gebildet. Der Gas- und Feststoffaustrag liegen auf der gleichen Seite des Abscheiders und eine Umkehr der Strömungsrichtung des Gases entfällt (Abbildung 21). Der Drallerzeuger kann in die Dachleitung eingebaut werden, ohne zusätzlichen Bauraum zu beanspruchen oder ein Neuverlegen der Dachleitung zu erfordern.

Die Vorteile des Gleichstromzyklonabscheiders sind die kompaktere Bauweise, leichtere Integration in bestehende Anlagen und geringere Investitionskosten im Vergleich zu Gegenstromzyklonabscheidern [74]. Nachteile sind hingegen höhere Druckverluste und ein möglicher Verschleiß des Drallerzeugers [74]. In der Referenzanlage überwiegen jedoch die Vorteile, dass kein zusätzlicher Bauraum benötigt wird und die gute Integrierbarkeit in die bestehende Dachleitung.

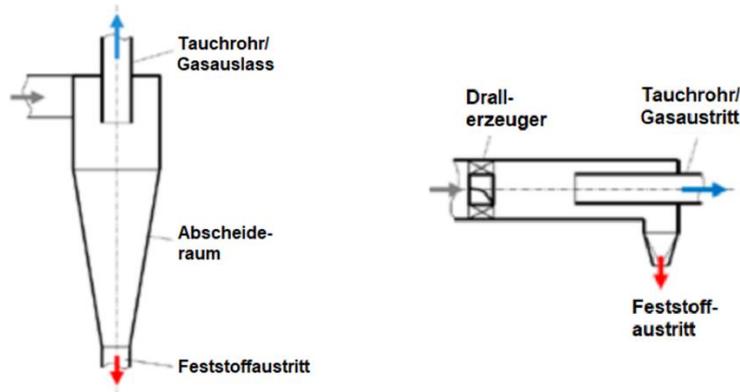


Abbildung 21: Aufbau des vertikalen Gegen- (links) und Gleichstromzyklonabscheiders (rechts) [75]

Es ist im Folgenden zu berechnen, welche Partikelbeladung am Eintritt des Zyklonabscheiders vorliegt, und welche Abscheideleistung durch den Gleichstromzyklonabscheider zu erwarten ist, um den möglichen Einsatz dieses Abscheidertypes beurteilen zu können.

5.4.2 Volumenstrom und Partikelbeladung am Zykloneintritt

Der Volumenstrom am Eintritt des Gleichstromzyklonabscheiders $\dot{V}_{\text{Zyk, Ein}}$ setzt sich aus den Volumenströmen des Ofenabgases ($\dot{m}_{\text{OG}} \cdot \rho_{\text{OG}}(600 \text{ °C})^{-1}$) und freigesetzten Dampf aus der Dehydrierung ($\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}(600 \text{ °C})^{-1}$) zusammen (Gleichung 23). Die Temperatur am Eintritt des Gleichstromzyklonabscheiders beträgt 600 °C.

$$\dot{V}_{\text{Zyk, Ein}} = \dot{m}_{\text{OG}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{OG}}(600 \text{ °C})} + \dot{m}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(600 \text{ °C})} \quad (23)$$

Der zeitliche Verlauf des Volumenstroms am Eintritt des Gleichstromzyklonabscheiders $\dot{V}_{\text{Zyk, Ein}}$ wird in Abbildung 22 dargestellt. Für die Auslegung des Gleichstromzyklonabscheiders werden jene Betriebspunkte genutzt, an welchen eine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Eindüsung erfolgt (graue Bereiche/Abbildung 22). Innerhalb dieses Volumenstrombereiches muss eine möglichst vollständige Abscheidung der Kalkpartikel erreicht werden. Ein Verlust von Kalkpartikeln muss durch frischen Kalk ausgeglichen werden, was die Betriebskosten und den Wärmeverlust für die Abgaswärmenutzung erhöht. In den anderen Betriebspunkten kann demgegenüber nur EAFD abgeschieden werden, dessen Abscheidung möglichst gering ausfallen soll, um die Verunreinigung des Wärmespeichermaterials zu minimieren (Abschnitt 5.1.1).

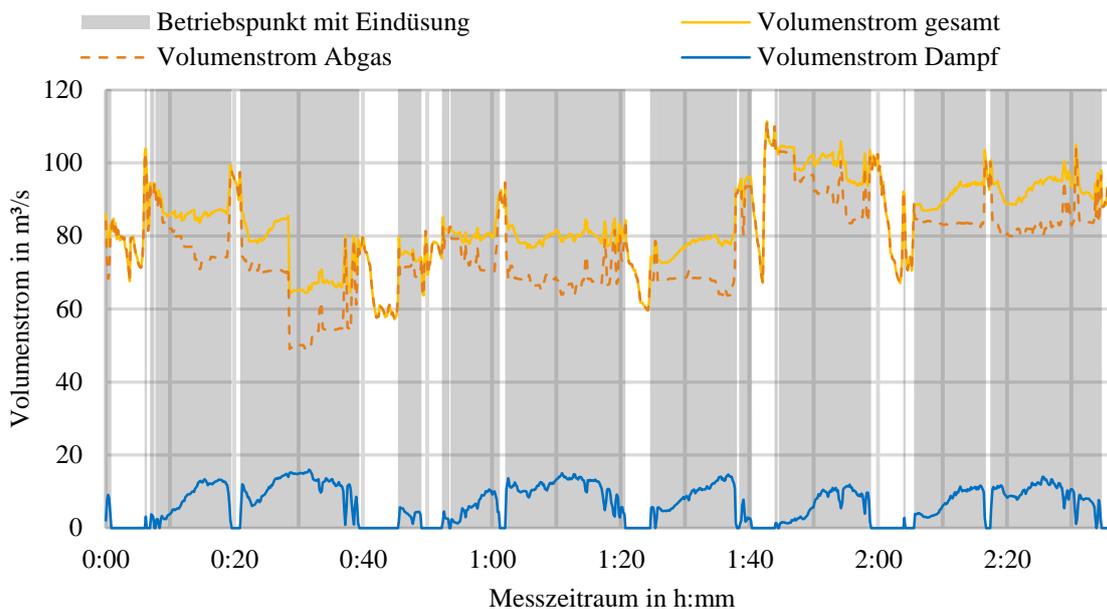


Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf des Volumenstroms am Eintritt des Gleichstromzyklonabscheiders

Die Analyse der Betriebspunkte mit einer Temperatur von über 600 °C zeigt, dass der Volumenstrom am Eintritt des Gleichstromzyklonabscheiders zwischen 64,1 m³/s (0:28:30/Abbildung 22) und 111,4 m³/s (1:42:40/Abbildung 22) variiert.

Im zeitlichen Mittel bzw. im Auslegungspunkt des Gleichstromzyklonabscheiders ist ein Volumenstrom von 85,2 m³/s zu berücksichtigen. Die Betriebspunkte ohne Kalkabscheidung werden weiterhin für die Beurteilung der EAFD-Verunreinigung des Wärmespeichermaterials und zur Bestimmung der Gebläseleistung, welche erforderlich ist um den erzeugten Druckverlust auszugleichen, betrachtet.

Die Partikelbeladung des Gasstroms $\mu_{V,Zyk}$ setzt sich aus den eingebrachten Partikeln zur Abgaswärmeauskopplung und dem im Ofenabgas enthaltenen EAFD ($20 \text{ g}_{\text{EAFD}}/\text{m}_n^3$) zusammen (Abbildung 18). Aus dem Partikelmassenstrom \dot{m}_p und dem Volumenstrom am Eintritt des Gleichstromzyklonabscheiders $\dot{V}_{Zyk, Ein}$ (Abbildung 22) leitet sich die Partikelbeladung $\mu_{V,Zyk}$ her (Gleichung 24).

$$\mu_{V,Zyk} = \frac{\dot{m}_p}{\dot{V}_{Zyk, Ein}} \quad (24)$$

Es ergibt sich eine durchschnittliche Partikelbeladung am Eintritt des Gleichstromzyklonabscheiders von 89,5 g_p/m³ und ein Maximum von 251,9 g_p/m³. Die minimale Partikelbeladung entspricht den 20 g_{EAFD}/m_n³, welche in den Betriebspunkten ohne Ca(OH)₂-Eindüsung auftreten.

5.4.3 Trennaufgabe des Gleichstromzyklonabscheiders

Die Aufgabe des Gleichstromzyklonabscheiders besteht darin, die 600 °C heißen durch die Dehydrierung des Ca(OH)_2 entstandenen Kalkpartikel abzuscheiden. Die Entladung bzw. Dehydrierung der Kalkpartikel soll im Anschluss an die Speicherung in einer stationären Wirbelschicht erfolgen (Abbildung 14). Es werden daher leicht zu fluidisierende Kalkpartikel der Geldartklasse B eingesetzt (vgl. Abbildung 33). Die Korngrößenverteilung des verwendeten Kalkes wird in Abbildung 23 gezeigt. Der verwendete Kalk für die Abgaswärmeauskopplung hat eine mittlere Korngröße von 200,3 μm und die Dichte des gebildeten Kalkes ergibt sich zu 1670 kg/m^3 , wobei ein shrinking core Ansatz vorausgesetzt wird (Gleichung 25). Das Volumen des Partikels bleibt nach diesem Ansatz konstant und die Freisetzung des Wasserdampfes erhöht lediglich die Porosität des Partikels. Die Dichte des Kalkpartikels $\rho_{\text{CaO,nDehy}}$, welches durch die Dehydrierung des Ca(OH)_2 gebildet wird, ergibt sich somit aus der Dichteverringerung Ca(OH)_2 -Partikels $\rho_{\text{Ca(OH)}_2}$ um den Massenanteil des Wasserdampfes ($M_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{Ca(OH)}_2}$) (Gleichung 25).

$$\rho_{\text{CaO,nDehy}} = \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}} \cdot \rho_{\text{Ca(OH)}_2} \quad (25)$$

Das Ziel soll es sein, die Kalkpartikel mit dem Gleichstromzyklonabscheider möglichst vollständig aus dem Gasstrom zu trennen.

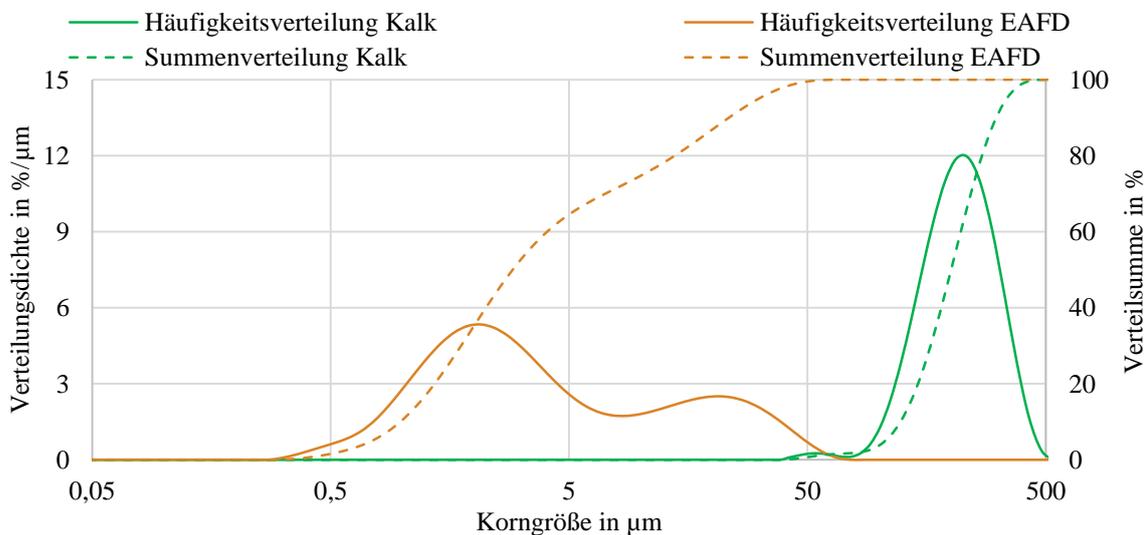


Abbildung 23: Häufigkeits- und Summenverteilung des zugeführten Kalkes und EAFD

Tabelle 7: Perzentilwerte und Partikeldichte des zugeführten Kalkes und EAFD

	$d_{p,10}$ in μm	$d_{p,50}$ in μm	$d_{p,90}$ in μm	Partikeldichte in kg/m^3
Kalk	122,6	200,3	311,5	1670
EAFD	1,0	3,0	25,2	6000

Allerdings muss ein Kompromiss zwischen maximaler Abscheiderate und resultierendem Druckverlust gefunden werden. Im Laufe der Untersuchung ist eine durchschnittliche Abscheiderate des Kalkes von 98,5 % als guter Kompromiss zwischen beiden Kriterien erarbeitet worden.

Zur Berechnung der Trennkurve des Gleichstromzyklonabscheiders wird nach Hoffmann et al. folgende Abhängigkeit der Abscheiderate η_{Zyk} definiert (Gleichung 26) [76]. Die Trennschärfe k und die Trennkorngröße, bei der eine Abscheidewahrscheinlichkeit von 50 % vorliegt, für den jeweiligen Gasvolumenstrom am Eintritt des Gleichstromzyklonabscheiders $d_{x,50}(\dot{V}_{\text{Zyk,Ein}})$ fließen in die Berechnung ein (Gleichung 26). Kommerzielle Gleichstromzyklonabscheider erreichen dabei k -Werte zwischen 2 und 4 [76]. Es wird basierend auf dieser Angabe ein mittlerer k -Wert von 3 für die weitere Betrachtung angewendet (Gleichung 26).

$$\eta_{\text{Zyk}}(d_{x,50}(\dot{V}_{\text{Zyk,Ein}})) = \frac{1}{1 + \left(\frac{d_{x,50}(\dot{V}_{\text{Zyk,Ein}})}{d_p}\right)^k} \quad \text{mit } k = 3 \quad (26)$$

Aus der Häufigkeitsverteilung $q_p(d_p)$ und der jeweiligen Abscheiderate der Partikel $\eta_{\text{Zyk}}(d_{x,50}(\dot{V}_{\text{Zyk,Ein}}))$, kann die gesamte Abscheidungsrate $\eta_{\text{Zyk,ges}}$ bestimmt werden (Gleichung 23).

$$\eta_{\text{Zyk,ges}} = \sum \eta_{\text{Zyk}}(d_{x,50}(\dot{V}_{\text{Zyk,Ein}})) \cdot q_p(d_p) \quad (27)$$

Das Auflösen des Zusammenhanges aus Gleichung 27 auf die Trennkorngröße $d_{x,50}(\dot{V}_{\text{Zyk,Ein}})$ ergibt für die verwendeten Kalkpartikel (Abbildung 23) eine notwendige Trennkorngröße $d_{x,50}(\dot{V}_{\text{Zyk,Ein}})$ von 38,7 μm . Das Erreichen dieser Trennkorngröße $d_{x,50}(\dot{V}_{\text{Zyk,Ein}})$ ist das Ziel der folgenden Auslegung der Geometrie des Gleichstromzyklonabscheiders.

Neben der Auslegung des Gleichstromzyklonabscheiders für die geforderte Kalkabscheidung wird die Abscheidung des EAFD analog dazu berechnet. Es muss ermittelt werden, wie viel EAFD abgeschieden und als Verunreinigung in den Wärmespeicher geleitet wird (Abbildung 14). Die Häufigkeitsverteilung des EAFD aus dem Referenzstahlwerk wird dazu verwendet (Abbildung 23). Entgegen der Forderung nach einer hohen Abscheiderate für den Kalk, sollte idealerweise kein EAFD abgeschieden werden. In diesem Idealfall würde keine Verunreinigung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stattfinden.

5.4.4 Geometrie des Gleichstromzyklonabscheiders

Die Strömungsprofile innerhalb eines Gleichstromzyklonabscheiders sind komplex und für die Auslegung werden häufig numerische Simulationen zur Strömungsberechnung genutzt [73, 74, 77]. Die Auslegung des Gleichstromzyklonabscheiders ist aber nicht Kernpunkt dieser Arbeit und es wird ein vereinfachter Ansatz für die Berechnung der Trennkorngröße angewendet, welcher von einer konstanten Axialgeschwindigkeit v_{ax} und Tangentialgeschwindigkeit v_{ϕ} innerhalb des gesamten Gleichstromzyklonabscheiders ausgeht.

Es kann mit diesen Einschränkungen die Trennkorngröße des Gleichstromzyklonabscheiders $d_{x,50}$ vereinfacht nach Gleichung 28 berechnet werden [78, 79].

$$d_{x,50} = \sqrt{\frac{9\eta_{OG} v_{ax} r_{a,DL}^2}{2(\rho_P - \rho_{OG}) v_\varphi^2 L_{Zyk}}} \quad (28)$$

Zur Bestimmung der Tangentialgeschwindigkeit v_φ , welche sich durch die Umlenkung der Strömung im Drallerzeuger um den Winkel δ ergibt, wird der Einschnürwert κ für gebogene Leitschaufeln von 0,95 angewendet (Gleichung 29) [49]. Der Einschnürwert κ wird zur Berücksichtigung der Grenzschicht um den Drallerzeuger eingeführt [49]. Die Axialgeschwindigkeit im Gleichstromzyklonabscheider v_{ax} folgt aus dem Gasvolumenstrom am Eintritt des Gleichstromzyklonabscheiders $\dot{V}_{Zyk, Ein}$ und dem Querschnitt des Abscheideraums bzw. der Dachleitung ($\pi \cdot r_{a,DL}^2$). Zur Veranschaulichung der Abmaße innerhalb des Gleichstromzyklonabscheiders wird auf Abbildung 24 verwiesen.

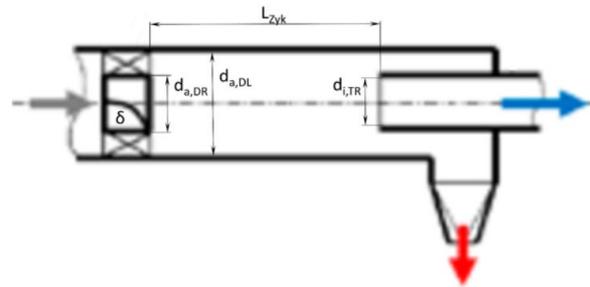
$$v_\varphi = \frac{v_{ax} \cdot \cos(\delta)}{\kappa} = \frac{\dot{V}_{Zyk, Ein} \cdot \cos(\delta)}{\pi \cdot r_{a,DL}^2 \cdot \kappa} \quad (29)$$

Neben dem prozessbedingten Volumenstrom $\dot{V}_{Zyk, Ein}$ und dem Durchmesser der Dachleitung ($\pi \cdot d_{a,DL}$) können alle anderen Abmessungen des Gleichstromzyklonabscheiders frei gewählt werden (Tabelle 8 und Abbildung 24). Es sind iterativ folgende Abmessungen als geeignet erarbeitet worden, um eine 98,5%-ige Abscheidung der Kalkpartikel zu erreichen (Tabelle 8). Die gewählten Abmaße erlauben es den Gleichstromzyklonabscheider in die Dachleitung zu integrieren. Die bestehende Dachleitung soll als Abscheideraum genutzt werden. Es wird erwartet die Kosten für die Anschaffung von neuem Material und dem Einbau so senken zu können. Der Drallerzeuger, Partikelaustrag und das Tauchrohr sind zu ergänzen.

Tabelle 8: Abmessungen und Bemaßung des Gleichstromzyklonabscheiders

Abmessung	gewählte Größe
Durchmesser des Abscheideraums ($d_{a,DL}$)	2 m (Durchmesser der Dachleitung)
Durchmesser der Drallerzeugernabe ($d_{a,DR}$)	0,5 m
Durchmesser des Tauchrohres ($d_{i,TR}$)	1,85 m
Länge des Abscheideraums (L_{Zyk})	10 m
Umlenkung im Drallzeuger (δ)	60°

Abbildung 24: Aufbau des Gleichstromzyklonabscheiders mit relevanten Maßen



5.4.5 Abscheiderate des Gleichstromzyklonabscheiders im gesamten Betriebsbereich

Die Berechnung der Trennkorngröße und Abscheiderate wird für den gesamten Volumenstrombetriebsbereich des Gleichstromzyklonabscheiders durchgeführt. Die jeweiligen Abscheideraten dienen anschließend zur Berechnung der Abscheideleistung für die einzelnen Betriebspunkte (Abbildung 19 und Abbildung 22).

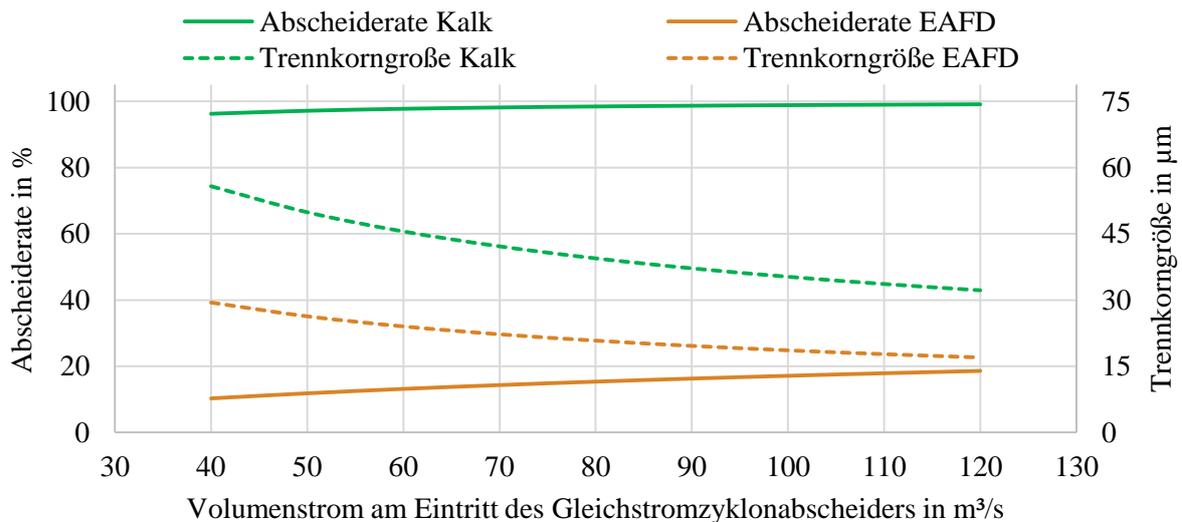


Abbildung 25: Abscheiderate und Trennkorngröße des Gleichstromzyklonabscheiders in Abhängigkeit des Volumenstroms

Es ergeben sich für den Kalk Trennkorngrößen zwischen 33,4 µm und 44,1 µm im relevanten Volumenstrombereich (Abbildung 25).

Die Trennkorngrößen liegen weit unter dem Wert für $d_{p,10}$ von 122,6 µm des Kalkes und es wird eine entsprechend hohe Abscheiderate erreicht. Abscheideraten für die Kalkpartikel zwischen 97,9 % und 99,0 % werden erzielt (Abbildung 25). Der Gleichstromzyklonabscheider ist somit geeignet, um über den gesamten Betriebsbereich eine nahezu vollständige Abscheidung der Kalkpartikel zu gewährleisten.

Neben der Abscheidung der Kalkpartikel ist die Abscheiderate des EAFD zu beurteilen, wobei hier eine möglichst geringe Abscheidung von Vorteil ist. Die Bestimmung der EAFD-Abscheiderate folgt dem gleichen Schema wie bei der Bestimmung der Trennkorngröße und Abscheiderate für die Kalkpartikel.

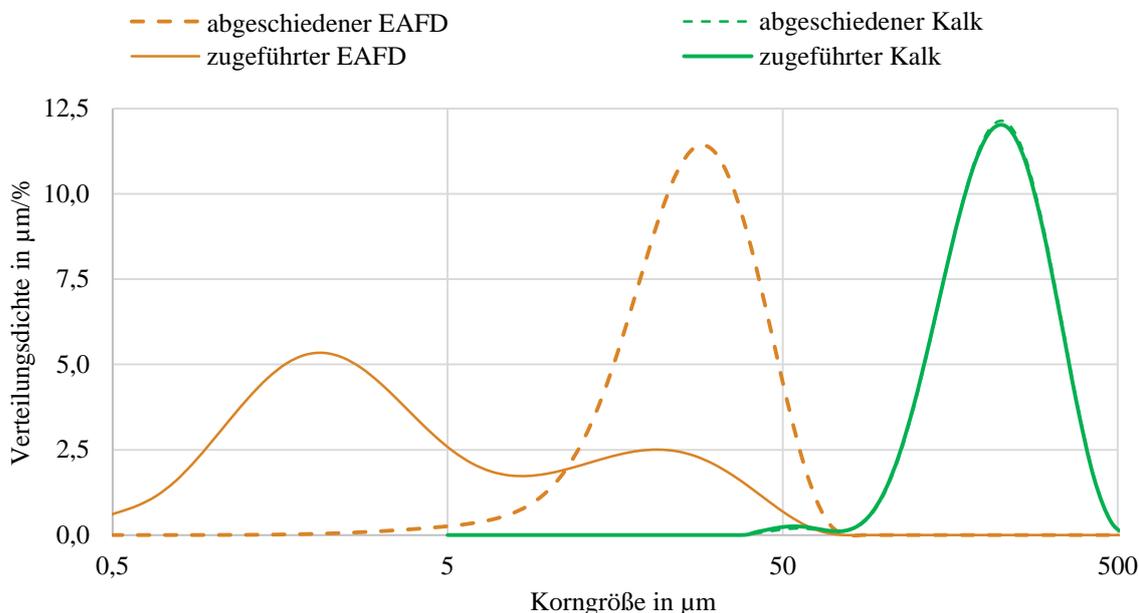


Abbildung 26: Häufigkeitsverteilung der zugeführten und abgeschiedenen Partikelströme im Vergleich

Tabelle 9: Perzentilwerte für EAFD und Kalk vor und nach dem Gleichstromzyklonabscheider

	$d_{p,10}$ in μm	$d_{p,50}$ in μm	$d_{p,90}$ in μm
zugeführter Kalk	122,6	200,3	311,5
abgeschiedener Kalk	124,7	202,7	319,6
zugeführter EAFD	1,0	3,0	25,2
abgeschiedener EAFD	14,2	26,5	43,7

Die Partikeldichte des EAFD entspricht hier allerdings 6000 kg/m^3 [16], weshalb kleinere Trennkorngrößen erzielt werden und es müssen zusätzlich die Volumenstrombereiche ohne Eindüsung des Ca(OH)_2 betrachtet werden (Abbildung 19 und Abbildung 22). Die untere Grenze des Volumenstrombereiches verschiebt sich von $64,1 \text{ m}^3/\text{s}$ zu $49,0 \text{ m}^3/\text{s}$ (Abbildung 22). Der obere Wert für den Volumenstrombereich bleibt mit $112,0 \text{ m}^3/\text{s}$ quasi unverändert (Abbildung 22). Die Trennkorngröße des EAFD variiert für den verwendeten Gleichstromzyklonabscheider zwischen $26,6 \mu\text{m}$ und $17,6 \mu\text{m}$ (Abbildung 25).

Die Trennkorngröße ist größer als 90 % bzw. 85 % der EAFD-Partikel (Abbildung 23). Es erfolgt nur eine geringe Abscheidung des EAFD zwischen 11,7 % und 17,6 %, wobei eine mittlere Abscheidung über alle Betriebspunkte von 14,7 % auftritt (Abbildung 25).

Der Gleichstromzyklonabscheider dient bereits zur ersten Verminderung der Verunreinigung des Wärmespeichermaterials mit EAFD. Die Verunreinigung des Kalkes kann mithilfe der unterschiedlichen Abscheideraten von Kalk und EAFD begrenzt werden (Absatz 5.1.1).

Demgegenüber verändert sich die Partikelgrößenverteilung des Kalkes kaum. Es wird lediglich ein geringer Anteil der feinen Kalkpartikel nicht vom Gleichstromzyklonabscheider abgeschieden. Die Durchmesser $d_{p,10}$ und $d_{p,50}$ vergrößern sich daher nur um $2,1 \mu\text{m}$ bzw. $2,4 \mu\text{m}$ und der Wert für $d_{p,90}$ steigt von $311,5 \mu\text{m}$ auf $319,6 \mu\text{m}$ (Tabelle 9).

