

**Die Feuerfest-Challenge für eine
wasserstoffbasierte Stahlproduktion**

Unser Beitrag zur Klimaneutralität

Dr. A. EL Gammal, Dr. B. Kohnen, Dr. M. Weinberg,
thyssenkrupp Steel Europe AG, Duisburg

Um bis 2045 klimaneutral Stahl zu produzieren, sollen die derzeitigen Hochöfen der tkSE sukzessive durch wasserstoffbetriebene Direktreduktionsanlagen mit angeschlossenen Einschmelzern ersetzt werden. Produkte sind Roheisen und eine dem Hochofenprozess ähnliche Schlacke. tkSE wird im ersten Schritt die Produktion von 2,5 Millionen Tonnen Roheisen pro Jahr auf Wasserstoff umstellen.

Für die Feuerfesttechnologie ist diese Transformation herausfordernd. Zur Untersuchung und Entwicklung neuer feuerfester Werkstoffe hat tkSE bereits 2019 gemeinsam mit Universitäten, Feuerfestherstellern und Laboren erste Forschungs- und Entwicklungsprojekte gestartet.

Der Vortrag untersucht den feuerfesten Verschleiß und die Korrosion durch H_2 , die in der bereits laufenden Claus Anlage und den Cowpern unter Wasserstoffatmosphäre und Mischgasatmosphären aus Wasserstoff und Erdgas mit niedrigen H_2 Gehalten auftreten. Im Rahmen des Kosortialprojektes "RUHL" wurden feuerfeste Betone und Steine verschiedener Hersteller einer 100%igen H_2 Atmosphäre bei $1400^\circ C$ 200 Stunden lang ausgesetzt. Hierbei zeigte sich ein z.T. erheblicher Gewichts- und Festigkeitsverlust durch SiO_2 - Schwund infolge der H_2 Korrosion.

Im zweiten Prozessschritt der neuen Anlagentechnik wird in unter reduzierenden Bedingungen arbeitenden Smeltern das DRI eingeschmolzen. Dieses Verfahren ist unüblich, es erfordert angepasste feuerfeste Werkstoffe.

Zur Untersuchung wurden Tiegel aus potenziell anwendbaren feuerfesten Betonen mit Schlacke und DRI befüllt und einem Aufschmelzprozess ausgesetzt. Die vorgestellten Verschleißbilder von Infiltration bis hin zum Tiegelriss zeigen, dass auch hier erhebliche Entwicklungsarbeit zu leisten ist.

1. EINLEITUNG

Zukünftig wird bei tkSE AG ein Hochofen durch eine DR (Direct Reduction) Anlage ersetzt, in deren Anschluss zwei Smelter das direkt reduzierte Eisen einschmelzen. Dabei werden in einer Anlage 2,5 Mio. Tonnen CO_2 reduzierten Roheisens hergestellt. Aufgrund der besonderen Randbedingungen hat sich tkSE entschieden, anstelle der sonst üblichen Elektrolichtbogenöfen Submerged Arc Furnace (SAF) bzw. ESF (Electric Smelting Furnace) zum Einschmelzen einzusetzen. Aufgrund der deutlich niedrigeren Energiedichte im Vergleich zu einem Elektrolichtbogenofen werden sehr große Einschmelzaggregate benötigt: die Fläche eines Smelters beträgt ca. $400m^2$

Die nachgeschaltete Stahlherstellung, also der konventionelle Konverterprozess, soll aber erhalten bleiben. Dazu ist es nötig, dass das fast kohlenstofffreie DRI im Smelter aufgekohlt wird.

Durch diese Vorgehensweise können einerseits weiterhin alle bisherigen Stahlqualitäten 1:1 ohne Qualitätsverluste am Standort Duisburg hergestellt werden. Andererseits wird die Schlacke, die beim Einschmelzen des DRI im SAF anfällt, eine der konventionellen Hochofenschlacke sehr ähnliche Zusammensetzung aufweisen, so dass deren Nutzung in granulierter Form in der Zement- und Bauindustrie weiterhin ohne Einschränkungen möglich sein wird. Es fallen durch diese Transformation also keine Schlacken an, bei denen als Nutzung nur ein Einbau im Straßenbau bleibt.

