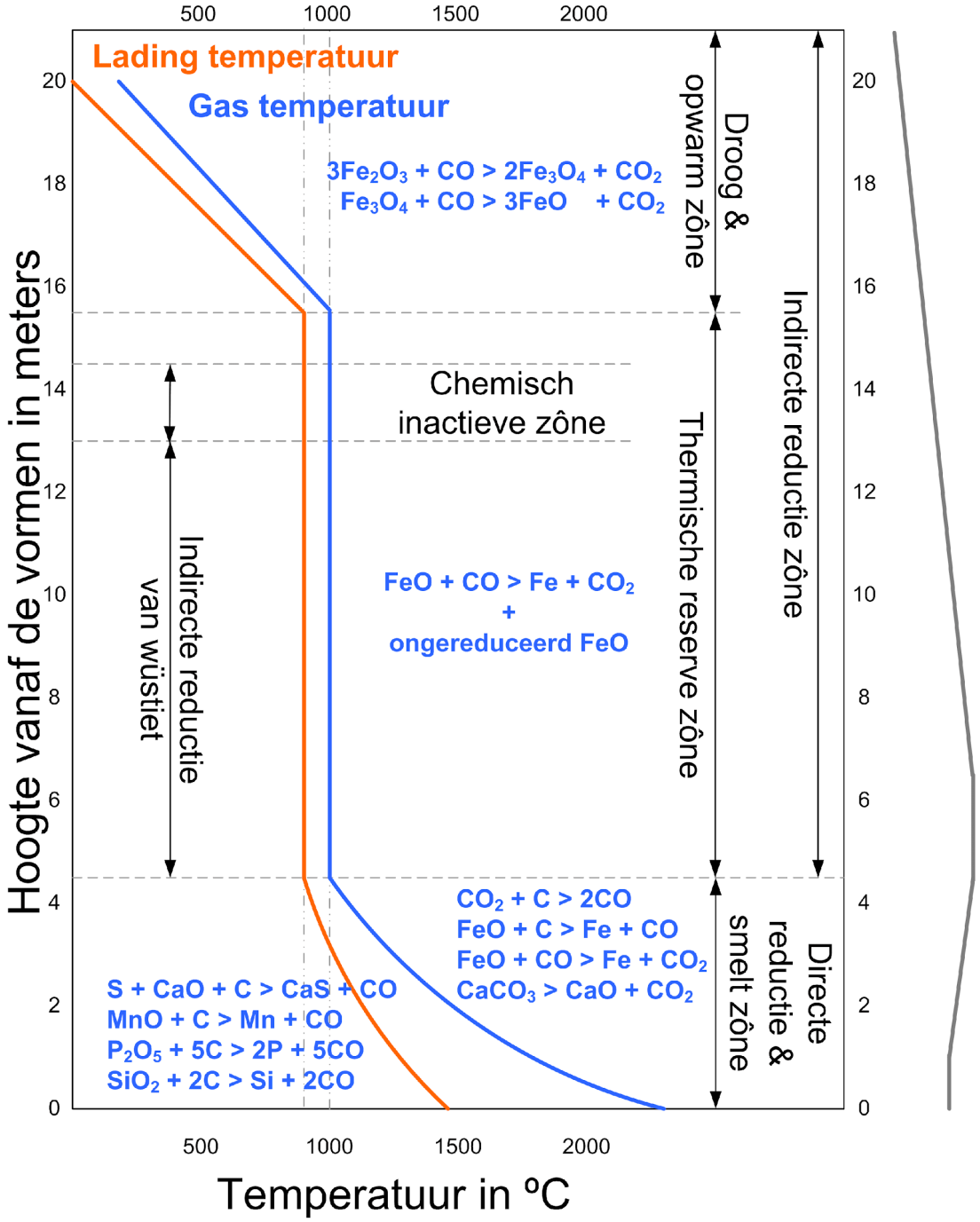
Hoogoven proces 4; Theorie van het proces.



Inhoudsopgave

4.1.	Wat is productiesnelheid?	3
4.2.	Smelten van de lading: smelttemperatuur en smeltwarmte	10
4.3.	Chemische reacties van koolstof en ijzer in de hoogoven	12
4.3.1.	Koolstof en zijn oxides.	12
4.4.	Reductie door vaste koolstof: directe reductie.	14
4.4.1.	Reductie van ijzeroxides door CO; gasreductie.	14
4.4.2.	Evenwicht tussen ijzer- en koolstofoxides.	15
4.4.3.	Evenwichten in aanwezigheid van vaste koolstof.	16
4.5.	Reacties in de onderoven en de haard	17
4.5.1.	Directe of Koolstof reductie.	17
4.6.	Overige reductiereacties.	17
4.6.1.	Silicium reacties	17
4.6.2.	Zwavel reacties	20
4.6.3.	Fosfor reacties	21
4.6.4.	Mangaan reacties	21
4.6.5.	Koolstof reacties	21
4.7.	Gasreductie of indirecte reductie in de onder oven.	22
4.7.1.	Mechanisme van de gasreductie.	22
4.8.	Gasreductie versus koolstofreductie.	26
4.9.	Slakken	28
4.9.1.	Slaksamenstelling en slakvorming.	28
4.9.2.	Ontzwavelingscapaciteit.	30
4.9.3.	Liquidus temperatuur en viscositeit.	30
4.9.4.	Alkaliën.	31
4.9.5.	Druksterkte cement	31
4.10.	Slakvorming in de hoogoven.	32
4.11.	Slakvoering bijzondere omstandigheden.	33
4.12.	Kringloop in de hoogoven.	34
4.13.	Stof- en energiebalans.	35

Sensitivity: general

4.1. Smelten van de lading: smelttemperatuur en smeltwarmte

Om in de haard een temperatuur te krijgen waarbij het ijzer en de slak zeker gesmolten zijn en een goede vloeibaarheid (viscositeit) hebben, moet ergens in de oven warmte ontstaan met een nog hogere temperatuur. De enige mogelijke plaats daarvoor is de raceway, de ruimte direct voor de vormen waar zuurtsof uit de hete wind reageert met kooks en kolen.

Natuurlijk is er een ondergrens voor die temperatuur in de raceway: de temperatuur die nodig is om ijzeroxiden en slak te smelten, maar er is ook een bovengrens. Een te hoge temperatuur in de raceway verstoort het daalgedrag van de lading veroorzaakt door het eerste stadium van de slakvorming.

Een hoge temperatuur in de raceway veroorzaakt een hoge temperatuur hoger in de onderoven. Daar begint lading al te smelten terwijl ijzer nog niet voldoende voor gereduceerd is. Dit zorgt voor een primaire slak bestaande uit veel FeO en CaO, MgO, Al_2O_3 en SiO_2, die bij circa 1200° C smelt.

Het FeO aandeel heeft grote invloed op de smelttemperatuur (het smeltniveau). Als de reductie van FeO naar Fe te snel verloopt en de smelt is nog niet voldoende verhit, dan kan deze weer richting een vaste toestand gaan. Hierdoor zullen componenten van de lading aan elkaar gaan kleven wat het regelmatig zakken van de lading bemoeilijkt.

De primaire slak is sterk basisch, omdat een deel van de SiO_2, die voor een goede vloeibaarheid van de slak zorgt, pas later [= lager in het hoogovenvat] in de slak terecht komt.

Een betrouwbare temperatuursmeting in de raceway is nog steeds niet mogelijk en daarom gebruiken we de temperatuur berekening, de "adiabatische vlamtemperatuur", kortweg vlamtemperatuur.

> *Adiabatische processen [Wikipedia]*
>
> *Wanneer een exotherm proces adiabatisch verloopt, neemt de temperatuur van het systeem toe omdat het systeem de ontwikkelde warmte behoudt.*
>
> *Als bijvoorbeeld methaan (aardgas) in de juiste hoeveelheid lucht verbrandt - zonder de warmte die daarbij vrijkomt aan de omgeving af te staan – zal het de hoogst mogelijke temperatuur bereiken. De energie die bij de verbranding vrijkomt verwarmt alleen de aanwezige gassen.*
>
> *Deze temperatuur noemt je de adiabatische vlamtemperatuur van methaan in lucht. Als methaan in zuivere zuurstof verbrandt is de adiabatische vlamtemperatuur hoger, omdat er dan geen inert stikstofgas (dat niet deelneemt aan de reactie) opwarmt.*

Sensitivity: general

De berekening van de vlamtemperatuur gaat uit van een (fictieve) grens om de raceway, waarbinnen de hete wind, kooks en de geïnjecteerde koolstofbrengers in de juiste relatieve verhoudingen reageren tot CO en waarbij het vocht uit de hete wind en injectiekolen ontleedt (kraakt) tot H_2 en O.

De vlamtemperatuur is dan het resultaat van de berekening, waarbij het gevormde gas de reactiewarmte van de vergassing van de koolstof plus de warmte van de kooks en de hete wind, min de warmte die nodig is om het vocht te scheiden in H_2 en O, volledig opneemt.

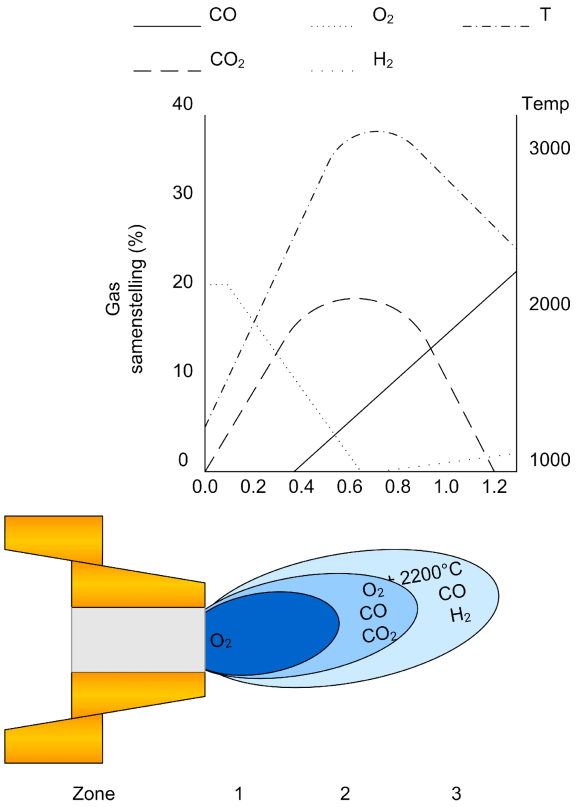
In werkelijkheid gebeurt dit natuurlijk niet en de berekende vlamtemperatuur zal dan ook altijd afwijken van de temperatuur in de raceway.