5.4.6 Abgeschiedene Massenströme

Der eingesetzte Ca(OH)_2 -Massenstrom $\dot{m}_{\text{Ca(OH)}_2}(t)$ ist bereits in Abschnitt 5.3 bestimmt worden. Aus dem notwendigen Massenstrom für die Abgaswärmeauskopplung $\dot{m}_{\text{Ca(OH)}_2}(t)$ (Abbildung 19) und dem Abscheidegrad des Gleichstromzyklonabscheiders $\eta_{\text{ges}}(\dot{V}_{\text{Zyk, Ein}}(t))$ (Abbildung 25) kann die abgeschiedene Partikelmasse $\dot{m}_p(t)$ bestimmt werden (Gleichung 30).

$$\dot{m}_{p, \text{Abg}}(t) = \dot{m}_{\text{Ca(OH)}_2}(t) \cdot \eta_{\text{ges, CaO}}(\dot{V}_{\text{Zyk, Ein}}(t)) \cdot \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}} + \dot{m}_{\text{EAFD}}(t) \cdot \eta_{\text{ges, EAFD}}(\dot{V}_{\text{Zyk, Ein}}(t)) \quad (30)$$

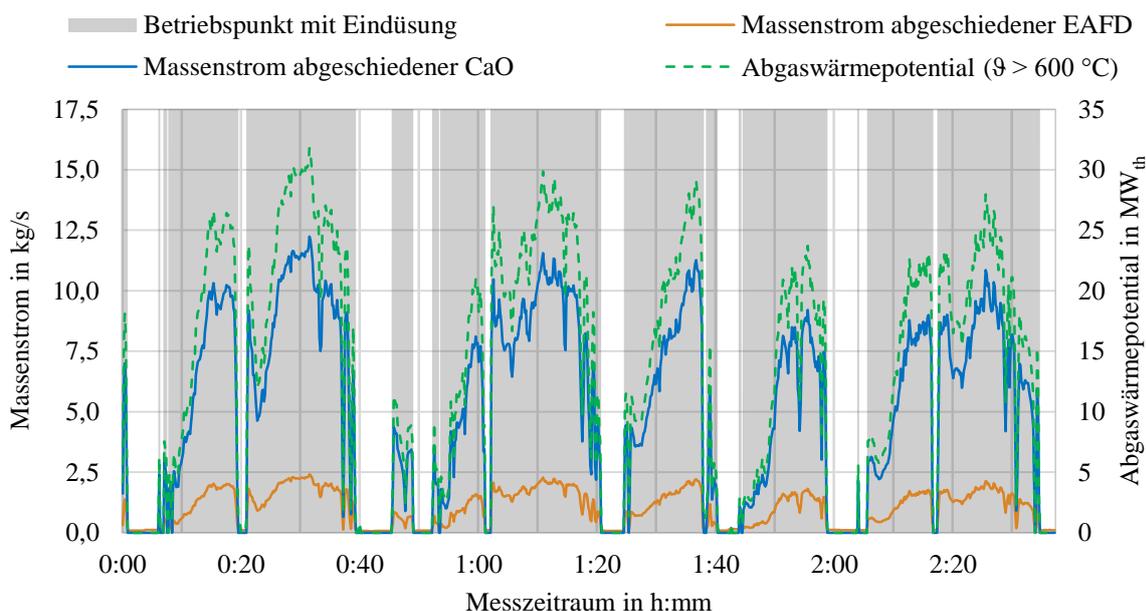


Abbildung 27: Zeitverlauf der abgeschiedenen Kalk- und EAFD-Partikelströme

Es ergibt sich aus der Betrachtung der Abscheideleistung ein mittlerer abgeschiedener Kalkmassenstrom von $5,14 \text{ kg}_{\text{CaO}}/\text{s}$ und weiteren $1,14 \text{ kg}_{\text{EAFD}}/\text{s}$, was der Verunreinigung von $22,2 \%$ entspricht (Abschnitt 5.3). Äquivalent zum Abgaswärmestrom treten bei der Partikelabscheidung erhebliche Schwankungen im Massenstrom auf. Es werden bis zu $12,25 \text{ kg}_{\text{CaO}}/\text{s}$ abgeschieden (0:31:30/Abbildung 27), wohin gegen während des Chargierens und Abstechens des Lichtbogenofens keine Abscheidung von Kalkpartikeln erfolgt (Abbildung 27).

5.4.7 Druckverlust des Gleichstromzyklonabscheiders

Der Einbau des Gleichstromzyklonabscheiders erzeugt einen zusätzlichen Druckverlust, welcher durch das Abgasgebläse ausgeglichen werden muss (Abbildung 6). Zur Bestimmung des Druckverlustes hat Weng unterschiedliche Gleichstromzyklonabscheider experimentell und numerisch untersucht und eine empirische Gleichung zur Berechnung des Druckverlustbeiwertes ξ ermittelt [77]. Ein wichtiges Kriterium zur Bestimmung des Druckverlustes ist die Drallzahl S_0 , welche nach Gleichung 31 definiert wird [77]. Die Drallzahl S_0 ist abhängig von den Radien des Abscheideraums $r_{a,DL}$ und der Drallerzeugernabe $r_{a,DR}$ sowie der Umlenkung der Strömung im Drallerzeuger δ (Abbildung 24).

$$S_0 = \frac{\pi}{\tan \delta} \left(1 - \frac{r_{a,DL} - r_{a,DR}}{2 r_{a,DL}} \right) \quad (31)$$

Des Weiteren werden die Verhältnisse zwischen Abmaßen des Gleichstromzyklonabscheiders berücksichtigt (Abbildung 24) [77]. Der empirische Zusammenhang wird in Gleichung 32 gezeigt.

$$\xi = 13 \cdot \left(\frac{d_{a,TR}}{d_{a,DL}} \right)^{-2,8} \left(\frac{S_0}{\pi} \right)^{0,22} + 33 \cdot \left(\frac{S_0}{\pi} \right)^2 \left(\frac{L_{Zyk}}{d_{a,DL}} \right)^{-1,1} + 0,005 \cdot \left(\frac{S_0}{\pi} \right)^3 \left(\frac{L_{Zyk}}{d_{a,DL}} \right) \quad (32)$$

Die Gebläseantriebsleistung $P_{Geb,Zyk}$, welche notwendig ist um den Druckverlust des Gleichstromzyklons auszugleichen, wird mit dem Druckverlustbeiwert ξ und dem Volumenstrom am Eintritt des Gleichstromzyklonabscheiders $\dot{V}_{Zyk,Ein}(t)$ berechnet (Gleichung 33). Der Wirkungsgrad des Gebläses $\eta_{el,Geb}$ wird, zur Bestimmung der benötigten elektrischen Antriebsleistung des Gebläses $P_{Geb,Zyk}$, mit 70% angenommen [80].

$$P_{Geb,Zyk} = \frac{\left(\frac{\rho_{OG}}{2} \cdot v_{ax,TR}^2(t) \cdot \xi \right) \cdot \dot{V}_{Zyk,Ein}(t)}{\eta_{el,Geb}} \quad (33)$$

Es zeigt sich, dass der Druckverlust des Gleichstromzyklonabscheiders quadratisch von der Strömungsgeschwindigkeit im Tauchrohr $v_{ax,TR}$ bzw. dem Volumenstrom $\dot{V}_{Zyk,Ein}(t)$ abhängt (Gleichung 33). Entsprechend ist in Betriebspunkten mit hohen Volumenströmen die größte Gebläseleistung $P_{Geb,Zyk}$ erforderlich (Abbildung 28).

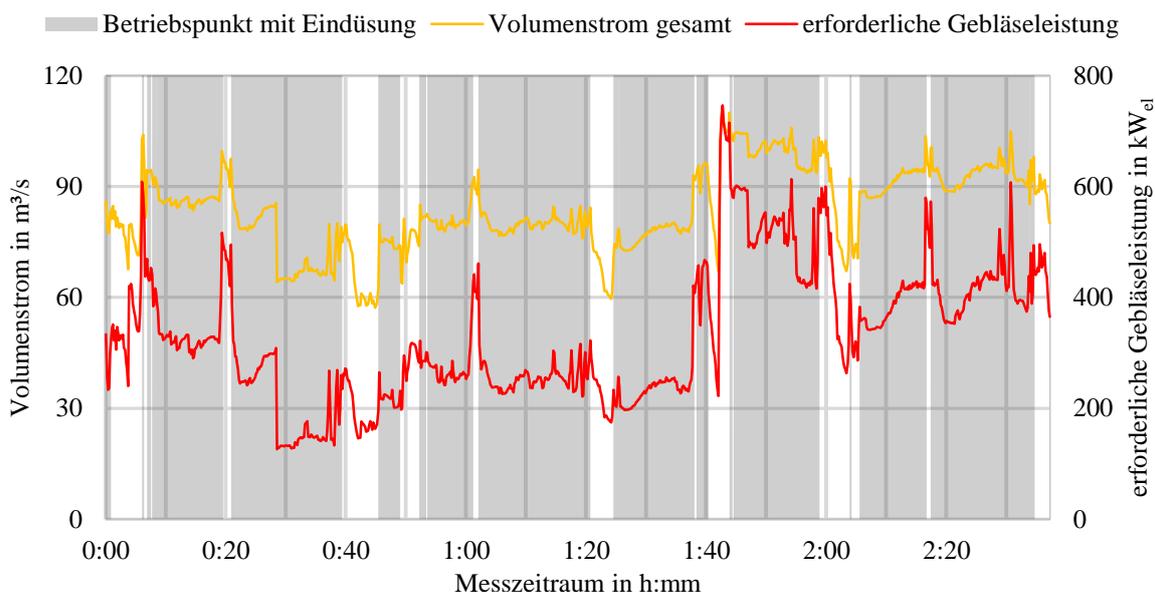


Abbildung 28: Verlauf der zusätzlichen Gebläseleistung aufgrund des Gleichstromzyklonabscheiders

In der Spitze wird eine Gebläseleistung von 791 kW_{el} (1:42:40/Abbildung 28) benötigt, was weit oberhalb des Durchschnittswertes von 350 kW_{el} liegt (Abbildung 28).

5.5 Speichergröße

Für die Integration des Abgaswärmerückgewinnungssystems ist die Größe des Wärmespeichers von besonderer Bedeutung. Es ist damit zu rechnen, dass in dem nächsten Jahren keine neuen Stahlwerke in Europa gebaut werden und so muss zusätzliche Anlagentechnik gut in bestehende Stahlwerke integrierbar sein. Es ist daher entscheidend, dass möglichst wenig Bauraum durch den Wärmespeicher beansprucht wird.

Nachdem bekannt ist, welcher Kalkmassenstrom nach der Abgaswärmeauskopplung abgeschieden wird und wie viel EAFD im Wärmespeichermaterial zirkuliert (Abbildung 27), kann die Größe des Wärmespeichers berechnet werden. Dem anschließenden Wirbelschichtreaktor soll zur kontinuierlichen Dampferzeugung immer der mittlere Massenstrom von 5,14 kg_{CaO}/s mit den entsprechenden 1,01 kg_{EAFD}/s zugeführt werden. Der Wärmespeicher wird folglich entleert, wenn weniger Massenstrom abgeschieden wird und gefüllt, wenn mehr Partikel aus dem Abgasstrom abgeschieden werden.

Zur Sicherstellung der kontinuierlichen Dampferzeugung ist weiterhin eine Reserve zur Überbrückung von Produktionsstörungen vorzusehen. Es soll dazu immer mindestens die Masse von 4,63 t_{CaO} (5,14 kg_{CaO}/s · 900 s) und 0,91 t_{EAFD} (1,01 kg_{CaO}/s · 900 s) im Wärmespeicher vorgehalten werden, was einer Betriebsdauer des Wirbelschichtreaktors von 15 Minuten entspricht.

Diese Sicherheitsreserve darf im Normalbetrieb nie unterschritten werden. Es ist geplant während einer Produktionsstörung die Massentnahme aus dem Wärmespeicher zu drosseln und nach Behebung der Störung die Entnahmeleistung erst wieder zu steigern, wenn die Sicherheitsreserve im Wärmespeicher vorhanden ist.

Für die betrachteten Ofenchargen ergibt sich eine maximale Füllung des Wärmespeichers mit 12,3 t, woraus ein maximales Speichervolumen von 12,4 m³ (Würfel mit einer Kantenlänge von 2,3 m) folgt. Die Dichte der Kalk/EAFD-Mischung $\rho_{\text{Spe,Sch}}$ beträgt 995,4 kg/m³, wobei ein Lückenvolumen von 50 % berücksichtigt wird (Gleichung 34). Die Schüttdichte des Wärmespeichermaterials berücksichtigt die Massenanteile μ_i und die jeweiligen Schüttdichten $\rho_{i,\text{Sch}}$ von EAFD und Kalk. Das Ziel, ein kleines Speichervolumen zu erreichen, kann bei diesen geringen Abmaßen des Wärmespeichers als erfüllt angesehen werden.

$$\rho_{\text{Spe,Sch}} = \left(\frac{\mu_{\text{CaO}}}{\rho_{\text{CaO,Sch}}} + \frac{\mu_{\text{EAFD}}}{\rho_{\text{EAFD,Sch}}} \right)^{-1} \quad (34)$$

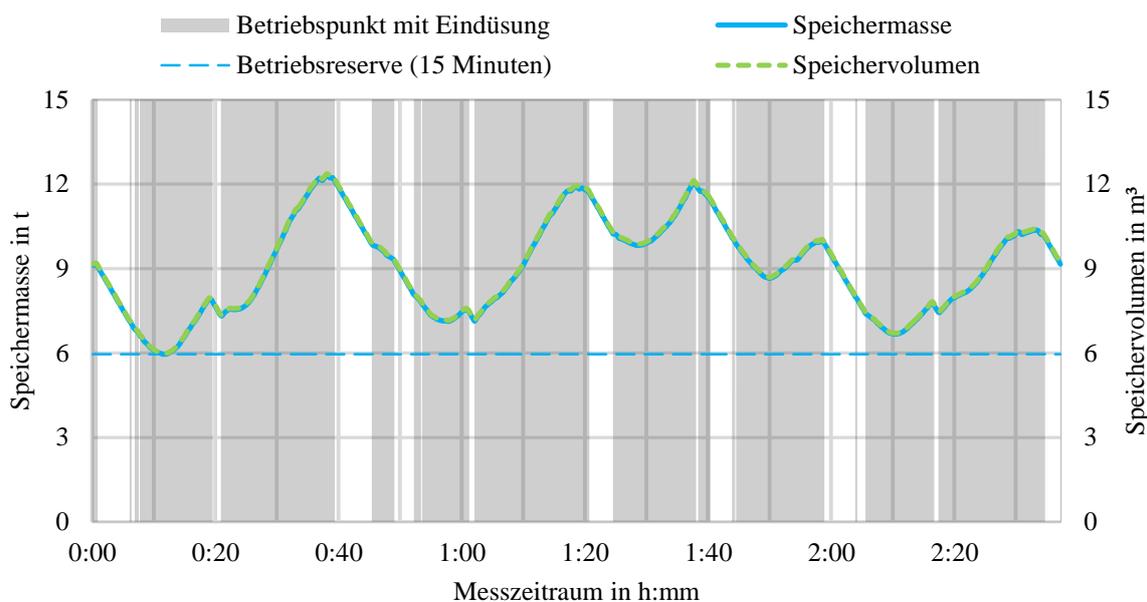


Abbildung 29: Speichergröße und -volumen mit der Betriebsreserve für 15 Minuten

Die Füllung des Wärmespeichers folgt dem nutzbaren Abgaswärmestrom. Es können die Schmelz- und Chargierphasen klar unterschieden werden (vgl. Abbildung 10 und Abbildung 29). In den Zeiten des Schmelzbetriebes wird der Wärmespeicher gefüllt und während des Chargierens geleert. Die minimal geforderte Speicherfüllung von 5,54 t bzw. 4,63 t_{CaO} und 0,91 t_{EAFD} wird dabei nur nach dem Einschmelzen des ersten Korbes erreicht (0:11:40/Abbildung 29). Im weiteren Verlauf wird der Speicherbehälter nur auf ca. 7 t geleert und eine zusätzliche Masse bis zum Erreichen der Minimalfüllung vorgehalten (Abbildung 29).

5.6 Dampferzeuger/Wirbelschichtreaktor

Nach der Zwischenspeicherung der heißen Partikel bzw. dem Ausgleich zwischen den Schmelz- und Chargierzeiten durch die kontinuierliche Dosierung, erfolgt die Wärmefreisetzung durch die Hydrierung des Kalkes bei gleichzeitiger Dampferzeugung in einem Wirbelschichtreaktor (Abbildung 14). Die Wirbelschicht besteht aus partikelförmigem Feststoff, welcher durch eine aufwärtsgerichtete Fluidströmung in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand gebracht bzw. fluidisiert wird. Eine genauere Erläuterung der Wirbelschichttechnik erfolgt nicht in diesem Abschnitt. Für umfassende Erklärungen der Wirbelschichttechnik sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [81].

5.6.1 Grundlegender Aufbau des Wirbelschichtreaktors

Für die Hydrierung des Kalkes bzw. die thermochemische Wärmeabgabe ist es als Erstes erforderlich das chemische Gleichgewicht wieder auf die Seite der Hydrierung zu Ca(OH)_2 zu verschieben. Aus dem chemischen Gleichgewicht geht hervor, dass dazu mindestens die Temperatur von 521 °C unterschritten werden muss, wenn der Wirbelschichtreaktor atmosphärisch betrieben werden soll (Abbildung 13). Die zugeführten $5,145\text{ kg}_{\text{CaO}}/\text{s}$ müssen folglich von 600 °C auf unter 521 °C abgekühlt werden. Rohrbündelwärmeübertrager in der Wirbelschicht sollen zur Wärmeabfuhr eingesetzt werden (Abbildung 30). An dieser Stelle reicht es Luft, als inertes Medium, für die Fluidisierung zu nutzen, da noch keine Reaktion ablaufen soll bzw. kann. Es wird davon ausgegangen, dass die Luft mit einer Temperatur von 30 °C in den Wirbelschichtreaktor eintritt. Das Ziel des ersten Wirbelschichtbereiches ist es, die Partikel auf eine Betttemperatur von 460 °C abzukühlen (Abbildung 30). Die Betttemperatur von 460 °C ermöglicht eine maximale Überhitzung des Dampfes und Grädigkeit im Überhitzer II (Abbildung 31). Nach dem Passieren des ersten Bereiches (WB,I) werden die Kalkpartikel über einen Bettüberlauf in einen zweiten Wirbelschichtbereich (WB,II) überführt. Energetisch ist es am sinnvollsten den Kalkaustausch (vgl. Abschnitt 5.1.1) von mit EAFD-verunreinigten und frischem Kalk am Austritt des ersten Wirbelschichtbereiches vorzusehen. Die sensibel gespeicherte Energie des verunreinigten Kalkes kann teilweise im ersten Wirbelschichtbereich genutzt werden und der frische Kalk wird vor der Hydrierung dem Feststoffkreislauf zugeführt. Der frische Kalk trägt somit zur Energiefreisetzung über dessen Hydrierung bei. Der frische Kalk muss weiterhin zwingend hydriert werden, bevor er in die Nachbrennkammer eingedüst wird, da sonst mit diesem Material keine thermochemische Wärmespeicherung erfolgen kann. Zudem wäre die Rückführung von Ca(OH)_2 in den Lichtbogenofen nicht sinnvoll. Das Ca(OH)_2 müsste erst unter einem hohen Einsatz von elektrischer Energie dehydriert werden, bevor es als Schlackebildner dienen kann.

In zweitem Wirbelschichtbereich erfolgt die Hydrierung der Kalkpartikel. Hier herrscht eine mittlere Betttemperatur von 400 °C und Wasserdampf muss zur Fluidisierung eingesetzt werden (Abbildung 30).

Der Dampf für die Hydrierung soll aus der Entnahmekondensationsturbine entnommen werden (Abbildung 14). Die Dampftemperatur des überhitzten Entnahmedampfes beträgt $111,8\text{ °C}$. Es wird überhitzter Dampf der Wirbelschicht zugeführt, um ein Auskondensieren bzw. die Bildung von Agglomeraten beim Kontakt von Wasser und Kalkpartikeln auszuschließen.

Während der Hydrierung wird die im Kalk thermochemisch gespeicherte Wärme wieder freigesetzt (Gleichung 4). Die Betttemperatur würde während der Hydrierung bis zur Gleichgewichtstemperatur ansteigen und die Reaktion gestoppt werden, wenn keine Wärmeübertragereinbauten eingesetzt werden, um die Reaktionswärme abzuführen. Die Temperatur innerhalb der Wirbelschicht wird durch Wärmeabfuhr über die eingebauten Rohrbündelwärmeübertrager konstant bei 400 °C gehalten. Am Austritt des zweiten Wirbelschichtbereiches ist die Hydrierung vollständig abgeschlossen und es liegen Ca(OH)_2 -Partikel und EAFD mit einer Temperatur von 400 °C vor.

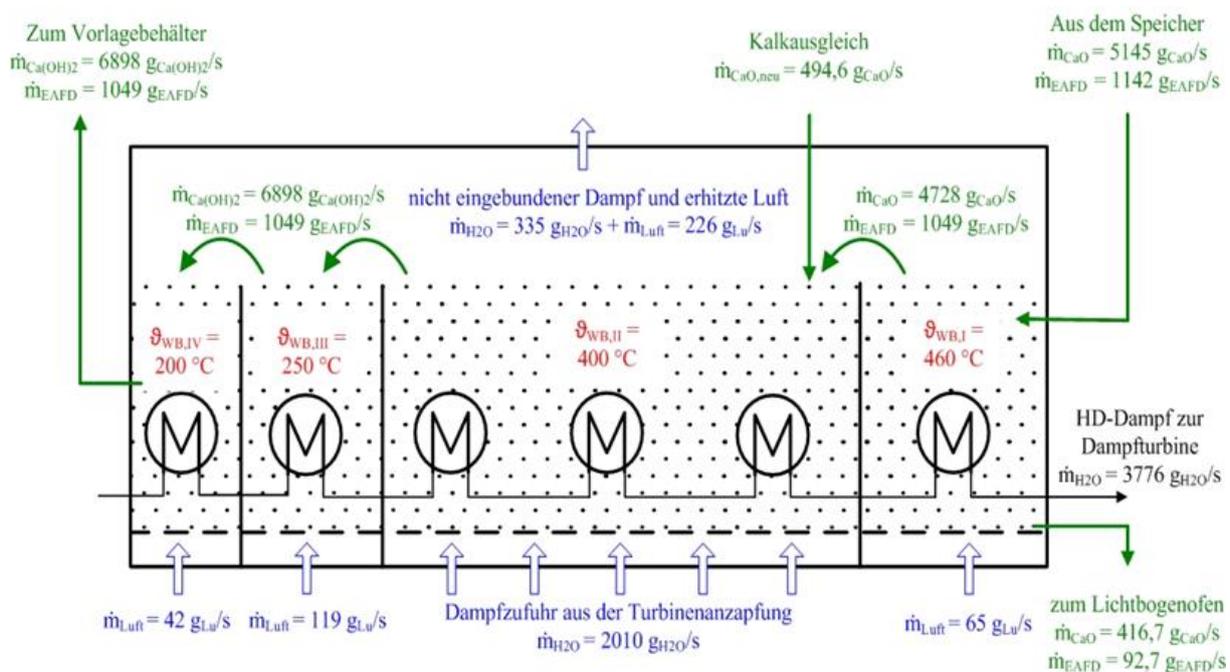


Abbildung 30: Massenströme und Temperaturen innerhalb des Wirbelschichtreaktors

Nach der vollständigen Hydrierung wird das neu gebildete Ca(OH)_2 über einen weiteren Überlauf in den nächsten Bereich des Wirbelschichtreaktors (WB,III) geführt.

In den letzten beiden Wirbelschichtbereichen (WB,III und WB,IV) soll die Energiespeicherdichte des $\text{Ca(OH)}_2/\text{EAFD}$ -Gemisches erhöht werden, indem die Feststoffpartikel auf 200 °C unterkühlt werden (Abbildung 30). Die Unterkühlung erfolgt in zwei Stufen, um im letzten Bereich die Betttemperatur von 200 °C realisieren zu können und eine ausreichende Grädigkeit zwischen dem Wirbelbett und dem Wasser innerhalb der Wärmeübertragereinbauten zu gewährleisten.

In diesen Wirbelschichtbereichen ist wieder die Nutzung von Luft zur Fluidisierung ausreichend (Abbildung 30). Zur Wärmeabfuhr sind ebenfalls in diesen Bereichen Wärmeübertragereinbauten vorgesehen.

Die übertragene Wärme aus allen Bereichen des Wirbelschichtreaktors soll zur Dampferzeugung genutzt werden. Es tritt dazu Wasser mit einer Temperatur von 100,4 °C und einem Druck von 60 bar in die Wärmeübertrageranordnung ein. Das Wasser wird erwärmt, verdampft und auf eine Temperatur von 450 °C überhitzt (Abbildung 30). Es wird mit einem Druckverlust des Dampferzeugers von 10 bar gerechnet. Der erzeugte Wasserdampf soll zum Antrieb einer Entnahmekondensationsturbine verwendet werden, welche Eigenstrom für das Elektrostahlwerk erzeugt (Abbildung 14). Die Verwendung des überhitzten Wasserdampfes soll höhere Wirkungsgrade ermöglichen, als dies bei bisherigen Konzepten der Fall ist. Im Folgenden werden die Stoff- und Wärmeströme des Wirbelschichtreaktors betrachtet und die Auslegung der Rohrbündelwärmeübertrager durchgeführt.

5.6.2 Stoff- und Energiebilanz des Wirbelschichtreaktors

Die Hauptaufgabe des Wirbelschichtreaktors ist es Dampf für die Erzeugung von Eigenstrom im Referenzstahlwerk zu erzeugen. Die Masse an Dampf, welche über die sensible und thermochemische gespeicherte Wärme bereitgestellt werden kann, ist über die Energiebilanz zu ermitteln. Es wird in diesem Abschnitt bereits auf die benötigten Massen an Fluidisierungsluft und -dampf vorgegriffen.

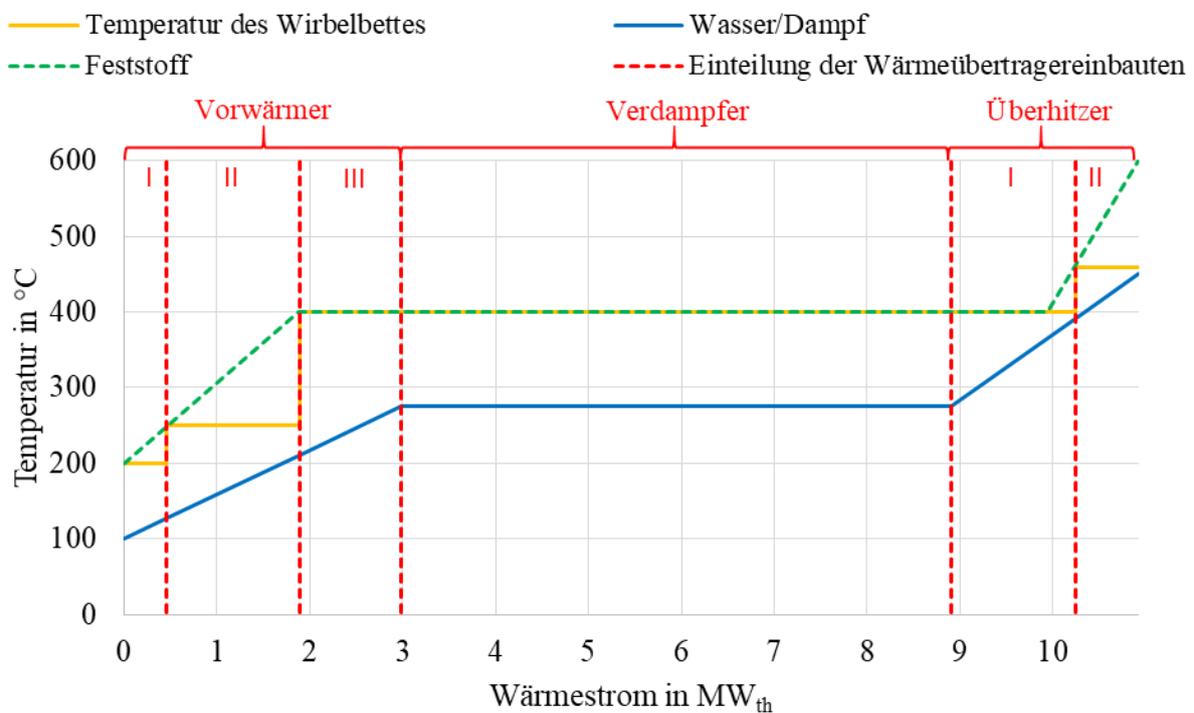


Abbildung 31: Temperaturverläufe und Wärmeströme mit Einteilung der Wärmeübertragereinbauten nach deren Funktion

Die ausführliche Erläuterung der benötigten Fluidisierungsmedien folgt in der weiteren Beschreibung des Wirbelschichtreaktors. Feststoffseitig treten $5,145 \text{ kg}_{\text{CaO}}/\text{s}$ und $1,142 \text{ kg}_{\text{EAFD}}/\text{s}$ mit einer Temperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ in den Wirbelschichtreaktor ein, wobei die Wärmespeicherung durch die EAFD-Partikel vernachlässigt wird. Die Partikel werden im Wirbelschichtreaktor auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und die Kalkpartikel hydriert. Es stehen für die Dampferzeugung insgesamt $10,92 \text{ MW}_{\text{th}}$ zur Verfügung, wenn die Wärmeverluste für das Aufwärmen der Fluidisierungsmedien Luft bzw. Dampf und der erforderliche Kalkaustausch berücksichtigt werden. Es ist mit diesem Wärmestrom möglich $3,776 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{s}$ überhitztem Dampf ($450 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 bar) zu generieren, wenn das Speisewasser mit einer Temperatur von $100,4 \text{ }^\circ\text{C}$ in den Dampferzeuger eintritt (Abbildung 31). In der weiteren Beschreibung des Wirbelschichtreaktors richtet sich die Bezeichnung der Wirbelschichtbereiche nach deren Funktion im Dampferzeuger (Vorwärmer, Verdampfer und Überhitzer).

Der erste Wirbelschichtbereich, in welchem die Partikel von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt werden, um das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Hydrierung zu verschieben, dient als zweite Überhitzerstufe (Überhitzer II). Im Überhitzer II werden $0,641 \text{ MW}_{\text{th}}$ vom Partikelstrom abgeführt, um diesen auf eine mittlere Betttemperatur von $460 \text{ }^\circ\text{C}$ abzukühlen (Abbildung 31). Auf der Seite des Wasser/Dampfkreislaufes wird die hohe Temperatur dieses Wirbelschichtbereiches zur weiteren Überhitzung des Dampfes von $392 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $450 \text{ }^\circ\text{C}$ genutzt (Abbildung 31).