Gleichwohl stellt diese Anlagenkonfiguration tkSE vor völlig neue Herausforderungen, besonders im Hinblick auf die feuerfeste Zustellung dieser Aggregate. Dies liegt im Reduktionsgas begründet. Nach einer Übergangsphase mit einem Erdgas-Wasserstoffgemisch soll sukzessive reiner Wasserstoff als Reduktionsgas eingesetzt werden.

2. Korrosion durch Wasserstoff und Wasserdampf

Die DR-Anlage, geplant und gebaut von SMS, soll nach einer Übergangsphase erst mit einer Mischung aus Erdgas und Wasserstoff und schließlich mit 100% Wasserstoff als Reduktionsgas betrieben werden. Das DRI wird in der Anlage unter Überdruck bei Temperaturen am Gaseinlass von bis zu 1100°C hergestellt. Bei diesem Prozess fallen sowohl eine Kombination reaktiver Gase an als auch heißer Wasserdampf. Diese Kombination stellt besondere Anforderungen an die feuerfeste Zustellung.

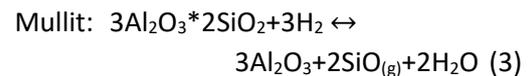
Allgemein reagieren Metalloxide mit Wasserstoff nach der Gleichung:



deren Reaktionsrichtung vom Verhältnis H_2 zu H_2O abhängig ist.

Feuerfeste Werkstoffe bestehen auch aus Metalloxiden die gemäß Reaktion (1) unterschiedlich stabil gegenüber reduzierenden Gasen sind. Bei 1000°C beträgt das Verhältnis $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ für die Reduktion von SiO_2 mindestens $1:10^6$, für Al_2O_3 mindestens 10^{10} für MgO hingegen $1:10^{13}$. Das bedeutet, das gegenüber Wasserstoff MgO stabiler, SiO_2 hingegen weniger stabil ist.

Die folgenden chemischen Gleichungen zeigen die typischen Reduktionsprodukte für Silica und silicahaltige Feuerfestoxide:



SiO_2 wird in beiden Fällen zum gasförmigen Suboxid $\text{SiO}_{(\text{g})}$ reduziert. Dies hat zur Folge, dass SiO_2 enthaltendes Feuerfest in Wasserstoffatmosphäre an Gewicht und damit oft an Festigkeit verliert. Somit ist der Gewichtsverlust einer Probe eine probate Kenngröße, um diese Form der Korrosion zu quantifizieren.

Unter sonst gleichen Bedingungen steigt die Reduktion (resp. der Gewichtsverlust) von SiO_2 mit steigendem SiO_2 Gehalt des Feuerfest, steigender Temperatur und der Zeit, Bild 1. Ein erhöhter Druck wirkt sich hingegen reduktionsmindernd aus, Bild 2.

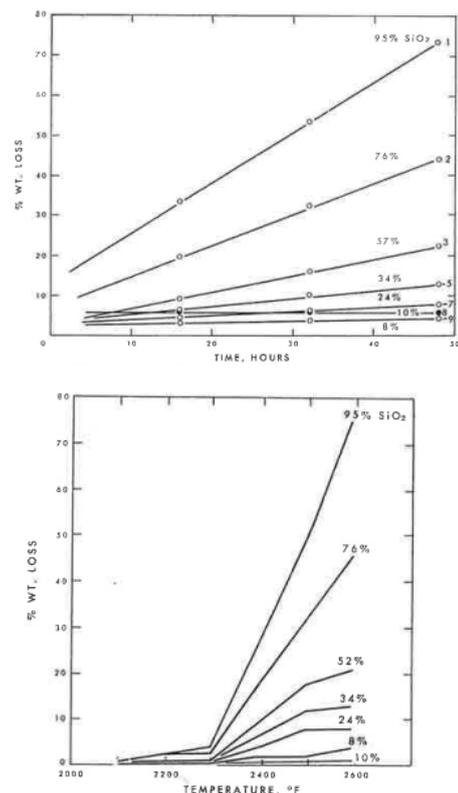


Bild 1: Zeitliche Abhängigkeit (links) und Temperaturabhängigkeit (rechts) des Gewichtsverlustes durch Reduktion von SiO_2 in 100%iger Wasserstoffatmosphäre [1]