In de praktijk zoeken de procesbeheerders naar de vlamtemperatuur binnen een temperatuur gebied dat een goed, regelmatig proces oplevert. Veranderingen bij één variabele compenseert ze door veranderingen bij een andere variabele, zodat de vlamtemperatuur binnen het gewenste gebied blijft.

Een voorbeeld hiervan is de koleninjectie. Het op-regelen hiervan zorgt voor een verhoogde warmtevraag omdat het ‘koude’ kolen zijn en het ontleden of "kraken", de structuur van kolen chemisch te verbreken, veel energie kost. De vlamtemperatuur zal hierdoor dalen wat te compenseren is door het aandeel zuivere zuurstof in de hete wind te verhogen (neemt geen inert stikstof mee) wat ook nog eens zorgt voor een verminderde hoeveelheid gas (minder weerstand over de lading). De beperkende factor in deze is de topgastemperatuur die wel hoog genoeg moet blijven om het drogen van de lading te laten gebeuren.

De hoeveelheid warmte die nodig is om 1 ton ijzer (en de bijbehorende slak) te smelten, hangt dus zeker niet alleen af van de vlamtemperatuur maar ook van de hoeveelheid gas per ton ijzer.

Sensitivity: general



Zone 1	Oxyderend (overmaat O_2)
Zone 2	Evenwicht O_2, CO en CO_2
Zone 3	Reducerend CO_2 >> 2CO

Sensitivity: general

4.2. Chemische reacties van koolstof en ijzer in de hoogoven

In de hoogoven komen ijzer (Fe), ijzeroxides (FeO, Fe_3O_4 en Fe_2O_3), koolstof (kooks en kolen) en zijn oxides (CO en CO_2) voor. En dit allemaal bij verschillende temperaturen.
Daarom is het belangrijk om te begrijpen hoe ijzer en koolstof en hun oxides met elkaar in evenwicht zijn.

4.2.1. Koolstof en zijn oxides.

Kooks en injectiekolen bevatten zo'n 75 à 90 % koolstof die 2 soorten oxides vormen:

$C + O_2$ ⍰ CO_2 + warmte (390.8 kJ)

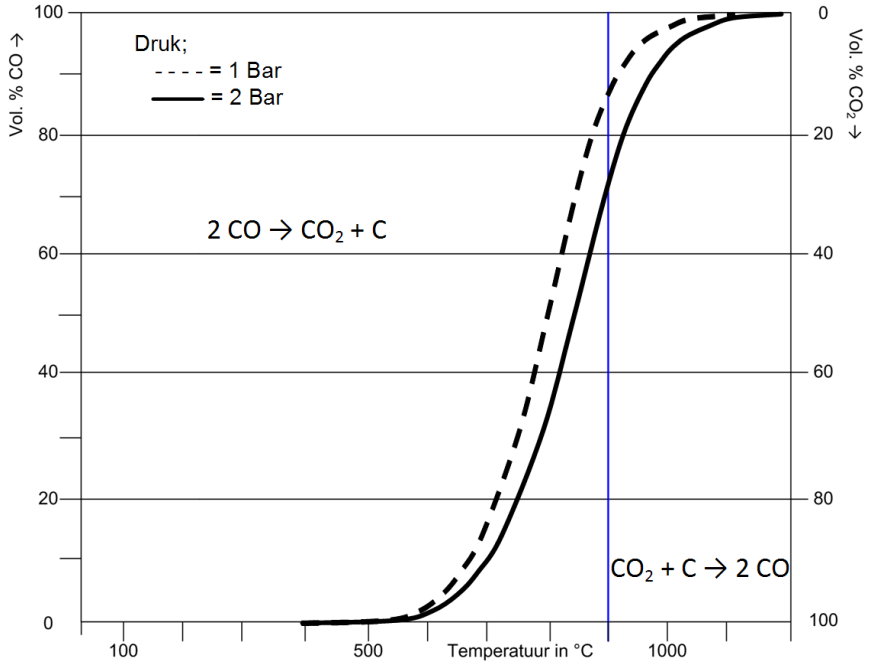
$C + 1/2\ O_2$ ⍰ CO + warmte (110,6 kJ)

Bij beide reacties komt warmte vrij maar er komt veel meer warmte vrij bij de reactie van C tot CO_2 dan bij de reactie tot CO. Het verschil is ruwweg een factor 3,5. Het is dus gewenst om zoveel mogelijk CO in CO_2 om te zetten in de hoogoven.

Voor de vormen ontstaat door de vergassingsreacties een temperatuur van 2100° C tot 2400° C. De overmaat aan koolstof bepaalt bij de heersende temperaturen de samenstelling van het gas in de hoogoven; bij temperaturen boven 1100° C.is alleen CO aanwezig en bij temperaturen onder 1100° C zijn zowel CO als CO_2 aanwezig.

$C + CO_2$ <====> 2CO (T ≥ 1100°C) - warmte (169,6 kJ)

Dit is het z.g.n. Boudouard evenwicht zoals weergegeven in de onderstaande figuur.



Het Boudouard-diagram van CO / CO_2 in de aanwezigheid van koolstof bij verschillende temperaturen. De lijn geeft het evenwicht aan. Bij een bepaalde temperatuur en druk gaat het evenwicht naar die samenstelling.

Tot temperaturen van 400° C is alleen CO_2 in evenwicht met vaste koolstof, in de hoogoven gebeurt er niets, bij temperaturen tussen de 400° en 1100° C zijn CO en CO_2 beiden ongeveer in evenwicht met vaste koolstof. Boven de 1100° C bestaat er alleen evenwicht tussen CO en vaste koolstof.

In de raceway voor de vormen heersen temperaturen tot 2400° C en dus ontstaat er alleen maar CO.

Als we de effecten van olie-, kolen- en stoominjectie niet meenemen is de samenstelling van het gas dat de schacht binnenkomt, als volgt te berekenen.

100 Nm^3 lucht; levert 21 Nm^3 O_2 en 79 Nm^3 N_2; de 21 Nm^3 O_2 reageert met C tot 42 Nm^3 CO; stikstof gaat geen reactie aan (inert).

Dus

$$\% CO = \frac{42}{79 + 42} = 34{,}7\ \%$$

$$\% N_2 = \frac{79}{79 + 42} = 65{,}3\%$$

Als we de lucht gaan verrijken met 10% zuurstof dan veranderen de percentages CO en N_2 als volgt:

$$\% CO = \frac{42 + 20}{69 + 62} = 47{,}3\ \%$$

$$\% N2 = \frac{69}{69 + 42} = 52{,}7\%$$

Op deze manier is voor elk percentage zuurstofverrijking de gassamenstelling die na het reageren met C ontstaat te berekenen.

Sensitivity: general

4.3. Reductie door vaste koolstof: directe reductie.

De lading, die in de rust komt, is voorverwarmd en gedeeltelijk gereduceerd. De vaste koolstof moet de resterende zuurstof verwijderden.

$$FeO + C \rightarrow Fe + CO$$

Koolstofreductie is sterk endotherm (d.w.z. kost warmte) en vergassende kooks zal de gebruikte warmte aan moeten vullen. Het verbruik van koolstof voor de reductie van ijzeroxides noemen we "direkte reductie.

4.3.1. Reductie van ijzeroxides door CO; gasreductie.

IJzeroxide reduceert trapsgewijs. De eerste stappen gaan heel gemakkelijk.
Koolmonoxide is in staat om bij temperaturen boven 500° C hematiet tot ijzer te reduceren, wat magnetiet en wüstiet als tussen produkten vormt.

De belangrijkste chemische reacties zijn:

$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$ [hematite > magnetite]

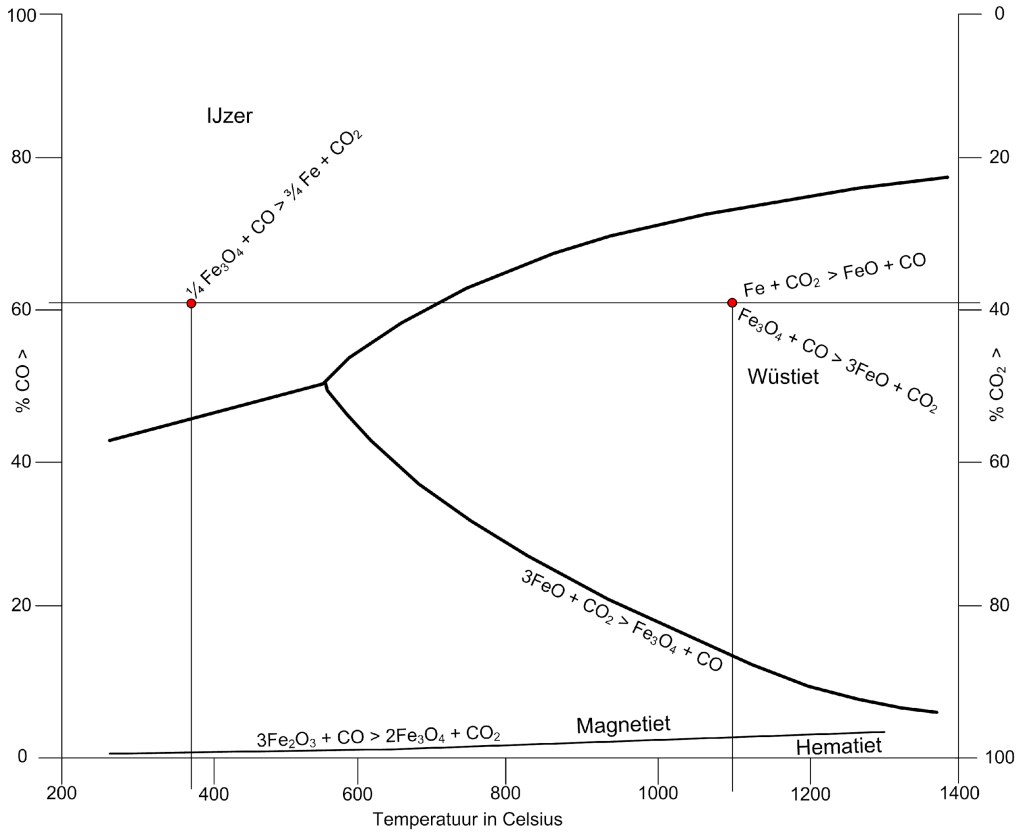
$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$ [magnetite > wüstiet]

$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$ [wüstiet > ijzer]

De reacties zijn omkeerbaar en waar het evenwicht ligt is afhankelijk van de heersende druk en temperatuur.