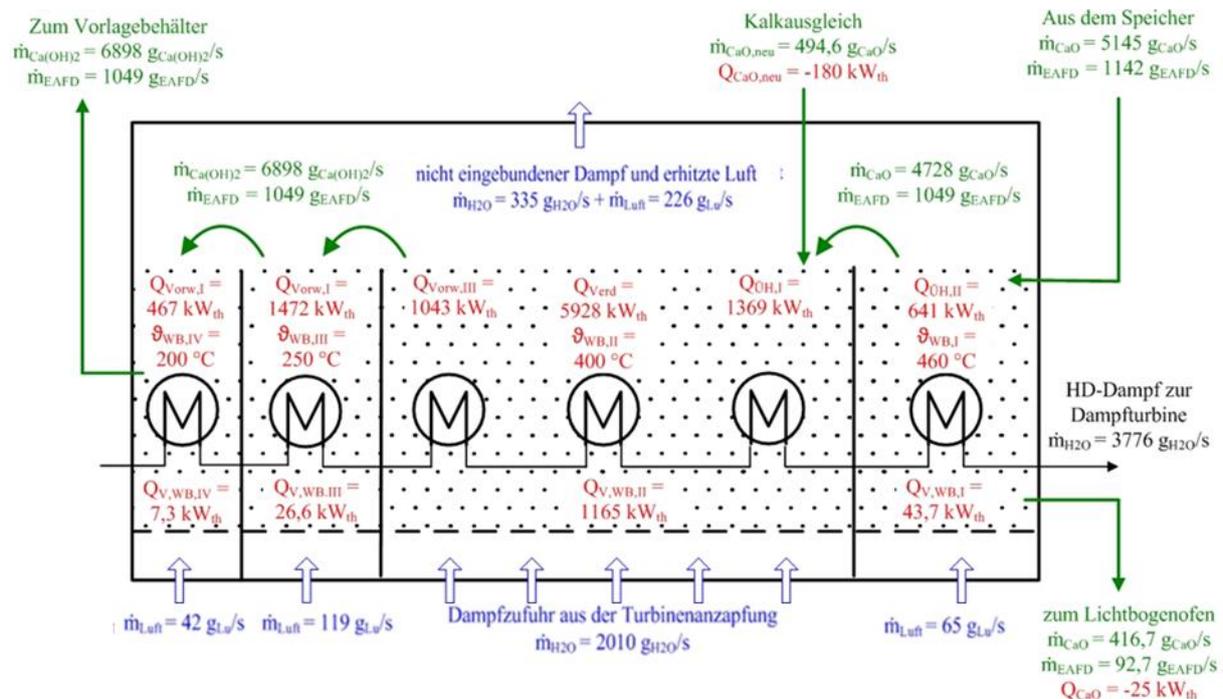


Abbildung 32: Massen- und Wärmeströme des Wirbelschichtreaktors

Zur Fluidisierung dieses Wirbelschichtbereiches werden 234,6 kg_{Luft}/h benötigt (Tabelle 14). Es ergibt sich durch das Aufheizen der Luft bis zur Betttemperatur von 460 °C ein Wärmeverlust von 43,7 kW_{th} (Tabelle 14). Er zeigt sich in den geringen Wärmeverlusten der Vorteil der hier genutzten niedrigen Fluidisierungsgeschwindigkeit von 5 cm/s, welche erforderlich ist um die Wirbelschicht aufrecht zu erhalten (Tabelle 10).

Beim Übertrag der Partikel in den nächsten Wirbelschichtbereich, welcher den Überhitzer I, Verdampfer und Vorwärmer III bildet, findet der Kalkaustausch statt. Es werden am Überlauf dem Feststoffkreislauf verunreinigter Kalk $\dot{m}_{\text{CaO,ver}}$ von 416,7 g_{CaO}/s und der dazugehörige Anteil an EAFD entnommen und durch 494,6 g_{CaO}/s frischen Kalk $\dot{m}_{\text{CaO,neu}}$ ersetzt. Die zusätzliche Kalkmasse dient dem Ausgleich der Abscheidungsverluste des Zyklonabscheiders (Abschnitt 5.4.6). Der frische Kalk wird bei einer Temperatur von 25 °C zugeführt und muss auf die Reaktions- bzw. Betttemperatur von 400 °C erwärmt werden, woraus ein sensibler Wärmeverlust folgt, welcher 205 kW_{th} beträgt (Gleichung 35).

$$\dot{Q}_{V,\text{CaO}} = \dot{m}_{\text{CaO,ver}} \cdot (h_{\text{CaO},400\text{ °C}} - h_{\text{CaO},460\text{ °C}}) + \dot{m}_{\text{CaO,neu}} \cdot (h_{\text{CaO},25\text{ °C}} - h_{\text{CaO},400\text{ °C}}) \quad (35)$$

Im zweiten und größten Bereich der Wirbelschicht erfolgt die Rückreaktion des Kalkes zu Ca(OH)₂. Während der isothermen Hydrierung des Kalkes wird die thermochemisch gespeicherte Reaktionswärme von 1811,5 kJ/kg_{CaO} wieder freigesetzt. Auf der Seite des Wasser/Dampfkreislaufs werden davon 1,043 MW_{th} für die Vorwärmung des Speisewassers von 211 °C auf die Verdampfungstemperatur (Vorwärmer III), 5,928 MW_{th} für die Verdampfung (Verdampfer) und 1,369 MW_{th} zum Überhitzen des Dampfes auf 394 °C (Überhitzer I) verwendet (Abbildung 31 und Abbildung 32). In diesem Bereich muss die Fluidisierung mit Entnahmedampf aus der Dampfturbine erfolgen, um das Wasser für die Hydrierung bereitzustellen (Abbildung 14), welcher eine Temperatur von 130 °C und einen Druck von 1,45 bar hat. Zur Hydrierung des Kalkes muss mindestens ein Dampfmassenstrom von 1,67 kg_{H₂O}/s vorgesehen werden. Es wird allerdings die Zufuhr eines Dampfmassenstroms mit einem Überschuss von 20 % vorgesehen, um die ausreichende Fluidisierung und Dampfverfügbarkeit über die gesamte Höhe des Wirbelbettes zu garantieren (Abschnitt 5.6.3). Das Erwärmen der Fluidisierungsmedien von der Eintrittstemperatur auf die jeweilige Betttemperatur sowie der Verlust des nicht eingebundenen Dampfes bewirken einen Wärmeverlust von 1,165 MW_{th} (Abbildung 32). Während der Hydrierung werden aus den 5,22 kg_{CaO}/s und den 1,67 kg_{H₂O}/s wieder 6,89 kg_{Ca(OH)₂}/s erzeugt. Nach der Hydrierung liegt das Ca(OH)₂ auf einem Temperaturniveau von 400 °C vor und es erfolgt im Weiteren eine Unterkühlung auf 200 °C, um die Energiespeicherdichte zu erhöhen (Abbildung 30). Es werden dazu zwei mit Luft fluidisierte Wirbelschichtbereiche (WB,III und WB,IV) vorgesehen (Abbildung 32). Im direkt anschließenden Vorwärmer II wird das Speisewasser durch die Übertragung von 1,472 MW_{th} von 127 °C auf 211 °C erhitzt (Abbildung 30).

Die Betttemperatur liegt hierbei bei 250 °C. Vorwärmer I hat die Aufgabe das Speisewasser von der Kesseleintrittstemperatur 100,4 °C auf 127 °C vorzuwärmen (Abbildung 31). Es werden in dem Vorwärmer I die verbleibenden 0,467 MW_{th} aufgewendet. Die Wärmeverluste für die luftfluidisierten Vorwärmer belaufen sich auf 33,9 kW_{th} (Tabelle 14). Die Verluste durch die Fluidisierung fallen aufgrund der niedrigen benötigten Luftmasse von 583,4 kg_{Luft}/h und der kleineren Temperaturdifferenz zwischen Lufteintritts- und Betttemperatur vergleichsweise gering aus (Tabelle 14).

Alles in allem werden im Wirbelschichtreaktor 10,92 MW_{th} von dem Partikelgemenge auf den Wasser/Dampfkreislauf übertragen und eine thermische Leistung von 1,434 MW_{th} geht verloren. Den größten Anteil an den Wärmeverlusten mit 1,165 MW_{th} hat das Erhitzen des Dampfes für die Hydrierung von 130 °C auf die Reaktionstemperatur von 400 °C. Dieser Wärmeverlust kann als systembedingt angesehen werden und ließe sich nur durch ein Absenken der Reaktionstemperatur minimieren, was jedoch zu größeren benötigten Wärmeübertragerflächen und damit verbundenen höheren Investitionskosten führen würde.

5.6.3 Fluidisierungsregime des Wirbelschichtreaktors

Für die Bestimmung des Fluidisierungsregimes bzw. der Berechnung der erforderlichen Fluidisierungsgeschwindigkeit sind vorerst die Eigenschaften des Partikelgemenges aus Kalk bzw. Ca(OH)₂ und EAFD zu bestimmen. Die weiteren Berechnungen erfolgen anhand des Sauter-Durchmessers \bar{d}_p und der mittleren Partikeldichte $\bar{\rho}_p$ des jeweiligen Gemenges in den einzelnen Wirbelschichtbereichen.

Die Mischung aus 22,2 % EAFD und 77,8 % Kalk hat einen Sauter-Durchmesser \bar{d}_p von 81 µm (Gleichung 36). Der Sauter-Durchmesser \bar{d}_p gibt in diesem Fall an, welchen Durchmesser alle Partikel des Kalk/EAFD-Gemisches haben müssten, um die gleiche Oberfläche gegenüber der ursprünglichen Partikelverteilung abzubilden. Es sind die Häufigkeit $q_{p,i}(d_{p,i})$ der jeweiligen Partikeldurchmesser $d_{p,i}$ und der Massenanteil μ_i von Kalk und EAFD zu berücksichtigen (Gleichung 36). Die mittleren Partikeldichte $\bar{\rho}_p$ von 1990 kg/m³ ergibt sich aus den Massenanteilen μ_i und Dichten ρ_i von EAFD und Kalk.

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum d_{p,CaO} \cdot q_{p,CaO}(d_{p,CaO}) \cdot \mu_{CaO} + d_{p,EAFD} \cdot q_{p,EAFD}(d_{p,EAFD}) \cdot \mu_{EAFD}} \quad (36)$$

$$\bar{\rho}_p = \left(\frac{\mu_{CaO}}{\rho_{CaO}} + \frac{\mu_{EAFD}}{\rho_{EAFD}} \right)^{-1} \quad (37)$$

Nach der Einteilung von Schüttgütern bezüglich ihres Fluidisierungsverhaltens nach Geldart, liegt die Partikelmischung aus Kalk und EAFD im Übergangsbereich zwischen der Gruppe A und B (Abbildung 33).

Bei Partikeln der Gruppe A setzt zuerst eine homogene Fluidisierung ein, bevor es zur Blasenbildung kommt [82]. Bei Gruppe B tritt die Blasenbildung unmittelbar mit dem Überschreiten der Minimalfluidisierung ein [82].

Es ist grundsätzlich mit einer guten Fluidisierbarkeit der Partikelmischung zu rechnen und der Wirbelschichtreaktor kann genutzt werden, um die Hydrierung der Kalkpartikel zu realisieren. Innerhalb des Wirbelschichtreaktors laufen teilweise zeitgleich die Kalkhydrierung und Wärmeübertragung ab. Es muss ein Fluidisierungsregime genutzt werden, welches gute Stoff- bzw. Wärmeübergangsbedingungen aufweist. In Kunii et. al. werden die Eigenschaften unterschiedlicher Fluidisierungsregime von Wirbelschichten verglichen und Vor- und Nachteile benannt [81].

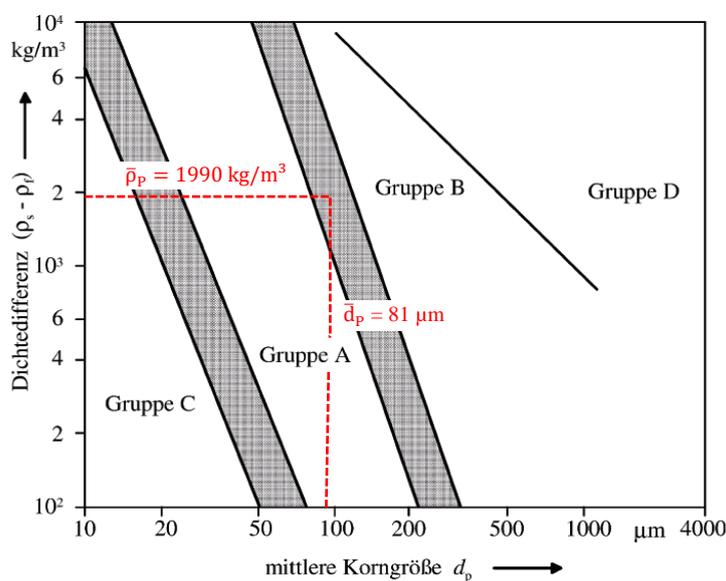


Abbildung 33: Einteilung von Schüttgütern nach Geldart [82] mit den Grenzl意思 nach Molerus [83] (Abbildung aus [49]) und Eintragung des Kalk/EAFD-Gemisches

Auf Basis der von Kunii et al. zusammengefassten Eigenschaften ist die blasenbildende Wirbelschicht als am besten geeignet für die gestellte Aufgabe ausgewählt worden. Die blasenbildende Wirbelschicht kann mit einem weiten Korngrößenbereich betrieben werden (EAFD und abgeschiedener Kalk) und bietet eine gleichmäßige Temperaturverteilung sowie Durchmischung innerhalb des Wirbelbettes [81]. Zusätzlich ist mit hohen Werten für den Wärmeübergangskoeffizienten zu rechnen [81]. Nachteilig ist bei diesem Betriebszustand allerdings die höhere Fluidisierungsgeschwindigkeit mit geringerer Gasverweilzeit, welche im Verlust von nicht eingebundenem Dampf und Partikelabrieb resultieren kann [81].

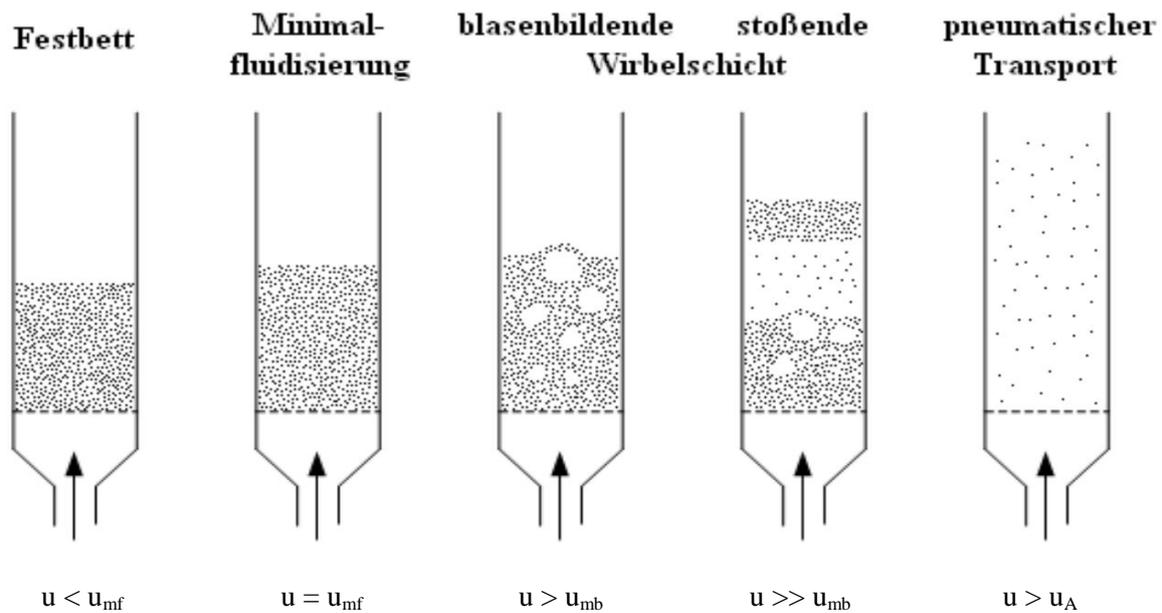


Abbildung 34: Wirbelschichtzustände nach Kunii et al. [81]

Zur Sicherstellung der Blasenbildung wird ein Vielfaches an Fluidisierungsmedium zugeführt, als dies für die Minimalfluidisierung erforderlich wäre, damit eine gute Wärme- und Stoffübertragung im Falle der Hydrierungsbereiche garantiert werden kann.

Zur Beschreibung der Wirbelschicht werden in dieser Arbeit drei Leerrohrgeschwindigkeiten genutzt. Diese sind die Leerrohrgeschwindigkeit der minimalen Fluidisierung u_{mf} , maximalen Fluidisierung u_{mb} und für den Austrag von Partikeln u_A . Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} kennzeichnet den Übergang von Festbett zur Wirbelschicht. Sie dient häufig als Bezugsgröße für die Berechnung der Porosität des Wirbelbettes und dessen Betriebszustand. Zur Ermittlung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit wird der empirische Ansatz nach Wen und Yu genutzt (Gleichung 38 und Gleichung 39) [84]. Neben dem Durchmesser des Partikels \bar{d}_p haben ebenfalls die dynamische Viskosität des Fluidisierungsmediums η_F und der Dichteunterschied von Partikel und Fluidisierungsmedium ($\rho_p - \rho_F$) einen Einfluss auf die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} . Die Ergebnisse der Berechnungen für die benötigten Fluidisierungsgeschwindigkeiten werden in Tabelle 10 zusammengefasst. Es werden für die Bestimmung der Stoffwerte die Stoffdaten bei der mittleren Temperatur zwischen dem Bettein- und austritt verwendet, welche der Literatur entnommen werden [49].

$$Re_{mf} = \sqrt{1135,69 + 0,0408 \frac{(\bar{d}_p^3 \rho_F (\bar{\rho}_p - \rho_F) g)}{\eta_F^2}} - 33,7 \quad (38)$$

$$\text{es folgt } u_{mf} = \frac{Re_{mf} \cdot \eta_F}{\bar{d}_p \rho_F} \quad (39)$$

Die maximale Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mb} beschreibt den Beginn der Bildung von Inhomogenitäten wie Blasen im Wirbelbett. Zur Bildung der gewünschten blasenbildenden Wirbelschicht muss diese Leerrohrgeschwindigkeit überschritten werden. Nach Geldart und Abrahamsen folgt die maximale Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mb} aus dem Vielfachen der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} nach Gleichung 40 [85]. In Versuchen hat sich gezeigt, dass der Massenanteil von Partikeln mit einem Durchmesser unter $45 \mu\text{m}$ $\mu_{dp < 45 \mu\text{m}}$ großen Einfluss auf den Beginn der Blasenbildung hat [85].

$$u_{mb} = \frac{2300 \rho_F^{0,13} \eta_F^{0,52} e^{(0,72 \mu_{dp < 45 \mu\text{m}})}}{\bar{d}_p^{0,8} (\bar{\rho}_p - \rho_F)^{0,93}} \cdot u_{mf} \quad (40)$$

Die obere Grenze der Gaszufuhr zur Wirbelschichtfluidisierung stellt die Austragsgeschwindigkeit u_A dar. Ein Überschreiten der Austragsgeschwindigkeit u_A würde einen Übergang von der Wirbelschicht zum Flugstrom bedeuten und Partikel würden aus dem Wirbelbett ausgetragen. Der Partikelaustrag würde die Wärmeverluste und die Betriebskosten für die Anschaffung von neuem Kalk erhöhen. Das Überschreiten der Austragsgeschwindigkeit muss vermieden werden. Zur Beschreibung der Austragsgeschwindigkeit u_A gilt in der Näherung die Gleichung 41 und 42 [86].

$$\text{Re}_A = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{(\bar{d}_p^3 \rho_F (\bar{\rho}_p - \rho_F) g)}{\eta_F^2}} \quad (41)$$

$$\text{es folgt } u_A = \frac{\text{Re}_A \cdot \eta_F}{\bar{d}_p \rho_F} \quad (42)$$

Im Betrieb des Wirbelschichtreaktors soll eine Fluidisierung gerade oberhalb der maximalen Fluidisierungsgeschwindigkeit angestrebt werden, wenn der Wirbelschichtbereich mit Luft betrieben wird. Wärmeverluste durch das Aufheizen zusätzlicher Luft und der mechanische Abrieb der Partikel sollen reduziert werden. In Bereichen der Hydrierung des Kalkes soll die maximale Fluidisierungsgeschwindigkeit erst erreicht werden, wenn der Dampf das Wirbelbett verlässt. Es muss somit zusätzlicher Dampf über die für die Hydrierung benötigte Dampfmasse hinaus dem Wirbelbett zugeführt werden. Es wird eine zusätzliche Dampfmasse von 20 % eingesetzt. Die Zufuhr von zusätzlichem Dampf erfolgt aus zwei Gründen. Zum einen kann so über die gesamte Höhe des Wirbelschichtreaktors eine ausreichende Fluidisierungsgeschwindigkeit aufrecht gehalten werden, um eine blasenbildende Wirbelschicht zu garantieren. Im Bereich der Dampffluidisierung wird eine Eintrittsgeschwindigkeit von 33,9 cm/s angewendet (Tabelle 10).

In den mit Dampf fluidisierten Bereichen wird der Dampf überwiegend eingebunden und die Fluidisierungsgeschwindigkeit sinkt beim Passieren des Wirbelbettes auf eine Größenordnung von ca. 6,8 cm/s ab, was knapp oberhalb der maximalen Fluidisierungsgeschwindigkeit von 6,7 cm/s liegt (Tabelle 10). Es treten die 20 % zusätzlich zugeführten Dampfes aus der Wirbelschicht aus.

Die Fluidisierung der blasenbildenden Wirbelschicht wird so über die gesamte Höhe des Wirbelbettes gewährleistet. Zum Anderem soll der Dampfüberschuss dafür sorgen, dass immer ausreichend Dampf für die Hydrierung des Kalkes vorhanden ist. Die Kalkpartikel sollen vollständig hydriert werden, um die Energiespeicherdichte der zirkulierten Partikel zu erhöhen. Die erforderliche Größe der Wärmespeicher soll minimiert werden. Auf der anderen Seite bedeutet dies aber einen zusätzlichen Wärmeverlust über den austretenden Dampf.

Zu beachten ist bei der mittleren Fluidisierungsgeschwindigkeit u , dass diese durch die Hydrierung und das Rohrbündel beeinflusst wird. Im Falle der luftfluidisierten Wirbelschichtbereiche erfolgt durch das Rohrbündel eine Beschleunigung der Gasströmung, wohin gegen diese in den Bereichen der Hydrierung durch die Dampfeinbindung abnimmt (Tabelle 10). In den Bereichen der Luftfluidisierung werden daher geringe Fluidisierungsgeschwindigkeiten u am Eintritt von 7,5 cm/s bzw. 5 cm/s gewählt.

Tabelle 10: Übersicht über das Fluidisierungsregime im Wirbelschichtreaktor

		Vorwärmer			Verdampfer	Überhitzer	
		I	II	III		I	II
CaO	%	0,0	0,0	4,2	35,2	74,8	77,8
Ca(OH) ₂	%	86,8	86,8	82,4	50,1	8,8	0,0
EAFD	%	13,20	13,20	13,38	14,69	16,37	22,20
\bar{d}	µm	96,9	96,9	96,9	96,9	96,9	81,6
$\bar{\rho}$	kg/m ³	2411,0	2411,0	2378,8	2164,5	1941,2	1988,6
ϑ_{WB}	°C	200	250	400	400	400	460
Gaszufuhr		Luft	Luft	Dampf	Dampf	Dampf	Luft
u_{mf}	cm/s	0,59	0,57	0,72	0,65	0,59	0,28
u_{mb}	cm/s	6,71	6,51	6,65	6,66	6,68	4,96
u_A	cm/s	168,16	173,57	252,47	240,83	228,06	162,26
u_{Ein}	cm/s	7,5	7,5	33,9	33,9	33,9	5,0
u	cm/s	9,7	9,7	21,8	24,0	24,0	7,1
ψ_L	%	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6
ψ	%	71,6	71,6	75,9	77,3	77,9	72,2

Es kann im Anschluss mit der Lockerungsporosität ψ_L und den Fluidisierungsgeschwindigkeiten für den Partikelaustrag u_A , der Gasvolumenanteil des Wirbelbettes im Betrieb ψ berechnet werden (Gleichung 43 und 44).

$$\text{Re}_L = 42,9 (1 - \psi_L) \left(\sqrt{1 + \frac{\psi_L^3 \text{Ar}}{(1 - \psi_L)^2 3214} - 1} \right) \quad (43)$$

$$\psi = \sqrt[n]{\frac{u}{u_A}} \text{ mit } n = \frac{\ln\left(\frac{\text{Re}_L}{\text{Re}_A}\right)}{\ln \psi_L} \quad (44)$$

Bei einer heterogenen Fluidisierung der Wirbelschicht ist die genaue Vorhersage des Gasvolumenanteils ψ nicht sicher möglich [49]. Es soll hier eine Abschätzung genutzt werden (Gleichung 44) [87]. Die Berechnung des Gasanteils im Betrieb ψ zeigt, dass eine deutliche Expansion des Wirbelbettes bei der gewählten Luft- bzw. Dampf fluidisierung und ein Anstieg des Gasvolumenanteils ψ auf 71,6 % bzw. 77,9 % auftritt (Tabelle 10).

5.6.4 Wärmeübertragereinbauten des Wirbelschichtreaktors

Neben der Hydrierung des Kalkes ist die Dampferzeugung die Hauptaufgabe des Wirbelschichtreaktors. Das gesamte Wirbelbett wird daher mit Rohrbündelwärmeübertragern ausgestattet. Die Wärme wird aus dem Wirbelbett auf das Wasser übertragen, welches innerhalb der Rohrbündel strömt. Das Wasser wird beim Passieren der Wärmeübertrageranordnung erwärmt, verdampft und auf 450 °C überhitzt, bevor der überhitzte Dampf weiter zur Dampfturbine geleitet wird (Abbildung 14). Es ist für jeden Bereich der Wirbelschicht zu ermitteln, welche Wärmedurchgangskoeffizienten erreicht werden können und welche Wärmeübertragerflächen verbaut werden müssen. Es sollen zur Wärmeübertragung Rohrbündel mit versetzter Anordnung eingesetzt werden. Die versetzte Anordnung soll zur Verlängerung der Gasverweilzeit und zur Verhinderung der Bildung von Gaskanälen beitragen. Die Teilung der einzelnen Rohrbündel wird in Tabelle 12 angegeben.

Es wird zur Auslegung der Rohrbündel zuerst bestimmt, welche Anzahl an Rohren bzw. Querschnittsfläche erforderlich ist, um möglichst die in der Literatur empfohlenen Massenstromdichten zu erreichen (vgl. Tabelle 11). Die empfohlenen Massenstromdichten sind Erfahrungswerte, welche einen guten Kompromiss zwischen dem Druckverlust und der erforderlichen Rohrkühlung darstellen. Für die Konstruktion der Wärmeübertrager sollen ausschließlich Rohre nach der Norm DIN EN 10216-2: 2014 verwendet werden [88].

Tabelle 11: Richtwerte für Massenstromdichten nach [89] und [90]

Heizflächenfunktion	Richtwert für die Massenstromdichte
Vorwärmer	> 900 kg/m ² s
Verdampfer	2000 - 2500 kg/m ² s
Überhitzer	> 800 kg/m ² s

Für den Bereich des Vorwärmers ist die Verwendung von Rohren mit den Maßen 21,3 x 4 mm und für Verdampfer und Überhitzer der Dimension 33,7 x 8 mm zielführend (Tabelle 12). Es ergeben sich aus dieser Rohrauswahl die Innenquerschnitte $d_{a,R,i}$ für die Berechnung der notwendigen Rohranzahl $n_{R,i}$ der Rohrbündel für jeweils den Vorwärmer, Verdampfer und Überhitzer (Gleichung 45).

$$n_{R,i} = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{M}_{H_2O,i} \cdot \frac{\pi}{4} (d_{a,R,i} - 2 s_{R,i})^2} \quad n_{R,i} \in \mathbb{N} \quad (45)$$

Auf Basis der berechneten Rohranzahlen $n_{R,i}$ sind die Dimensionen des Rohrbündels zu bestimmen. Die Ergebnisse der Berechnungen werden in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Verwendete Rohrbündelwärmeübertrager innerhalb der Wirbelschicht und deren Teilung

		Vorwärmer			Verdampfer	Überhitzer	
		I	II	III		I	II
\dot{m}_{H_2O}	kg/s	3,776					
p_{Aus}	bar	60	60	60	60	50	50
ϑ_{Ein}	°C	100,4	126,8	210,9	275,6	275,6	394,4
ϑ_{Aus}	°C	126,8	210,9	275,6	275,6	394,4	450,0
$d_{a,R} \times s_R$	mm	21,3 x 4	21,3 x 4	21,3 x 4	33,7 x 8	33,7 x 8	33,7 x 8
\dot{M}_{Richt}	kg/m ² s	>900	>900	>900	2000-2500	>800	>800
$n_{R,gew}$	-	14	14	14	7	14	14
\dot{M}_{gew}	kg/m ² s	1940,3	1940,3	1940,3	2191,1	1095,6	1095,6
l_h	cm	10,0	10,0	10,0	12,5	12,5	12,5
l_v	cm	7,5	7,5	7,5	9,0	9,0	9,0
l_{min}	cm	8,55	8,55	8,55	9,92	9,92	9,92
ψ_{RB}	%	77,7	77,7	77,7	70,6	70,6	70,6

Zur Berechnung der Wärmedurchgangskoeffizienten und -übertragerflächen wird der Wirbelschichtreaktor in die bereits genannten sechs Bereiche unterteilt (Abbildung 31). Es ist für jeden Bereich des Wirbelschichtreaktors der Wärmedurchgangskoeffizient zu berechnen und daraus folgend die notwendige Übertragerfläche. Der Wärmedurchgang besteht aus drei Elementen. Der Wärmeübertragung vom Wirbelbett auf die Außenseite des Wärmeübertragerrohres $\alpha_{WB \rightarrow R}$, die Wärmeleitung durch das Rohr λ_R und der konvektive Wärmeübergang auf der Innenseite des Rohres auf das Wasser bzw. den Wasserdampf $\alpha_{R \rightarrow H_2O}$ (Gleichung 46). Die drei Wärmetransporte erfolgen nacheinander, weshalb die thermischen Widerstände $R_{th,i}$ aufaddiert werden müssen. Für die jeweiligen Rohrbündel sind weiterhin die Eintrittstemperaturen $\vartheta_{H_2O, Ein}$ und Austrittstemperaturen des Wassers bzw. Dampfes $\vartheta_{H_2O, Aus}$ sowie die Temperatur der Wirbelschicht ϑ_{WB} zu betrachten (Tabelle 12).

$$\dot{Q}_{RB} = n_R \cdot \left[\frac{1}{R_{th,\alpha WB \rightarrow R} + R_{th,\lambda R} + R_{th,\alpha R \rightarrow H_2O}} \left(\frac{\vartheta_{H_2O,Aus} - \vartheta_{H_2O,Ein}}{\ln \left(\frac{\vartheta_{WB} - \vartheta_{H_2O,Ein}}{\vartheta_{WB} - \vartheta_{H_2O,Aus}} \right)} \right) \right] \quad (46)$$

Die Berechnung des Wärmeübergangs vom Wirbelbett auf die Außenwand eines Einzelrohres $\alpha_{WB \rightarrow R}$ erfolgt unter Verwendung der in Tabelle 10 angegebenen Fluidisierungsgeschwindigkeiten und Korngrößen des Partikelgemisches. Der Wärmeübergang vom Wirbelbett auf das Einzelrohr $\alpha_{WB \rightarrow R}$ setzt sich aus den drei Elementen, Gaskonvektion α_G , Partikelkonvektion α_p und Wärmestrahlung α_{St} zusammen (Gleichung 47).

$$\alpha_{WB \rightarrow R} = \alpha_G + \alpha_p + \alpha_{St} \quad (47)$$

Die Berechnung des Partikelwärmeüberganges α_p wird nach [49] vorgenommen (Gleichung 48 bis Gleichung 53). Einfluss auf den Partikelwärmeübergang α_p haben der Gasanteil innerhalb der Wirbelschicht ψ bzw. die Wärmeleitfähigkeit des Fluidisierungsmediums λ_F sowie die Partikelgröße, wobei hier der Sauter-Durchmesser \bar{d}_p der EAFD und Kalkmischung genutzt wird.

$$\alpha_p = \frac{Nu_p \cdot \lambda_F}{\bar{d}_p} \quad (48)$$

$$Nu_p = \frac{(1-\psi) \bar{\rho}_p c_{p,F}}{6 \lambda_F} \frac{\sqrt{g \bar{d}_p^3 (\psi - \psi_L)}}{\sqrt{5(1-\psi_L)(1-\psi)}} (1-e^{-N}) \quad (49)$$

$$N = \frac{Nu_{p,max}}{\frac{1,3}{3} \frac{\bar{\rho}_p \cdot c_{p,F}}{\lambda_F} \frac{\sqrt{g \bar{d}_p^3 (\psi - \psi_L)}}{\sqrt{5(1-\psi_L)(1-\psi)}}} \quad (50)$$

$$Nu_{p,max} = 4 \left[\left(1 + \frac{21}{\bar{d}_p} \right) \ln \left(1 + \frac{21}{\bar{d}_p} \right) - 1 \right] [91] \quad (51)$$

$$1 = 2 \sqrt{2\pi R_F T} \frac{\lambda_F}{p(2 c_{p,F} - R_F)} \left(\frac{2}{\gamma} - 1 \right) \quad (52)$$

$$\gamma = \left(\left(10 \frac{0,6 \cdot \left(\frac{1000 K}{T} + 1 \right)}{C_{A,F}} \right) + 1 \right)^{-1} \text{ mit } C_{A,Luft} = 2,80 \text{ und } C_{A,H_2O} = 3,62 [92] \quad (53)$$

Die Gaskonvektion α_G wird hier wie nach [49] empfohlen nach der Näherung von Baskaov bestimmt (Gleichung 54) [93].

$$\alpha_G = \frac{0,009 \left(\frac{\eta_F c_{p,F}}{\lambda_F} \right)^{1/3} \left(\frac{\bar{d}_p^3 \rho_F (\bar{\rho}_p - \rho_F) g}{\eta_F^2} \right)^{1/2} \cdot \lambda_F}{\bar{d}_p} \quad (54)$$

Der Strahlungswärmeübergang α_{St} hängt von der Differenz von der Rohrwandtemperatur und Partikeltemperatur ($\Delta T_{R,WB}$) sowie den Emissionsgraden des Bettmaterials ε_p und Rohrmaterial ε_R ab.