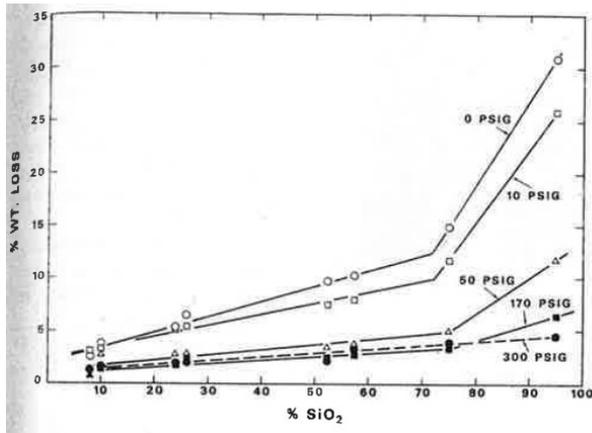


Bild 2: Druckabhängigkeit des Gewichtsverlustes durch Reduktion von SiO₂ in 100%iger Wasserstoffatmosphäre [2]

Wenn Wasserstoff als Reduktionsmittel oder Treibstoff genutzt wird, entsteht Wasserdampf. Da Wasserdampf das H₂ / H₂O Verhältnis ändert, wirkt er bremsend auf die SiO₂-Reduktion. Bild 3 zeigt, dass die SiO₂-Reduktion durch Wasserstoff ab dem Moment sogar ausbleibt, indem dem System weiterer Wasserdampf zugeführt wird.

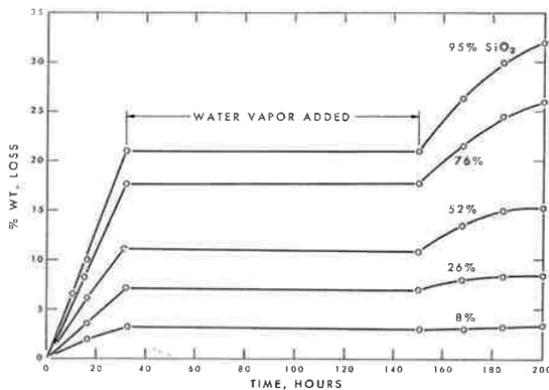
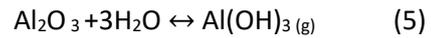
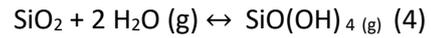


Bild 3: Einfluss von zugeführtem Wasserdampf auf den Gewichtsverlust durch Reduktion von SiO₂ in 75%iger Wasserstoffatmosphäre [1]

Trotzdem hat Wasserdampf eine zerstörende Wirkung auf feuerfeste Werkstoffe, da sich unter Wasserdampf nach den Reaktionen (4) und (5) aus Silica und Alumina gasförmige Hydroxide bilden, Bild 4.



Da auch diese Hydroxide als Gas den Werkstoff verlassen, bewirkt auch Wasserdampf eine zeit- und temperaturabhängige Gewichtsreduktion des Feuerfest.

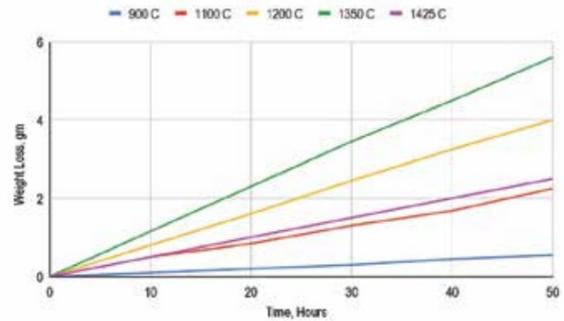


Bild 4: Feuerfestkorrosion durch Wasserdampf [8]

2.1 Ergebnisse aus der Praxis

Die maximale Temperatur in einem DRI-Schacht liegt bei ca. 1150°C direkt im Bereich der Reduktionsgaszufuhr, für die Korrosion durch Wasserstoff eher niedrige Temperaturen. Gleichwohl zeigen Beispiele aus der betrieblichen Praxis, dass auch unter diesen Bedingungen bei bereits geringen H₂ Gehalten massive korrosive Verschleißbilder entstehen. tkSE hat aus einigen Anlagen feuerfeste Werkstoffe untersucht, die dort teils viele Jahre unter diesen Bedingungen im Einsatz waren. Die hier untersuchten Proben sind Andalusitsteine mit einem SiO₂ Gehalt von 35-40%.