Sensitivity: general

4.3.2. Evenwicht tussen ijzer- en koolstofoxides.



De reductie van hematiet naar magnetiet begint al bij lage CO-concentraties en het is zelfs mogelijk om ijzeroxiden volledig met gas te reduceren tot zuiver maar niet vloeibaar ijzer. De reactie is licht exotherm (+ warmte).

$Fe_3O_4 + 4CO \rightarrow 3Fe + 4CO_2$

Door de snelheid van het proces is dit evenwicht niet te bereiken en vindt smelt en daarmee directe reductie plaats.

In de hoogovenschacht beïnvloedt de aanwezigheid van kooks de reductie en de Boudouard-reactie bepaalt mede de CO-concentratie.

De reactie $Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$ gebeurt volledig in het gebied 1100° C tot 550° C.

De reactie $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$ gebeurt deels in dit temperatuursgebied. Het restant zal met vaste koolstof reduceren volgens de reactie $FeO + C \rightarrow CO + Fe$.

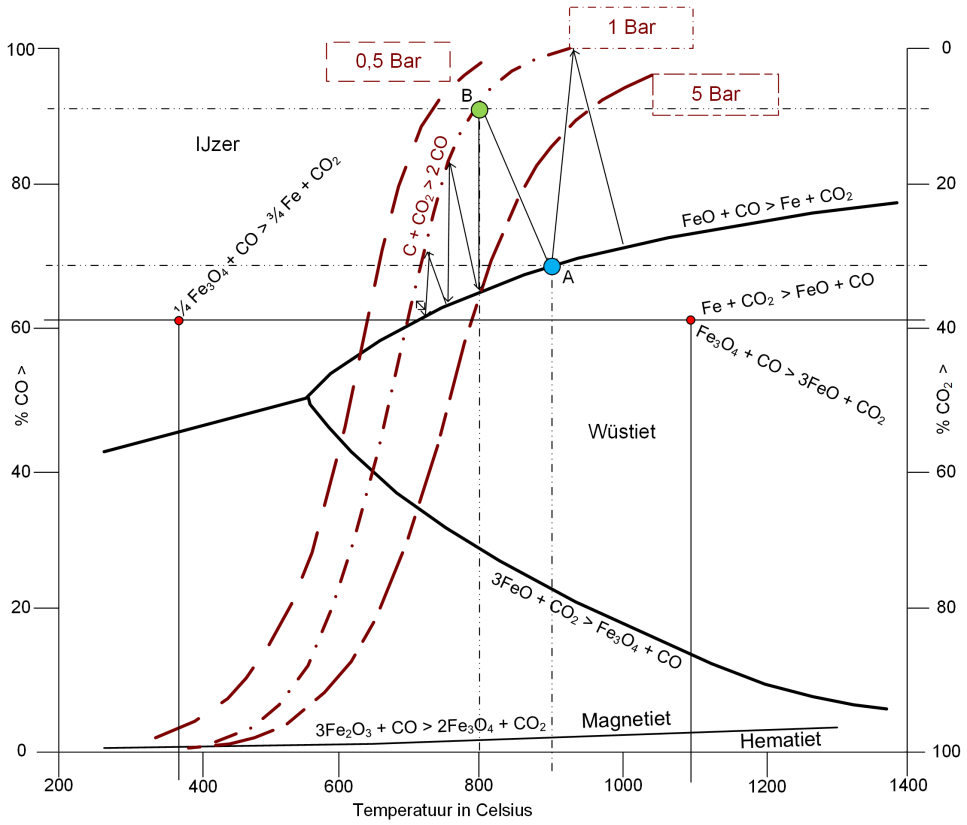
Deze directe reductie is sterk afhankelijk van de produktiesnelheid (omstandigheden en tijd).

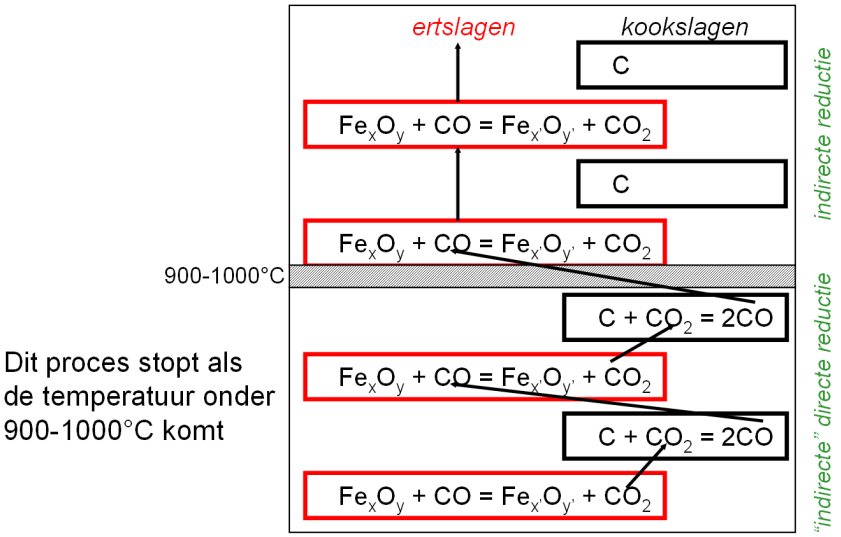
Sensitivity: general

4.3.3. Evenwichten in aanwezigheid van vaste koolstof.

In onderstaand figuur zijn het Boudouard-evenwicht en de reductiereacties van ijzeroxides in één figuur getekend. Stel je voor, dat het gas beurtelings met erts en met kooks in aanraking komt. Gas met 100% CO is in staat om het ijzeroxide tot ijzer te reduceren. Als de temperatuur hierdoor daalt, bijvoorbeeld tot 900°C, dan is het gas in evenwicht met FeO bij 70% CO en 30% CO_2 [Punt A].

Als het gas vervolgens in contact komt met kooks, kan CO_2 weer omgezet worden in CO; bij 800°C zou het percentage CO weer zo'n 90 bedragen [Punt B], zodat het opnieuw mogelijk is FeO tot ijzer te reduceren. Beneden de 700°C vindt geen reductie van FeO meer plaats.




ertslagen
kookslagen
C
$Fe_xO_y + CO = Fe_{x'}O_{y'} + CO_2$
C
$Fe_xO_y + CO = Fe_{x'}O_{y'} + CO_2$
900-1000°C
$C + CO_2 = 2CO$
$Fe_xO_y + CO = Fe_{x'}O_{y'} + CO_2$
$C + CO_2 = 2CO$
$Fe_xO_y + CO = Fe_{x'}O_{y'} + CO_2$
indirecte reductie
"indirecte" directe reductie
Dit proces stopt als de temperatuur onder 900-1000°C komt

4.4. Reacties in de onderoven en de haard

4.4.1. Directe of Koolstof reductie.

Het smeltende erts bevat nog grote hoeveelheden FeO; normaal gesproken zorgt directe reductie voor ca. 30 - 35 % van de erts-zuurstof verwijdering:

$$FeO + C \rightarrow Fe + CO$$

Directe reductie kost warmte, de verbruikte koolstof heeft nl. geen vergassingswarmte voor de vormen geproduceerd. Als het percentage directe reductie plotseling toeneemt, zal het proces sterk 'afkoelen'. Ook als door schollen/brokken die vlak voor de vormen langs komen, waar nog vrije zuurstof beschikbaar is, reeds gevormd vloeibaar ijzer weer overgaat tot FeO, zal dat de oven koud en de slak zwart (bevat enkele procenten FeO) maken.

Hoogoven 7 — WOENSDAG 15-AUG-2018 10:31:5
1883 Slakanalyse (per aftap)

Datum/tijd	Af Aftap ke ur		SLAK ANALYSE FeO	Cao	S	SiO2	Al2O3	TiO2	MnO	K2O	MgO	BASICITEIT	corr
14-08 18:06	.	4381-W	0.23	38.58	0.93	36.22	12.84	1.01	0.21	0.61	9.94	1.34	1.30
14-08 18:25	.	4382-N	0.82	39.07	0.89	35.30	13.04	0.91	0.20	0.40	9.93	1.39	1.35
14-08 13:25	.	4380-N	0.27	38.80	0.89	36.13	12.82	1.08	0.23	0.50	9.87	1.35	1.35
14-08 11:10	.	4379-W	0.24	38.43	0.99	36.11	13.12	1.00	0.20	0.63	9.86	1.34	1.33
14-08 09:09	.	4378-N	0.27	37.90	0.92	36.30	13.30	1.07	0.25	0.54	9.92	1.32	1.33

Op de plekken met de dikste ertslagen en de minste doorgassing zal directe reductie het meeste FeO moeten omzetten tot ijzer. In het algemeen is dit tegen de wand of in de buurt van de wandzone.