Die Wärmestrahlung kann laut der Literatur unterhalb einer Betttemperatur von 600 °C durchaus vernachlässigt werden, aber wird in dieser Arbeit dennoch berücksichtigt [94, 95]. Der Strahlungswärmeübergang α_{St} ergibt sich wie folgt (Gleichung 55) [96]. Die Temperatur der Außenseite des Rohres T_R ist in dieser Berechnung iterativ zu bestimmen.

$$\alpha_{St} = 4 \cdot \sigma \left(\frac{1}{\varepsilon_R} + \frac{1}{\varepsilon_p} - 1 \right)^{-1} \cdot T_{m,R,WB}^3 \left[1 + \left(\frac{\Delta T_{R,WB}}{2 T_{m,R,WB}} \right)^2 \right] \quad (55)$$

mit ε_R (Stahl, matt) = 0,57 und ε_p (80% Kalk, 20% Eisenoxid) = 0,42

Der ermittelte Wärmeübergang für das Einzelrohr $\alpha_{WB \rightarrow R}$ wird dadurch verringert, dass im Wirbelbett Rohrbündelwärmeübertrager eingesetzt werden. Es wird zur Berücksichtigung der Auswirkungen der Rohranordnung der Bündelfaktor f_{RB} eingeführt, welcher die Teilung des Bündels (l_h , l_{dia} und l_{min}) sowie den Außendurchmesser der verwendeten Rohre $d_{R,a}$ berücksichtigt (Gleichung 56) [97]. Nach Lechner et al. wirkt sich der Rohrbündelfaktor f_{RB} primär durch die Verringerung des dominierenden Wärmeübergangsmechanismus, der Partikelkonvektion, aus [97].

$$f_{RB} = \left(1 - \frac{d_{R,a}}{l_h} \right)^{0,36} \cdot \left(1 - \frac{d_{R,a}}{l_{dia}} \right)^{0,24} \cdot \left(1 - \frac{d_{R,a}}{l_{min}} \right)^4 \cdot \left(\frac{d_{R,a}}{22 \text{ mm}} \right)^{0,09} \quad (56)$$

In Fall der genutzten Rohrdurchmesser und Teilungen des Rohrbündels wird der Wärmeübergang auf 83 % bzw. 83,8 % gegenüber dem Einzelrohr reduziert (Tabelle 13). Eine Verringerung des Rohrbündeleinflusses f_{RB} könnte mit einer Vergrößerung der Rohrabstände (l_h , l_{dia} und l_{min}) erreicht werden, wobei der horizontale Abstand l_h bedeutender ins Gewicht fällt (Gleichung 56). Es besteht hier ein Auslegungskonflikt zwischen der Optimierung des Wärmeübergangs im Rohrbündel und der Verringerung der Wärmeverluste beim Aufheizen der Fluidisierungsmedien.

Der thermische Widerstand der Konvektion von Wirbelbett auf die Rohrbündel $R_{th,\alpha \text{ WB} \rightarrow \text{RB}}$ wie folgt zusammengefasst werden (Gleichung 57).

$$R_{th,\alpha \text{ WB} \rightarrow \text{RB}} = \frac{1}{\hat{f}_{\text{RB}} \cdot \alpha_{\text{WB,R}} (d_{\text{R,a}} \cdot L_{\text{RB}} \cdot \pi)} \quad (57)$$

Nach dem konvektiven Wärmeübergang auf die Außenwand der Rohre $R_{th,\alpha \text{ WB} \rightarrow \text{RB}}$ erfolgt die Wärmeleitung durch die Rohrwand $R_{th,\lambda}$ (Gleichung 58). Es wird als Rohrmaterial Stahl verwendet. Die Wanddicken sind bereits definiert worden (Tabelle 12).

Der temperaturabhängige Wärmeleitkoeffizient λ_{R} wird dem VDI-Wärmeatlas/Kapitel D6.1./Tabelle 3 entnommen (Tabelle 13) [49].

$$R_{th,\lambda} = \frac{\ln \frac{d_{\text{R,a}}}{d_{\text{R,in}}}}{\lambda_{\text{R}} \cdot 2\pi \cdot L_{\text{RB}}} \quad (58)$$

Am Ende erfolgt der konvektive Wärmeübergang im Inneren der Wärmeübertragerrohre $R_{th,\alpha \text{ R} \rightarrow \text{H}_2\text{O}}$ von der Rohrinneiseite auf die Wasser bzw. Dampfströmung (Gleichung 59 bis 61). Die Berechnung für die turbulente Einphasenströmung in den Vorwärmern und Überhitzern wird unter Verwendung der Nusselt-Zahl $Nu_{\text{R,in}}$ nach Gnielinski durchgeführt (Gleichung 59) [98].

$$Nu_{\text{R,in}} = \frac{\left((1,8 \log_{10} Re_{\text{R,in}} - 1,5)^{-2}/8 \right) Re_{\text{R,in}} Pr}{1 + 12,7 \sqrt{\left((1,8 \log_{10} Re_{\text{R,in}} - 1,5)^{-2}/8 \right) (Pr^{2/3} - 1)}} \left[1 + \left(\frac{d_{\text{R,in}}}{L_{\text{RB}}} \right)^{2/3} \right] \quad (59)$$

$$\alpha_{\text{R} \rightarrow \text{H}_2\text{O}} = \frac{Nu_{\text{R,in}} \cdot \lambda_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{R,in}}} \quad (60)$$

$$R_{th,\alpha \text{ R} \rightarrow \text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{\alpha_{\text{R} \rightarrow \text{H}_2\text{O}} \cdot d_{\text{R,in}} \cdot \pi \cdot L_{\text{RB}}} \quad (61)$$

Im Bereich des Verdampfers ist die Bestimmung aufgrund der Zwei-Phasen-Strömung komplexer. Es kommt im Rohrbündel zur Siedekrise und dem Übergang vom Blasen- zum Tropfensieden. Nach der Empfehlung des VDI-Wärmeatlas, für die Massenstromdichte des Verdampfers von $1291,7 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ und bei einem Druck p_{Verd} von 80 bar, werden die empirischen Gleichungen von Kon'kov genutzt, um den Ort der Siedekrise zu bestimmen [99]. Zur Berechnung des kritischen Dampfgehaltes bzw. dem Ort der Siedekrise \dot{x}_{kr} muss die Wärmestromdichte $\dot{q}_{\text{RB,Verd}}$ angenommen und iterativ geprüft werden (Gleichung 62).

$$\dot{x}_{\text{kr}} = 19,398 \cdot \dot{q}_{\text{RB,Verd}}^{-0,125} \cdot \dot{M}_{\text{RB,Verd}}^{-0,333} (d_{\text{R,in}} \cdot 1000)^{-0,07} e^{0,0025 p_{\text{Verd}}} \quad (62)$$

Unterhalb des kritischen Dampfgehaltes liegt ein Flüssigkeitsfilm an der Rohrwand an, welcher beim kritischen Dampfgehalt \dot{x}_{kr} abreißt. Bis zum Ort der Siedekrise bilden sich Dampfblasen an der Rohrwand, die in die Rohrmitte gerissen werden. Die Folge ist eine gute Durchmischung der Strömung mit der Verbesserung des Wärmeübergangs α_{BS} , welcher sich nach der empirischen Gleichung von Bogdanoff ermitteln lässt (Gleichung 63) [100].

$$\alpha_{BS} = 2,20875 \cdot 10^{-3} \left(860 \cdot \dot{q}_{RB,Verd} \right)^{0,7} \left(1,0197 \cdot p_{Verd} \right)^{0,23} \frac{\text{kW}}{\text{m}^2\text{K}} \quad (63)$$

Nach der Siedekrise, dem Austrocknen des Flüssigkeitsfilms an der Rohrwand, kommt es im Dampferzeuger zum Tropfensieden. Wasserdampf ist jetzt die kontinuierliche Phase und es werden die Sattwassertropfen mitgerissen. Es erfolgt die Überhitzung des Dampfes, obwohl noch Sattwassertropfen in der Strömung vorhanden sind, was ein thermodynamisches Ungleichgewicht darstellt. Der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{Verd,Tro}$ nimmt beim Sieden in der Tropfenströmung stark ab und die Wandtemperatur steigt. Die Literatur empfiehlt für die Berechnung des Wärmeübergangs das Vorgehen nach Hein und Köhler (Gleichung 64 bis 66) [101–103]. Der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{g \rightarrow Tro}$ beschreibt dabei den Wärmeübergang von der Dampfströmung auf die Sattwassertröpfchen mit der Fläche A_{Tro} .

$$\dot{\omega} = \frac{2}{1 + \sqrt{4 \frac{c_{p,g}}{\Delta h_v} \frac{\dot{q}_{RB,Verd}}{\alpha_{g \rightarrow Tro} A_{Tro}/A}}} \quad (64)$$

$$\text{mit } \alpha_{g \rightarrow Tro} = \frac{A_{Tro}}{A} = 3,078 \cdot 10^{-24} \cdot \left(\frac{\dot{m}}{\left(\frac{\sigma_S}{g(\rho' - \rho'')} \right)^{0,5}} \right)^4 \quad (65)$$

$$\text{und } c_{p,g} = \frac{h_g - h''}{\vartheta_F - \vartheta''} \quad (66)$$

Es folgt aus der Bestimmung des Nichtgleichgewichtsfaktors $\dot{\omega}$ die Dampftemperatur ϑ_F , die für die Ermittlung der Stoffdaten benötigt wird. Es ist iterativ vorzugehen.

Zur Auslegung des Verdampferteils, in dem die Tropfenströmung vorliegt, wird konservativ der minimale Wärmeübergang nach der Siedekrise $\dot{x}_{\alpha, \min}$ genutzt. Dieser ist nach Gleichung 67 definiert.

$$\dot{x}_{\alpha, \min} = \frac{\dot{x}_{kr}}{\dot{\omega}} \quad (67)$$

Die Reynolds-Zahl R'' und Nusselt-Zahl Nu'' können abschließend für diesen Punkt berechnet werden. Es ist hierbei die Reynolds-Zahl R'' lediglich für die Sattedampfströmung zu verwenden (Gleichung 68 bis 70) [104]. Zur Berücksichtigung der Mehrphasenströmung wird der volumetrische Dampfanteil ε_{hom} eingeführt (Gleichung 70).

$$Nu'' = 0,00327 \left(Re'' \frac{\dot{x}_{\alpha, \min}}{\varepsilon_{\text{hom}}} \right)^{0,9} Pr_W^{0,9} \left(1 - 0,1 \left[\left(\frac{\rho'}{\rho''} - 1 \right) (1 - \dot{x}_{\alpha, \min}) \right] \right)^{-0,6} \quad (68)$$

$$\text{mit } Re'' = \frac{\dot{m} d_{R, \text{in}}}{\eta''} \quad (69)$$

$$\text{und } \varepsilon_{\text{hom}} = \frac{\dot{x}_{\alpha, \min}}{\dot{x}_{\alpha, \min} + (\rho''/\rho') (1 - \dot{x}_{\alpha, \min})} \quad (70)$$

Es ergibt sich aus der Nusselt-Zahl Nu'' der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{\text{Verd, Tro}}$ und der thermische Widerstand auf der Rohrrinnenseite des Verdampfers $R_{\text{th}, \alpha R \rightarrow \text{H}_2\text{O}}$ kann berechnet werden

(Gleichung 71).

$$\alpha_{\text{Verd, Tro}} = \frac{Nu'' \cdot \lambda''}{d_{R, \text{in}}} \quad (71)$$

$$R_{\text{th}, \alpha R \rightarrow \text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{(\alpha_{\text{Verd, BS}} \cdot \dot{x}_{\text{kr}} + \alpha_{\text{Verd, Tro}} \cdot (1 - \dot{x}_{\text{kr}})) \cdot d_{R, \text{in}} \cdot \pi \cdot L_{\text{RB, Verd}}} \quad (72)$$

Der Wärmedurchgang für das Einzelrohr ist somit vollständig beschrieben und es kann der übertragene Wärmestrom für jedes der sechs Segmente des Wirbelschichtreaktors in Abhängigkeit der Länge des Rohrbündels L_{RB} berechnet werden (Tabelle 13). Es ist die Länge der Rohrbündel L_{RB} iterativ zu bestimmen bis die vorgegebenen Wärmeströme \dot{Q}_{RB} und Stoffeigenschaften für die Berechnung der Wärmeübertragung übereinstimmen. Die Ergebnisse der Berechnungen werden in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Übersicht über die Wärmeübertragerkennwerte und Abmaße des Dampferzeugers

		Vorwärmer			Verdampfer	Überhitzer	
		I	II	III		I	II
α_p	W/(m ² ·K)	820,3	840,2	816,5	746,6	682,5	818,6
α_G	W/(m ² ·K)	18,1	17,6	19,2	18,3	17,4	13,3
α_{St}	W/(m ² ·K)	6,0	8,4	15,9	17,5	19,5	29,2
$\Sigma \alpha_p + \alpha_G + \alpha_{\text{St}}$	W/(m ² ·K)	844,4	866,2	851,6	782,4	719,4	861,1
f_{RB}	%	83,5	83,5	83,5	81,5	81,5	81,6
$\alpha_{\text{WB} \rightarrow \text{R}}$	W/(m ² ·K)	778,3	801,0	778,1	683,1	553,7	617,1
λ_{R}	W/(m·K)	55	54	50	47	47	43
$\alpha_{\text{R} \rightarrow \text{H}_2\text{O}}$	W/(m ² ·K)	15811,2	17870,4	20554,6	12578,2	4082,4	4032,0
k	W/(m ² ·K)	778,3	801,0	778,1	683,1	553,7	617,1
$L_{\text{RB, ber}}$	m	9,36	33,58	11,60	127,66	59,00	32,19
$A_{\text{RB, ber}}$	m ²	8,77	31,46	10,87	94,61	87,45	47,71
Durchgänge	-	5	15	5	52	24	16
$L_{\text{RB, gew}}$	m	12,5	37,5	12,5	130,0	60,0	40,0
$A_{\text{RB, gew}}$	m ²	11,71	35,13	11,71	96,34	88,93	59,29
Zuschlag	%	33,5	11,7	7,7	1,8	1,7	24,3

Es hat sich gezeigt, dass eine Länge von 2,5 m pro Durchgang des Rohrbündels es für jedes Segment ermöglicht die benötigte Wärmeübertragerfläche zu verbauen und nahezu gleiche Höhen der Wärmeübertrager zu erhalten.

Die Rohrlängen der Umlenkung werden als Zuschläge zum Ausgleich von Alterungserscheinungen wie Fouling oder Korrosion angesehen, welche die Wärmeübertragerleistung im Betrieb des Dampferzeugers vermindern. Es werden Zuschläge von bis zu 20 % empfohlen [49].

Weiterhin ist eine Höhe H_{RB} von 4,3 m für die Wärmeübertrageranordnung gewählt worden. Die Höhe H_{RB} von 4,3 m ist notwendig, um die Grundfläche des Wirbelschichtreaktors $A_{Ein,WB}$ an die geforderten Betriebsbedingungen anzupassen. Die Grundfläche der Wirbelschicht $A_{Ein,WB}$ wird durch die erforderliche Dampfmasse für die Hydrierung und Strömungsgeschwindigkeit der Blasenbildung vorgegeben. Es muss die Grundfläche des Wirbelschichtbereiches $A_{Ein,WB}$ ausreichend groß gewählt werden, um die benötigte Dampfmasse \dot{m}_{H_2O} zuzuführen (Tabelle 14) ohne die Austragsgeschwindigkeit der Partikel u_A zu überschreiten (Tabelle 10).

Tabelle 14: Abmaße der Wirbelschichtbereiche mit den benötigten Fluidisierungsmedien

		Vorwärmer			Verdampfer	Überhitzer	
		I	II	III		I	II
H_{RB}	m	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
B_{RB}	m	3	3	3	3	3	3
L_{RB}	m	0,225	0,675	0,225	2,34	1,62	1,08
$A_{Ein,WB}$	m ²	0,675	2,025	0,675	7,02	4,86	3,24
V_{WB}	m ³	2,90	8,71	2,90	30,19	20,90	13,93
m_p	kg	142,0	418,8	119,4	1039,5	628,0	540,0
\dot{m}_{Luft}	kg _{Luft} /h	152,9	430,5	0	0	0	331,6
\dot{m}_{H_2O}	kg _{H₂O} /h	0	0	389,2	4048,1	2802,5	0
\dot{Q}_V	kW	7,3	26,6	62,8	651,4	451,0	43,7

In Summe wird das Verbauen einer Wärmeübertragerfläche $A_{RB,gew}$ von 303,11 m² geplant (Tabelle 13). Für das Wirbelbett ist ein Volumen V_{WB} von 79,53 m³ erforderlich, wobei sich eine Partikelmasse m_p von 2,89 t innerhalb des Wirbelschichtreaktors befindet (Tabelle 14). Der Wirbelschichtreaktor kann mit seinen Dimensionen nicht in der Schmelz- oder Gießhalle platziert werden. Es ist außerhalb der Arbeitsbereiche für den Wirbelschichtreaktor der nötige Bauraum zu finden.

5.6.5 Hydrierung des Kalkes in der Wirbelschicht

Im Gegensatz zur Dehydrierung der Ca(OH)₂-Partikel ist für die Hydrierung die Verweilzeit nicht durch die Referenzanlage vorgegeben. Die Hydrierungsbedingungen können über die Auslegung des Wirbelschichtreaktors festgelegt werden.

Es ist bereits die Temperatur des Wirbelbettes von 400 °C und eine vollständige Dampfatmosfera im Bereich der Hydrierung in der Auslegung der Wärmeübertrager beschrieben worden. Es ist zu beurteilen, ob die vorgenommene Auslegung des Wirbelschichtreaktors eine vollständige Hydrierung der Kalkpartikel erlaubt.

Zur Beurteilung der Umsatzraten der Kalkpartikel bei der Hydrierung X_{Hyd} wird ebenfalls das empirische Modell von Criado et al. verwendet [68]. Die Umsatzraten der Hydrierung X_{Hyd} lassen sich mit dem Modell nach Criado et al. in Abhängigkeit der Partikelgröße d_p , Temperatur T und dem Wasserdampfpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ bestimmen. Es muss jedoch beachtet werden, dass das Modell wie für die Dehydrierung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf der Auswertung von TGA-Versuchen basiert (vgl. Abschnitt 5.2.1). Es sind von Criado et al. die gleichen aus Kalkstein hergestellten Proben und Variationsbereiche für Temperatur T und Partikelgröße d_p genutzt worden (vgl. Tabelle 4). Eine Validierung des empirischen Modells (Gleichung 73 und 74) ist am IFK nicht möglich gewesen, weil das Institut über keinen Reaktor verfügt, der geregelt gekühlt werden kann. Das Einstellen der Reaktionsbedingung bei der exothermen Kalkhydrierung ist an den verfügbaren Versuchsanlagen des IFK somit nicht möglich.

$$X_{\text{Hyd}} = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau_{\text{Hyd}}}\right)^3 \quad (73)$$

$$\tau_{\text{Hyd}} = \frac{1}{\left[\frac{1}{d_p} 3,5 \cdot 10^{-4} e^{\left(\frac{59400}{R_m T}\right)} (p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2\text{O,eq}})\right]} \quad (74)$$

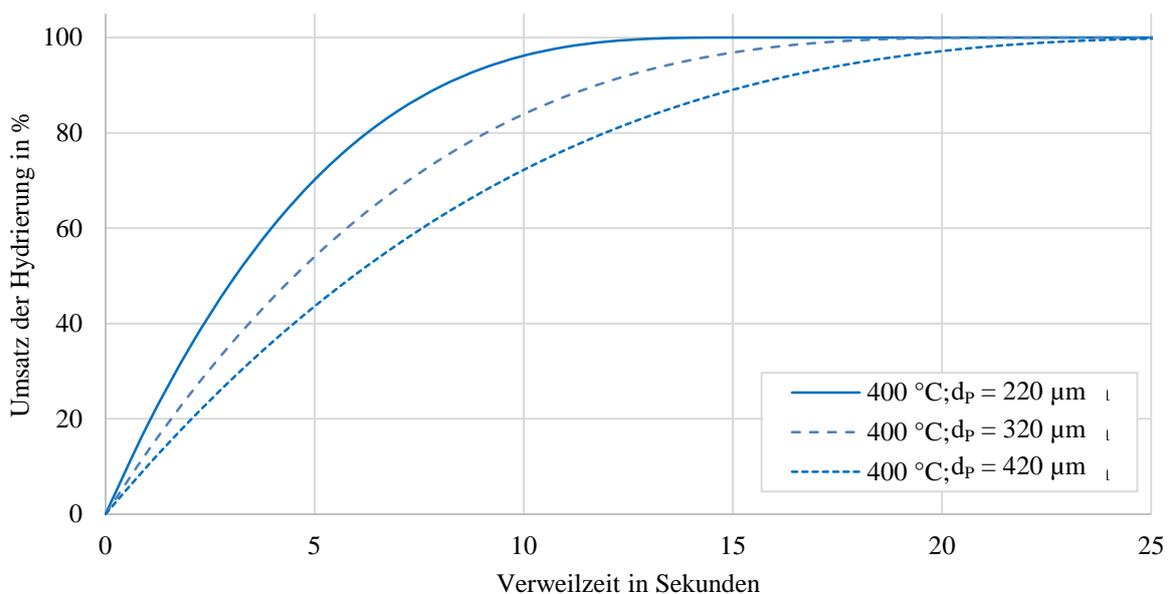


Abbildung 35: Hydrierungsumsatz der Kalkpartikel innerhalb der Wirbelschicht nach Criado et al. [68]

Jedoch ist die Gasgeschwindigkeit von ca. 5 cm/s, die während der TGA-Versuche von Criado et al. gewählt worden ist, um möglichst die Strömungsbedingungen in Wirbelschichtreaktoren abzubilden, bedeutend ähnlicher als bei der Flugstromdehydrierung [68].

Nach Criado et al. kann ein Partikel mit der Korngröße d_p von 320 μm innerhalb von 21,9 s vollständig hydriert werden. Die Korngröße d_p von 320 μm entspricht dem Perzentilwert $d_{p,90}$ der untersuchten Kalkpartikel (Tabelle 9) was bedeutet, dass 90% Partikel sogar schneller hydriert werden. Innerhalb von 21,9 s kann entsprechend mit einer nahezu vollständigen Hydrierung der meisten Kalkpartikel gerechnet werden. Es sollten Verweilzeiten des Dampfes und der Kalkpartikel in dieser Größenordnung durch die Auslegung des Hydrierungsteils im Wirbelschichtreaktor gewährleistet werden. Die Hydrierung findet im Wirbelschichtbereich II statt, der den Vorwärmer III, den Verdampfer und den Überhitzer I beinhaltet (Abbildung 31). Das Reaktorvolumen beträgt ca. 54 m^3 , welches eine Partikelmasse $m_{p,WBII}$ von rund 1,8 t beinhaltet (Tabelle 14).

$$\bar{t}_{p,\text{Hyd}} = \frac{m_{p,WBII}}{\dot{m}_{p,WBII}} \quad (75)$$

Die mittlere Partikelverweilzeit $\bar{t}_{p,\text{Hyd}}$ ergibt sich aus dem Verhältnis von Bettmasse $m_{p,WBII}$ und Partikelzufuhr aus dem Speicher $\dot{m}_{p,WBII}$, wobei der Dichteunterschied durch die Hydrierung des Kalkes zu berücksichtigen ist (Gleichung 75). Aus dieser Betrachtung ergibt sich für den Wirbelschichtbereich mit den drei Wärmeübertragern Vorwärmer III, Verdampfer und Überhitzer I eine Bettmasse von 1887 kg im Verhältnis zur Partikelzufuhr von 6,287 kg/s steht. Die Partikel verbleiben im zeitlichen Mittel 300 s oder 5 min. Die Verweilzeit der Partikel $\bar{t}_{p,\text{Hyd}}$ innerhalb des Wirbelbettes übersteigt die erforderliche Zeit für die vollständige Partikelhydrierung τ_{Hyd} um mehr als das Zehnfache. Die Partikelverweilzeit $\bar{t}_{p,\text{Hyd}}$ ist folglich nicht limitierend für die vollständige Partikelhydrierung τ_{Hyd} .

Neben den Partikeln ist die mittlere Verweilzeit des Dampfes innerhalb des Wirbelbettes zu analysieren. Es ist zu berücksichtigen, dass im Bereich zwischen Düsenboden und Rohrbündel der Dampf frei strömt, wohingegen im Bereich des Rohrbündels der freie Querschnitt verengt wird und der Dampf beschleunigt wird. Auf der anderen Seite nimmt durch die Einbindung des Dampfes im Kalk die Strömungsgeschwindigkeit ab. Die Geschwindigkeit der Einbindung wird durch die Reaktionsrate der Hydrierung vorgegeben (Abbildung 35). Zusätzlich erschwert wird die Betrachtung durch die Inhomogenitäten der blasenbildenden Wirbelschicht. Es wird als Vereinfachung die Leerrohrgeschwindigkeit $u_{\text{H}_2\text{O}}$ betrachtet und von einem gleichmäßigen Aufsteigen der Kalkpartikel ausgegangen.

Der Verlauf der Fluidisierungsgeschwindigkeit $u_{\text{H}_2\text{O}}(t)$ und die zurückgelegte Strecke beim Aufsteigen des Dampfes in Abhängigkeit der Verweilzeit $H_{\text{H}_2\text{O}}(t)$ wird untersucht (Gleichung 76 und 77).

$$u_{\text{H}_2\text{O}}(t) = u_{\text{Ein}} \cdot (1 - X_{\text{Hyd}}(\vartheta, d_p, \text{CaO})) \quad (76)$$

$$H_{\text{H}_2\text{O}}(t) = \int_{t=0}^t u_{\text{H}_2\text{O}}(t) \quad (77)$$

Die minimale Aufstiegs geschwindigkeit $u_{\text{H}_2\text{O}}(t)$, welche der Dampf annehmen kann, ist 20 % von der Anfangsgeschwindigkeit u_{Ein} , da in diesem Umfang zusätzlicher Dampf der Wirbelschicht zugeführt wird (Abbildung 36). Die Fluidisierung und Blasenbildung in der Wirbelschicht wird durch diese Maßnahme sichergestellt. Der Großteil des Dampfes wird von den Kalkpartikeln eingebunden. Die Betrachtung der Leerrohrgeschwindigkeit $u_{\text{H}_2\text{O}}(t)$ zeigt, dass bei der Verwendung der Hydrierungsraten des Kalkpartikels X_{Hyd} mit dem Durchmesser d_p von $320 \mu\text{m}$ ($d_{p,90}$), der Dampf innerhalb von 21,5 s das Rohrbündel passiert bzw. der Dampf 4,3 m aufsteigt (Abbildung 36).