In der Claus-Anlage, einer Anlage zur Gasbehandlung in der Kokerei, herrschen z.T. aggressive Bedingungen. Bei Temperaturen von 1120°C und einem Wasserstoffgehalt in der Atmosphäre von 5-8% zusammen mit Wasserdampf sind die Bedingungen ähnlich denen einer konventionellen DR-Anlage. Untersuchungen an fünf Jahre im Einsatz gewesenen Feuerfestproben aus dieser Anlage

zeigen eine zum Teil massive Schädigung des Gefüges (Bild 5).

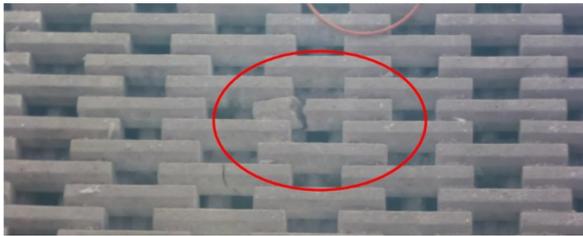
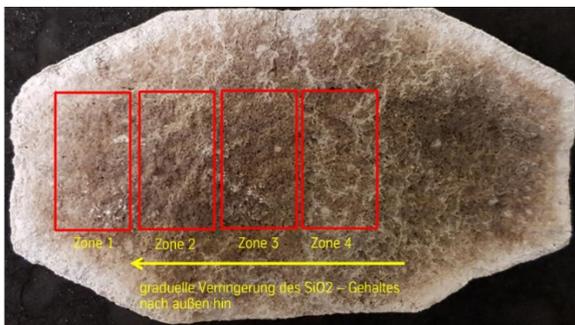


Bild 5: Durch Wasserstoffangriff zerstörter Rost in der Claus Anlage 2018

Diese Proben weisen einen ähnlichen Korrosionsschaden wie die im Vorfeld beschriebenen Korrosionsmechanismen unter bis zu 100% Wasserstoff, Bilder 6 und 7: Wasserstoff löst die silikatischen Anteile auf der heißen Seite, es reagiert mit SiO_2 zu $\text{SiO}_{(g)}$ und Wasser. Beide verdampfen aus dem Gefüge des Steins und hinterlassen Poren. Durch diese Poren kann nun erneut Wasserstoff den Stein infiltrieren und der Korrosion Vorschub leisten. Was bleibt ist ein Korundsaum an der Oberfläche sowie eine vollständige Mullitisierung bis zum Kern.



Sorte	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4
chemical analysis (loi free)				
SiO_2	32,05	36,38	37,42	37,36
Al_2O_3	64,90	61,67	60,63	60,70

Bild 6: SiO_2 Auswaschung zur heißen Seite hin (Probe aus 2018)

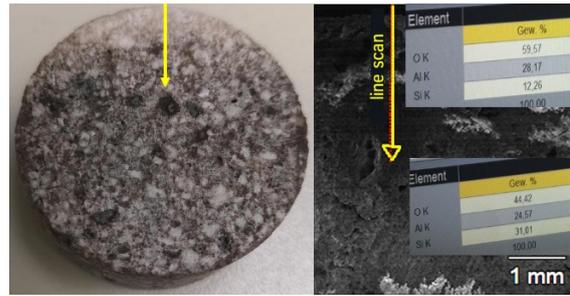


Bild 7: SiO_2 Auswaschung zur heißen Seite hin (Probe aus 2020)

Bei der Untersuchung der Restfestigkeit zeigte sich überraschend, dass, obwohl das Gefüge stark geschädigt ist, die Probe eine höhere Kaltdruckfestigkeit aufwies als im Neuzustand, Bild 8. Die Gründe dafür können noch nicht endgültig benannt werden, gleichwohl finden sich in der Literatur Hinweise darauf, dass die Kombination von gasförmigem SiO und Wasserdampf bei Abkühlung eine Art Gel bilden, die das Gefüge dann wieder verstärken[1].



Bild 8: KDF-Proben mit 99 und 117 MPa (Neuzustand: 70-100MPa)

Weiterhin wurden Feuerfestproben aus einem Cowper untersucht. Es handelte sich auch um Andalusitsteine, die unter 5-8% Wasserstoff in der Atmosphäre bei 1300°C im Einsatz waren. Hier wurden die gleichen Korrosions- und Verschleißerscheinungen vorgefunden. Bei der mikroskopischen Untersuchung konnte sekundärer Korund an der heißen Seite nachgewiesen werden, der im weiteren Verlauf ebenfalls durch Wasserstoff angegriffen und gelöst wurde, Bild 9.