4.5. Overige reductiereacties.

4.5.1. Silicium reacties

Het SiO_2, de bron van het silicium, zit in grote hoeveelheden in kooks- en kolenas en in de ertsen. Per ton ijzer lost er ca. 65 kg SiO_2 (30 kg Si) in de slak en 4 kg Si (8,6 kg SiO_2) in het ijzer met een Si% van 0,4 op.

Te veel Si in ijzer is ongewenst in het staalproces. Een overmaat aan Silicium (> 1%) verstoord de basiciteit van de convertor slak. Dit verkort de levensduur van de vuurvaste bemetseling.

Daarbij geeft het ook warmte af bij verbranding (endotherme reactie) en moet men er meer kalk (CaO) voor doseren om dit te compenseren. Dit veroorzaakt een grotere afvalstroom aan slak.

Er is vrije kalk nodig om ook de andere ongewenste elementen op te kunnen nemen tijdens de staalraffinage, te veel silicium belemmert dit. Het is dus van belang de hoeveelheid Si in het ruwijzer binnen de afgesproken grenzen te houden.

Sensitivity: general

Het aanwezige silicium verdeelt zich dus tussen ijzer en slak afhankelijk van een aantal omstandigheden;

1. Vorming van SiO-gas voor de vormen.

SiO_2 is chemisch gezien een hele stabiele verbinding; er is veel warmte voor nodig om het SiO_2 te ontleden. De eerste ontledingsstap gebeurt in de raceway; waar het SiO_2 ontleedt tot SiO-gas. Deze reactie is zeer gevoelig voor de vlamtemperatuur; hoe hoger de vlamtemperatuur des te meer SiO-gas er vormt.

$$SiO_2 + C \rightarrow SiO + CO$$

Daarnaast is de vorming van het SiO-gas afhankelijk van het as% van kooks en kolen. Hoe lager het as% hoe minder SiO-gas er kan vormen.

Het SiO-gas ontstaat niet uit de SiO_2 fractie in de slak, maar alleen uit de hete kooks- en kolenas. Verdere reductie van SiO gebeurt door koolstof dat al opgelost is in het ijzer ;

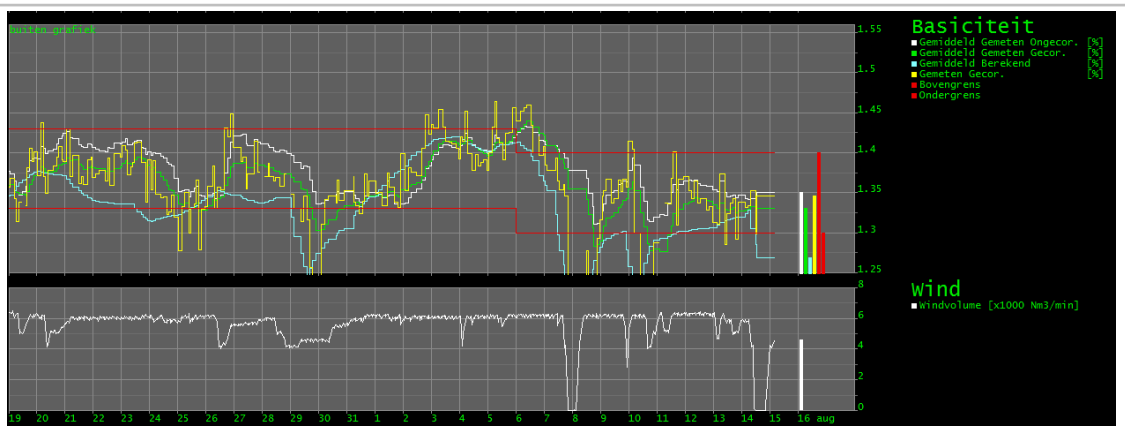
$$SiO + C_{ijzer} \rightleftharpoons Si_{ijzer} + CO.$$

2. Verdeling Si over de ijzer- en slakfase.

IJzer met een Si percentage van 0,4% bevat 4,0 kg Si/TonRIJ, omgerekend was dit 8,64 kg SiO_2. In de slak zit 32,5% SiO_2 Bij een slakvolume van 200 kg/ton ijzer is dat 65 kg.

Van de totale hoeveelheid Si zit dus 12% in het ijzer en 88% in de slak.

De verdeling van SiO-gas over ijzer en slak hangt onder andere af van de "afdruiplengte" van het ijzer; hoe hoger de smeltzone boven de vormen ligt des te langer het ijzer onderweg is van de onderzijde smeltzone tot aan de vormen, des te meer gelegenheid er is om Si op te nemen.



Op de TOON schermen voor de slakanalyse staat daarom een kolom voor de gemeten basiciteit en één voor de gecorrigeerde basiciteit. De laatste is een berekening gecorrigeerd voor het gemeten Si % in het ijzer. Grote verschillen zul je zien rond langdurig afblazen en stilstanden.

Dat verklaart ook de relatie tussen kooksinzet (kooksverbruik) en Si;

bij een hoger kooksverbruik stijgt de ligging van de smelt- en verwekingszone in de oven wat de afdruiplengte van het ijzer verlengd. Dit geeft het ijzer meer tijd om Silicium en temperatuur op te nemen.

Dezelfde relatie geldt voor de vlamtemperatuur en het Si gehalte van het ijzer, een hoge T-vlam zorgt voor een hoger liggende smeltzone en daarmee een grotere afdruiplengte.

Hoewel Si in het ijzer 'de' maat is voor de thermische toestand van de oven is het ook altijd een mengsel is van "koud ijzer" (dat met een kortere afdruiplengte in de wandzone is gemaakt) en warm, hoog Si ijzer (meer in centrum van de oven geproduceerd).

3. De her-oxidatie van gevormd Si_{ijzer} tot SiO_2 voor de vormen en in de haard.

Vanuit de staalbereiding is bekend, dat in de eerste minuten van het zuurstofblazen in het convertorproces alle Si uit het ijzer verbrandt. Dat zal in de hoogoven als ijzer voor de vormen in contact komt met zuurstof niet anders zijn. Ook in de haard kan door het, in de slak, aanwezige FeO het Si in het ijzer terug oxideren tot SiO_2. Vandaar dat bij donkere slak (FeO in de slak) een laag Si in het ijzer hoort.

Sensitivity: general

4.5.2. Zwavel reacties

Bij het vergassen van de kooks gaat de in de kooks aanwezige zwavel (S) over in CS_2, SiS_2 en COS door reactie met C, SiO_2 en CO. Deze verbindingen zijn alleen niet erg stabiel. Zodra de temperatuur van het gas lager komt gaan ze over in CaS door contact met het CaO in de lading. Gelijktijdig lost een deel van de zwavel op in de ijzerdruppels. De zwavel komt zo in de haard terecht en verdwijnt met de slak en het ijzer.

De beheersing van het zwavelgehalte in het ijzer is van groot belang, omdat binnen een goed lopend hoogovenproces de ontzwaveling door de slak sneller, goedkoper, beter en makkelijker gaat dan bij de staalbereiding in de staalfabriek. Naast de slaksamenstelling (voldoende basisch) is ook het contact tussen ijzer en slak (in het aftapgat en de steek) van grote invloed. Daarom streeft men in IJmuiden naar een slakdekking van 90 % of hoger tijdens de aftappen.

De ontzwavelingsreactie in de hoogoven verloopt als volgt:

$$FeS + CaO + C \rightarrow Fe + CaS + CO$$

Meer dan 90% van de zwavel komt in de slak terecht.

Door de hoge temperatuur van de slak en de hoge percentage zwavel zal er in het ovenhuis gemakkelijk zwaveldioxine of SO_2 damp ontstaan. Door de ovenhuisafzuiging en de aanzuigende werking van de INBA condensatietorens zal de overlast bij granuleren van de slak beperkt zijn.

Als de slak echter naar de droge put gaat of als er een afdekplaat niet geplaatst is zal de hinder snel toenemen. Het dragen van een SO_2 meter is dan ook verplicht.

Zwaveldioxide is een kleurloos gas met een scherpe karakteristieke reuk. Het werkt al bij lage concentraties al irriterend op de luchtwegen/longen en vormt in vochtige lucht zwaveltrioxide (SO_3), een verbinding waaruit zich in water zwavelzuur vormt.

De MAC-waarde van SO_2 is 2 ml/m³ of 5 mg/m³.

Een tweede ‘bijproduct’ van de zwavel in de slak is het ontstaan van waterstofsulfide of H2S tijdens het granuleren. Ook dit is een sterk ruikend (geur van gepelde eieren) en giftig gas en werd daarom tot 2014 afgevoerd met hoge schoorstenen naar de buitenlucht.

In 2014 is bij Hoogoven 7 een begin gemaakt met het plaatsen van condensatietorens omdat de overheid de lozing in de lucht niet langer accepteert. Medio 2016 waren alle tapkanten bij HO 7 voorzien van een emissievrije granulatie.

Sensitivity: general

4.5.3. Fosfor reacties

Vrijwel alle fosforoxide (P_2O_5) in de ertsen reduceert tot fosfor dat oplost in het ijzer. Fosfor maakt staal bros en de staalbereiding moet het verwijderen. Het fosforgehalte van het erts is van groot belang voor de commerciële waarde van het erts.

$P_2O_5 + 5C \rightarrow 2P + 5CO$ 97 à 98% in ijzer

4.5.4. Mangaan reacties

Mangaanoxide (MnO), reduceert maar gedeeltelijk waardoor een deel in het ijzer en een deel in de slak op zal lossen. Ditzelfde geldt voor Siliciumoxide (SiO_2).