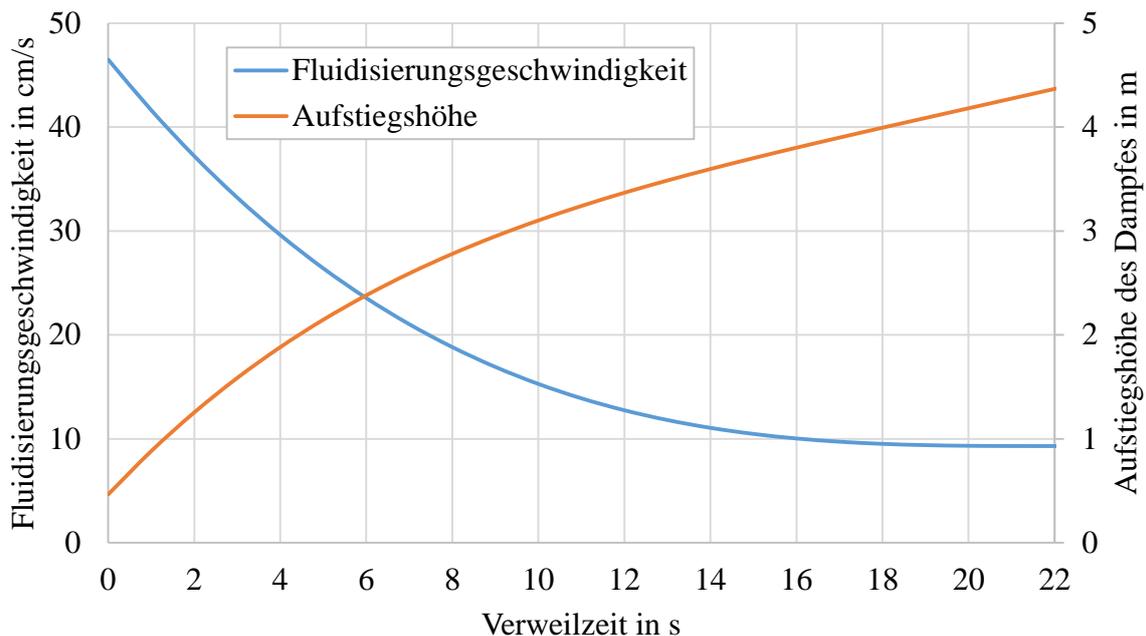


Abbildung 36: Fluidisierungsgeschwindigkeit und Aufstieghöhe des Dampfes in Abhängigkeit der Verweilzeit

Eine vollständige Hydrierung kann für 90 % der abgeschiedenen Kalkpartikel in der Aufwärtsströmung des Dampfes erreicht werden, da der Dampf 21,5 s in der Wirbelschicht verbleibt.

Die getroffene Auslegung des Wirbelbettes und der Rohrbündelwärmeübertrager kann beibehalten bleiben und eine vollständige Hydrierung der Kalkpartikel bei Passieren des Wirbelschichtreaktors erwartet werden.

Kleinere Partikel hydrieren nach dem Modell von Criado et al. schneller und der Dampf wird schneller eingebunden (Abbildung 35). Die Fluidisierungsgeschwindigkeit sinkt schneller ab und die Verweilzeit wird verlängert. Es wird in diesen Fällen von einer verstärkten lokalen Wärmefreisetzung im Bett ausgegangen, welche von den Wärmeübertragereinbauten nicht mehr abgeführt werden kann. Die lokale Steigerung der Temperatur bewirkt eine Verlangsamung der Hydrierung bis die zusätzliche Reaktionswärme abgeführt worden ist (Gleichung 73 und 74). Eine Selbstregelung zwischen Hydrierung und Wärmeabfuhr wird erwartet.

5.6.6 Partikeltrennung von EAFD und Kalk in der Wirbelschicht

Dem Wirbelschichtreaktor werden mit dem Gemenge aus EAFD und Kalk zwei Partikelströme zugeführt, welche sich in ihren Eigenschaften stark voneinander unterscheiden (Abbildung 26). Die Kalkpartikel haben nach der Dehydrierung und Abscheidung eine poröse Struktur mit einer Dichte ρ_{CaO} von $1670 \text{ kg}_{\text{CaO}}/\text{m}^3$ und einer mittleren Korngröße $d_{p,50}$ von $203,0 \text{ }\mu\text{m}$ (Abbildung 26). Die EAFD-Partikel sind im Vergleich dazu durchschnittlich nur $26,3 \text{ }\mu\text{m}$ groß und haben eine fast drei Mal höhere Dichte (Abbildung 26).

Wirbelschichten, die mit solch unterschiedlichen Partikeln betrieben werden, können eine Trennung der beiden Partikelarten aufweisen. Die Neigung zur Partikeltrennung wird durch das Einbringen von Einbauten wie den hier genutzten Rohrbündeln noch verbessert [81]. Auf der anderen Seite erfolgt durch die Inhomogenität aufgrund der Blasenbildung eine bessere Durchmischung des Bettes [81]. Zur Beurteilung der Trennwirkung sind mehrere Untersuchungen durchgeführt worden. Es nutzen zum Beispiel Kwant et al. den volumenbezogenen Dichteunterschied $\rho_{\text{WB}}^{\text{EP}}$, welcher sich zwischen zwei hypothetischen Wirbelschichten einstellen würde, die mit jeweils nur einer der beiden Partikelarten EAFD oder Kalk, aber der gleichen Fluidisierung betrieben werden (Gleichung 78) [105].

$$\rho_{\text{WB}}^{\text{EP}} = (1 - \psi_{\text{EAFD}}^{\text{EP}}) (\rho_{\text{EAFD}} - \rho_{\text{Luft}}(\vartheta_{\text{WB,I}})) - (1 - \psi_{\text{CaO}}^{\text{EP}}) (\rho_{\text{CaO}} - \rho_{\text{Luft}}(\vartheta_{\text{WB,I}})) \quad (78)$$

Zur Bestimmung des Gasanteils der jeweiligen Wirbelschichten ($\psi_{\text{EAFD}}^{\text{EP}}$ und $\psi_{\text{CaO}}^{\text{EP}}$) wird der in Abschnitt 5.6.3 beschriebene Berechnungsweg genutzt. Der Dichteunterschied wird für den Wirbelschichtbereich I berechnet, da hier die größte Differenz zwischen der Partikeldichte (ρ_{EAFD} und ρ_{CaO}) und der Luftdichte $\rho_{\text{Luft}}(\vartheta_{\text{WB,I}})$ den höchste Trennwirkung erwarten lassen. Es ergibt sich nach der Definition von Kwant et al. im Überhitzer II einen Dichteunterschied $\rho_{\text{WB}}^{\text{EP}}$ von $683 \text{ kg}/\text{m}^3$ zwischen den beiden betrachteten Wirbelschichten (Gleichung 78).

Eine vollständige Partikeltrennung wird ab einem Wert oberhalb von 75 kg/m^3 erwartet [105]. In der Theorie ist die Trennung von EAFD und Kalk mit einem Absetzen des EAFD am Boden der Wirbelschicht möglich.

Es ist deshalb versucht worden, die Trennung von EAFD und Kalk, in der Versuchswirbelschicht BAR des IFK nachzuweisen. Die BAR ist elektrisch beheizt und hat einen Durchmesser von 7 cm [106]. Es wird in den Versuchen die Leerrohrgeschwindigkeit der Fluidisierung auf 10 cm/s eingestellt und das Bett (ca. 1 kg) mit der entsprechenden Mischung aus EAFD und Kalk aufgebaut. Die Betthöhe innerhalb des BAR-Reaktors beträgt bei dieser Bettmasse rund 30 cm. Nach etwa 5 min. wurde die Fluidisierung ausgestellt und die Partikel sind über den Bodenablass in mehrere Probenbehälter gefüllt worden.

Entgegen der Berechnung haben die Messungen der Schüttdichte und Farbe der einzelnen Proben keine Unterschiede zueinander gezeigt. Es ist keine Entmischung des Bettes erreicht worden. Entweder war die Betthöhe nicht ausreichend, um eine nennenswerte Trennung von EAFD und Kalk entlang der Betthöhe zu erreichen bzw. haben die Inhomogenitäten im Bereich des Glockenbodens des BAR-Reaktors die Entmischung verhindert.

Nachdem die Partikeltrennung nicht experimentell nachgewiesen werden konnte, wird bei der Betrachtung der Massenströme von einem Verbleib des EAFD im Kalk ausgegangen. Die Energiespeicherdichte des Partikelgemenges ist entsprechend verringert. Die Massenströme fallen höher aus und die Anlagen müssen größer ausgelegt werden. Eine Untersuchung der Partikeltrennung in einem höheren Reaktor sollte im Zuge von weiteren Untersuchungen erfolgen. Die Trennung von EAFD und Kalk in der Wirbelschicht stellt eine zusätzliche Option zur Verminderung der EAFD-Verunreinigung dar, welche ohne apparativen Aufwand genutzt werden kann, sofern diese in der realen Anlage zuverlässig eintritt.

5.7 Betrachtung der Dampfnutzung

Im Gegensatz zu anderen Projekten ist es das Ziel dieser Untersuchung die alleinige Erzeugung von Eigenstrom zu fokussieren. Bestehende Anlagen zur Abgaswärmerückgewinnung in der Elektrostahlherstellung müssen hingegen zur Kraftwärmekopplung oder Prozessdampfversorgung eingesetzt werden, um wirtschaftlich betrieben zu werden (vgl. Abschnitt 1.3.3). Es wird in diesen Anlagen überwiegend die Sattdampferzeugung angewendet. Das geringere Temperaturniveau von maximal $270 \text{ }^\circ\text{C}$, auf dem die Wärmespeicherung in den Ruth's Dampfspeichern erfolgt, stellt das Hemmnis dar, welches eine effiziente Stromerzeugung verhindert [42]. Demgegenüber erlaubt die thermochemische Wärmespeicherung die Auskopplung der Abgaswärme auf einem Temperaturniveau von $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Erzeugung von überhitztem Wasserdampf zum Antrieb einer Dampfturbine kann erfolgen und bessere Wirkungsgrade sowie eine höhere Stromerzeugung erwartet werden.

Es wird mit der Kreislaufberechnungssoftware EBSILON Professional die Stromerzeugung mit dem Wasser/Dampf-prozess berechnet. Im Wirbelschichtreaktor wird überhitzter Dampf zum Antrieb der Dampfturbine mit einem Dampfzustand von 50 bar und 450 °C erzeugt. Dieser Frischdampfmassenstrom, welcher in den HD-Teil der Dampfturbine eintritt, beträgt 3,776 kg_{H₂O}/s bzw. 13,6 t_{H₂O}/h. Die HD-Turbine entspannt den gesamten Frischdampfmassenstrom von 50 bar auf 1,5 bar. Es wird für den HD-Teil ein isentroper Wirkungsgrad von 80 % angenommen. Am Austritt der HD-Turbine wird der Dampf für die Hydrierung und Speisewasservorwärmung bzw. Entgasung entnommen. Vor dem Eintritt in den Wirbelschichtreaktor erfolgt eine Drosselung des Dampfes für die Hydrierung auf den Eintrittsdruck des Wirbelschichtreaktors von 1,45 bar.

Der Dampf ist durch die Drosselung am Eintritt in den Wirbelschichtreaktor immer noch überhitzt und die Bildung von Agglomerationen der Kalkpartikel im Kontakt mit Wassertropfen wird vermieden. Die 0,43 kg_{H₂O}/s, die für die Speisewasservorwärmung und -entgasung genutzt werden, werden auf Umgebungsdruck gedrosselt. Insgesamt wird in der Entnahme ein Dampfmassenstrom von 2,37 kg_{H₂O}/s aus der Dampfturbine abgeführt und dem Wirbelschichtreaktor oder Entgaser zugeführt. Der verbleibende Dampf im Umfang von 1,34 kg_{H₂O}/s wird weiter zur ND-Turbine geleitet und mit einem isentropen Wirkungsgrad von 85 % entspannt. Die Entspannung erfolgt bis auf einen Druck von 0,1 bar und einer Temperatur von etwa 45 °C. Die Kondensatortemperatur ist sowohl im Sommer wie Winter einzuhalten.

Vor dem Eintritt in den Entgaser wird das Kondensat wieder auf den Umgebungsdruck komprimiert. Im Speisewasservorwärmer wird das Kondensat mit dem notwendigen Frischwasser aus der Wasseraufbereitung zusammengeführt. Es muss das Wasser, welches für die Hydrierung erforderlich ist, ersetzt werden. Aus der Wasseraufbereitung muss ein Massenstrom von 2,01 kg_{H₂O}/s bzw. 7,24 m³/h dem Entgaser zugeführt werden. Trotz des Verlustes des Dampfstroms für die Hydrierung steigt jedoch der Wasserverbrauch für das Referenzstahlwerk nicht, da mit der Anwendung der Abgaswärmenutzung im Flugstromkonzept der Wasserquench entfällt. Der Wasserquench verbraucht derzeit im zeitlichen Mittel 16 m³/h. Es wird der Wasserverbrauch sogar um fast 9 m³/h gesenkt. Nach der Speisewasservorwärmung wird der gesamte Speisewasserstrom auf einen Druck von 60 bar verdichtet und wieder dem Dampferzeuger zugeführt.

HD- und ND-Turbinenstufe treiben den Generator an, welcher einen mechanischen Wirkungsgrad von 98,5 % aufweist. Es wird im Generator eine elektrische Leistung von 2,765 MW_{el} erzeugt. Es muss von dieser Stromerzeugung die Leistung für den Antrieb von Kondensat- und Speisewasserpumpe abgezogen werden. Beide Pumpen im Wasser/Dampfkreislauf haben zusammen eine Leistung von 35 kW_{el}. Es verbleibt somit eine elektrische Leistung von 2,73 MW_{el}, die mit dem Dampfprozess aus einer thermischen Leistung von 10,92 MW_{th} erzeugt werden können. Der elektrische Wirkungsgrad der Dampfturbinenanlage liegt folglich bei 25 %.

Im Vergleich zum ORC-Modul, welches bei der Ferialpi in Riesa eingesetzt wird, wird ein um 6,1 % höherer Wirkungsgrad für die Stromerzeugung erreicht (vgl. Abschnitt 1.3.5). Das Ziel, mit der Nutzung der Dampfturbine eine effizientere Eigenstromerzeugung zu ermöglichen, ist durch die relative Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrades um fast ein Drittel als erfüllt anzusehen.

Global ist hier allerdings noch die Verringerung der Nettostromerzeugung der Dampfturbine um die zusätzlich benötigte Gebläseleistung durch die Druckverluste von Wirbelschichtreaktor und Gleichstromzyklonabscheider sowie der Antriebsleistung zur Feststoffförderung zu betrachten. Zum Überwinden des Druckverlustes der luftfluidisierten Wirbelschichtbereiche und des Gleichstromzyklonabscheiders ist eine Gebläseleistung von 9,7 kW_{el} bzw. 350 kW_{el} erforderlich. Die Betrachtung der Feststoffförderung folgt im nächsten Abschnitt.

5.8 Feststoffförderung

Der Transport der heißen Partikel erfolgt über den Flugstrom im Abgas bzw. es fallen die Partikel mit der Schwerkraft nach unten in den Wärmespeicher. Zum Schließen des Feststoffkreislaufes müssen die kalten Ca(OH)₂-Partikel und der verbleibende EAFD wieder zum Eintritt der Nachbrennkammer bzw. dem Vorhaltebehälter gefördert werden.

Die Förderung sollte dabei am besten automatisiert erfolgen, um den Aufwand für das Materialhandling zu verringern. Es ist wieder darauf zu achten, dass Arbeitsbereiche für die Förderanlagen nicht blockiert werden.

Zum Überwinden des Höhenunterschiedes zwischen dem Austritt des Wirbelschichtreaktors und der Dachhöhe H_{Da} soll ein senkrechtverlaufendes Kettenbecherwerk genutzt werden [107]. Es können mit Kettenbecherwerken Temperaturen des Fördergutes von bis zu 350 °C realisiert werden [108]. Die erforderliche Temperaturbeständigkeit, um die 200 °C-heißen Ca(OH)₂-Partikel zu transportieren, wird gewährleistet. Eine Förderhöhe von bis zu 90 m kann realisiert werden, was für das Referenzstahlwerk mehr als ausreicht [108]. Es ist hier eine Förderhöhe H_{Da} von ca. 20 m notwendig. Ein Partikelmassenstrom \dot{m}_p von 38,6 t/h bzw. ein Volumenstrom von 21,2 m³/h ist zu bewegen, was mit einem Kettenbecherwerk problemlos zu realisieren ist [108]. Kettenbecherwerke mit diesen Kennwerten sind Stand der Technik und sind mehrfach verbaut worden [108]. Die weitere Auslegung von Kettenbecherwerken ist genormt und soll an dieser Stelle nicht detailliert erfolgen. Es wird nur für die Vervollständigung der Energiebilanz und Wirtschaftlichkeitsberechnung die Größe und der Leistungsbedarf des Förderwerkes P_{M,BW} bestimmt (Gleichung 79). Es kann für die Förderaufgabe ein Kettenförderwerk mit Zentralkette, einer Breite von 250 mm und einem Becherabstand a_B von 560 mm eingesetzt werden [109]. Das Antriebsrad des Becherwerkes hat einen Durchmesser von 600 mm [109]. Es folgt aus den genannten Daten des Produktkataloges ein Füllvolumen des Bechers von 3,6 Liter und eine Geschwindigkeit der Förderkette v_{BW} von 0,9 m/s [109].

$$P_{M,BW} = \frac{a_B \cdot S \cdot \dot{m}_P + v_{BW} \cdot 0,0035 [g \cdot H_{Da} \cdot (2 m_{BSt} + m_P) + 2 F_{Sp}] + \dot{m}_P \cdot g \cdot H_{Da}}{\eta_{Getr}} \quad (79)$$

Aus der Geschwindigkeit des Kettenbecherwerkes und der Dichte des Partikelgemenges folgt nach der VDI-Richtlinie 2324 eine spezifische Schöpfarbeit S von 20 Nm/kg [108]. Es ergibt sich nach Gleichung 79 ein Leistungsbedarf für den Antriebsmotor $P_{M,BW}$ von 3 kW_{el}.

Die horizontale Förderung auf dem Dach ist mit einem Profilmgurtförderer möglich, welche mit Heißgutqualität Schüttgüter mit einer Temperatur von bis 200 °C fördern können [107]. Es ist keine Hubkraft erforderlich und es muss lediglich die Reibung des Gurtförderers bestimmt werden.

Die Entfernung L_{Gurt} , über die gefördert werden muss, liegt bei der Referenzanlage bei ca. 20 m. Eine Bandbreite von 400 mm ist ausreichend, um den Volumenstrom von 21,2 m³/h zu fördern. Ein Band mit dieser Breite kann den Volumenstrom noch mit einer Geschwindigkeit v_{Gurt} von 0,3 m/s abtransportieren [110].

Die Geschwindigkeit v_{Gurt} wird niedrig gewählt, um ein Aufwirbeln der Partikel innerhalb der Förderstrecke zu vermeiden. Es wird in der Literatur folgende Näherung für die Abschätzung der Motorleistung des Förderbandes $P_{M,Gurt}$ angegeben (Gleichung 80) [111].

$$P_{M,Gurt} = \frac{f_{Reib} (L_{Gurt} + 45) m_P \cdot g \cdot v_{Gurt}}{\eta_{Getr}} \quad (80)$$

Der Reibungskoeffizient f_{Reib} wird mit 0,031 angegeben [111]. Es müssen für den Antrieb des Förderbandes 207 W_{el} berücksichtigt werden.

Am Ende des Feststoffkreislaufes erfolgt das Einbringen der mit EAFD-verunreinigten Ca(OH)₂-Partikel in die Nachbrennkammer. Zur maximalen Ausnutzung des vorhandenen Volumens der Nachbrenn- und Quenchkammer soll die Eindüsung direkt am Eintritt des Ofengases in die Nachbrennkammer stattfinden. Die Verteilung des partikelförmigen Wärmespeichers soll über den Querschnitt der Abgasströmung möglichst gleichmäßig sein. Es werden deshalb für das Einbringen fünf Positionen vorgesehen (Abbildung 37).

Drei Positionen sollen von oben und jeweils eine von der Seite die Partikel am Eintritt der Nachbrennkammer einbringen (Abbildung 37). Eine Eindüsung von unten in den Abgasstrom wird nicht in Erwägung gezogen, da dort die höchste Konzentration von Grobstaub erwartet wird.

Die Förderrichtung ist nach unten gerichtet, weshalb Falleleitungen für die Verbindung zwischen den Dosierern und dem Vorlagebehälter verwendet werden können. Zellradschleusen werden als ausreichend angesehen, um die Ca(OH)₂-Partikel der Nachbrennkammer von oben zuzuführen [112]. Von der Seite soll das Einbringen der Ca(OH)₂-Partikel über Injektoren erfolgen, um die Partikelwurfweite zu verbessern [112].

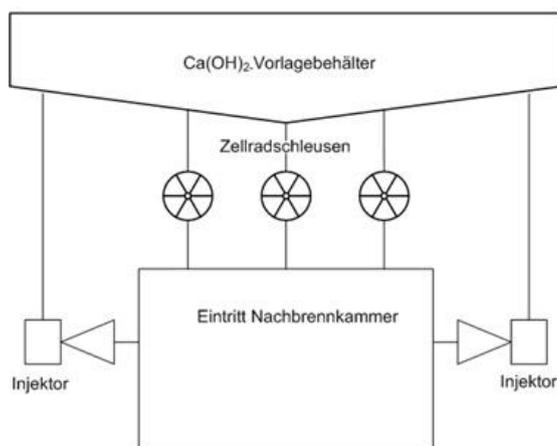


Abbildung 37: Anordnung der Feststoffeinbringung am Eintritt der Nachbrennkammer (vgl. Abbildung 14)

Jede der fünf Dosiereinrichtungen muss einen Massenstrom von bis zu $4 \text{ kg}_p/\text{s}$ bzw. $2,8 \text{ l/s}$ fördern. Zur Druckluftversorgung der Injektoren wird das Werksnetz genutzt. Der pneumatische Transport von Feststoffen inklusive der Feststoffaufgabe erfordert nach Stoess nur wenige $\text{Wh}_{el}/\text{kg}_p$ [113]. Es wird der Leistungsbedarf für die Dosierung daher vereinfacht mit 3 kW_{el} angenommen.

Die gesamte Feststoffförderung auf und über das Dach sowie die Dosierung erfordern zusammen etwa 6 kW_{el} . Der Energiebedarf ist somit nahezu vernachlässigbar in der Energiebilanz der Abgaswärmenutzung. Bedeutender sind die Kosten, die für die Anlagen zur Feststoffförderung verursacht werden, um den Feststoffkreislauf zu schließen (Abschnitt 6.1).

5.9 Energiebilanz der Abgaswärmerückgewinnung

Abschließend soll in diesem Abschnitt die Energiebilanz des Abgaswärmerückgewinnungssystems zusammengefasst werden. Es werden alle in den vorigen Kapiteln beschriebenen Energieeinträge und -verluste erfasst und dargestellt, um einen vollständiges Überblick über den Prozess zu erhalten.

An Anfang der Abgaswärmerückgewinnung steht das nutzbare Abgaswärmepotential oberhalb der Temperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$, welches einer mittleren thermischen Leistung von $13,29 \text{ MW}_{th}$ entspricht (Abbildung 38). Die Auskopplung der Abgaswärme wird dabei über die Regelung des eingedüsten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Massenstroms in die Nachbrennkammer geregelt. Zur Abgaswärmeauskopplung werden $6,89 \text{ kg}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}/\text{s}$ in die Nachbrennkammer eingebracht und zu $5,22 \text{ kg}_{\text{CaO}}/\text{s}$ und $1,67 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{s}$ thermisch zersetzt. Es werden durch die thermische Zersetzung bzw. Dehydrierung $12,53 \text{ MW}_{th}$ in den $600 \text{ }^\circ\text{C}$ -heißen Partikeln gespeichert (Abbildung 38). Die verbleibenden $0,76 \text{ MW}_{th}$ werden für die Überhitzung des freigesetzten Wasserdampfes von der Reaktionstemperatur auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$ benötigt (Abbildung 38).

Nach dem Passieren der Nachbrennkammer, Grobabscheidung und der ausgeschalteten Quenchkammer treten der abgekühlte Abgas- und Partikelstrom in den Gleichstromzyklonabscheider ein, der in die bestehende Dachleitung integriert wird. Der Gleichstromzyklonabscheider scheidet die Kalkpartikel zu 98,5 % ab. Die unvollständige Abscheidung hat somit einen weiteren Wärmeverlust von $0,19 \text{ MW}_{\text{th}}$ zur Folge (Abbildung 38). Der überhitzte Dampf aus der Dehydrierung passiert den Zyklonabscheider und wird energetisch nicht weiter genutzt.

Es erfolgt als nächstes die Zwischenspeicherung der abgeschiedenen Partikel, bevor diese in den Wirbelschichtreaktor gefördert werden. Der mittlere geförderte Partikelstrom beträgt $5,145 \text{ kg}_{\text{CaO}}/\text{s}$, welcher eine Wärmeleistung von $12,34 \text{ MW}_{\text{th}}$ beinhaltet (Abbildung 38).

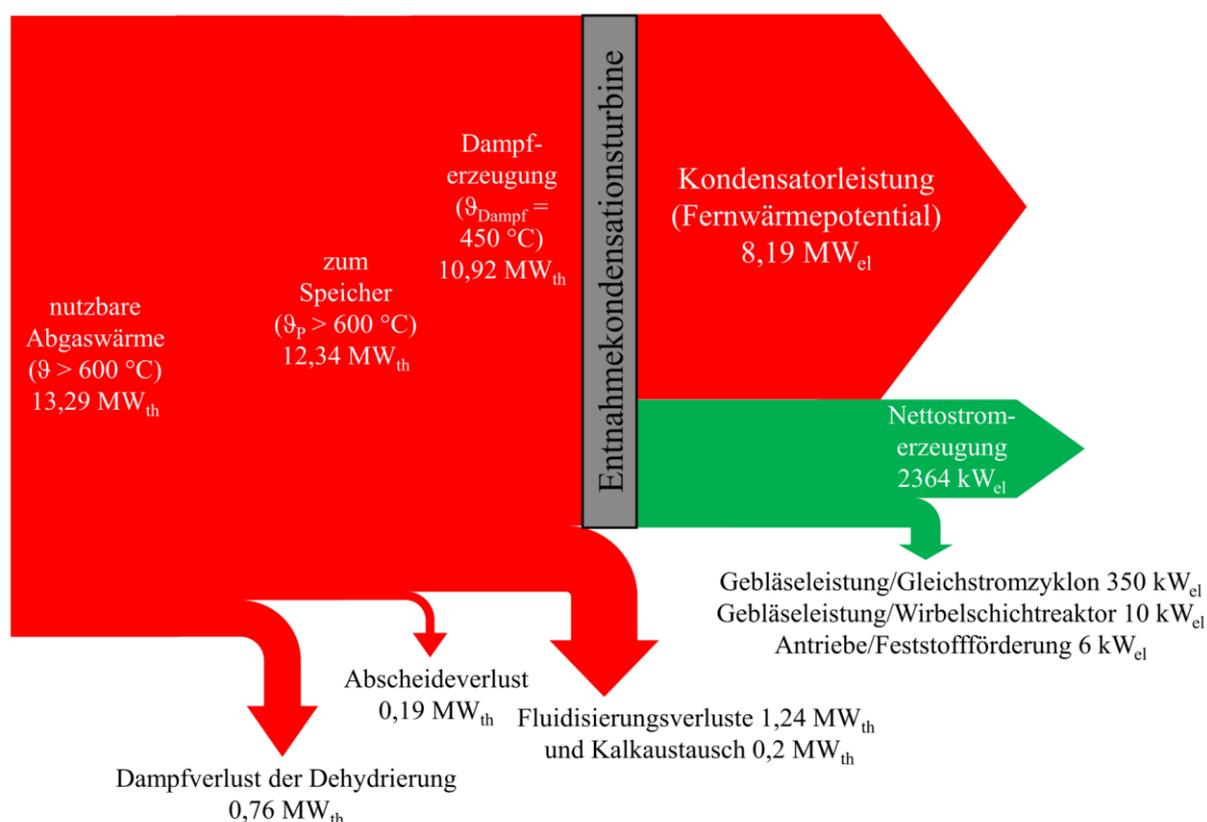


Abbildung 38: Energieflussbild des Flugstromkonzeptes zur Abgaswärmerückgewinnung

Innerhalb des Wirbelschichtreaktors erfolgt die Hydrierung der Kalkpartikel zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, wobei die thermochemisch gespeicherte Reaktionsenthalpie wieder freigesetzt wird. Im Wirbelschichtreaktor wird Luft und Dampf zur Fluidisierung bzw. als Reaktionspartner eingesetzt. Beide Fluide werden auf die jeweilige Betttemperatur erwärmt und im Falle des Dampfes erfolgt eine Einbindung im Kalk im Zuge der Hydrierung. Das Aufwärmen der Fluidisierungsmedien bewirkt einen Wärmeverlust von $1,24 \text{ MW}_{\text{th}}$ und stellt somit bei weiten den größten Wärmeverlust dar (Abbildung 38).