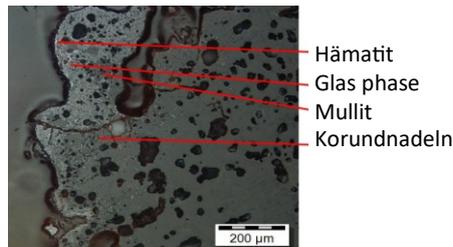
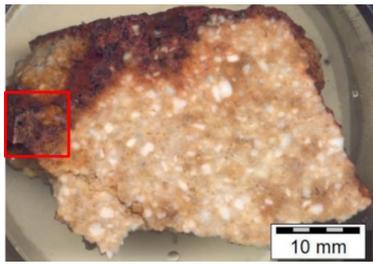


Bild 9: Cowperstein mit sekundärem Korund an der heißen Seite

2.2 Untersuchungen im Labor

Um mögliche Schädigungen durch Wasserstoff an feuerfesten Auskleidungen im Labormaßstab zu ermitteln und zu bewerten hat tkSE bereits Ende 2019 begonnen, verschiedene Rohstoffe und Produkte gemeinsam mit verschiedenen Feuerfestherstellern und Instituten unter Einsatzbedingungen zu prüfen. Wichtigstes Projekt in diesem Zusammenhang ist das RUHL-Projekt (Refractories Under Hydrogen Load) unter der Leitung der Universität Koblenz-Landau. Für den Direktreduktions-schacht potenziell einsetzbare Feuerfest-produkte der Hersteller Steuler, Refratechnik und Almatis wurden unter unterschiedlichen Bedingungen geprüft. Aufgrund langer Lieferzeiten u.a. auch für Messgeräte wurden die Werkstoffe bisher nur unter 100 % Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen geprüft. Noch ausstehend sind Versuche mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Wasserdampf. Bei diesen Versuchen hat tkSE den Schwerpunkt auf korundbasierte Materialien gelegt, da diese in bereits installierten und laufenden DR-Anlagen der Standard für Zustellungen sind.

Die unten gezeigten Betone und Steine wurden einer 100%igen Wasserstoffatmosphäre bei 1200°C für 200 Stunden ausgesetzt. Der Test wurde mit jeweils drei Probekörpern durchgeführt, jeder von ihnen an einer anderen Stelle im Prüfofen, so dass ein Einfluss der Positionierung im Ofen auf die Korrosion minimiert werden konnte. Anschließend wurden an allen Proben der Gewichtsverlust und die im Vergleich zum Neuzustand verbliebene Kaltbiegefestigkeit gemessen. Von allen Ergebnissen zeigte erwartungsgemäß der korundbasierte Beton den geringsten Gewichtsverlust, Bild 10.

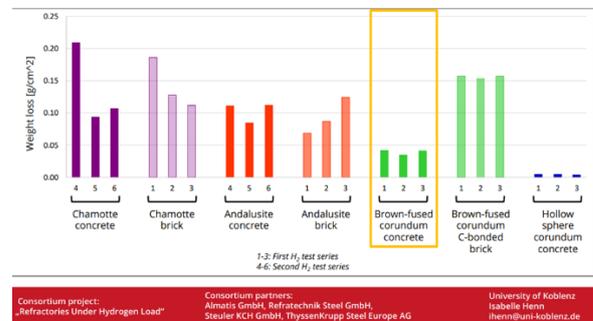


Bild 10: Übersicht Gewichtsverlust

Die physikalischen Eigenschaften zeigten auch beim Korundbeton eine klare strukturelle Schädigung infolge des Wasserstoffangriffs auf. Von allen getesteten Werkstoffen wies der Korundbeton zwar den geringsten Gewichtsverlust auf, zeigte aber mit ca. 50% den größten Verlust an Kaltbiegefestigkeit, Bild 11.