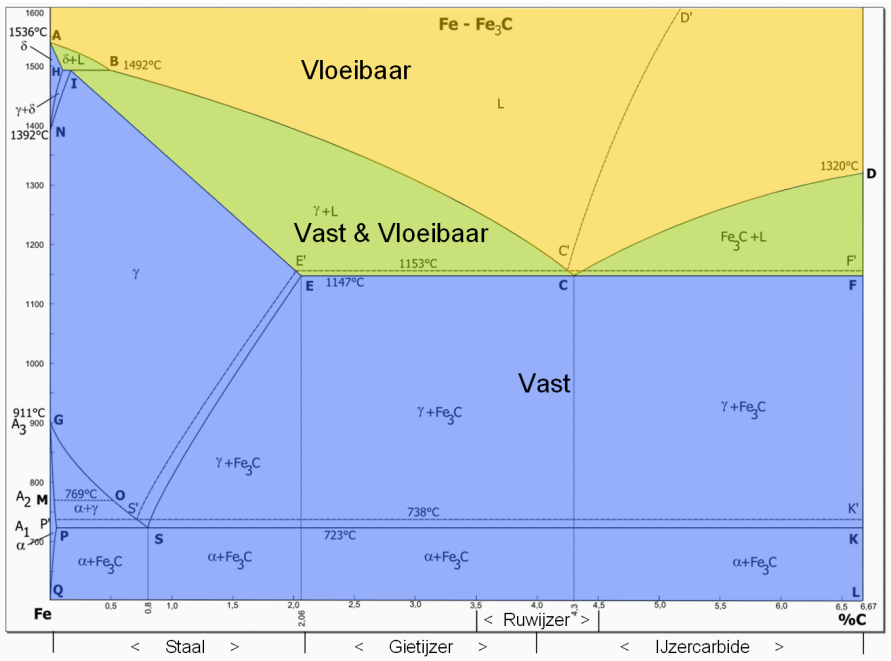
$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$ ca. 12% in ijzer

$MnO + C \rightarrow Mn + CO$ ca. 83% in ijzer

Onder andere de slaksamenstelling en -temperatuur beïnvloeden de verdeling over slak en ijzer. Bij oplopende temperaturen verschuiven de evenwichten naar rechts, waardoor in het ijzer rijker is aan Silicium en Mangaan. Mangaan en de ruwijzertemperatuur reageren beiden sneller op proceswijzigingen dan het silicium in het ruwijzer. Het zijn dan ook goede indicatoren voor de thermische toestand van het proces..

4.5.5. Koolstof reacties

Het laatste element in de ijzerfase is koolstof (C). Dit lost gemakkelijk op in het vloeibare ijzer tot dat het ijzer met koolstof verzadigd is. De concentratie koolstof in het ruwijzer is 4,5 à 4,7%. Er is geen mogelijkheid om het koolstofgehalte in het ijzer te beheersen.



Sensitivity: general

4.6. Gasreductie of indirecte reductie in de onder oven.

4.6.1. Mechanisme van de gasreductie.

De reductie stappen van hematiet via magnetiet en wüstiet tot ijzer bij temperaturen boven 550° C zijn bekend, als het gaat om de ligging van de evenwichten. De reactiesnelheden zijn alleen maar uit proeven en testen te bepalen.

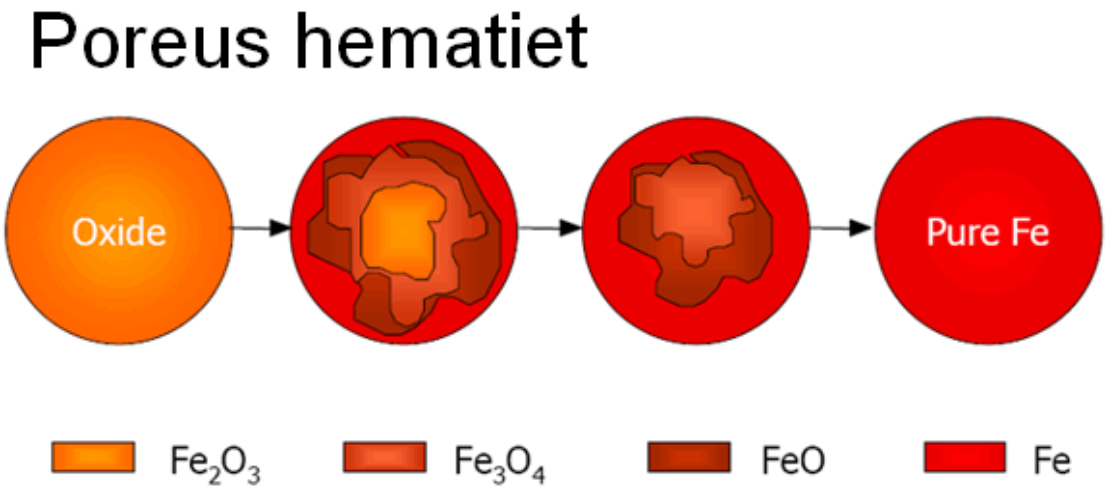
De belangrijkste kenmerken van de reactie snelheid van de ijzeroxidereductie zijn het beste uit te leggen aan de hand van het voorbeeld van één enkel brok hematieterts.

In dit vereenvoudigde systeem bestaat de reactie uit drie stappen:

1. transport van gas (CO en H_2) vanuit de gasfase naar het oppervlak van het erts.
2. chemische reacties aan het oppervlak tussen erts en gas.
3. afvoer gasvormige producten (CO_2 en H_2O).

Als de reactie plaatsvindt, zal het oppervlak van het erts bedekt raken met een laagje poreus product omdat de gevormde mix van ijzer en ijzeroxides minder volume inneemt dan het oorspronkelijke hematiet. Er zal dan ook transport van het reductiegas door de poriën van de gevormde vaste produkten plaatsvinden.

De verschillende stadia zijn aangegeven in onderstaande figuur

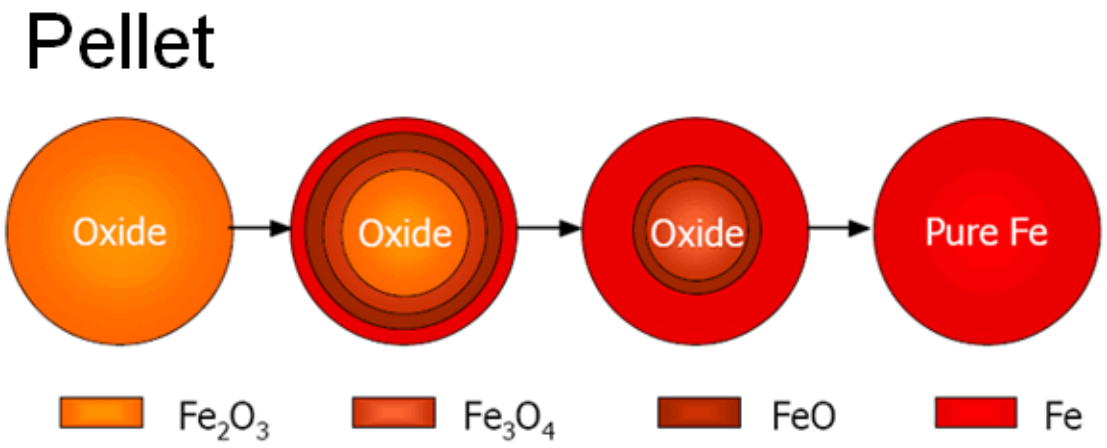


Er bestaan tussen hematiet en ijzer nog twee oxides, magnetiet en wüstiet. Dit betekent dat de produktlaag op het erts niet perse homogeen hoeft te zijn en ook dat er meer dan één type reactie tegelijkertijd in een ertsklomp kan plaatsvinden, afhankelijk van de specifieke “porositeit”.

Sensitivity: general

4.6.1.1. Belang porositeit.

Een pellet of stukje sinter bestaat uit kristallen, die zodanig met elkaar verbonden zijn, dat de structuur niet echt dicht is, maar poriën bevat. De reacties hoeven daardoor niet op scherp-bepaalde oppervlakten plaats te vinden.



De porositeit van pellets is 26 - 30%; stukerts en sinter hebben een porositeit van 5 - 20%. Sinter is een product met een open structuur. De afstand van buitenzijde tot het midden van de sinter is klein. Dit verklaart voor een deel de goede reduceerbaarheid. Niet alleen de porositeit, maar ook de vorm van de poriën is van belang.

4.6.1.2. Belang gassamenstelling.

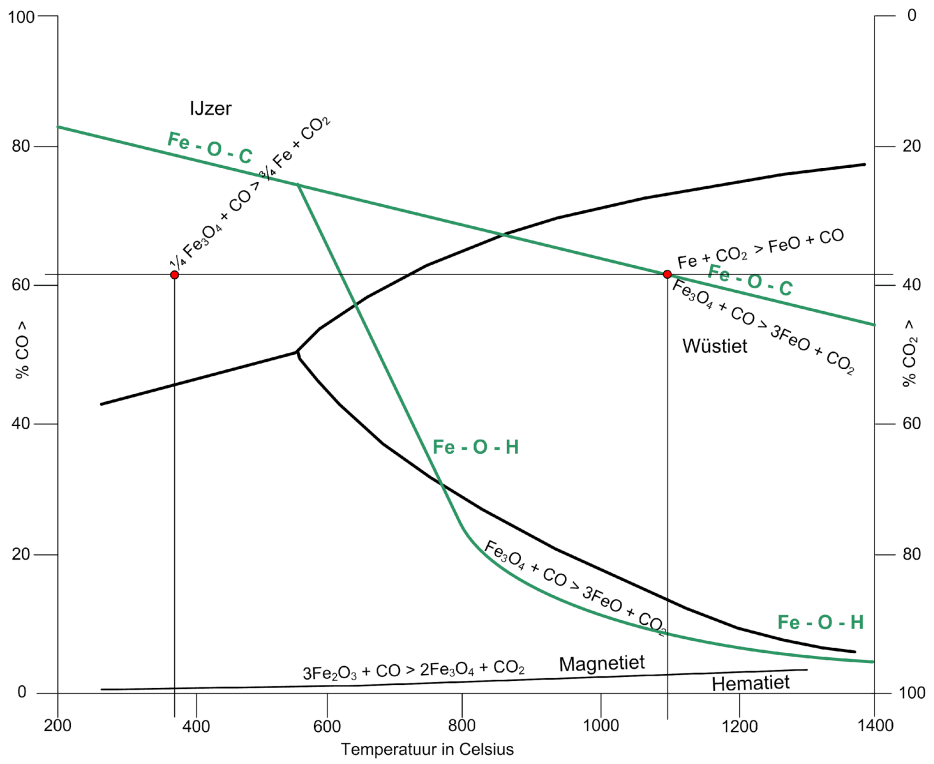
De gassamenstelling en de aanvoersnelheid van het gas hebben een grote invloed op de reactiesnelheid. Hoe hoger het gehalte aan CO of H_2, des te sneller zal het gas het ijzeroxide reduceren.