Im Wirbelschichtreaktor erfolgt zudem ein Austausch von mit EAFD-verunreinigtem und frischem Kalk, um die Reaktivität des Kalkes aufrecht zu erhalten und das Maß der EAFD-Verunreinigung zu begrenzen. Zusätzlicher frischer Kalk muss zum Ausgleich der Abscheidungsverluste vorgesehen werden. Es werden dem Wirbelschichtreaktor $496,4 \text{ g}_{\text{CaO}}/\text{s}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) zugeführt und $416,7 \text{ g}_{\text{CaO}}/\text{s}$ ($460 \text{ }^\circ\text{C}$) entnommen, was einen sensiblen Wärmeverlust von $0,19 \text{ MW}_{\text{th}}$ nach sich zieht (Abbildung 38). Schlussendlich verbleibt für die Dampferzeugung eine Wärmeleistung von $10,92 \text{ MW}_{\text{th}}$ oder $82,2 \%$ der ausgekoppelten Abgaswärme des Lichtbogenofens (Abbildung 38).

Der erzeugte Dampfstrom wird der Entnahmekondensationsturbine zugeführt und mit einem Wirkungsgrad von 25% in elektrische Energie umgewandelt. Am Generator können $2730 \text{ kW}_{\text{el}}$ abgenommen werden. Im Kondensator ist ein Wärmestrom von $8,19 \text{ MW}_{\text{th}}$ abzuführen (Abbildung 38). Zum Ausgleich von Druckverlusten durch den Wirbelschichtreaktor und den Zyklonabscheider wird eine Gebläseleistung von $360 \text{ kW}_{\text{el}}$ benötigt. Weitere 6 kW_{el} entfallen auf die Feststoffförderung (Abbildung 38). Beide elektrischen Leistungen sind von der Stromerzeugung abzuziehen, wodurch als Eigenstrom für das Referenzstahlwerk noch $2364 \text{ kW}_{\text{el}}$ verbleiben (Abbildung 38). Der Gesamtwirkungsgrad der Stromerzeugung von der Auskopplung der Abgaswärme mit einem Wärmestrom von $13,29 \text{ MW}_{\text{th}}$ bis zur Erzeugung des Nettoeigenstroms liegt bei $17,79 \%$ (Abbildung 38). Es kann mit dem Flugstromkonzept der Strombedarf des Lichtbogenofens zu $4,2 \%$ gedeckt werden. Mit dem beschriebenen Konzept der Abgaswärmerückgewinnung kann eine Eigenstromerzeugung von $17,588 \text{ MWh}_{\text{el}}$ realisiert werden, wenn von einer Betriebsdauer des Lichtbogenofens von 310 Tagen im Jahr (7440 Stunden) ausgegangen wird.

6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Nach der technischen Betrachtung der Anlagenauslegung ist die Frage der Wirtschaftlichkeit zu beantworten. Letzten Endes wird die Entscheidung, ob das Flugstromkonzept zur Abgaswärmerückgewinnung eingesetzt wird, von der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens im Vergleich zu anderen Optionen abhängen. In der Stahlindustrie sind für Energieeffizienzmaßnahmen Amortisationszeiten von maximal 5 Jahren akzeptabel [16]. Sollte das Flugstromkonzept nicht innerhalb dieser Zeit refinanzierbar sein, ist der zeitnahe Einsatz unter den derzeitigen Marktgegebenheiten nicht zu erwarten. Die Investitions- und Betriebskosten sind zu ermitteln. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass bei Kostenschätzungen, welche wie hier auf Machbarkeitsstudien und Konzepten beruhen, Ungenauigkeiten von -30% bis $+50 \%$ möglich sind [114].

6.1 Investitions- und Betriebskosten

Es wird mit Literaturangaben und Anlagenkenndaten bestimmt, mit welchen Kosten K_{2020} für die Anschaffung der einzelnen Aggregate zu rechnen ist. In der Literatur sind ausschließlich ältere Angaben für Anschaffungskosten K_{Lit} zu finden (vgl. Tabelle 15). Die Anlagenkosten werden entsprechend der Inflation und der heutigen Umrechnungskurse $PI_{€(2020)}$ auf ihren Wert in Euro für das Jahr 2020 umgerechnet (Gleichung 81). Die Inflations- und Wechselkurse sind in Anhang 3 zusammengefasst.

$$K_{2020} = K_{Lit} \cdot \frac{PI_{€(2020)}}{PI_{€(Lit)}} \quad (\cdot EX, \text{ wenn } K_{Lit} \text{ nicht in } €) \quad (81)$$

Die Summe der Kosten für die einzelnen Anlagen ergeben die Anschaffungskosten für die Gesamtanlage (Tabelle 15). Es ist in der Summe mit Kosten für die Anlagenkomponenten der Abgaswärmenutzung von 3,013 Mio.€ zu rechnen (Tabelle 15). Es fällt auf, dass die Dampfturbinenanlage alleine für 54 % der Anlagenkosten verantwortlich ist. Der Kostenanteil für die Dampfturbine deckt sich mit den Daten anderer Untersuchungen [16, 40]. Die direkte Wärmenutzung wäre somit vorzuziehen, um die Investitionskosten signifikant zu reduzieren. Ein ähnliches Ergebnis hat sich bereits in anderen Projekten gezeigt (vgl. Schnitt 1.3.5) Auf den Dampferzeuger mit Düsenboden und Reaktorbehälter entfallen 27 % und für den Zyklonabscheider 15 % der Anlagenkosten.

Tabelle 15: Anlagenkosten aus Literaturangaben

Komponente	Bemerkung	Kosten/1000 (Literaturangabe)	Kosten/1000 (€ ₍₂₀₂₀₎)	Quelle
Injektor	2 x 2 m pneumatische Förderung	56 \$ ₍₂₀₁₄₎	60 € ₍₂₀₂₀₎	[115]
Zellradschleuse	3 x Durchmesser 0,3 m	13 \$ ₍₂₀₁₄₎	14 € ₍₂₀₂₀₎	[116]
Zyklonabscheider (Gegenstromzykon)	Volumenstrom 111,4 m ³ /s (Edelstahl)	360 \$ ₍₂₀₀₂₎	461 € ₍₂₀₂₀₎	[117]
Speicher CaO	Größe 12,5 m ³ (Edelstahl)	44 \$ ₍₂₀₀₂₎	56 € ₍₂₀₂₀₎	[117]
Zellradschleuse	Durchmesser 0,45 m (Edelstahl)	10 \$ ₍₂₀₁₄₎	11 € ₍₂₀₂₀₎	[116]
Dampferzeuger	Wärmeübertragerfläche 303 m ²	700 \$ ₍₂₀₀₂₎	896 € ₍₂₀₂₀₎	[117]
Düsenboden	Fläche 18,5 m ²	50 \$ ₍₂₀₀₂₎	64 € ₍₂₀₂₀₎	[117]
Behälter	Volumen 90 m ³	140 \$ ₍₂₀₀₂₎	179 € ₍₂₀₂₀₎	[117]
Gebälse	Volumenstrom 0,12 m ²	8 \$ ₍₂₀₀₂₎	10 € ₍₂₀₂₀₎	[117]
Speicher Ca(OH) ₂	Größe 15 m ³	15 \$ ₍₂₀₀₂₎	19 € ₍₂₀₂₀₎	[117]
Becherwerk	Länge 20 m	12 \$ ₍₂₀₀₂₎	15 € ₍₂₀₂₀₎	[117]
Bandförderer	Länge 20 m	30 \$ ₍₂₀₀₂₎	38 € ₍₂₀₂₀₎	[117]
Dampfturbinenanlage	elektrische Leistung 2,73 MW _{el}	1.282 € ₍₂₀₀₂₎	1.647 € ₍₂₀₂₀₎	[118]
Summe der Anlagenkosten			3.470 € ₍₂₀₂₀₎	

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass es nicht möglich war Kostenfunktionen für einen Gleichstromzyklonabscheider zu finden und es wird von einer Überschätzung der Kosten des Abscheiders ausgegangen, da Angaben für die Anschaffung eines Gegenstromzyklonabscheiders verwendet werden. Fast die Hälfte der Anlagenkosten entfallen auf die Dampfturbine (Tabelle 15). Ein Verzicht auf die Dampfturbine bzw. Stromerzeugung würde die Anlagenkosten signifikant reduzieren. Die Verteilung der Kosten zeigt, weshalb die direkte Dampfnutzung wirtschaftliche Vorteile bietet und grundsätzlich für die Abgaswärmenutzung angestrebt werden sollte.

Die in Tabelle 15 aufgeführten Kosten sind jedoch nur die Investitionskosten für den Erwerb und Aufbau der Anlagenkomponenten, die in der Summe nur etwa die Hälfte der Gesamtkosten des Anlagenaufbaus ausmachen [117]. Weitere Kosten fallen beispielsweise durch die Planung, Steuer- und Regelungstechnik sowie Elektrik an. Die Zusatzkosten werden mit Faktoren in Bezug auf die anfallenden Anlagenkosten berücksichtigt (Tabelle 16). Die Zusatzkosten bewirken in etwa eine Verdopplung der zu erwartenden Investition. Die Investitionskosten summieren sich nach dieser Betrachtung auf 6,940 Mio.€ für den Aufbau des Flugstromkonzeptes.

Tabelle 16: Zusatzkosten bezogen auf die Anlagenkosten [117]

Art der Zusatzkosten	Variationsbereich	Mittelwert
Steuerung und Regelung	6 % bis 14 %	10 %
Rohrleitungsbau	2 % bis 12 %	7 %
Elektrik	4 % bis 17 %	10,5 %
Umbauten	2 % bis 10 %	6 %
Instandhaltungserweiterungen	2 % bis 18 %	10 %
Planung	8 % bis 30 %	19 %
Bauleistungen	4 % bis 20 %	12 %
Genehmigung	4 % bis 17 %	10,5 %
Eventualitäten	1 % bis 3 %	2 %
Summe der Mittelwerte		97 %

Für den Betrieb der Anlage sind die jährlichen Kosten für den Ausgleich der Kalkverluste des Gleichstromzyklonabscheiders K_{Kalk} und die Personalkosten K_{Personal} zu berücksichtigen. Es wird für die Bestimmung der Betriebskosten von 7440 h/a ausgegangen (310 Tage). Im zeitlichen Durchschnitt gehen durch die unvollständige Abscheidung des Gleichstromzyklonabscheiders 77,9 g_{CaO}/s verloren was einer Kalkmasse von 2086,5 t_{CaO}/a entspricht. Es ist für das Referenzstahlwerk am sinnvollsten diesen Verlust direkt durch den Kauf von Kalk statt Ca(OH)₂ zu ersetzen. Der Preis für den Kalk wird mit 85 €/t_{CaO} angenommen. Der Betrieb des Flugstromkonzeptes erfordert folglich den Ankauf von Kalk K_{Kalk} im Wert von 177.350 €/a. Schwer abzuschätzen sind die Personalkosten K_{Personal} , die für die Wartung der Anlagen der Abgaswärmenutzung und das Materialhandling (Rückführen des verunreinigten Kalkes und Nachfüllen des frischen Kalkes) anfallen.

Es wird davon ausgegangen, dass zusätzliche Personalkosten K_{Personal} von 200.000 €/a anfallen. Die jährlichen Betriebskosten des beschriebenen Flugstromkonzeptes werden insgesamt mit 377.350 €/a berücksichtigt.

6.2 Amortisationsrechnung

Zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Flugstromkonzeptes soll unter Berücksichtigung der derzeitigen Förderprogramme innerhalb der Bundesrepublik Deutschland soll eine statische Amortisationsrechnung durchgeführt werden.

Es werden die Anlagenkosten K_{Anlage} ins Verhältnis zum jährlichen Gewinn gesetzt, woraus sich die Dauer bis zur Amortisation des Flugstromkonzeptes A_m ergibt (Gleichung 82). Der Gewinn den die Abgaswärmenutzung für das Referenzstahlwerk bringt ist die Verminderung des Strombedarfes G_{Strom} . Der Strompreis für das Referenzstahlwerk wird mit 60 €/MWh_{el} angenommen.

$$A_m = \frac{\sum K_{\text{Anlage}}}{G_{\text{Strom}} - K_{\text{Kalk}} - K_{\text{Personal}}} \quad (82)$$

Die Amortisationszeit des Flugstromkonzeptes A_m beträgt 10,2 Jahre für den untersuchten Lichtbogenofen. Das Ziel eine Amortisation der Anlage innerhalb von maximal 5 Jahren zu erreichen wird weit verfehlt. Das Konzept ist unter diesen Voraussetzungen wirtschaftlich nicht tragbar. Es ist deshalb nach Möglichkeiten der Förderung für das Konzept gesucht worden. Eine Möglichkeit der Förderung stellt das BAFA-Modul 4 „Modul 4 – Energiebezogene Optimierung von Anlagen und Prozessen“ dar. Es können mit diesem Förderprogramm Maßnahmen zur Energieeffizienz wie Anlagen zur Abgaswärmenutzung mit einer Amortisationszeit von mehr als zwei Jahren gefördert werden [119]. Die maximale Fördersumme $Fö_{\text{Modul 4}}$ beträgt entweder 10 Mio. € oder 40 % der Investitionskosten K_{Anlage} , wobei maximal 500 € pro Tonne k_{CO_2} der jährlichen CO_2 -Einsparung ($e \cdot W_{\text{el}}$) gefördert werden (Gleichung 83 und 84) [119]. Die maximale Fördersumme für das vorgestellte Flugstromkonzept ergibt sich nach dem ersten Förderkriterium des BAFA Modul 4 $Fö_{\text{Modul 4,I}}$ zu 2,776 Mio.€ (Gleichung 83).

$$Fö_{\text{Modul 4,I}} = \sum K_{\text{Anlage}} \cdot 0,4 \quad (83)$$

$$Fö_{\text{Modul 4,II}} = e \cdot W_{\text{el}} \cdot k_{\text{CO}_2} \quad (84)$$

Die Berücksichtigung der Förderung nach dem BAFA-Modul 4 verringert die Amortisationsdauer des Flugstromkonzeptes $Am_{\text{Modul 4}}$ signifikant auf etwa 6,14 Jahre (Gleichung 85). Jedoch wird eine Investition mit solch einer Amortisationsdauer in der Stahlindustrie noch nicht in Erwägung gezogen.

$$Am_{\text{Modul 4}} = \frac{\sum K_{\text{Anlage}} - F\ddot{o}_{\text{Modul 4, I}}}{G_{\text{Strom}} - K_{\text{Kalk}} - K_{\text{Personal}}} \quad (85)$$

Das Flugstromkonzept zur Abgaswärmerückverstromung ist für das Referenzstahlwerk mit der Förderung durch das BAFA-Modul 4 noch nicht wirtschaftlich tragbar. Zum Unterschreiten der Amortisationszeit von 5 Jahren, welche als Obergrenze für Investitionsentscheidungen in der Stahlindustrie gelten, müssen sich die Markt- oder Förderbedingungen zukünftig ändern.

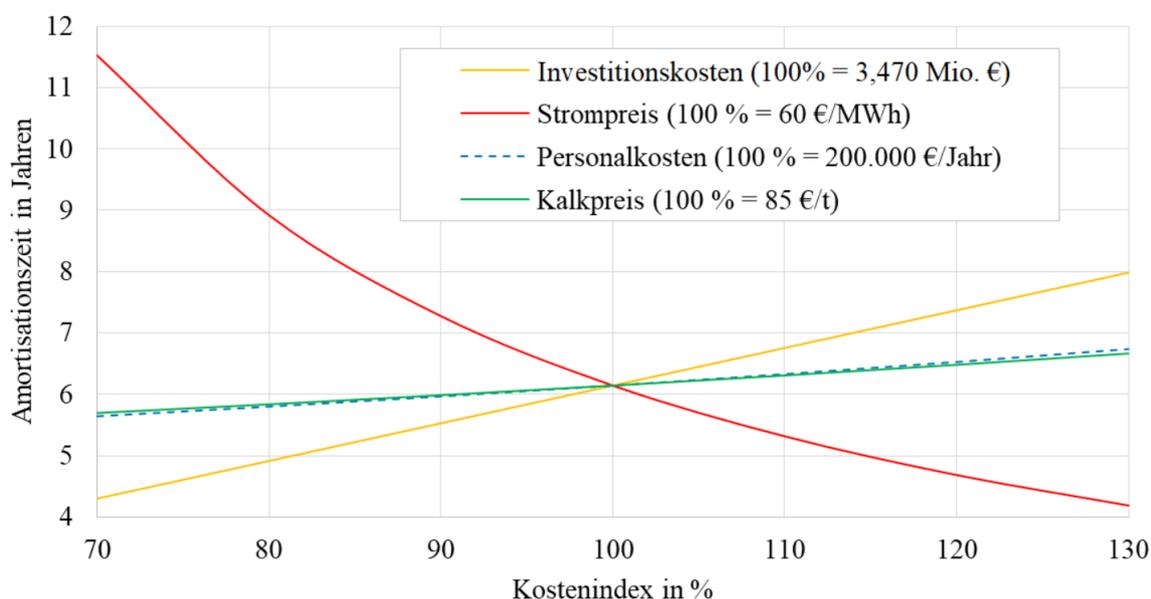


Abbildung 39: Einfluss der Änderung unterschiedlicher Kostenfaktoren auf die Amortisationszeit

Zur Beurteilung des Einflusses der einzelnen Kostenpunkte sind Variationen von $\pm 30\%$ durchgeführt worden (Abbildung 39). Den größten Einfluss auf die Amortisationszeit des Flugstromkonzeptes hat der Strompreis, welcher für das jeweilige Stahlwerk zu berücksichtigen ist (Abbildung 39). Bereits eine Steigerung des Strompreises um 10% bewirkt eine Verringerung der Amortisationszeit um $0,8$ Jahre. Die Senkung der Kosten für die Anlagentechnik um 390.000 € oder 10% verringert diese hingegen um $0,6$ Jahre. Die Betriebskosten für Kalk und Personal haben im Vergleich zu den Investitionskosten und den Strompreis nur einen geringen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Flugstromkonzeptes. Selbst eine Erhöhung der Betriebskosten um 30% hat nur eine Verlängerung der Amortisationszeit von $0,7$ Jahren zur Folge.

Zur Abschätzung der Wirtschaftlichkeit an anderen Standorten ist somit zuerst der Strompreis zu klären, zu dem der Strom gekauft wird. Zum Unterschreiten der Amortisationszeit von 5 Jahren ist so zum Beispiel bereits ein Strompreis von 68,8 €/MWh_{el} ausreichend, wohingegen die Investitionskosten für die Anlagentechnik um 18,6 % bzw. 1,29 Mio.€ gesenkt werden müssten.

Nichtsdestotrotz muss festgehalten werden, dass zum aktuellen Zeitpunkt das Flugstromkonzept nicht ohne weitere Förderungen oder geänderte Marktbedingungen wirtschaftlich realisierbar ist.

6.3 Vergleich des Flugstromkonzeptes mit den bestehenden Systemen

Im Vergleich zu den bestehenden Systemen in Riesa oder Georgsmarienhütte ist es mit der thermischen Beladung des Ca(OH)₂ im Flugstrom möglich auf Wärmeübertragereinbauten im Abgasstrom des Stahlwerkes zu verzichten. Es wird der Einsatz der anfälligsten Komponente, dem Abgaswärmeübertrager, umgangen (vgl. Abschnitt 1.3.1). Zusätzlich wird die Größe des Wärmespeichers durch den Einsatz der thermochemischen Wärmespeicherung deutlich reduziert (Abschnitt 1.3.2). In Summe ist davon auszugehen, dass für das Flugstromkonzept insgesamt bedeutend weniger Bauraum im Stahlwerk benötigt wird. Das Flugstromkonzept bietet dahingehend Vorteile den Aufwand für die Implementierung des Abgaswärmerückgewinnungssystems zu vermindern. Weiterhin ist das Beibehalten der ausgeschalteten Quenchkammer als Reaktionsvolumen positiv hinsichtlich der Betriebsführung zu bewerten. Es muss keine zusätzlicher Redundanz zum Quenchen des Abgases und zur Vermeidung der PCDD/F-Bildung geschaffen werden wie dies zum Beispiel in Riesa der Fall ist [37].

Die Hauptzielstellung, ein System für die Abgaswärmerückgewinnung zu erarbeiten, das nur über die Stromerzeugung wirtschaftlich betrieben werden kann, wird aktuell nicht erreicht (Abschnitt 6.2). Die geforderte Amortisationszeit von maximal 5 Jahren wird unter den getroffenen Annahmen nicht eingehalten. Im Vergleich zu anderen Ansätzen ist jedoch eine ähnliche Wirtschaftlichkeit erreicht worden. Lecompte et al. geben für ein System in Belgien, welches auf dem Einsatz einer ORC-Anlage basiert, eine Amortisationszeit von 5 bis 6 Jahren an [40]. Steinparzer ermittelt für die von ihm untersuchten Konzepte zur Abgaswärmerückverstromung Amortisationszeiten von 4,8 bis 5,5 Jahren, wobei der Strompreis bei 70 €/MWh_{el} und die jährliche Betriebsdauer der Anlage 8.000 h beträgt [16]. Es ist aufgrund der Verwendung von unterschiedlichen Referenzanlagen und Annahmen für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung jedoch schwer verlässliche Aussagen zu treffen.

Die Anwendung des Flugstromkonzeptes ist mit der erreichten Amortisationszeit durchaus in naher Zukunft interessant, jedoch ist noch ein erheblicher Entwicklungsaufwand bis zur Markteinführung erforderlich. Die weiteren Forschungsaufgaben und Analysen, die näher betrachtet werden müssen, werden in Abschnitt 8 zusammengefasst.

7 Weitere Optimierungspotentiale des Flugstromkonzeptes

Der erarbeitete Prozess zur Abgaswärmerückgewinnung des Lichtbogenofens ist auf Basis der Daten und Anforderungen der Referenzanlage und den Einschränkungen der Aufgabenstellung erstellt worden. Im Lauf der Bearbeitung haben sich weitere Potentiale aufgezeigt, welche sich in anderen Elektrostahlwerken oder bei einer erweiterten Betrachtung ergeben können. Die wesentlichen Optimierungspotentiale werden im Folgenden dargestellt und diskutiert. Einige der hier angegebenen Optimierungspotentiale sind bereits in [120] genannt worden.

7.1 Absenkung der Temperatur der Abgaswärmeauskopplung

Für die Betrachtung der Referenzanlage ist in Übereinstimmung mit dem Betreiber die Abgaswärme nur bis auf eine Temperatur von 600 °C ausgekoppelt worden, um die Neubildung von PCDD/F zu vermeiden. Die 600 °C sind gefordert worden, um keinerlei Risiko bezüglich einer unzulässigen Neubildung von PCDD/F einzugehen und die spezifischen Anforderungen des Betreibers der Referenzanlage zu erfüllen. Nach Richtlinien und Empfehlungen wird aber hingegen eine Temperatur von 450 °C am Eintritt des Quenches als ausreichend angegeben, um die geforderten Abgasgrenzwerte einzuhalten [13, 26].

Im Falle der Referenzanlage würde das nutzbare Abgaswärmepotential auf 17,87 MW_{th} erhöht werden. Ein zusätzlicher Vorteil, welcher sich durch die Absenkung des Temperaturniveaus ergibt ist, dass eine Selbstregelung bei der Abgaswärmeauskopplung ermöglicht wird. Im Bereich von 450 °C wird das chemische Gleichgewicht durch den Wasserdampf, der bei der Dehydrierung des eingebrachten Ca(OH)₂ freigesetzt wird, bereits erreicht. Der Massenstrom des eingedüsten Ca(OH)₂ muss somit nicht mehr exakt geregelt werden. Die Temperatur von ca. 450 °C stellt sich von selbst mit dem Erreichen des chemischen Gleichgewichtes und dem Stoppen der Dehydrierung ein (Abbildung 13). Im Falle der Eindüsung eines zu großen Ca(OH)₂-Massenstroms wird dann lediglich kein vollständiger Reaktionsumsatz der Ca(OH)₂-Partikel erreicht. Zur Auskopplung der zusätzlichen Abgaswärme muss die Masse an eingedüsten Ca(OH)₂-Partikeln erhöht und die Größe der Anlagenkomponenten mit Ausnahme des Gleichstromzyklonabscheiders angepasst werden. Die Erzeugung von Dampf wird nur noch auf einem geringeren Temperaturniveau (unter 400 °C) möglich sein. Es ist zu prüfen, ob in diesem Fall ggf. die Nutzung einer ORC-Turbine mit separatem Dampferzeuger für die Bereitstellung des Dampfes für die Hydrierung oder weitere Nutzung einer Entnahmekondensationsturbine sinnvoller ist.

Ein weiterer Effekt, welchen die Absenkung des Temperaturniveaus bringt, ist die nahezu vollständige Einbindung von Halogen durch den Kalk. Das angewendete Flugstromkonzept bringt Kalkpartikel, die bei der Dehydrierung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entstehen und das Ofenabgas in den direkten Kontakt.

Es kommt unweigerlich zu Wechselwirkungen zwischen dem Ofenabgas und gebildeten Kalkpartikel. Die Bildung von Calciumsalzen aus Kalk und Halogenen ist ein Effekt, der auftreten wird. Es ist in Simulationen und Laborversuchen analysiert worden, unter welchen Bedingungen Halogene mit Kalk eingebunden werden können. Die Einbindung von Chlorwasserstoff, welcher das Ausgangsedukt für die Bildung von PCCD ist, ist betrachtet worden (vgl. Anhang 1). Die Laborversuche sind in einem Festbettreaktor durchgeführt worden. Es ist ein Festbett aus Kalk mit Mischungen aus Stickstoff, Wasserdampf und Chlorwasserstoff durchströmt worden. Die Austrittkonzentrationen von HCl und Wasserdampf sind mit dem FTIR gemessen worden. Es hat sich gezeigt, dass mit abnehmendem Wasserdampfgehalt die Einbindung des Chlorwasserstoffs zunimmt. Bedeutender für die beabsichtigte Absenkung der Temperatur, bis zu der die Abgaswärme ausgekoppelt werden soll ist, dass mit einer Temperatursenkung die HCl-Einbindung verbessert wird (Tabelle 17).

Tabelle 17: Versuche der HCl-Einbindung mit Kalk bei unterschiedlichen Temperaturen und Dampfkonzentrationen

Wasserdampfkonzentration	Temperatur-einstellung	HCl-Gehalt	HCl-Abscheidung	Bemerkung
Vol.-%	°C	ppm	%	
15,8	300	66	0,00	Bypass/ohne Bett
16,4	500	10	85,1	
31,9	500	12	81,4	
0,7	500	1	97,9	
17,2	600	8	87,0	
32,9	600	25	61,7	
51,6	600	34	47,2	

In Gleichgewichtsberechnungen mit der Software FactSage sind sogar fast 10% höhere Einbindungsdaten bestimmt worden (vgl. Abbildung 40). Die Stoffkonzentrationen für die FactSage-Berechnungen sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Stoffkonzentrationen für die Berechnung der HCl-Abscheidung in FactSage

Wasserdampf-konzentration	Luft	HCl-Gehalt	Kalk
0 bis 30 Vol.-%	100 % - H_2O	500 ppm	200-fache der HCl-Masse

Es wird vermutet, dass der Grund für die Abweichung zwischen den Ergebnissen der Simulationen und den Laborversuchen mit der geringen Verweilzeit des Gases innerhalb des Festbettes von unter 0,3 s zu erklären ist.

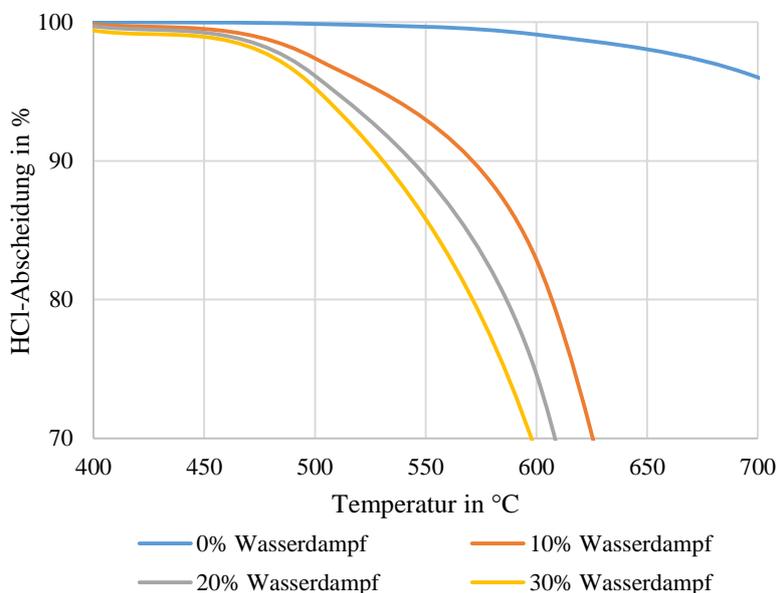


Abbildung 40: Ergebnisse der FactSage-Berechnungen zur HCl-Abscheidung mit Kalk [121]

Nichtsdestotrotz zeigen die Laborversuche, dass mit einer erheblichen Einbindung der Halogenbestandteile im Abgas und einer damit verbundenen Unterdrückung der PCDD/F-Neubildung zu rechnen ist. Die Steigerung des Abgaswärmepotentials ist bei zukünftigen Forschungsvorhaben und Anlagenplanungen zu berücksichtigen.

7.2 Einbindung weiterer Abwärmequellen des Referenzstahlwerkes

Im Zuge der Aufgabenstellung ist allein die Abgaswärme des Lichtbogenofens, welche bei der Stahlherstellung entsteht, betrachtet worden. Es könnten aber bei einer erweiterten Betrachtung zusätzlich weitere Abwärmequellen im Stahlwerk genutzt werden.

Entsprechend der Anlagenauslegung wird für die Fluidisierung des Wirbelschichtreaktors bzw. zur Hydrierung der Kalkpartikel Entnahmedampf mit einer Temperatur von etwa 110 °C genutzt. Anstelle der Entnahme aus der Dampfturbine kann dieser Dampf mit anderen Abwärmequellen erzeugt werden. Die Hydrierung der Kalkpartikel erlaubt die interne Nutzung von Abwärme auf einem geringeren Temperaturniveau. Es kann mehr Dampf durch den Niederdruckteil der Dampfturbine geführt werden. Sowohl die Menge an nutzbarer Abwärme als auch der Wirkungsgrad der Dampfturbine wird gesteigert.