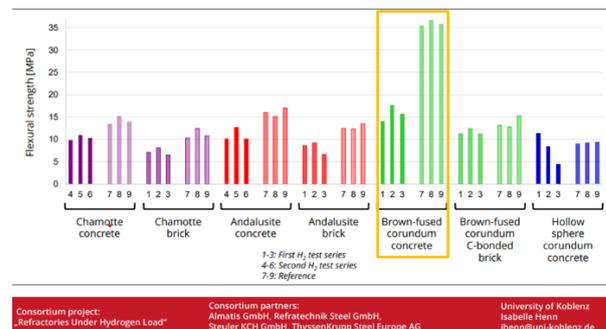


Bild 11: Übersicht Kaltbiegefestigkeit nach H₂ Behandlung und im Neuzustand

Der Grund dafür zeigte sich beim REM/EDX. Auf dem Anstrich des Betons auf Andalusitbasis ist der deutliche Korrosionshorizont an der heißen Seite infolge der SiO_2 Reduktion erkennbar. Einhergehend sind die SiO_2 Auswaschungen, die im REM/EDX nachgewiesen wurden, Bild 12.

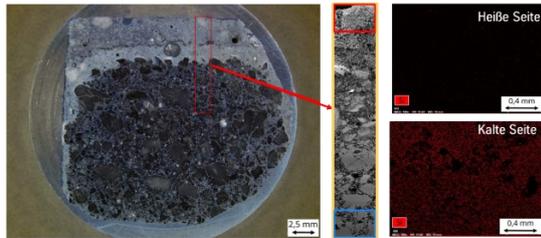


Bild 12: Andalusitbeton nach 100% Wasserstoff: sichtbarer Korrosionshorizont und SiO_2 Auswaschungen; EDX-Mapping für die Si-Verteilung im markierten Bereich

Beim auf Schmelzkorund basierenden Korundbeton zeigte die polierte Oberfläche des Prüfkörpers im Gegensatz zu vielen anderen Proben makroskopisch keinen Korrosionshorizont, Bild 13.

Durch die Untersuchung mittels Element Mapping konnte aber zweifelsfrei aufgezeigt werden, dass auch hier der Si-Gehalt in Probe zur heißen Seite hin stark nachlässt. Das SiO_2 liegt hier in der Bindephase vor, es unterliegt aber dem gleichen Reduktionsmechanismus. Darüber hinaus bildet Korund unter den gegebenen Bedingungen Kristallite, die zum Festigkeitsverlust führen.

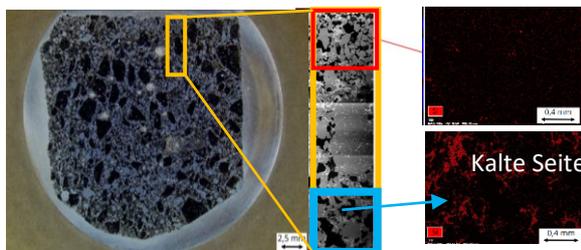


Bild 13: EDX-Mapping für die Si-Verteilung im markierten Bereich

3. Feuerfeste Herausforderungen beim Smelter Verschleißfutter

In den der Direktreduktion folgenden Einschmelzern (Smelter) wird die nötige Einschmelzenergie dem DRI zu größeren Anteilen über die Schlacke zugeführt, als dies bei einem EAF üblich ist. Dazu sind Temperaturen von ca. 1650°C nötig. Zusammen mit einer eingestellten Schlackenbasizität von 1,1 unter reduzierenden Bedingungen wird die feuerfeste Zustellung extrem stark belastet. Eine konventionelle Zustellung wie im EAF üblich wird diesen Bedingungen nicht lange standhalten.

3.1 Untersuchungen im Labor

Damit das DRI eine dem Roheisen ähnliche Zusammensetzung erhält, muss es aufgekohlt werden. Dazu wurden Aufkohlungsversuche in einem feuerfest zugestellten Testofen durchgeführt. Zur Ermittlung geeigneter feuerfester Werkstoffe wurden vorab mit potentiell einsetzbaren Werkstoffen Tiegelversuche durchgeführt. Die Tiegel wurden mit Hochofenschlacke und DRI befüllt für 20 Stunden 1650°C leicht reduzierend aufgeheizt. Dies entspricht in etwa der späteren Arbeitstemperatur der Smelter im Falle des Versagens des Freeze-Linings. Die Ergebnisse belegen, dass die meisten Werkstoffe nicht einmal 10 Stunden gehalten haben.

Zunächst wurden feuerfeste Steine getestet, die in anderen Anlagen bei tkSE bereits im Einsatz sind. Dies sind u.a. ein Mg-Cr Stein mit $20\%\text{Cr}_2\text{O}_3$, ein Al-C-Sic Stein ($10\%\text{SiC}$) sowie ein Andalusitstein, Bilder 14-16.