CO en H_2 reductie kent onderling twee grote verschillen;

1 waterstof reductie verloopt gemakkelijker dan CO bij temperaturen boven 817°C, terwijl het omgekeerde geldt bij lagere temperaturen.

2 de reactiesnelheid ligt hoger met waterstof. De indringdiepte is groter als gevolg van de kleinere afmeting van een H_2 molecuul.

Sensitivity: general



4.6.1.3. Belang gassnelheid.

Verder is een snelle afvoer van de gevormde gasvormige producten (CO_2 en H_2O) van belang omdat deze het verdere verloop van de reacties vertragen. Voldoende stroom-snelheid van het gas zorgt daarvoor.

4.6.1.4. Belang gastemperatuur.

Een hogere temperatuur veroorzaakt een grotere beweeglijkheid van de atomen en daarmee een grotere reactiesnelheid. Daar tegen over staat dat de temperatuur de porositeit van de oxides als van het ijzer beïnvloedt.

In het algemeen geldt dat bij hogere temperatuur het wüstiet minder poreus is. Nog belangrijker is dat de ijzeroxides sinteren en daardoor een grotere dichtheid krijgen bij temperaturen boven de 700°C. Zodra er zuurstof van het ijzeroxide verwijderd is en het erts gaat sinteren en krimpen, zal dit de reductie van het erts door het gas vertragen en daarmee de reactiesnelheid verlagen.

Sensitivity: general

4.6.1.5. Belang korrel binding.

De binding van de ertskorrels heeft invloed op de sterkte van sinter of pellets en voor het verloop van de reductie. Tijdens het sinter- en pelletproces ontstaan er bindingen tussen elkaar rakende ertskorrels op twee manieren: directe binding door her-kristallisatie van het hematiet en door gesmolten slak, ontstaan uit ganggesteente en toeslagstoffen. De soort binding beïnvloedt het voor reductie beschikbare oppervlak.

Directe binding veroorzaakt een open structuur, waarbij het hematiet makkelijk toegankelijk is voor het reductiegas.

Slakverbindingen spelen vooral in sinter een belangrijke rol. Het veroorzaakt een verkleining van het beschikbare reductie oppervlak en dat zorgt voor een verlaging van de reductiesnelheid. Daarnaast beïnvloedt het ook de druksterkte van de sinter.

.

4.6.1.6. Belang zwelling.

Pellets kunnen in volume toenemen tijdens het reduceren; dit heet "zwellen" van pellets. Dit probleem komt niet voor als er voldoende goede slak in de pellets zit met een theoretische smeltemperatuur die niet onder de brandtemperatuur van de brandmachine mag komen.

Alkaliën in het gas kunnen het zwellen verergeren.

4.7. Gasreductie versus koolstofreductie.

De warmtebehoefte van de directe-koolstof-reductie maakt deze reactie niet per definitie ongewenst in vergelijking met indirecte-gas-reductie, waarbij veel warmte vrijkomt.

Onderstaande berekeningen gelden voor het extreme geval waarbij hematiet volledig overgaat in ijzer, eerst door CO en vervolgens door vaste koolstof.

De reactie voor gasreductie is:

de CO is afkomstig van kooks,	> Fe_2O_3	+ 3CO		⇒	2Fe +		$3CO_2$
bij een CO/CO_2-verhouding 1 geldt	> Fe_2O_3	+ 6CO		⇒	2Fe + 3CO		+ $3CO_2$
de CO komt van kooks	>	6C	+ $3O_2$	⇒	6CO		
samengevat	> Fe_2O_3	+ 6C	+ $3O_2$	⇒	2Fe + 3CO		+ $3CO_2$
En daarmee per mol Fe	> $½Fe_2O_3$	+ 3C	+ $^3/_2O_2$	⇒	Fe	+ $^3/_2CO$	+ $^3/_2CO_2$

Per gevormde mol ijzer zijn er dus 3 molen koolstof nodig en voor 1 ton Fe $^{36}/_{56}$ ton koolstof (± 600 kg/TRIJ). Ook levert gasreductie een groot warmte-overschot op.

Onder in de oven zal de koolstofreductie het FeO reduceren:

	> 2FeO	+ 2C	⇒	2Fe	+	2CO
het gevormde CO reduceert hematiet	> Fe_2O_3	+ 2CO	⇒	2FeO	+ CO	+ CO_2
samengevat	> Fe_2O_3	+ 2C	⇒	2Fe	+ CO	+ CO_2
En daarmee per mol Fe	> $½Fe_2O_3$	+ C	⇒	Fe	+ $^1/_2CO$	+ $^1/_2CO_2$

Per mol ijzer is dus 1 mol koolstof nodig en per ton ijzer $^{12}/_{56}$ ton koolstof (± 200 kg/TRIJ). Koolstofreductie kost dus maar een derde van de hoeveelheid koolstof vergeleken met gasreductie. Helaas kost het daarbij warmte in plaats van dat het warmte oplevert.

Ideaal is het om beide reductievormen gecombineerd te hebben zodat een deel van de warmteoverschot dat ontstaat bij de gasreductie, gebruikt wordt voor de warmtebehoefte van de koolstofreductie.

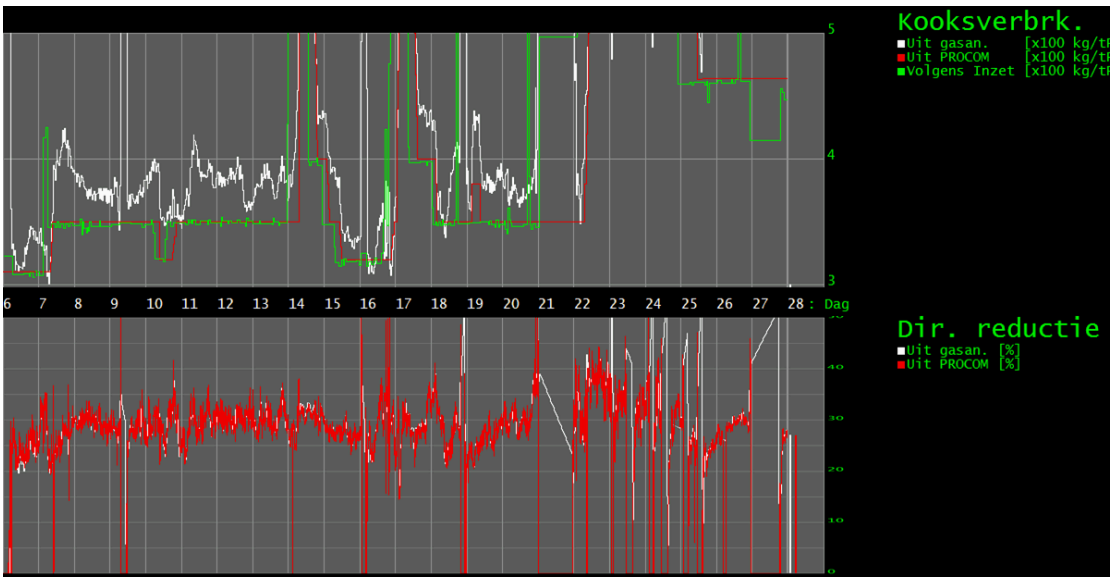
In de praktijk vinden beiden ook plaats; $^2/_3$ van de totale reductie is gasreductie en $^1/_3$ is koolstofreductie waarbij het gas dat geproduceerd bij de koolstofreductie daarna deel neemt aan de gasreductie.

Voor de praktijk is het van belang dat bij de directe reductie extra CO- gas gevormd wordt, terwijl bij de gasreductie CO uit het gevormde gas wordt omgezet tot (niet reducerend) CO_2. Neemt het percentage koolstofreductie in de oven toe, dan stijgt ook het percentage (CO + CO_2) in het topgas en daarmee het kooks/kolen verbruik.

Sensitivity: general

In het voorbeeld op de volgende pagina is een zeer onstabiele periode bij HO 7 (feb. 2013) te zien met veel gebruik van de X-knop en kooksverbruik aanpassingen. De oorzaak voor de vele KVB aanpassingen was onder andere problemen met het vuurvast in de haard.

Sensitivity: general


Kooksverbrk.
Uit gasan.
Uit PROCOM
Volgens Inzet
Dag
Dir. reductie
Uit gasan. [%]
Uit PROCOM [%]

817 Koleninjectie totalen (24 uur)
Som
Kolen gemeten [x100 ton]
Kolen setp. - X-deel [x100 ton]
Transportlucht [x10 Nm3/min]
Si Voortsch. Gem. [/10 %]
Reductie tekort kolen [ton]
X factor [kg/tonRY]
Positief = te weinig kolen
Negatief = te veel kolen
Kolen Werkelijk [x10 ton/uur]
Kolen setpoint [x10 ton/uur]
Kolen setp. - X-deel [x10 ton/uur]
Kolen setpoint [x10 kg/tonRY]
Reductie inhaaltijd [x10 min]
Wind
Windvolume [x1000 Nm3/min]
1 feb 2013 6:00 - 1 mrt 2013 6:00

4.8. Slakken

4.8.1. Slaksamenstelling en slakvorming.

4.8.1.1. Slaksamenstelling.

Het ganggesteente van de grondstoffen dat geen ijzeroxide bevat tappen we in de vorm van slak uit de hoogoven. Deze slak voert de ongewenste elementen grotendeels af.