Im Falle der Referenzanlage ist vorrangig die Nutzung der erdgasgefeuerten Wiederaufheizöfen aus dem Walzwerk zu untersuchen. Die Knüppel genannten Halbzeuge aus der Stranggussanlage werden hier wieder auf die erforderliche Walztemperatur erwärmt.

Zur Ermittlung des Abgaswärmepotentials dieser Aufheizöfen hatte der Stahlwerksbetreiber bereits die Abgastemperaturen und –massenströme ermittelt. Die Abgastemperatur des Ofens liegt im Mittel bei 380 °C und ein Wärmestrom von 2,6 MW_{th} ($\vartheta > 150$ °C) ließe sich auskoppeln. Etwa 1 kg_{H₂O}/s lassen sich mit einem konventionellen Abgaswärmeübertrager für die Fluidisierung des Wirbelschichtreaktors erzeugen. Die Stromerzeugung kann durch die Verringerung der Dampfenahme aus der Turbine um 410 kW_{el} erhöht werden. Weitere Abwärmequellen, welche genutzt werden könnten, sind beispielsweise die Öfen in der Sekundärmetallurgie, ggf. die Wasserkühlung des Ofengefäßes des Lichtbogenofens oder die Abgaswärme nach der Mischung von Hallenluft und Ofenabgas (vgl. Absatz 1.3.5 und Abbildung 6). Die Dampffluidisierung des Wirbelschichtreaktors ermöglicht die interne Einbindung von Abwärme eines Temperaturniveaus, das für die Stromerzeugung sonst nicht effizient nutzbar ist. Es wird quasi ein interner Wärme- bzw. Dampfabnehmer im Elektrostahlwerk geschaffen.

7.3 Anpassung der Korngröße des eingesetzten Ca(OH)₂/CaO

Zur Entwicklung und experimentellen Untersuchungen des Flugstromkonzeptes ist gebrochener Kalkstein bzw. Kalk verwendet worden, der im Zuge von anderen Forschungsprojekten beschafft worden und bereits am IFK vorhanden ist. Es ist weder gezielt Material gekauft noch der vorhandene Kalk gesiebt oder anderweitig klassiert worden. Die Korngrößenverteilung des genutzten Kalkes bzw. Ca(OH)₂ ist folglich nicht auf den Flugstromprozess der Referenzanlage angepasst. Insbesondere der Feinanteil mit einer Korngröße von <100 µm kann nur geringfügig vom Zyklonabscheider abgeschieden werden. Ein Partikelverlust muss toleriert werden, wenn keine hohen Druckverluste durch den Zyklonabscheider erzeugt werden sollen. Der Einsatz von größerem Kalk würde die Vorteile bringen, dass der Druckverlust im Zyklonabscheider verringert werden könnte und weniger Partikelverluste auftreten. Die Vermeidung von Partikelverlusten reduziert die Wärmeverluste des Prozesses und senkt die Betriebskosten für die Anschaffung frischen Kalkes.

Weiterhin kann mit einer Vergrößerung der Kalkpartikel eine bessere Trennung zwischen dem EAFD und Wärmespeichermaterial im Zyklonabscheider erreicht werden. Der Idealfall wäre die alleinige Abscheidung des Kalkes, während der EAFD den Zyklonabscheider vollständig passiert. Die Verringerung oder gar Vermeidung der EAFD-Verunreinigung kann zusätzlich dazu beitragen die zirkulierende Partikelmasse und die Größe des Wärmespeichers weiter zu verringern. Zur Anwendung dieser Maßnahme sind die Korngröße des EAFD und die Trennkorngröße der Grobabscheidung für das jeweilige Elektrostahlwerk zu untersuchen.

7.4 Einbau einer Siebvorrichtung nach der Dampferzeugerwirbelschicht bzw. erfolgreicher Nachweis der Partikeltrennung in der Wirbelschicht

Die Anreicherung von EAFD im Feststoffkreislauf reduziert die Energiespeicherdichte des $\text{Ca}(\text{OH})_2$, wodurch größere Speicherbehälter und Feststoffeindüsung verbaut werden müssen. In dem vorgestellten Konzept wird die Verunreinigung durch die unvollständige Abscheidung des EAFD im Gleichstromzyklon und der Kalkrückführung in den Lichtbogenofen begrenzt (Abschnitt 5.1.1). Die Laborversuche zur Siebtrennung von EAFD und den genutzten Wärmespeicherpartikeln haben bereits eine gute Trennwirkung gezeigt (Abschnitt 5.1.1). Die Verunreinigung des Wärmespeichermaterials kann somit durch eine Siebanlage, welche in den Feststoffkreislauf integriert wird, weiter reduziert werden. Es bietet sich für die Platzierung der Siebanlage der Austritt des Wirbelschichtreaktors an. Die Partikel haben an diesem Punkt nur noch eine Temperatur von 200 °C. Die Materialauswahl wird erleichtert und es herrscht ein konstanter Massenstrom bzw. Belegung des Siebes.

Eine andere Möglichkeit wie innerhalb des Feststoffkreislaufes eine zusätzliche Trennung zwischen EAFD und Kalk erreicht werden kann ist die Trennung der Partikel in der Wirbelschicht. Es ist jedoch der erfolgreiche Nachweis der Partikeltrennung nicht mit den vorhandenen Mitteln möglich gewesen. Zur Partikeltrennung bieten sich die luftfluidisierten Bereiche des Wirbelschichtreaktors an. Es kann hier die Leerrohrgeschwindigkeit ohne die Randbedingungen durch die Hydrierung gewählt werden. Gegebenenfalls muss der Bereich des Überhitzers II als homogene Wirbelschicht betrieben werden, da hier im Allgemeinen die Partikeltrennung besser funktioniert als in inhomogenen Wirbelbetten [81]. Die Leerrohrgeschwindigkeit der Fluidisierung sollte hierfür möglichst nahe an der Minimalfluidisierung liegen [81]. Es ist in diesem Fall mit einer Verschlechterung des Wärmeüberganges zu rechnen. Zusätzliches Reaktorvolumen und Wärmeübertragerflächen wären zu verbauen, aber auf der anderen Seite könnten Speicherbehälter und Dosiereinrichtungen verkleinert werden. Am Ende wird eine Betrachtung der Wirtschaftlichkeit entscheiden, ob und wie die weitere Reduzierung der EAFD-Verunreinigung sinnvoll ist.

8 Weitere Untersuchungen und Forschungsaufgaben

8.1 Weitere Messkampagne

Für die vorliegende Arbeit sind Abgasmesswerte genutzt worden, welche vom Betreiber der Referenzanlage im Zusammenhang mit einem anderen Projekt aufgezeichnet worden sind. Ein Nachteil dieser Messungen ist, dass nur Volumen- bzw. Massenstrom- und Temperaturmessungen erfolgt sind. Für die chemische Zusammensetzung des Ofenabgases konnten nur Annahmen auf Basis von Literaturdaten verwendet werden. Zusätzlich ist nur ein geringer Umfang von fünf Ofenchargen für die Bearbeitung der Aufgabenstellung zu verwenden gewesen.

Zur grundlegenden Auslegung des Flugstromprozesses, dem Ermitteln der Potentiale und Wirtschaftlichkeitsberechnung ist dies ausreichend gewesen, aber für die weitere Analyse des Prozesses sollte eine umfänglichere Messkampagne durchgeführt werden. Diese sollte einen größeren Zeitraum abdecken, um Schwankungen im Produktionsprozess beurteilen zu können und sie sollte Messungen zur chemischen Zusammensetzung des Ofengases beinhalten.

8.2 Untersuchung weiterer Anlagen, Industrieprozesse sowie Materialien

In der vorliegenden Arbeit ist als Referenzanlage ein Baustahlwerk untersucht worden, wodurch sich der Lichtbogenofen durch geringe Chargenzeiten auszeichnet. Die Herstellung von Baustahl erfordert kein langes Frischen oder Einstellen der Legierung im Lichtbogenofen. Kürzere Schmelzzeiten im Vergleich zur Herstellung von hochlegierten Stählen sind die Folge [24]. In Elektrostahlwerken, welche sich auf die Herstellung hochlegierter Stahlsorten spezialisiert haben, sind dem gegenüber höhere Abgaswärmepotentiale vorhanden [34].

Des Weiteren verfügt die Referenzanlage über eine sehr kompakte Anlagentechnik und einen Wasserquench zur direkten Vermeidung der Neubildung von PCDD/F. Eine andere Methode zur Minderung der Emission von PCDD/F ist die Nutzung eines wassergekühlten Abgassystems und anschließende Eindüsung von Adsorbern [13]. Bei dieser Abgasnachbehandlung entfällt die Einschränkung der minimalen Abgastemperatur vor dem Quenchen vollends. Die Nutzung des Abgaswärmepotentials wäre nur durch das chemische Gleichgewicht des thermochemischen Wärmespeichermaterials limitiert und es kann mehr Abgaswärme ausgekoppelt werden. Es ist in diesen Werken mit einer verbesserten Wirtschaftlichkeit durch Skaleneffekte zu rechnen.

Nach dem sich gezeigt hat, dass die Dehydrierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bedeutend schnellere Reaktionsgeschwindigkeiten aufweist, kann der Einsatz des Flugstromkonzeptes in weiteren Hochtemperaturprozessen in der Industrie betrachtet werden. Denkbar wäre beispielsweise eine Betrachtung der thermischen Erzeugung von Nichteisenmetallen wie Kupfer oder Aluminium, die Glaserzeugung oder Gießereiprozesse. Entscheidend ist hier nur, dass das Abgas Temperaturen oberhalb des chemischen Gleichgewichtes des $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ -Systems aufweist und es sich um Batchprozesse handelt. Nur unter diesen Voraussetzungen bietet der Einsatz des vorgestellten Konzeptes im Vergleich zu konventionellen Systemen Vorteile. Die Herausforderung ist, dass die gegebenen Verweilzeiten durch die vorhandenen Abgassysteme betrachtet werden müssen, um die zu erwartenden Umsatzraten der verwendeten Partikel zu beurteilen.

Nach dem Stand der Literaturrecherche ist die Auskopplung von Abgaswärme durch das Eindüsen von Wärmespeichermaterial in ein bestehendes Abgassystem noch nicht untersucht worden. In dieser Arbeit ist die Erzeugung von Stahl und Verwendung von calciumbasiertem Wärmespeichermaterial erstmals analysiert worden.

Die Gründe für die Beschränkung auf calciumbasierte Materialien liegen in der umfangreichen Verwendung von Kalk als Schlackebildner in der Stahlerzeugung und hohen Abgastemperaturen während der Stahlschmelze. In anderen Industrien würden diese beiden Randbedingungen jedoch entfallen und es können andere Wärmespeichermaterialien genutzt werden. Im Falle der thermochemischen Wärmespeicherungen stehen beispielsweise die in Tabelle 19 angegebenen hydroxidbasierten Reaktionsmechanismen zur Verfügung.

Tabelle 19: Mögliche Hydroxide für den Einsatz als Wärmespeicher [122]

Stoffpaar	Gleichgewichtstemperatur ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ bar}$) °C	Bildungsenthalpie kJ/mol	Energiedichte kJ/kg
Mg(OH) ₂ /MgO	265	78	1333
Be(OH) ₂ /BeO	70	513	1191
Mn(OH) ₂ /MnO	190	67	754
Sr(OH) ₂ /SrO	755	89	728
Ba(OH) ₂ /BaO	1005	93	545
Ni(OH) ₂ /NiO	70	49	516
Zn(OH) ₂ /ZnO	55	50	499
Cd(OH) ₂ /CdO	125	60	409

8.3 Aufbau einer Versuchsanlage bei einem Industriepartner

Viele der offenen Forschungsfragen werden sich nur mit einer Pilotanlage beantworten lassen. Gespräche mit mehreren Vertretern aus Industrie und Forschung haben ergeben, dass der Aufbau einer Pilotanlage am besten direkt im Bypass an einem Elektrostahlwerk ähnlich dem Projekt Heat Recovery Steelmaking (vgl. 1.3.1) erfolgen sollte. Es sind mit der Versuchsanlage die Annahmen der Reaktionsraten, der Anlagenauslegung und Integration des Flugstromkonzeptes in das Stahlwerk zu überprüfen. Bei der Verwendung von 1,5 t_{CaO}/h bzw. 416,7 g_{CaO}/s verunreinigten Kalkes im Lichtbogenofen würde das Wärmespeichermaterial durchschnittlich nach 13 Zyklen vollständig ausgetauscht werden. Es ist zu untersuchen inwiefern sich bei dieser Zyklenzahl die Reaktivität der Ca(OH)₂ bzw. Kalkpartikel ändert.

Eine große Unsicherheit beim Einsatz des Flugstromkonzeptes zur thermischen Beladung der Ca(OH)₂-Partikel ist der Umfang des Partikelabriebs. Der Partikelabrieb hat mehrere Nachteile. Zum einen muss der Partikelabrieb durch neuen Kalk ersetzt werden, was die Betriebskosten steigert. Weiterhin ist Kalkabrieb, welcher im Zyklonabscheider nicht mehr abgeschieden werden kann, für den Prozess energetisch verloren und der Wirkungsgrad der Wärmerückgewinnung sinkt. Der Abrieb kann ebenfalls die Staubbelastung auf dem Gewebefilter erhöhen und den Zinkgehalt des Filterstaubes senken.

Der Filterstaub aus der Elektrostahlerzeugung wird nach dem aktuellen Stand der Technik in der Zinkgewinnung recycelt, da dieser einen hohen Zinkoxidanteil beinhaltet [13]. Falls zu viele Kalkpartikel im Flugstrom zerrieben werden und der Kalkgehalt im Filterstaub zu sehr steigt, kann der Filterstaub nicht mehr recycelt werden. Das wäre in keinem Fall für die Stahlwerksbetreiber akzeptabel und der Flugstromprozess könnte nicht eingesetzt werden.

Ein Agglomerieren der Partikel hätte andererseits eine Verschlechterung der Reaktionsumsätze, Veränderungen im Betrieb des Wirbelschichtreaktors und eine mögliche Abscheidung von Wärmespeichermaterial innerhalb der Grobabscheidung zur Folge. Eine Verschlechterung der Reaktivität hätte eine Abnahme der Wärmespeicherdichte zur Folge, wodurch größere Wärmespeicher und Anlagen für den Feststofftransport erforderlich wären. Innerhalb der Wirbelschicht müsste zum Fluidisieren größerer Partikel mehr Gas eingesetzt werden, was eine Steigerung der Wärmeverluste bewirken würde oder es könnte zur Entmischung der Wirbelschicht und einem Absetzen der groben Partikel kommen. Sollte eine Abscheidung der agglomerierten Partikel in der Grobentstaubung des Abgassystems eintreten, würde wiederum der Wirkungsgrad des Prozesses sinken und die Kosten für die Anschaffung von neuem Kalk steigen.

Eine weitere Fragestellung ist die Verunreinigung des Wärmespeichermaterials mit EAFD und Abgasschadstoffen. Zur Begrenzung der Verunreinigung ist eine Rückführung des verunreinigten Kalkes als Schlackebildner in den Lichtbogenofen unerlässlich (vgl. Abschnitt 5.1.1). Nach den Laboruntersuchungen zur chemischen Zusammensetzung des Feinstaubes der Referenzanlage kann zwar davon ausgegangen werden, dass überwiegend die eisenreiche Fraktion des Filterstaubes abgeschieden wird und voraussichtlich keine negative Auswirkung auf die Qualität des Stahls oder Schlacke hervorgerufen werden, aber es ist bisher keine experimentelle Untersuchung dieser Annahme erfolgt.

Kritischer hingegen ist wie sich die Verunreinigung des Kalkes mit Schadstoffen wie Schwefel oder Chlor auf die Stahlerzeugung auswirkt. Der direkte Kontakt der Kalkpartikel mit dem Ofenabgas bindet Schadstoffe ein, welche über die Kalkrückführung wieder in den Lichtbogenofen gelangen. Es gibt für das Verhalten dieser Schadstoffe folgende Möglichkeiten

1. Die erneute Reduktion und Übergang in die Gasphase während des Schmelzens.

Die Schadstoffe würden unter Umständen wieder in eingedüsten Kalk eingebunden und sich anreichern, was zu Problemen führen kann, wenn es keine Schadstoffsene gibt.

2. Die Schadstoffe bleiben im Kalk gebunden und werden mit der Schlacke aus dem Ofen ausgetragen. Es ist dabei zu beachten, dass die Qualität der Schlacke nicht in einem Maße beeinflusst wird, dass der Produktionsprozess leidet, die Stahlqualität abnimmt oder eine Weiterverwendung der Schlacke verhindert wird.
3. Austrag der Schadstoffe über den Feinanteil des EAFD und Weiterleitung zum Gewebefilter; es ist in diesem Fall auf das Sicherstellen der Eignung des Filterstaubes für das Zinkrecycling zu achten.

Es ist in zukünftigen Projekten zu untersuchen, welcher der beschriebenen Effekte eintritt bzw. dominiert. Der Aufbau und Dauerbetrieb einer Versuchsanlage ist dazu notwendig. Die Rückführung von Stahlwerksstäuben wird in einigen Werken bereits durchgeführt, um den Zinkanteil im EAFD zu erhöhen und dessen Recycling zu erleichtern, weshalb diese Maßnahme durchführbar scheint. Es muss aber betrachtet werden, in welchem Maße die Rückführung erfolgen kann ohne die Qualität des erzeugten Stahls zu beeinflussen.

9 Zusammenfassung

Die einleitende Betrachtung des Standes des Wissens und Auswertung der aktuellen Technik für die Abgaswärmerückgewinnung in der Stahlerzeugung hat gezeigt, dass die Elektrostahlherstellung ein nichtgenutztes technisches Abgaswärmepotential bietet (Abschnitt 1.2.4). Die Abgaswärmenutzung in der Elektrostahlherstellung ist derzeit nicht als Stand der Technik anzusehen. Es verfügen nur zwei deutsche Elektrostahlwerke in der Bundesrepublik Deutschland über ein System zur Abgaswärmerückgewinnung. Die größten Hemmnisse bei der Nutzung der Abgaswärme des Lichtbogenofens sind die erosiven und korrosiven Eigenschaften des Ofenabgases, die die Nutzung von Abgaswärmeübertragern erschweren, sowie die Notwendigkeit eines Wärmespeicherkonzeptes zum Ausgleich der Power-off Zeiten bei der batchweisen Stahlerzeugung. Zusätzlich ist das Fehlen von internen oder externen Wärmeabnehmern für die meisten Elektrostahlwerke ein Hemmnis, das die direkte Dampfnutzung verhindert. Ein teures Stromerzeugungsaggregat wird erforderlich und eine Wirtschaftlichkeit der Abgaswärmenutzung ist nicht mehr gegeben.

Die Auswertung von Literaturdaten hat weiterhin gezeigt, dass die Auslegung eines Systems zur Abgaswärmerückgewinnung nur in Zusammenarbeit mit einem Industriepartner zielführend ist. Anderenfalls ist es nicht möglich die erforderlichen Abgasmesswerte und Dimensionen des bestehenden Abgassystems zu erhalten. Eine Kooperation mit einem Stahlwerksbetreiber, welcher Baustahl produziert, ist daraufhin eingegangen worden.

Die Auswertung der übermittelten Abgasmesswerte des Referenzstahlwerkes ergab ein technisches Abgaswärmepotential von $13,29 \text{ MW}_{\text{th}}$, wobei das notwendige Quenchen des Abgases bei einer Temperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ der limitierende Faktor ist.

Zur Vermeidung des Einsatzes von Abgaswärmeübertragern ist ein Flugstromkonzept erarbeitet worden, welches die thermische Beladung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikeln erlaubt. Das bestehende Abgassystem des Stahlwerkes aus Nachbrenn- und Quenchkammer wird dabei als Reaktionsstrecke für den Flugstromprozess genutzt. Die Quenchkammer kann in diesem Konzept ausgeschaltet werden, wodurch erst ausreichend lange Verweilzeiten für eine vollständige Dehydrierung der eingesetzten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikel möglich werden. Ein weiterer Vorteil des Flugstromkonzeptes ist, dass die heißen Kalkpartikel mit dem Abgasstrom aus der Schmelzhalle transportiert werden, wodurch die Arbeitsbereiche in der Schmelz- und Gießhalle nicht beansprucht werden.

Die Verwendung eines Flugstroms zur Beladung von Wärmespeicherpartikeln ist nach Kenntnis des Autors noch nicht untersucht worden, weshalb eigene Versuche am Flugstromreaktor DIVA des IFK zur Dehydrierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikeln durchgeführt worden sind. Ein Vergleich der ermittelten Reaktionsumsätze der Dehydrierung im Flugstrom mit Literaturangaben hat gezeigt, dass die Flugstromdehydrierung bedeutend schneller abläuft als dies für Festbett- oder Wirbelschichtreaktoren zu erwarten ist (Abschnitt 5.2.2). Es kann für das Referenzstahlwerk von einer vollständigen Dehydrierung der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikel und dem Erreichen der maximal möglichen Energiespeicherdichte von $1811,5 \text{ kJ/kg}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ ausgegangen werden. Nach der Dehydrierung der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikel werden die gebildeten Kalkpartikel mit einem Gleichstromzyklonabscheider aus dem Abgasstrom getrennt. Der überhitzte Dampf aus der Dehydrierung passiert den Gleichstromzyklonabscheider und kann nicht energetisch genutzt werden. Es tritt ein Wärmeverlust von $760 \text{ kW}_{\text{th}}$ bzw. $1,67 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{s}$ auf. Es sind für die Referenzanlage Wärmespeicher mit einem Volumen von $12,5 \text{ m}^3$ notwendig.

Die Hydrierung und die Erzeugung von überhitztem Dampf mit der freiwerdenden Reaktionsenthalpie zum Antrieb einer Entnahmekondensationsturbine erfolgt in einem Wirbelschichtreaktor. Die Auslegung des Wirbelschichtreaktors ist durchgeführt worden, wobei die Stoff- und Energiebilanz berücksichtigt wurde. Am besten ist für die Hydrierung der Kalkpartikel eine blasenbildende Wirbelschicht geeignet (Abschnitt 5.6). Zur Dampferzeugung ist eine Wärmeübertragerfläche von 311 m^2 notwendig. Das Erwärmen von Luft und Dampf für die Fluidisierung stellen den größten Wärmeverlust des gesamten Flugstromkonzeptes dar. Wärmeverluste von $1,24 \text{ MW}_{\text{th}}$ treten im Wirbelschichtreaktor auf.

Das hohe Temperaturniveau des erzeugten Dampfes von $450 \text{ }^\circ\text{C}$ und die thermische Leistung von $10,92 \text{ MW}_{\text{th}}$ ermöglichen die Nutzung einer Entnahmekondensationsturbine für die Eigenstromerzeugung des Stahlwerkes. Der Wirkungsgrad der Stromerzeugung kann im Vergleich zu anderen Ansätzen, die ORC-Turbinen für die Stromerzeugung nutzen, erheblich gesteigert werden.

Nach dem Abzug aller Verluste könnten im Referenzstahlwerk 2,364 MW_{el} generiert werden, was einem elektrischen Wirkungsgrad der Abgaswärmenutzung von 17,8 % entspricht (vgl. 5.9).

Im Anschluss an die Prozessauslegung erfolgte die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Flugstromkonzeptes anhand einer Berechnung der Amortisationszeit (Abschnitt 6.2). Es ist eine Amortisationszeit von 10,2 Jahren bestimmt worden, was bedeutend länger als die für die Stahlindustrie maximal tolerierbaren 5 Jahre ist. Jedoch erlaubt die Förderung nach dem BAFA-Modul 4 „Energiebezogene Optimierung von Anlagen und Prozessen“ eine 40 %-tige Förderung des Systems, wodurch die Amortisationszeit auf 6,14 Jahre verkürzt wird. Es kann somit auch mit der Förderung nach dem BAFA-Modul 4 noch nicht die geforderte Amortisationszeit erreicht werden. Für einen wirtschaftlichen Betrieb der Anlage wären geänderte Marktbedingungen oder weitere Prozessoptimierungen erforderlich. Allerdings ist die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung im Stadium der Konzeptentwicklung noch mit großen Unsicherheiten behaftet.

Wichtiger für die Entwicklung und weitere Untersuchung sind Forschungsarbeiten zur Integration des Flugstromkonzeptes in die Elektrostahlerzeugung in Bezug auf die Rückführung des mit EAFD-verunreinigten Kalkes und des Partikelabriebs. Weiterhin ist die Absenkung der Temperatur vor dem Abgasquench zur Steigerung des technischen Abgaswärmepotentials zu untersuchen. Diese Fragestellungen sollten am besten an einer Pilotanlage untersucht werden.

Es ist mit dem erarbeiteten Flugstromkonzept zur thermischen Beladung von Ca(OH)₂-Partikeln ein neuartiges Konzept zur Auskopplung und Speicherung von Abgaswärme entwickelt worden. Das Konzept bietet interessante Verbesserung bezüglich der Wirkungsgradsteigerung der Eigenstromerzeugung und der Integration der Abgaswärmenutzung in bestehende Anlagen. Jedoch ist noch ein erheblicher Entwicklungsaufwand erforderlich, bis das Konzept reif für den industriellen Einsatz ist. Die offenen Forschungsfragen sind abschließend in Abschnitt 8 zusammengefasst worden.

10 Anhang

Anhang 1: Die Bildung von Dioxinen und Furanen

Dioxine und Furane sind eine Gruppe von ähnlich aufgebauten chemischen Verbindungen, welche am Grundgerüst eines Biphenyls unterschiedliche Anzahlen von Chloratomen binden (Abbildung 1) [26]. Insgesamt fallen 210 Verbindungen in diese Stoffgruppe, darunter 75 polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und 135 polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) [123–125]. Für die Emissionen von PCDD/F sind auf Grund ihrer hohen toxischen und krebserregenden Wirkung derzeit strenge Grenzwerte von $0,1 \text{ ngTE/m}_n^3$ (11% O_2 , trocken) für Ofenabgase in der Stahlerzeugung vorgeschrieben [13, 125]. Die Einheit TE steht für Toxizitätsäquivalente und entspricht der toxischen Wirkung von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCCD), welches die giftigste Verbindung aller PCDD/F ist [26, 123]. Alle anderen PCDD/PCDF werden entsprechend ihrer toxischen Wirkung mit Faktoren zwischen 0,00003 und 1 im Vergleich zu 2,3,7,8-TCCD gewichtet und aufsummiert, um die PCDD/F-Emissionen zu beurteilen [126].

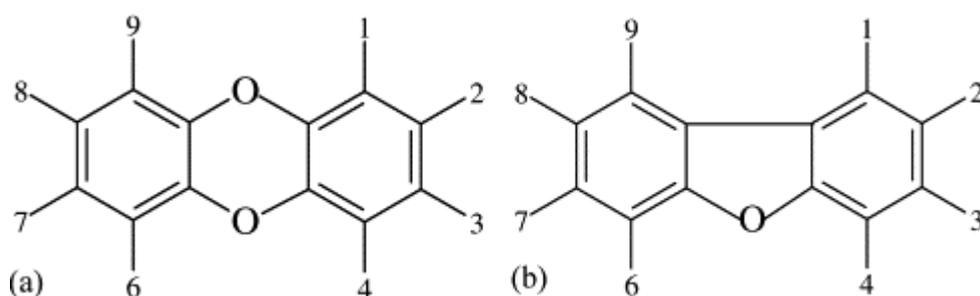


Abbildung 1: Struktur von PCDD (links) und PCDF (rechts) [125]

Die genauen Bildungsmechanismen für die einzelnen PCDD/F sind noch nicht eindeutig geklärt. Im Allgemeinen werden allerdings zwei Bildungswege unterschieden.

1. Bildung aus verwandten chlorierten Vorläufersubstanzen wie PCB's durch Gasphasenreaktionen zwischen 300 und 800 °C [127]
2. Bildung über die De-Novo-Synthese aus organischem Material und einer Chlorquelle im Temperaturbereich von 200 und 500 °C in Anwesenheit katalytisch wirkender Metallpartikel [127]

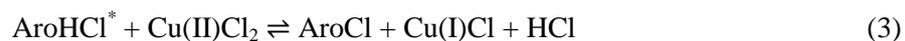
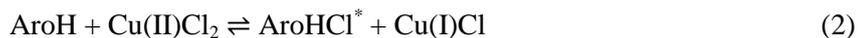
Unabhängig von Bildungsweg lassen sich somit für das Entstehen von PCDD/F folgende Voraussetzungen zusammenfassen.

Für die Bildung von PCDD/F ist das Vorhandensein von Chlor bzw. Fluor, Sauerstoff und elementarem Kohlenstoff im Rauchgas die grundlegende Voraussetzung. Der Kohlenstoffanteil kann durch eine möglichst vollständige Verbrennung der Ofengase reduziert werden [26]. Die vollständige Verbrennung der Ofengase sollte durch eine ausreichende Zufuhr von Sauerstoff und Verweilzeit bei Temperaturen von mindestens 800 °C sichergestellt werden [26]. Bei diesen Temperaturen kann der Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert und PCB, die Vorläuferverbindungen von PCDD/F, nahezu vollständig zerstört werden [125]. Jedoch ist für eine zuverlässige Verbrennung des Ofengases eine überstöchiometrische Menge an Sauerstoff notwendig, weshalb dieser zwangsläufig im Ofenabgas vorhanden sein muss.

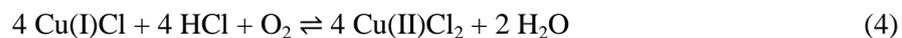
Das Auftreten von Chlor und Fluor im Abgas ist in der Elektrostahlerzeugung nicht zu vermeiden. Der Halogeneintrag erfolgt durch den Einsatz von Stahlschrott, welcher durch halogenhaltige Öle, Schmierstoffe, Farben, Lacke und Polymere verunreinigt ist [13, 26]. Der Einsatz von „sauberem“ Schrott ist zwar theoretisch denkbar, lässt sich in der Praxis aber nicht effizient und wirtschaftlich realisieren. Die Anwesenheit von Halogenen im Ofenabgas ist somit nicht zu vermeiden. Es wird davon ausgegangen, dass die Halogenionen für die PCDD/F-Bildung aus der Zersetzung von Chlorwasserstoff stammen (Gleichung 1) [128]. Aus den Reaktionsgleichungen wird ersichtlich, dass Sauerstoff für die Bildung von elementarem Chlor entscheidend ist [128].