Nur drei Tiegel der Steinprodukte erreichten 20 Stunden Einsatzzeit ohne Durchbrüche, aber auch diese litten unter schweren Infiltrationen und starken Auswaschungen.



Bild 14: Mg-Cr (20% Cr₂O₃): Schlacke ist vollständig infiltriert



Bilder 17 und 18: Korundstein mit 99% Al₂O₃, vollständig infiltriert, Durchbruch



Bild 15: Al-C-SiC (10%SiC) DRI und Schlacke vollständig infiltriert, Auswaschungen

Ähnlich verhielt sich ein Korund-Mullitstein mit 9% SiO₂, Bild 19, und ein Korund-Kohlenstoff-Chromitstein mit 10% Cr₂O₃, Bild 20.



Bild 16: Andalusit: DRI und Schlacke sind infiltriert, kurz vor Durchbruch



Bild 19: Korund-Mullitstein

Das Gefüge eines reinen Korundstein wurde vollständig zerstört, Bilder 17 und 18.



Bild 20: Korund-Kohlenstoff-Chromitstein

Die Ergebnisse der Tiegelversuche aus monolithischen Werkstoffen waren ähnlich ernüchternd. Selbst ein Korundbeton, der als Fertigbauteil im Hochofen Jahrzehnte – mindestens jedoch 15 Jahre hält- war nach 20 Stunden vollständig zerstört, Bild 21. Diese orientierenden Vorversuche belegen, wie wichtig der Schutz der Feuerfesten Zustellung durch eine zuverlässige Kühlung ist.



Bild 21: Fertigbauteil aus Korundbeton für den Einsatz im Hochofen

4. Zusammenfassung

DR- Anlage:

- Proben feuerfester Werkstoffe aus Anlagen mit ähnlichen Gasatmosphären und Temperaturen zeigten starken Verschleiß bis hin zu Gefügezerstörung durch Wasserstoff

- Feuerfeste Werkstoffe für eine wasserstoffbetriebene DR-Anlage sollten daher möglichst wenig SiO_2 enthalten

Smelter:

- Die Bedingungen in einem Smelter zur Roheisenproduktion sind durch relativ saure eisenoxidhaltige Schlacken, 1650°C Arbeitstemperatur und reduzierender Atmosphäre höchst aggressiv gegenüber Feuerfest
- Konventionelle Zustellkonzepte aus dem Elektrolichtbogenofen können wegen der reduzierenden Atmosphäre nicht übernommen werden
- Das sog. Freeze Lining Konzept ist daher für die Haltbarkeit des Feuerfest eines Smelters wichtig

Nächste Schritte:

- Prüfungen mit Gasgemischen aus Wasserstoff und Erdgas
- Untersuchung von Proben aus bestehenden, konventionell betriebenen DR-Anlagen
- Tests mit simuliertem Freeze Lining
- Entwicklung neuer feuerfester Produkte

5. Referenzen

1. „Hydrogen-silica reactions in refractories“, M.S. Crowley, Research and Development Dept; American Oil Co. Whiting Ind.; Ceramic Society Bulletin, Vol 49, 1969
2. „Hydrogen-silica reactions in refractories – Part II“, M.S. Crowley, Research and Development Dept; American Oil Co. Whiting Ind.; Ceramic Society Bulletin, Vol 50, 1970

3. "The reduction of Silica and Mullite in Hydrogen", Chung-I Chen, B.S., M.S., Ohio State University, 1979
4. AV-N2. 141/18, "Appraisal and examination of the used andalusite grid stones of Clausanlage 1", Baaske, Häußler, thyssenkrupp Steel Europe AG
5. AV-Nr. 146,21, "Examination of the used samples from the Cowper", Rzepka, thyssenkrupp Steel Europe AG
6. "Hydrogen Attack in the auxiliary recovery unit", Baaske, Mertke, 2021, thyssenkrupp Steel AG
7. "Consortial project- Refractories under hydrogen load", Isabelle Henn, Universität Koblenz, results from March 2023 and January 2024
8. "Refractories for Hydrogen Environment"; I. N. Chakraborty Calderys India Refractories Limited Nagpur, India; IRON & STEEL REVIEW | 206 | DECEMBER 2023