Daarvoor moet de slak wel aan een aantal eigenschappen voldoen:

- vloeibaarheid, het smeltpunt (de liquidustemperatuur) van de slak moet voldoende laag liggen;
- de viscositeit, de slak moet goed uit de oven en door de goot stromen;
- ontzwavelingscapaciteit, de slak moet zo goed mogelijk ontzwavelen;
- opnemend vermogen van alkaliën moet voldoende groot zijn;
- voor onze omstandigheden kan hieraan nog worden toegevoegd dat de kwaliteit van de slak zodanig moet zijn dat deze bruikbaar is voor de cementfabricage.

Omdat deze verschillende elementen een strijdige invloed op elkaar hebben, is er altijd sprake van een compromis hoe de slaksamenstelling eruit ziet.

4.8.1.2. Slakbestanddelen.

De voornaamste slakbestanddelen zijn: CaO - MgO – SiO_2 – Al_2O_3, die ca. 96% van de slakhoeveelheid uitmaken. De rest bestaat uit TiO_2, FeO, MnO, S, Na_2O en K_2O.

De slakbestanddelen komen in de grondstoffen niet in de gewenste verhouding voor. Daarom voegen we toeslagstoffen toe via de sinter, de pellets of rechtstreeks vanuit de toeslagbunkers in de hoogoven.

De CaO-brenger is kalksteen die hoofzakelijk via de Sinter binnenkomt. Als MgO en SiO_2-brenger olivijn [Pellets] voor het op peil brengen van het Al_2O_3 vuurvaste restmaterialen.

De slaksamenstelling bij Hoogovens is:

CaO	36 %
MgO	11 %
SiO_2	32%
Al_2O_3	17 %

Sensitivity: general

Hoogoven 7 WOENSDAG 15-AUG-2018 11:35:27

1881 slakanalyse (per wacht)

Dag	W	Afk.	FeO	CaO	S	SiO2	Al2O3	TiO2	MnO	K2O	MgO	Basici (ongec)
14	N	.										
14	M	.	0.82	39.07	0.89	35.30	13.04	0.91	0.20	0.40	9.93	1.39
14	O	.	0.25	38.60	0.94	36.15	12.93	1.03	0.21	0.58	9.89	1.34
13	N	.	0.27	38.00	0.94	35.88	13.66	1.02	0.23	0.51	10.02	1.34
13	M	.	0.26	38.06	0.95	35.86	13.59	1.03	0.23	0.58	9.96	1.34
13	O	.	0.29	38.15	0.98	35.66	13.66	1.00	0.23	0.61	10.02	1.36
12	N	.	0.29	37.83	0.93	35.66	13.97	1.03	0.25	0.53	10.07	1.34
12	M	.	0.27	38.05	0.95	35.72	13.65	1.04	0.23	0.53	10.17	1.35

De basiciteit van de slak volgt bij Hoogovens uit de verhouding $\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$

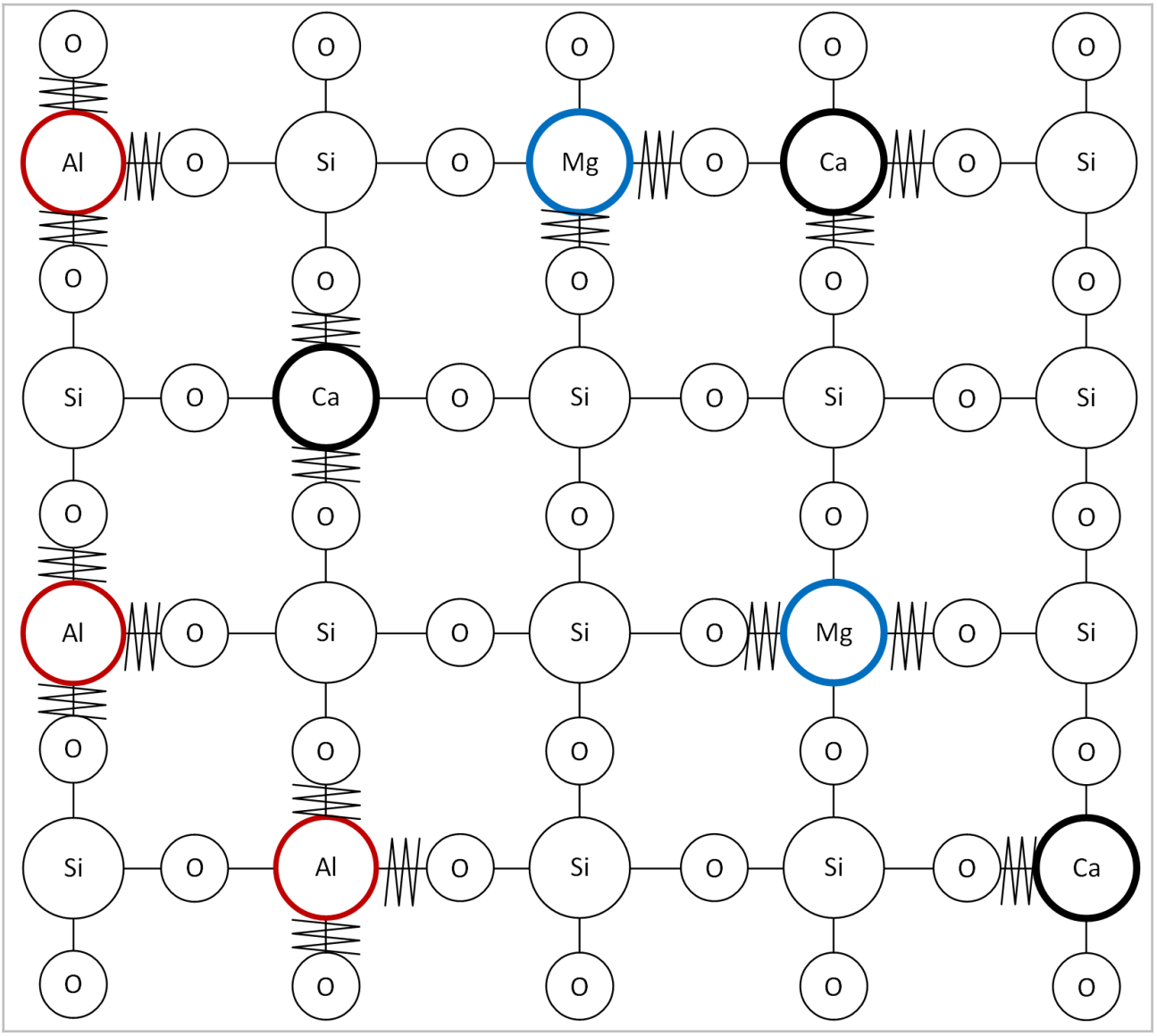
Gewerkt wordt met een basiciteit van 1,30 tot 1,50.

4.8.1.3. Slakstruktuur.

In SiO_2 heeft het Si-atoom de mogelijkheid om met 4 zuurstofatomen te binden en het zuurstof heeft de mogelijkheid om met 2 Si-atomen te binden. Dit betekent dat SiO_2 in vaste toestand (zand) ketens kan vormen.

Als het SiO_2 smelt blijven die ketenvormende eigenschappen bewaard maar Ca- en Mg-atomen kunnen met twee zuurstofatomen binden en daarmee de keten verbreken. Een Al-atoom kan met 3 zuurstofatomen binden en is dus ook ketenvormend, zij het veel zwakker dan het Si-atoom.

Sensitivity: general


O
Al
Si
Mg
Ca
Si
Ca
Si
Si
Si
Al
Si
Si
Mg
Si
Si
Al
Si
Si
Ca

4.8.2. Ontzwavelingscapaciteit.

De zwavel bindt vooral aan CaO en MgO;.

$$CaO + C + FeS > CaS + Fe + CO$$
$$MgO + C + FeS > MgS + Fe + CO$$

De hoeveelheid CaO + MgO die in de slak aanwezig is bepaalt dus de ontzwavelingscapaciteit van de slak. Daarmee is de ontzwavelingscapaciteit afhankelijk van de basiciteit:

$$\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$$

Hoe hoger deze verhouding en de slakhoeveelheid, hoe beter de ontzwaveling. Verder blijkt dat ook het % Si in het ruwijzer van invloed is op de ontzwaveling. Hoe hoger het % Si, hoe beter de ontzwaveling. Dit is zowel een temperatuurs- als een basiciteitseffect.

4.8.3. Liquidus temperatuur en viscositeit.

Naast de basiciteit van de slak is ook de Liquidus temperatuur en viscositeit van de slak van grote invloed op de ontzwaveling. (contact mogelijkheid)

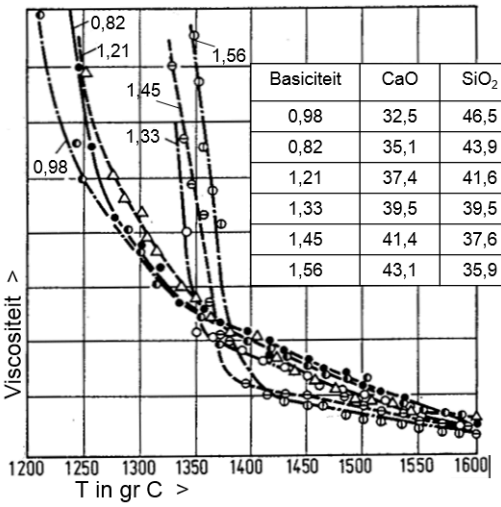
De Liquidus temperatuur is de temperatuur waarbij de slak helemaal vloeibaar is. Een slak die bij de in de oven heersende temperatuur niet vloeibaar is kan niet uit de oven verwijderd worden en de slak kan zijn ontzwavelende taak pas uitvoeren als die slak bij de in de oven heersende temperatuur goed vloeibaar is.