Neben dem Vorhandensein von Kohlenstoff und Halogenen, ist die Art und Weise, wie das Ofengas abgekühlt wird, entscheidend für die Bildung von PCDD/F. Es kann für Elektrostahlwerke davon ausgegangen werden, dass das Ofengas nach dem Verlassen des Lichtbogenofens Temperaturen von über 1000 °C aufweist und anschließend durch die Nachverbrennung das Temperaturniveau noch weiter erhöht wird [127]. Die nahezu vollständige Zerstörung der PCDD/F Vorgängersubstanzen kann vorausgesetzt werden. Es ist somit der Fokus auf der Verhinderung der Neubildung von PCDD/F über die De-Novo-Synthese zu legen. Zur Vermeidung der De-Novo-Synthese ist das PCDD/F Bildungsfenster möglichst schnell zu passieren [13, 26, 125]. Stand der Technik ist es daher das Abgas durch die Zugabe von Sprühwasser oder Luft zu quenchen und so rapide auf Temperaturen von unter 250 °C abzukühlen. Die De-Novo-Synthese setzt neben einem langsamen Abkühlen des Ofenabgases noch das Vorliegen von katalytisch wirkenden Partikeln voraus [26]. Als wichtigste katalytische Metallverbindung für die Bildung von PCDD/F wird Kupfer(II)chlorid genannt [125, 129, 130]. Es wird vermutet, dass die Bildung von chlorierten Aromaten (AroCl) nach folgendem Schema erfolgt [128, 130].



Das Oxidieren des reduzierten Kupfer(I)chlorids ist notwendig, damit die Reaktion nicht zum Abbruch kommt.



Vergleichbare Reaktionsabläufe sind ebenfalls mit den Metallionen von Cobalt, Eisen, Nickel und Platin möglich [131]. Die Anwesenheit von Metallstäuben aus Kupfer, Nickel und Eisen etc. im Ofenabgas eines Elektrostahlwerkes kann ähnlich dem Halogeneintrag nicht verhindert werden, da deren Eintrag ebenfalls durch den Einsatz von Stahlschrott bedingt wird.

Anhang 2: Eigenschaften des EAFD

Zusammensetzung des EAFD

	EAFD (Gewebe- filter)	EAFD gesiebt > 30 µm	Rheinkalk Messinghausen 0,1 - 0,3 mm	Mischung EAFD/Kalk (20/80) gesiebt > 90 µm	Mischung EAFD/Kalk (20/80) gesiebt < 90 µm
Eisentrioxid (Fe ₂ O ₃), %	31,1	50	0,061	3,9	27,2
Zinkoxid (ZnO), %	28,98	12,1	-	5,22	27,8
Kalziumoxid (CaO), %	5,89	8,67	55,4	62,1	21
Siliziumdioxid (SiO ₂), %	2,58	7,04	0,436	3,03	4,29
Aluminiumtrioxid (Al ₂ O ₃), %	1,22	3,72	0,103	0,322	1,18
Mangandioxid (MnO ₂), %	2,58	3,69	0,021	0,308	1,97
Magnesiumoxid (MgO), %	2,04	3,46	0,695	0,971	2,45
Chromtrioxid (Cr ₂ O ₃), %	0,455	1	-	0,099	0,547
di-Kupferoxid (Cu ₂ O), %	0,265	0,341	-	0,035	0,229
Bleioxid (PbO), %	1,87	0,275	-	0,223	1,13
Phosphorpentoxid (P ₂ O ₅), %	0,262	0,244	0,026	0,026	0,154
Schwefeltrioxid (SO ₃), %	0,31	0,171	0,014	0,142	0,864
Bariumoxid (BaO), %	-	0,088	0,002	0,007	0,042
Chlorid, mg/kg	29600	242	-	3080	16000
Fluorid, mg/kg	2300	68,7	-	35,1	151

Anmerkung: Es sind hier nur die wesentlichsten Komponenten des EAFD und die Schadstoffe Schwefel, Chlor oder Fluor aufgeführt, die zur Beurteilung der Rückführung des verunreinigten Kalkes in den Lichtbogenofen als kritisch angesehen werden. Weitere 10 % des EAFD bestehen aus Oxiden von Elementen wie Nickel, Molybdän oder Natrium, welche jeweils nur in Konzentrationen von unter 0,5 % auftreten.

Wärmeaufnahme der Bestandteile der EAFD- und Ca(OH)₂-Begleitelemente [57]

	spezifische Wärmeaufnahme von 0 °C bis zur angegebenen Temperatur in kJ/kg					
	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
Fe ₂ O ₃	87,9	175,6	274,1	381,9	499,7	627,6
ZnO	51,7	107,3	165,2	224,6	285,4	347,4
CaO	90,5	186,3	284,9	385,2	486,7	588,8
SiO ₂	78,5	170,0	271,0	380,2	498,4	627,3
Al ₂ O ₃	108,3	220,7	344,0	472,2	603,3	736,3
MnO	64,1	131,6	201,2	272,5	345,3	419,5
MgO	95,9	203,2	317,1	435,3	556,7	680,4
Cr ₂ O ₃	91,1	170,3	253,5	338,3	424,4	510,2
Cu ₂ O	57,1	108,4	162,8	219,8	279,3	341,0
PbO	36,4	65,5	94,6	123,8	144,8	191,7
P ₂ O ₅	77,0	161,8	252,3	347,1	445,1	545,6
SO ₃	41,8	78,4	119,2	162,9	416,0	524,7
BaO	39,7	74,3	110,7	148,3	187,0	226,6

Anhang 3: Inflation und Wechselkurse

Jahr	Inflation gegenüber dem Vorjahr in % [132]	Inflation kumuliert in % [132]	Inflation gegenüber dem Vorjahr in % [133]	Inflation kumuliert in % [133]
1991	4,07	104,07	4,2	104,20
1992	3,76	107,98	3,0	107,33
1993	2,23	110,39	3,0	110,55
1994	0,68	111,14	2,6	113,42
1995	1,90	113,25	2,8	116,60
1996	1,86	115,36	3,0	120,09
1997	1,04	116,57	2,3	122,86
1998	0,78	117,47	1,6	124,82
1999	0,90	118,52	2,2	127,57
2000	1,14	119,88	3,4	131,90
2001	1,63	121,84	2,8	135,60
2002	1,48	123,64	1,6	137,77
2003	0,85	124,70	2,3	140,94
2004	1,09	126,05	2,7	144,74
2005	1,55	128,01	3,4	149,66
2006	1,76	130,27	3,2	154,45
2007	2,20	133,13	2,8	158,78
2008	2,38	136,30	3,8	164,81
2009	2,21	139,31	-0,4	164,15
2010	0,65	140,21	1,6	166,78
2011	1,83	142,77	3,2	172,11
2012	2,11	145,78	2,1	175,73
2013	1,34	147,74	1,5	178,36
2014	1,12	149,40	1,6	181,22
2015	0,81	150,60	0,1	181,40
2016	0,80	151,81	1,3	183,76
2017	1,09	153,46	2,1	187,62
2018	1,37	155,57	2,4	192,12
2019	1,74	158,28	1,8	195,58
2020	1,14	160,09	1,2	197,92

Wechselkurs $\text{€}_{(2020)}$ zu $\text{US\$}_{(2020)}$: $1 \text{€}_{(2020)} = 1,1762 \text{\$}_{(2020)}$ [134]

11 Literaturverzeichnis

- [1] UBA: <https://www.umweltbundesamt.de/galerie/entwicklung-der-treibhausgasemissionen-in-2019>, zuletzt geprüft am 23.02.2021
- [2] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit: (BMUB) Klimaschutzplan 2050: Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung. Berlin: 2016
- [3] Deutsche Energie-Agentur GmbH: (dena) Erfolgreiche Abwärmenutzung im Unternehmen: Energieeffizienzpotenziale erkennen und erschließen. 12/2015
- [4] Fraunhofer ISI: S. Hirzel: & B. Sontag und C. Rohde: Kurzstudie: Industrielle Abwärmenutzung: 2013
- [5] Wirtschaftsvereinigung Stahl: Fakten zur Stahlindustrie in Deutschland 2017. Düsseldorf: Wirtschaftsvereinigung Stahl: 2017
- [6] UBA: <https://www.umweltbundesamt.de/indikator-emission-von-treibhausgasen#die-wichtigsten-fakten>.UBA, zuletzt geprüft am 03.08.2020
- [7] Statistisches Bundesamt: Umweltnutzung und Wirtschaft: Tabellen zu den Umweltökonomischen Gesamtrechnungen Teil 3: Anthropogene Luftemissionen. Wiesbaden: 2019
- [8] P. Dahmann et al.: Wege zur Effizienzsteigerung in der Stahlindustrie; Stahlinstitut VDEh, Wirtschaftsvereinigung Stahl: Düsseldorf: 2010
- [9] C. Krenn, J. Fresner und E. Meixner: Energieeffizienzsteigerung in Unternehmen der stahlverarbeitenden Industrie durch Abwärmenutzung im Niedertemperaturbereich: Graz: 2008
- [10] T. Fleiter: Energieverbrauch und CO₂-Emissionen industrieller Prozesstechnologien: Einsparpotenziale, Hemmnisse und Instrumente. ISI-Schriftenreihe "Innovationspotenziale". Stuttgart: Fraunhofer-Verl.: 2013
- [11] N. Pardo und J. A. Moya: Prospective scenarios on energy efficiency and CO₂ emissions in the European Iron & Steel industry; Energy 54, 113–128: 2013
- [12] K.-R. Hegemann und R. Guder: Stahlerzeugung. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden: 2020
- [13] UBA: Merkblatt über die Besten Verfügbaren Techniken in der Eisen- und Stahlerzeugung nach der Industrie-Emissionen-Richtlinie 2010/75/EU. Dessau: 2012
- [14] M. Sprecher et al.: Abwärmenutzungspotenziale in Anlagen integrierter Hüttenwerke der Stahlindustrie: Abschlussbericht: Texte 07/2019. Dessau-Roßlau: 2019
- [15] VDEh: <https://www.vdeh.de/stahltechnologie/stahlerzeugung/>, zuletzt geprüft am 05.08.2021

-
- [16] T. Steinparzer: Off-gas heat recovery for steelmaking processes based on thermal energy storage: Dissertation. Technische Universität Wien, Wien: 2014
- [17] J. Lückhoff et al.: World's first EAF Quantum, 46° Seminário de Aciaria - Internacional Rio de Janeiro. Editora Blucher 118–130: 2017
- [18] T. Germershausen et al.: The new continuous electric arc furnace ARCESS®Steady EAF (S/EAF®); 44. Steelmaking Seminar 2013, 559–564: 2013
- [19] VDeh: <https://www.vdeh.de/stahltechnologie/stahlerzeugung/>, zuletzt geprüft am 09.07.2021
- [20] J. Burmester et al.: Fachkunde Metall, 58th. Europa Lehrmittel. Haan-Gruiten: Verlag Europa-Lehrmittel Nourney Vollmer GmbH & Co.KG: 2018
- [21] B. Kleimt et al.: Erhöhung der Energie- und Materialeffizienz der Stahlerzeugung im Lichtbogenofen; Chemie Ingenieur Technik 84, 1714–1724: 2012
- [22] Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e. V.: <https://www.kalk.de/rohstoff/einsatzgebiete/eisen-und-stahl/>, zuletzt geprüft am 09.07.2021
- [23] ProBas: <https://www.probas.umweltbundesamt.de/php/prozessdetails.php?id={4307FE50-7117-49E3-9D6F-E82A6F594516}>, zuletzt geprüft am 09.07.2021
- [24] Y. N. Toulouevski und I. Y. Zinurov: Innovation in Electric Arc Furnaces. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg: 2013
- [25] O. Rentz et al.: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/report-on-best-available-techniques-bat-in-electric>, zuletzt geprüft am 02.08.2021
- [26] BDGuss: DIOFUR - Gute Praktiken Leitfaden: Düsseldorf: 2010
- [27] C. Prüm et al.: Reducing dioxin emissions in electric steel mills; MPT international, 36–42: 2005
- [28] T. Steinparzer et al.: Wärmerückgewinnung am Elektrolichtbogenofen und erste Erkenntnisse einer Versuchsanlage zur Materialuntersuchung; BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 158, 477–478: 2013
- [29] T. Steinparzer et al.: Electric Arc Furnace Off-Gas Heat Recovery and Experience with a Testing Plant; steel research international 85, 519–526: 2014
- [30] R. Ortwein: Elektrostahlwerke - Erschließung ungenutzter Potentiale für Industrie und anschließende Gemeinden. EnergiespeicherSymposium, Stuttgart: 2012
- [31] ENARGUS: <https://www.enargus.de/pub/bscw.cgi/26?op=enargus.eps2&m=1&v=10&p=0&s=4&q=03ESP011>, zuletzt geprüft am 02.08.2017
- [32] M. Seitz et al.: Steigerung der Energieeffizienz eines Stahlrecyclingprozesses: Einbindung eines thermischen Energiespeichers zur Energierückgewinnung; BWK, 34–37: 2015
- [33] Umweltschutzbeauftragter der BSW: persönliche Korrespondenz 2018 zum Projekt TESIN

-
- [34] C. Born und R. Granderath: Heat recovery from EAF off-gas: a new benchmark; Millennium Steel: 2013
- [35] GHM: <https://www.gmh-gruppe.de/de-de/gmh-gruppe/wer-wir-sind/geschichte.html>, zuletzt geprüft am 14.08.2020
- [36] H. Schliephake et al.: Heat recovery for the EAF of Georgsmarienhütte, Germany; Iron and Steel Technology, 330–335: 2011
- [37] Feralpi: <https://www.feralpi.de/files/umwelterklaerung-2019-webversion.pdf>, zuletzt geprüft am 11.10.2020
- [38] T. Bause et al.: Cogeneration with ORC at Elbe-Stahlwerke Feralpi EAF Shop. Iron & Steel Technology Conference and Exposition, Indianapolis): 2014
- [39] Große Kreisstadt Riesa: https://www.riesa.de/deu/verwaltung/klimaschutz/energie_klimaschutz/media_energie_klima/iekk.pdf, zuletzt geprüft am 10.10.2020
- [40] S. Lecompte et al.: Case Study of an Organic Rankine Cycle (ORC) for Waste Heat Recovery from an Electric Arc Furnace (EAF); Energies 10, 649–664: 2017
- [41] M. Kirschen, V. Velikorodov und H. Pfeifer: Mathematical modelling of heat transfer in dedusting plants and comparison to off-gas measurements at electric arc furnaces; Energy 31, 2926–2939: 2006
- [42] Tenova: https://www.tenova.com/fileadmin/user_upload/tenova_products/fume_treatment_heat_recovery_cogeneration_systems/irecovery_english.pdf, zuletzt geprüft am 14.10.2020
- [43] P. Buzin et al.: EAF dust - An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes ; Journal of Materials Research and Technology 6, 194–202: 2017
- [44] A.-G. Guézennec et al.: Dust formation in Electric Arc Furnace - Birth of the particles; Powder Technology 157, 2–11: 2005
- [45] M. Pelino et al.: Vitrification of electric arc furnace dusts; Waste Management 22, 945–949: 2002
- [46] C. Brandt: Abwärme zu Strom veredeln. Abwärme – Energie gleich mehrfach nutzen, Ingolstadt: 2012
- [47] H. Pfeifer: Improved EAF process control using on-line offgas analysis: OFFGAS ; final report. Research Fund for Coal and Steel series 25048. Luxembourg: Publications Office of the European Union: 2011
- [48] Betriebspersonal des Industriepartners: Energiebilanz des untersuchten Lichtbogenofens.: Persönliche Korrespondenz: 2017
- [49] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Wärmeatlas. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg: 2013

-
- [50] M. Kaltschmitt, W. Streicher und A. Wiese: Erneuerbare Energien. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg: 2020
- [51] M. Sterner und I. Stadler: Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg: 2017
- [52] R. Tamme: Thermische Energiespeicher zur Nutzung industrieller Abwärme. SAENA Fachtagung, Dresden: 2012
- [53] A. Hauer: Storage Technology Issues and Opportunities. CERT Energy Storage Workshop, Paris: 2011
- [54] J. Obermeier: Thermodynamische Analyse thermochemischer Energiespeicher auf Basis reversibler Gas-Feststoff-Reaktionen: Dissertation. Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg: 2017
- [55] G. Hartfuß, M. Schmid, G. Scheffknecht: Waste heat recovery for EAF steelmaking via calciumbased energy storage. 4th European Steel Technology and Application Days, Düsseldorf: 2019
- [56] D. P. Connell et al.: Process simulation and economic analysis of the Calcium Looping Process (CLP) for hydrogen and electricity production from coal and natural gas; Fuel 105, 383–396: 2013
- [57] FactSage 7.0 Database: Datenbank für Stoffdaten und Reaktionen
- [58] I. Barin und F. Sauer: Thermochemical data of pure substances. Weinheim: VCH 1993: 1989
- [59] R. Schu und J. Niestroj: Chlor - unterschätzte Kostenexplosion in der EBS-Verbrennung. Berlin: 2008
- [60] G. Hartfuß, M. Schmid, G. Scheffknecht: Anlagenkonzept zur Abwärmerückverstromung in der Elektrostahlerzeugung. 29. Deutscher Flammentag, Bochum: 2019
- [61] J. Machado et al.: Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust; Journal of hazardous materials 136, 953–960: 2006
- [62] T. Havlík et al.: Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust; Journal of hazardous materials 135, 311–318: 2006
- [63] W.-S. Chen et al.: Removal of chloride from electric arc furnace dust; Journal of hazardous materials 190, 639–644: 2011
- [64] Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e.V.:
<https://www.kalk.de/rohstoff/einsatzgebiete/eisen-und-stahl/>, zuletzt geprüft am 20.11.2020
- [65] H. Bauer: Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen. Grundlagen der chemischen Technik. Aarau, Frankfurt am Main: Sauerländer: 1971
- [66] S. Rougé et al.: Continuous CaO/Ca(OH)₂ Fluidized Bed Reactor for Energy Storage; Industrial & Engineering Chemistry Research 56, 844–852: 2017

-
- [67] M. Schmidt und M. Linder: Power generation based on the $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ thermochemical storage system – Experimental investigation of discharge operation modes in lab scale and corresponding conceptual process design; *Applied Energy* 203, 594–607: 2017
- [68] Y.A. Criado, M. Alonso und J. C. Abanades: Kinetics of the $\text{CaO}/\text{Ca(OH)}_2$ Hydration/Dehydration Reaction for Thermochemical Energy Storage Applications; *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, 12594–12601: 2014
- [69] J. Yan und C. Y. Zhao: Thermodynamic and kinetic study of the dehydration process of $\text{CaO}/\text{Ca(OH)}_2$ thermochemical heat storage system with Li doping; *Chemical Engineering Science* 138, 86–92: 2015
- [70] F. Schaube et al.: A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of Ca(OH)_2 at high H_2O partial pressures for thermo-chemical heat storage; *Thermochimica Acta* 538, 9–20: 2012
- [71] Beschreibung des Reaktor DIVA: <https://www.ifk.uni-stuttgart.de/forschung/experimentelle-einrichtungen/halbtechnische-versuchsanlagen/diva-elwira/>, zuletzt geprüft am 22.12.2021
- [72] G. Scholz: Heisswasser- und Hochdruckdampfananlagen: Planungshandbuch für Industrie- und Fernwärmeversorgung. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg: 2013
- [73] M. Kraxner: Empirische Ermittlung von Auslegungskriterien für Gleichstromzyklone in Multizyklonblöcken: Dissertation. Technische Universität München, München: 2012
- [74] M. J. Pillei: Optimierung von Gleichstromzyklonen bei geringer Feststoffbeladung: Dissertation. Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg: 2020
- [75] P. Schretter: Untersuchung optimaler Spiralgeometrien in Gleichstromzyklonen: Bachelorarbeit. Management Center Innsbruck: 2012
- [76] A. C. Hoffmann und L. E. Stein: Gas cyclones and swirl tubes: Principles, design and operation, 2nd edition. Berlin: Springer: 2008
- [77] M. Weng: Experimentelle und numerische Untersuchung von Gleichstromzyklonen: Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen: 2002
- [78] J. Brouwers, J. van Kemenade und H. P. Kroes: Rotational particle separator: an efficient method to separate micron-sized droplets and particles from fluids; *Filtration*, 49–60: 2012
- [79] G. P. Willems: Condensed rotational cleaning of natural gas: Dissertation. Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven: 2009
- [80] H. Berger et al.: Energieeffiziente Technologien und effizienzsteigernde Massnahmen: Praxiserprobte Anwendungen und Innovationen. Monographien / Umweltbundesamt 172. Wien: Umweltbundesamt: 2005
- [81] D. Kunii, O. Levenspiel und H. Brenner: *Fluidization Engineering*, 2nd. Burlington: Elsevier Science: 2013

-
- [82] D. Geldart: Types of gas fluidization; *Powder Technology* 7, 285–292: 1973
- [83] O. Molerus: Interpretation of Geldart's type A, B, C and D powders by taking into account interparticle cohesion forces; *Powder Technology* 33, 81–87: 1982
- [84] C. Y. Wen und Y. H. Yu: A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity; *AIChE Journal* 12, 610–612: 1966
- [85] A.R. Abrahamsen und D. Geldart: Behaviour of gas-fluidized beds of fine powders part I. Homogeneous expansion; *Powder Technology* 26, 35–46: 1980
- [86] L. Reh: Trends in research and industrial application of fluidization; *Verfahrenstechnik* 11, 381/84: 1977
- [87] H. Martin: Wärme- und Stoffübertragung in der Wirbelschicht; *Chemie Ingenieur Technik* 52, 199–209: 1980
- [88] DIN Deutsches Institut für Normung e. V: DIN EN 10216-2: 2014-03, Nahtlose Stahlrohre für Druckbeanspruchungen - Technische Lieferbedingungen - Teil 2: Rohre aus unlegierten und legierten Stählen mit festgelegten Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen; Deutsche Fassung EN 10216-2:2013. Berlin: Beuth Verlag GmbH
- [89] H. Effenberger: Dampferzeugung. VDI-Buch. Berlin, Heidelberg [u.a.]: Springer: 2000
- [90] G. Scheffknecht: Vorlesung Dampferzeugung: Kapitel 4: Wärme- und Strömungstechnik. Universität Stuttgart: WS 2016/17
- [91] E. U. Schlünder: Wärmeübergang an bewegte Kugelschüttungen bei kurzfristigem Kontakt; *Chemie Ingenieur Technik* 43, 651–654: 1971
- [92] F. W. Reiter, J. Camposilvan und R. Nehren: Akkommodationskoeffizienten von Edelgasen an Pt im Temperaturbereich von 80 K bis 450 K; *Wärme- und Stoffübertragung* 5, 116–120: 1972
- [93] A. P. Baskakov et al.: Heat transfer to objects immersed in fluidized beds; *Powder Technology* 8, 273–282: 1973
- [94] R. Qian et al.: Experimental research of radiative heat transfer in fluidized beds; *International Journal of Heat and Mass Transfer* 30, 827–831: 1987
- [95] M. Heinlein: Strömungsmechanik und Wärmeübergang in einer kontinuierlich betriebenen Wirbelschicht zur thermischen Behandlung feinsten Partikel: Dissertation. Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen: 2003
- [96] E.U. Schlünder: Heat transfer to packed beds from the surface of immersed bodies, *Chemical Engineering and Processing* 18, 31–53: 1984
- [97] S. Lechner, M. Merzsch und H. J. Krautz: Heat-transfer from horizontal tube bundles into fluidized beds with Geldart A lignite particles; *Powder Technology* 253, 14–21: 2014

-
- [98] V. Gnielinski: Neue Gleichungen für den Wärme- und den Stoffübergang in turbulent durchströmten Rohren und Kanälen; *Forschung im Ingenieurwesen* 41, 8–16: 1975
- [99] A. S. Kon’Kov: Experimental study of the conditions under which heat exchange deteriorates when a steam-water mixture flows in heated tubes; *Teploenergetika* 13, 77: 1965
- [100] F. F. Bogdanoff: Einfluss des Druckes auf die Wärmeübergangszahl in Siederohren; *Brennstoff-Wärme-Kraft* 7, 130: 1955
- [101] D. Hein und W. Köhler: Simple-to-use post dryout heat transfer model accounting for thermal non-equilibrium. Salt Lake City, UT (USA): 1984
- [102] D. C. Groeneveld: The role of thermal non-equilibrium in post-dryout heat transfer. European Two-Phase Flow Group Meeting, Grenoble: 1977
- [103] W. Köhler: Einfluss des Benetzungszustandes der Heizfläche auf Wärmeübergang und Druckverlust in einem Verdampferrohr: Dissertation. Technische Universität München, München: 1984
- [104] D. C. Groeneveld und E. O. Moeck: An Investigation of heat transfer in the liquid deficient regime: Technical Report; Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River, Ontario: 1969
- [105] G. Kwant, W. Prins und W.P.M van Swaaij: Particle mixing and separation in a binary solids floating fluidized bed; *Powder Technology* 82, 279–291: 1995
- [106] Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik: (IFK)<https://www.ifk.uni-stuttgart.de/forschung/experimentelle-einrichtungen/grundlagenuntersuchungen/bar/>, zuletzt geprüft am 29.07.2021
- [107] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Richtlinie 3971 - Mechanische Steil- und Senkrechtförderer für Schüttgut: Bauarten und Auswahl. Berlin(VDI 3971)
- [108] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Richtlinie 2324 - Senkrecht-Becherwerke. Berlin(VDI 2324): 2018
- [109] AUMUND Fördertechnik GmbH:
<https://docplayer.org/106535119-B-e-c-h-e-r-w-e-r-k-e.html>, zuletzt geprüft am 06.06.2021
- [110] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Richtlinie 2322 - Auslegung und Errichtung von Gurtförderern für Schüttgut ICS 53.040.20. Berlin, ICS 53.040.20 (VDI 2322): 2017
- [111] H. G. Hirschberg: Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg: 1999
- [112] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Richtlinie 2329 - Pneumatische Förderanlagen: Grundlagen, Anlagen, Baugruppen. Berlin (VDI 2329): 2015
- [113] H. A. Stoess: Pneumatic conveying: Wiley-Interscience: 1983
- [114] P. Christensen und L. R. Dysert: AACE International Recommended Practice No. 18R-97 Cost Estimate Classification System—As Applied in Engineering, Procurement,

- and Construction for the Process Industries (TCM Framework: 7.3–Cost Estimating and Budgeting). AACE: 2005
- [115] Matches a: <https://www.matche.com/equipcost/Conveyor.html>, zuletzt geprüft am 15.12.2021
- [116] Matches: <https://www.matche.com/equipcost/MatHand.html>, zuletzt geprüft am 15.12.2021
- [117] P. M. Stone, K. D. Timmerhaus und R. E. West: Plant design and economics for chemical engineers, 5th. McGraw-Hill chemical engineering series. Boston: McGraw-Hill: 2004
- [118] K. Lucas et al.: Ableitung von Kostenfunktionen für Komponenten der rationellen Energienutzung. Stiftung Industrieforschung Forschungsvorhaben; Institut für Energie-und Umwelttechnik eV, Duisburg-Rheinhausen 5: 2002
- [119] Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle: Modul 4 – Energiebezogene Optimierung von Anlagen und Prozessen - Bundesförderung für Energieeffizienz in der Wirtschaft – Zuschuss: BAFA-Modul 4 2020: 2020
- [120] G. Hartfuß, M. Schmid und G. Scheffknecht: Off-gas Waste Heat Recovery for Electric Arc Furnace Steelmaking Using Calcium Hydroxide (Ca(OH)₂ Dehydration; steel research international vo. 2000048, 1–8: 2020
- [121] G. Hartfuß, M. Schmid und G. Scheffknecht: Abwärmenutzung in Elektrostahlwerken mittels thermochemischer Hochtemperaturenergiespeicherung (ASTHOS); Prozesswärme 08/2019, 27–38: 2019
- [122] L. André, S. Abanades und G. Flamant: Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage; Renewable and Sustainable Energy Reviews 64, 703–715: 2016
- [123] UBA: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2018_10_uba_hg_dioxine_bf_neu.pdf, zuletzt geprüft am 11.06.2021
- [124] A. Mukherjee, B. Debnath und S.K. Ghosh: A Review on Technologies of Removal of Dioxins and Furans from Incinerator Flue Gas; Procedia Environmental Sciences 35, 528–540: 2016
- [125] G. McKay: Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration, Chemical Engineering Journal 86. 2002, 343–368: 2002
- [126] M. van der Bergen et al.: The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds; Toxicological sciences: an official journal of the Society of Toxicology 93, 223–241: 2006
- [127] C. Hübner: In Österreich eingesetzte Verfahren zur Dioxinminderung; Monographien Band 116, Wien: Umweltbundesamt: 2000
- [128] T. Nussbaumer: Dioxin- und PAK-Emissionen der privaten Abfallverbrennung: Umwelt-Materialien Nr. 172. Bern: BUWAL Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft: 2003

-
- [129] L. Stieglitz et al.: On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators; *Chemosphere* 18, 1219–1226: 1989
- [130] L. Stieglitz et al.: On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash; *Chemosphere* 23, 1255–1264: 1991
- [131] T. Inui et al.: Complete oxidation of active carbon at low temperatures by composite catalysts; *Carbon* 20, 213–217: 1982
- [132] Statistisches Bundesamt: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/236232/umfrage/erzeugerpreisindex-fuer-maschinen-in-deutschland/>. Statistisches Bundesamt, zuletzt geprüft am 20.01.2021
- [133] Bureau of Labor Statistic CPI: <https://www.in2013dollars.com/us/inflation/2002?amount=100#citation>, zuletzt geprüft am 16.08.2021
- [134] Exchange-Rates.org: <https://de.exchange-rates.org/Rate/USD/EUR/30.06.2020>, zuletzt geprüft am 30.06.2020