Bovendien ontzwavelt een dunnere slak beter dan een taaiere.

Een goede vloeibaarheid van de slak is ook van belang voor een goede ovengang. Hoe visceuser de slak is, hoe moeizamer het gas de smelt & verwekings zone zal passeren wat zorgt voor een slechter daalgedrag. De slak zal slecht uit de oven stromen en zal meer slakafzettingen in de ren goot veroorzaken.

De liquidus temperatuur is bij een gegeven basiciteit te beïnvloeden door een juiste combinatie van Al_2O_3 en MgO.

Sensitivity: general



Basiciteit	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3
0,98	32,5	46,5	13	8
0,82	35,1	43,9	13	8
1,21	37,4	41,6	13	8
1,33	39,5	39,5	13	8
1,45	41,4	37,6	13	8
1,56	43,1	35,9	13	8

4.9. Slakvorming in de hoogoven.

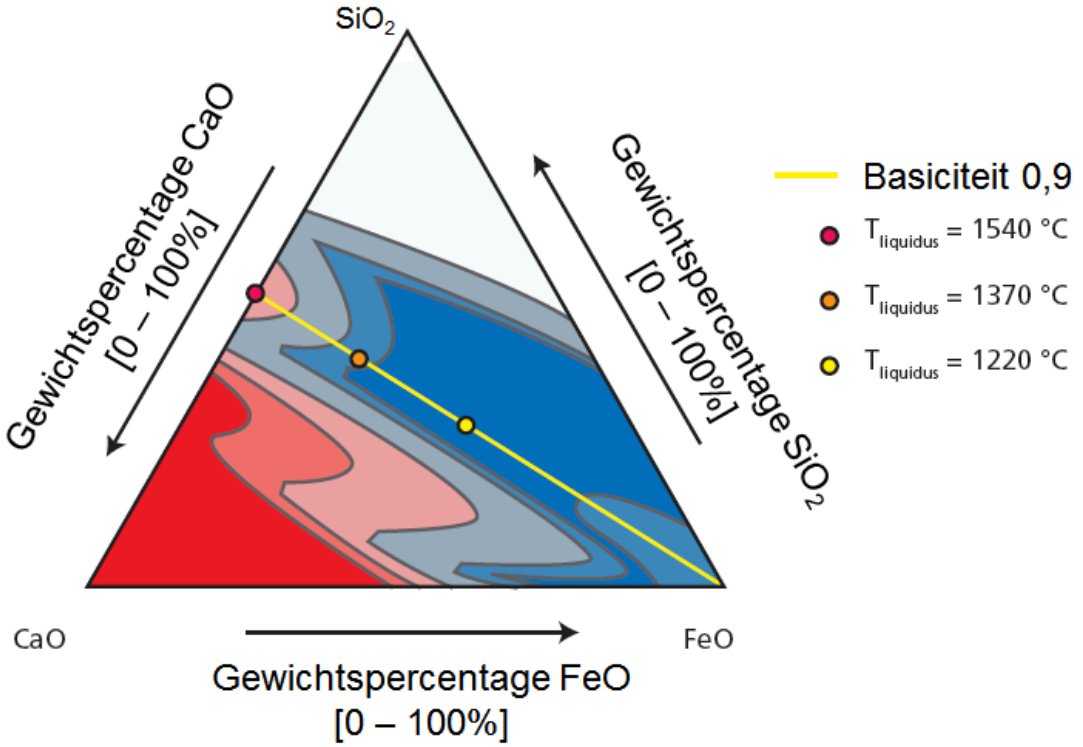
Bij de vorming van de hoogovenslak zijn drie stadia te onderscheiden:

- de primaire slak; die vormt zodra erts begint te smelten.
- de rustslak; die zich in de druppelzone vormt.
- de eind of "haard"-slak; de slak die uit de hoogoven komt.

<u>Primaire slak.</u>

De primaire slak is een uitvloeisel van de möller zonder de invloed van kooks en kolen. Het bestaat uit systemen met lage smelttemperatuur, d.w.z. mengsels van CaO, SiO_2 en Al_2O_3, waarin veel FeO is opgenomen.Bij optimale FeO aandelen liggen de laagste smelttemperaturen rond 1100 à 1200°C.

Sensitivity: general



De directe reductie verwijdert later/lager in de oven de FeO weer uit de slak. Dit kan ertoe leiden dat de aanvankelijk gevormde slak steeds taaier wordt en zelfs opnieuw kan stollen.

<u>Rustslak.</u>

In de rust verandert de samenstelling van de slak: uit de kolen- & kooksas komen de componenten SiO_2 en Al_2O_3 in de slak terecht en de FeO verdwijnt uit de primaire slak. Dit zorgt voor een slak met een hogere liquidus temperatuur dan de primaire slak.

<u>Eind- of "Haard" slak.</u>

De haard is de opvangbak van de vloeibare ijzer- & slakdruppels. Hier vindt menging plaats en vormt zich de slak zoals we die uit de oven tappen.

Sensitivity: general

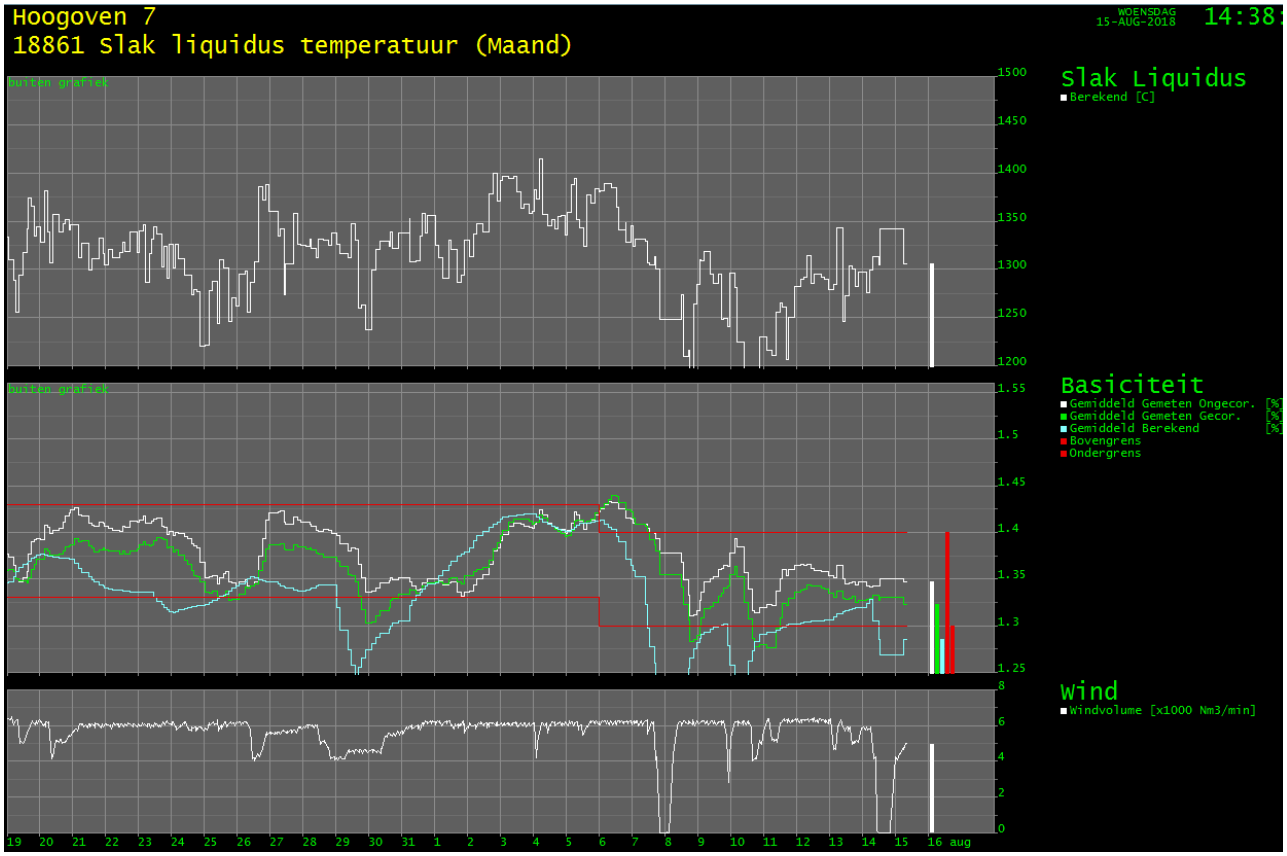
4.10. Slakvoering bijzondere omstandigheden.

Het hoogovenproces is bijzonder gevoelig voor de slakvoering. Dit komt vooral omdat de slaksamenstelling sterk varieert met het Si % in het ijzer: hoe meer Si in het ijzer, hoe minder SiO_2 in de slak met als resultaat een hogere slakbasiciteit.

Het Si in het ijzer varieert bij;

- het aanblazen
- na afregelen
- na een stilstand

In het diagram kun je de gevolgen van een variërend Si gehalte voor de liquidestemperatuur van de slak aflezen.

Een slakbasiciteit hoger dan 1.80 komt niet meer uit de oven en vormt dan een slakaanzetting, speciaal als de smeltzone laag ligt.

Om deze risico´s te beperken zullen we bij stilstanden en procesomstandigheden met een verhoogd risico een extra zure moller rijden; dit is een moller met extra SiO_2 in de vorm van het Tazadit. Dit is een hematiet stukerts met veel SiO_2 verdeeld in de structuur (25 - 35%).